

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



TESIS DOCTORAL

**NANOCOMPUESTOS DE POLIÓXIDO DE  
ETILENO Y SEPIOLITA MODIFICADA COMO  
BASE DE ELECTROLITOS SÓLIDOS  
POLIMÉRICOS**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por:  
Alberto Mejía Pérez  
En Madrid, 2013.

Directores: Dr. Julio Guzmán Perote. Profesor de investigación.  
Dra. Pilar Tiemblo Magro. Científica titular.

Tutor: Raúl José Martín Palma. Profesor titular.



INSTITUTO DE CIENCIA Y  
TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



A mis padres.



*-Tal vez -dice el guardián- pero no por ahora.*

**F. Kafka** (Ante la ley)



Quiero dar las gracias a todos los que en estos cuatro años han hecho posible este trabajo, a todos los que han estado cerca, apoyándome y haciéndome disfrutar de cada momento que he pasado aquí, en el ICTP.

Perdón por los nombres que olvide y por las escuetas palabras, pero esto me sabe a despedida y no me gusta, no me gusta que se alargue.

Gracias a Pilar, a Julio y a Nuria por confiar en mí, desde el principio, más que yo mismo en ocasiones, por llevarme más lejos de lo que hubiera imaginado.

Gracias a Raquel y a Esperanza por estar ahí desde el principio, por enseñarme cuando no sabía nada, por la disponibilidad para ayudar. Gracias Raquel por ir un paso por delante y hacer mi camino más fácil :p.

Gracias a todo el Departamento de Química-Física por integrarme tan fácilmente. A Tomás y Mario por tantos ratos compartidos en el despacho. A mis compañeros de café, los que están y los que estuvieron.

Gracias a mis compañeros del Máster, a amigos y compinches de otros cursos y conferencias. Son tantas anécdotas, tantos viajes... y en tan buena compañía.

Quiero dar las gracias a todo el Servicio de Caracterización del ICTP, a todos aquellos que han pasado estos cuatro años por allí, por el trabajo que hacéis y por el trato y disponibilidad.

Gracias a todos los que he conocido durante mis estancias, todos los que me han facilitado estos periodos. Philippe, Jannick, Sebastien, Laura, Talena, Roberto... en Lyon. Roshan, Marya, Antonio, Toni... en Vitoria.

Y sé que me olvidaré de alguien, está en mi naturaleza. Pero si lees esto y no te ves, seguro que estás ahí, escondido entre las letras, en los puntos suspensivos... gracias.

Y quiero terminar acordándome de los que más quiero, los que siempre han estado a mi lado y siempre estarán; de Luismi, Manolo, Juanma y Molina; de mis hermanos Andrés y Miguel; de mis padres Antonio y Mari Carmen. Gracias. Ojalá pudiera veros más a menudo.

Y a Laura, mi apoyo diario, gracias por estar a mi lado, por quererme, por dar sentido a todo lo que hago. TEQUIERO.





# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Metodología	5
REFERENCIAS	9

## CAPÍTULO I

### MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA SEPIOLITA

1. Introducción	10
2. Parte experimental	
<u>2.1 Reacciones de modificación de la sepiolita</u>	14
<u>2.2. Preparación de suspensiones de sepiolita en mezclas PEG:EC</u>	17
3. Resultados y discusión	
<u>3.1. Modificación superficial de la sepiolita</u>	17
<u>3.2. Morfología del recubrimiento orgánico de las sepiolitas. Análisis microscópico</u>	
<u>3.3. Adsorción de agua. Análisis termogravimétrico</u>	25
<u>3.4. Estabilidad de suspensiones de sepiolitas en la mezcla EC/PEG</u>	30
4. Resumen y conclusiones	32
REFERENCIAS	34

## CAPÍTULO II

### NANOCOMPUESTOS POE/SEPIOLITA

1. Introducción	36
2. Parte experimental	38
3. Resultados y discusión	
<u>3.1. Control de la degradación durante el procesado</u>	41
<u>3.2. Estabilidad térmica de los nanocompuestos determinada por TGA</u>	42
<u>3.3. Dispersión de la carga en la matriz de POE</u>	45
<u>3.4. Reología de los compuestos A. Interacciones carga-polímero</u>	49
<u>3.5. Cristalización del POE y los nanocompuestos</u>	51

<u>3.6. Crecimiento esferulítico</u>	56
<u>3.7. Respuesta mecanodinámica del POE y sus compuestos con sepiolita</u>	57
<u>3.8. Estudio conformacional por medio de FTIR</u>	61
<u>3.9. La cristalinidad estudiada por XRD y SEM</u>	62
<u>3.10. Difusión de gases en las membranas basadas en POE</u>	66
<b>4. Resumen y conclusiones</b>	69
<b>REFERENCIAS</b>	72

## **CAPÍTULO III**

### **CARACTERIZACIÓN ESRTRUCTURAL Y REOLÓGICA DE LOS ELECTROLITOS BASADOS EN POE**

<b>1. Introducción</b>	74
<b>2. Parte experimental</b>	78
<b>3. Resultados y discusión</b>	
<u>3.A. Electrolitos con LiTFSI</u>	79
<u>3.B. Electrolitos con LiTf</u>	81
<u>3.B.1. Dispersión de las fibras en los electrolitos</u>	83
<u>3.B.2. Estabilidad dimensional de los electrolitos</u>	84
<u>3.B.3. Análisis mediante DMTA</u>	85
<u>3.B.4. Fusión y cristalización mediante DSC y PLM</u>	86
<u>3.B.5. Separación de fases en los electrolitos altamente plastificados</u>	97
<u>3.B.6. Comportamiento reológico de los electrolitos</u>	99
<u>3.B.7. Propuesta de las interacciones y estructuras</u>	110
<u>3.B.8. Otros electrolitos altamente plastificados que contienen TPGS-7</u>	112
<b>4. Resumen y conclusiones</b>	114
<b>REFERENCIAS</b>	118

## **CAPÍTULO IV**

### **MOVILIDAD IÓNICA EN ELECTROLITOS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS**

<b>1. Introducción</b>	120
<b>2. Parte experimental</b>	123
<b>3. Resultados y discusión</b>	
<u>3.A. Electrolitos líquidos</u>	124
<u>3.A.1. Medidas de impedancia</u>	124
<u>3.A.2. Permitividad dieléctrica y conductividad</u>	127

<i>3.B. Electrolitos sólidos</i>	137
<i>3.A.1. Medidas de impedancia</i>	138
<i>3.A.2. Permitividad dieléctrica y conductividad</i>	142
<i>3.C. Coeficientes de difusión, movilidad iónica y conductividad</i>	148
<i>3.C.1. Coeficientes de difusión y número de transporte por RMN</i>	149
<i>3.C.2. Coeficientes de difusión por EIS</i>	156
<b>4. Resumen y conclusiones</b>	163
<b>REFERENCIAS</b>	165

## **CAPÍTULO V**

### **CARACTERIZACIÓN ESRTRUCTURAL Y REOLÓGICA DE LOS ELECTROLITOS BASADOS EN POE**

<b>1. Introducción</b>	166
<b>2. Parte experimental</b>	
<i>2.1 Preparación de las celdas</i>	168
<i>2.2. Preparación de las semiceldas</i>	169
<i>2.3. Ánodo</i>	169
<i>2.4. Cátodo</i>	170
<i>2.5. Electrolitos</i>	170
<b>3. Resultados y discusión</b>	
<i>3.1. Estabilidad electroquímica</i>	172
<i>3.2. Test de carga/descarga</i>	174
<b>4. Resumen y conclusiones</b>	180
<b>REFERENCIAS</b>	182

<b>CONCLUSIONES</b>	183
---------------------	-----

## **EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

<b>1. Preparación de organosepiolitas y nanocompuestos</b>	185
<b>2. Técnicas de caracterización y estudio de propiedades</b>	186
<b>REFERENCIAS</b>	192



# INTRODUCCIÓN

---



# INTRODUCCIÓN

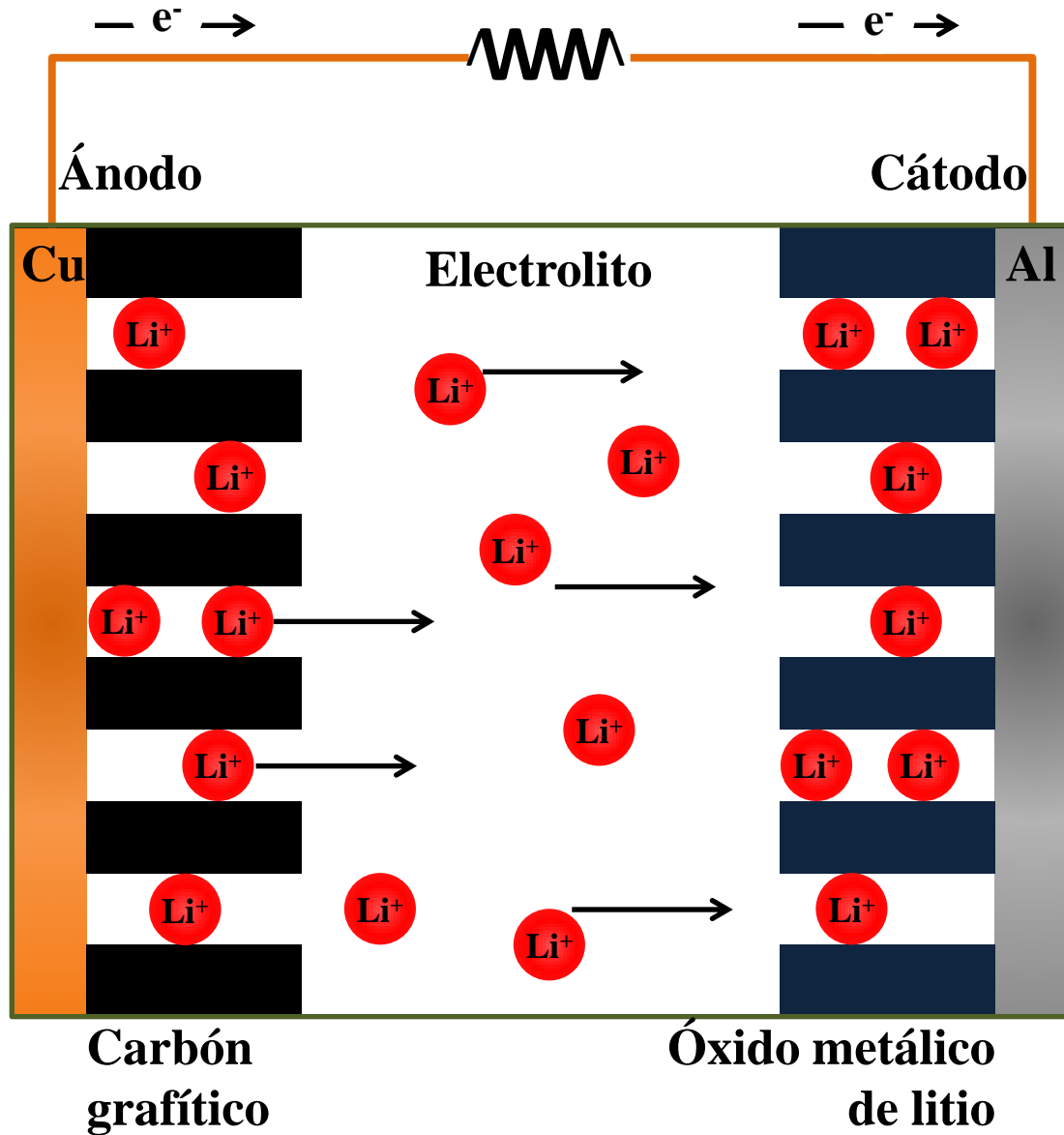
### 1. Introducción

En la era actual se experimentan progresos tecnológicos continuos que son asumidos como imprescindibles en la vida diaria de muchas personas. Por ejemplo, a día de hoy, es difícil imaginar ya la vida sin la enorme variedad de dispositivos portátiles que ofrece el mercado: teléfonos móviles, ordenadores portátiles, tabletas, dispositivos de radio, música, fotografía, etc. Actualmente la energía que necesitan para funcionar es suministrada por una batería recargable (o de segunda generación) de iones de litio (Li-ion). Propiedades como su poco peso y espesor, su elevada densidad de energía y alta tensión nominal (hasta 3,7 V por celda), entre otras, han popularizado su uso al ofrecer éstas prestaciones que otros tipos de baterías no pueden. Pero su uso no sólo se limita al ocio y, por ejemplo, ya están usándose en ciertos implantes médicos, como marcapasos, y en vehículos eléctricos.

En general, una batería es un dispositivo capaz de transformar la energía química que contiene en energía eléctrica mediante una reacción electroquímica de oxidación-reducción. En el caso de baterías recargables la reacción es reversible mediante un proceso de carga que implica la transferencia de electrones de un material a otro (electrodos) a través de un circuito eléctrico y la transferencia de iones a través del electrolito.<sup>1</sup>

Aunque típicamente tienda a hablarse de “batería”, la unidad electroquímica básica es una “celda”, cuyos materiales activos son: a) El ánodo (o electrodo negativo), que durante la descarga se oxida y cede electrones al circuito externo, b) el cátodo (o electrodo positivo), que durante la descarga acepta electrones del circuito externo y se reduce y c) el electrolito, o conductor iónico, que separa ambos electrodos y proporciona el medio para la transferencia de carga (iones).<sup>1</sup>

En el caso de las baterías Li-ion el cátodo es normalmente un óxido metálico de litio estructurado en capas o túneles sobre una hoja de aluminio que hace de colector eléctrico, el ánodo suele ser carbón grafitico, también estructurado en capas, sobre un colector de cobre, mientras que el electrolito es habitualmente una mezcla de líquidos orgánicos que contienen una sal de litio disuelta; típicamente una disolución de hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC).<sup>2</sup> En la figura 0.1 se muestra un esquema de la celda de Li-ion descrita.



**Figura 0.1.** Descripción esquemática de una celda recargable Li-ion durante el proceso de descarga.

Aunque ya en los años 70 comienza el estudio de electrolitos sólidos poliméricos (ESP),<sup>3-7</sup> es a partir de principios de los 90, con la comercialización de las primeras baterías recargables de litio<sup>8</sup> (baterías de Li-ion), cuando la posibilidad de sustituir el electrolito líquido por un ESP comienza a tomar relevancia.<sup>9, 10</sup> Con ello se espera conseguir una serie de ventajas, como una mayor densidad de energía, aumento del ciclo de vida, flexibilidad geométrica, fácil empaquetado y la mejora de la seguridad.<sup>11, 12</sup> Sin embargo es necesario resolver el principal inconveniente de los ESPs frente a los líquidos: la baja conductividad iónica que presentan. Se estima que la conductividad iónica del electrolito debe alcanzar, al menos, valores de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  en el rango de la temperatura de operación para satisfacer las necesidades de intensidad y



reversibilidad de los procesos de carga y descarga (ciclabilidad) de las celdas en los equipos electrónicos que las requieren.<sup>13</sup>

Muchos pasos importantes se han dado hasta el momento<sup>14</sup> y, por ejemplo, ya no es extraño encontrar en el mercado baterías de Li-ion con electrolitos poliméricos (baterías LiPo) en teléfonos móviles u otros dispositivos electrónicos, normalmente portátiles, que sustituyen poco a poco a las anteriores baterías Li-ion que contienen un electrolito líquido. Como es de esperar no es costumbre de las compañías fabricantes el proporcionar datos ni de composición ni de conductividad iónica de dichos electrolitos pero, a tenor de los datos bibliográficos,<sup>11-16</sup> no nos es posible asegurar que existan estrictamente ESPs secos<sup>17</sup> que alcancen dicha conductividad, sino electrolitos de gel polimérico (híbridos),<sup>18</sup> en los que una matriz polimérica entrecruzada contiene al electrolito líquido. Este tipo de electrolitos mantienen su estabilidad dimensional y las buenas prestaciones en cuanto a conductividad iónica que ofrecen los electrolitos líquidos. Sin embargo, su preparación requiere altas energías de radiación, presentan ciertos problemas de compatibilidad con los electrodos y pierden algunas de las características también deseadas de un ESP, como son la facilidad de procesado y la posibilidad de reprocesarlo y reutilizarlo.<sup>15, 18, 19</sup>

Con el propósito de elaborar ESPs que puedan presentar las ventajas de los electrolitos de gel polimérico y a su vez solventar sus deficiencias, clásicamente se ha venido utilizando como matriz polimérica el polióxido de etileno (POE),<sup>20</sup> con fórmula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ , que por su baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y su capacidad para complejar el  $\text{Li}^+$  es el polímero con mayor capacidad de conducción iónica. Su principal desventaja reside en su elevada cristalinidad a temperatura ambiente, dado que el proceso de transporte iónico se produce exclusivamente en la fase amorfa. Si bien pueden alcanzarse valores de conductividad iónica aceptables, esto se consigue con temperaturas superiores a  $65^\circ\text{C}$ , la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del POE, perdiéndose, además, las propiedades mecánicas deseadas.<sup>21-23</sup>

Los esfuerzos encaminados a mejorar la conductividad iónica de los ESPs se han centrado hasta el momento en diferentes vías,<sup>10, 11, 18, 20</sup> entre otras:

a) Mezclado con partículas inorgánicas. Siendo los polvos cerámicos,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  las partículas más frecuentemente utilizadas, la adición de nanocargas pretende promover la amorfización de la matriz polimérica sin afectar a las propiedades mecánicas del electrolito.

b) Mezclado con plastificantes. La adición de líquidos orgánicos como el EC, carbonato de propileno (PC) o polietilenglicol de bajo peso molecular (PEG) puede producir el aumento de la conductividad iónica del electrolito, pero, por otro lado, el aumento de conductividad conseguido por esta vía conduce a la pérdida de las propiedades mecánicas del electrolito.

c) Mezclado con líquidos iónicos (ILs). Los ILs son sales iónicas con bajo punto de fusión ( $T_m < 100$  °C). Tienen un atractivo enorme debido a propiedades tales como la despreciable presión de vapor, alta conductividad a temperatura ambiente, no inflamabilidad, alta estabilidad térmica y elevada estabilidad electroquímica.

d) Síntesis de nuevas sales de litio. La investigación se centra en sintetizar sales de litio que proporcionen mayor conductividad, que amorficen la matriz polimérica y/o que mejoren el número de transporte del  $\text{Li}^+$  (contribución, entre 0 y 1, de cada uno de los iones a la corriente eléctrica en los electrolitos).

e) Síntesis de polielectrolitos. Los polielectrolitos son polímeros cuya unidad repetitiva soporta un grupo electrolito capaz de disociarse. La síntesis de polielectrolitos en cuya cadena quede fijado el anión permite alcanzar un número de transporte del catión  $\text{Li}^+$  de 1.

Existen en la bibliografía una variedad enorme de resultados y todos ellos ponen de manifiesto la dificultad de obtener al mismo tiempo una alta conductividad iónica del  $\text{Li}^+$  y mantener la estabilidad dimensional.

## 2. Objetivos

El objetivo principal del trabajo es preparar ESPs termoplásticos basados en POE y una nanocarga mineral, la sepiolita; que alcancen una conductividad iónica del  $\text{Li}^+$  igual o cercana a la de electrolitos líquidos y que mantengan la estabilidad dimensional en el rango de las temperaturas de operación.

Para la consecución del objetivo principal se concibe como fundamental la modificación superficial de la sepiolita de manera que pueda actuar como punto de entrecruzamiento físico en ESPs plastificados.

Otros objetivos del trabajo son:

Preparar los compuestos mediante un procesado escalable a nivel industrial como es la extrusión, lo que implica la necesidad de que sean termoplásticos y térmicamente estables.

Construir una celda electroquímica semejante a las utilizadas en baterías de litio recargables comerciales con los electrolitos seleccionados como mejores y comprobar su comportamiento en condiciones reales de uso.

### 3. Metodología

Se parte de la hipótesis inicial de que es posible obtener materiales compuestos con una movilidad local (microscópica) próxima a la de un líquido y una estabilidad dimensional macroscópica propia de un sólido mediante la preparación de nanocompuestos poliméricos (NCPs) a base de POE altamente plastificado y una nanocarga mineral, la sepiolita. La elevada plastificación y baja  $T_g$  del POE pueden hacer posible el comportamiento líquido en la microescala mientras que la nanocarga mineral debería favorecer el comportamiento sólido o pseudosólido en la macroescala.

La sepiolita es una arcilla mineral del grupo de los filosilicatos que se estructura formando fibras que contienen grupos silanol ( $\text{SiOH}$ )<sup>24</sup> a lo largo de toda su superficie, esperándose, a priori, buena compatibilidad con el POE.<sup>25</sup> Además, la experiencia del grupo<sup>26-28</sup> y el estudio de la literatura hacen previsible la posibilidad de que las fibras puedan ser pretratadas o modificadas orgánicamente de manera que queden dispersadas en la matriz polimérica en forma de agregados constituidos por un número mínimo de fibras unidad o incluso en forma de fibras aisladas.

Dado que el objetivo planteado se cimenta en compuestos a base de POE y sepiolita, tras una primera fase de modificación orgánica de ésta se ha de proceder a la preparación y caracterización de estos compuestos. Durante esta fase se aspira a optimizar un procesado, preferiblemente mediante extrusión, que permita una eficiente distribución y dispersión de las fibras en la matriz de POE, pero a la vez, sin producir degradación del polímero ni rotura de fibras.

Comenzando desde los nanocompuestos básicos preparados con POE y sepiolita u órgano-sepiolita, el siguiente paso será la optimización del contenido de plastificante (EC) y naturaleza de las nanocargas y de las sales atendiendo a sus propiedades físico-químicas. La proporción en peso variará entre 5% y 25% de sal y entre 20% y 50% de EC. De cada grupo de electrolitos se evaluarán sus propiedades mecánicas y de transporte iónico y a partir de los resultados obtenidos se reformularán las nuevas series de electrolitos.

Con los electrolitos preparados que presenten mejores características se ensayarán otras alternativas como el mezclado con otros plastificantes (PC) y con líquidos iónicos con el fin de mejorar el comportamiento del electrolito. Finalmente se construirá una celda electroquímica con los de comportamiento óptimo.

En el esquema 0.1 se resume gráficamente la metodología seguida en esta tesis doctoral. De este modo, siguiendo el orden presentado en este esquema, esta tesis doctoral se ha

estructurado formando 5 capítulos en los que se presentan los resultados más significativos de cada una de las fases del trabajo realizado:

**Capítulo I: Modificación orgánica de la sepiolita.** Se ha modificado orgánicamente la superficie de la sepiolita pura con polietilenglicol (PEG) de distintos pesos moleculares y con succinato de D- $\alpha$ -tocoferol-polietilenglicol 1000 (TPGS). Se han estudiado las distintas modificaciones orgánicas en cuanto a incorporación de masa, rendimiento de la reacción, superficie específica, contenido de agua superficial y textura de la superficie. Estas nuevas características, distintas tanto a las de la sepiolita pura como entre las diferentes modificaciones han resultado clave en las propiedades de los NCPs desarrollados posteriormente.

**Capítulo II: Nanocompuestos POE/sepiolita.** Se han preparado nanocompuestos basados en POE y sepiolitas optimizando su procesado por extrusión de tal manera que se ha conseguido una excelente dispersión de las sepiolitas y se ha minimizado la degradación del POE. Se han estudiado principalmente los efectos de las diferentes sepiolitas modificadas sobre la cristalización del POE, su estructura y morfología semicristalinas, y el transporte de gases.

**Capítulo III: Caracterización estructural y reológica de los electrolitos basados en POE.** Se han preparado electrolitos basados en POE y sal de litio. Partiendo de compuestos simples (POE/sal de litio) se ha modificado gradualmente la formulación de los compuestos: añadiendo las distintas sepiolitas, distintas sales de litio, plastificantes y variando sus concentraciones. Teniendo en mente siempre el objetivo principal de la tesis, se ha evaluado la conductividad iónica de cada uno de los compuestos y se ha realizado la caracterización estructural y el comportamiento reológico de los electrolitos con el objetivo de entender las interacciones que se producen entre todos los componentes de la formulación.

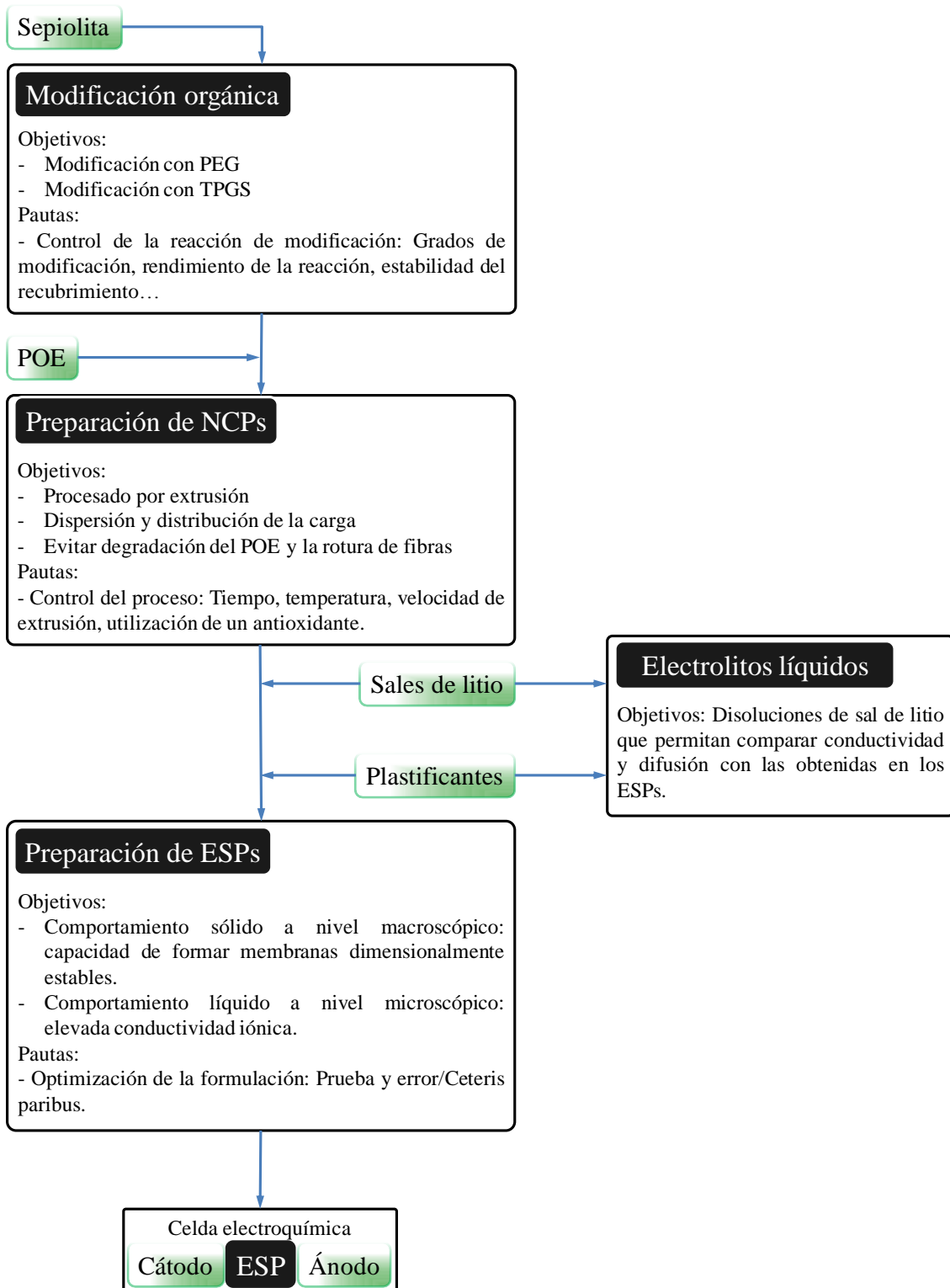
**Capítulo IV: Conductividad y movilidad iónica en electrolitos líquidos y sólidos.** Se ha estudiado la conductividad iónica de cada uno de los electrolitos preparados en un amplio intervalo de temperaturas y la difusión iónica y número de transporte de un número considerable de ellos. Además, por simples disoluciones de sal de litio en los disolventes orgánicos utilizados como plastificantes en los electrolitos sólidos se han cuantificado los límites de la conductividad y difusión iónica, siendo posible de este modo comparar y evaluar las características de transporte iónico de los electrolitos sólidos en relación a las de los electrolitos líquidos.

**Capítulo V: Celda electroquímica con ESP.** La aplicación final de los electrolitos poliméricos preparados es formar parte de una celda electroquímica. En este capítulo se explica la preparación de éstas y se estudian las posibilidades reales de los electrolitos poliméricos en dicha celda, atendiendo principalmente a la estabilidad dimensional, estabilidad electroquímica, ciclabilidad y rendimiento.

## INTRODUCCIÓN

---

Dada la variedad de áreas de investigación abordadas se ha optado por poner en antecedentes cada uno de los capítulos individualmente. Esto no significa, sin embargo, que carezcan de relación entre ellos. Todo lo contrario. De hecho, la conexión es tal, que será necesario en ocasiones adelantar acontecimientos de capítulos posteriores para explicar circunstancias de los primeros.



Esquema 0.1. Metodología aplicada para la consecución de los objetivos previstos.

REFERENCIAS

1. D. Linden, *Handbook of batteries*, 2011, **Chapter 1**.
2. G. M. Ehrlich, *Handbook of batteries*, 2011, **Chapter 35**.
3. A. E. Binks and A. Sharples, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1968, **6**, 407-420.
4. D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.
5. P. V. Wright, *British Polymer Journal*, 1975, **7**, 319-327.
6. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, *Second International Meeting on Solid Electrolytes*, 1978.
7. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, 1979.
8. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in batteries and solar cells*, 1990, **9**, 209.
9. P. V. Wright, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1137-1143.
10. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
11. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 587-603.
12. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952-5964.
13. M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less and A. M. Sastry, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7904-7929.
14. M. Yang and J. Hou, *Membranes*, 2012, **2**, 367-383.
15. A. Manuel Stephan, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 21-42.
16. K. Xu, *Chemical reviews*, 2004, **104**, 4303-4417.
17. G. B. Appetecchi, F. Croce, J. Hassoun, B. Scrosati, M. Salomon and F. Cassel, *Journal of Power Sources*, 2003, **114**, 105-112.
18. V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4-13.
19. J. Y. Song, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *Journal of Power Sources*, 1999, **77**, 183-197.
20. M. B. Armand, P. G. Bruce, M. Forsyth, B. Scrosati and W. Wieczorek, *Energy Materials: Polymer Electrolytes*, John Wiley&Sons, Ltd., 2011.
21. I. Albinsson and B.-E. Mellander, *Polymer*, 1991, **32**, 2712-2715.
22. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature*, 1998, **394**, 456-458.
23. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh and J. H. Cho, *Journal of Power Sources*, 2001, **92**, 255-259.
24. A. J. Aznar, J. Sanz and E. Ruiz-Hitzky, *Colloid and Polymer Science*, 1992, **270**, 165-176.
25. S. Mathur and B. M. Moudgil, *Journal of colloid and interface science*, 1997, **196**, 92-98.
26. N. Garcia, J. Guzman, E. Benito, A. Esteban-Cubillo, E. Aguilar, J. Santaren and P. Tiemblo, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2011, **27**, 3952-3959.
27. N. García, M. Hoyos, J. Guzmán and P. Tiemblo, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 39-48.
28. J. Santarén, E. Aguilar, A. Esteban-Cubillo, A. Álvarez, E. Benito, N. García, J. Guzmán and P. Tiemblo, *PCT/ES2012/070051*, 2012.





# CAPÍTULO I

---

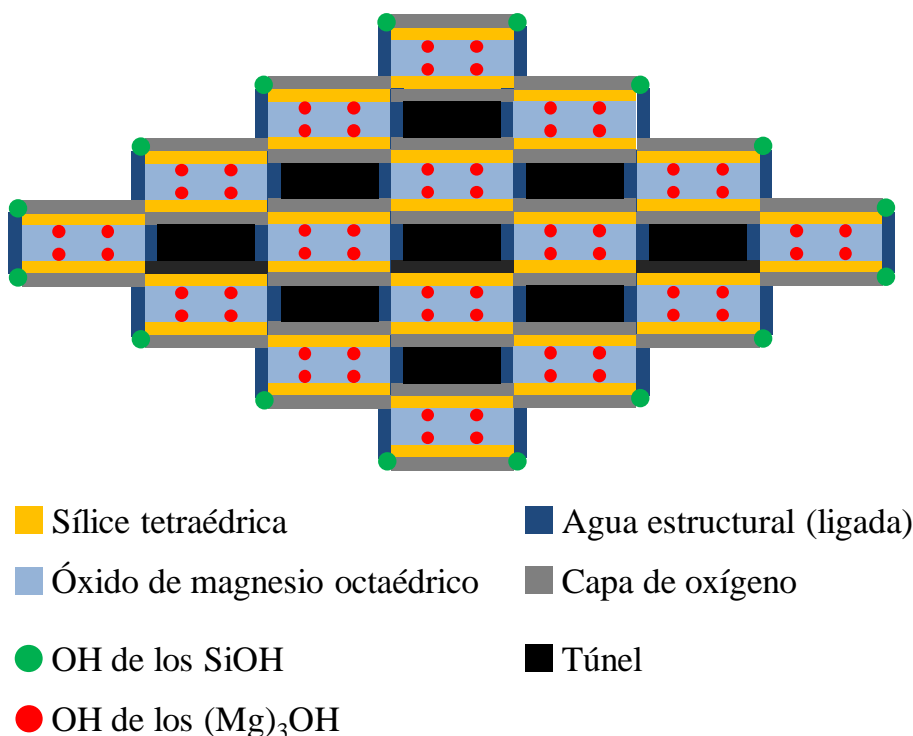
## MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA SEPIOLITA



# MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA SEPIOLITA

## 1. Introducción

La sepiolita es un mineral perteneciente al grupo de los filosilicatos, poco conocido en comparación a los laminares, cuya celda unidad tiene como fórmula química  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1-3</sup> La celda unidad está formada por una capa de óxido de magnesio octaédrico situada entre dos capas de óxido de silicio tetraédrico. Los bloques o haces que se forman por la repetición de esta celda a lo largo del eje longitudinal de la fibra se encuentran unidos a otros bloques por medio de enlaces Si-O-Si en sus esquinas y, en conjunto, forman fibras compuestas por la secuencia alternante de bloques y túneles. Los bloques tienen una sección aproximada de  $0,67 \times 1,34 \text{ nm}^2$ , mientras que los túneles tienen dimensiones menores, unos  $0,4 \times 1,1 \text{ nm}^2$ , debido al volumen que ocupan las moléculas de oxígeno a ambos lados de la sílice tetraédrica y las moléculas de agua estructural ligadas al óxido de magnesio octaédrico.<sup>4, 5</sup> Los túneles, que constituyen el volumen microporoso de la sepiolita, están ocupados en su estado natural por agua zeolítica; en la superficie externa los túneles se transforman en canales, que constituyen el volumen no microporoso de la sepiolita.<sup>6-12</sup> A lo largo de las aristas de los canales se presentan grupos silanol (SiOH) cada 0,5 nm. Además, en los extremos de la fibra existen grupos -OH pertenecientes a los  $(\text{Mg})_3\text{-OH}$  de la capa octaédrica. Así, en los extremos, la relación Si-OH:(Mg)<sub>3</sub>-OH es pequeña, menor cuanto mayor sea la sección de la fibra (figura I.1). Una vez desagregadas, las fibras poseen una elevada relación de aspecto, resultante de una longitud que puede variar entre 0,1-10  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de 5-30 nm,<sup>10-15</sup> por lo que la relación Si-OH:(Mg)<sub>3</sub>-OH en la superficie externa total de la fibra es extremadamente alta.



**Figura I.1.** Representación esquemática de la sección de una fibra de sepiolita

La superficie específica de la sepiolita, incluyendo los túneles, se estima en unos 800-900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sin embargo la superficie real disponible para la adsorción de moléculas es mucho menor y depende en gran medida del tamaño y la naturaleza de éstas.<sup>9, 15</sup> Experimentalmente la determinación de su superficie específica se efectúa habitualmente empleando el método BET por adsorción de nitrógeno. Aunque puede depender del yacimiento, la sepiolita tiene un valor de superficie BET ( $S_{BET}$ ) de alrededor de 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, de los que un 40%, unos 145 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, son debidos a la superficie de los canales y el resto corresponde a la superficie de los túneles.<sup>5, 9, 10, 15-18</sup>

La reactividad de los grupos silanol y su habilidad para interactuar vía ácido-base o dipolo-dipolo, la presencia de la capa superficial de agua, las dimensiones de la fibra desagregada y su abundancia natural, hacen de la sepiolita un excelente candidato para multitud de aplicaciones tecnológicas.<sup>6, 11</sup> Muchas de ellas se han investigado y explotado a lo largo de los últimos 40 años y, de hecho, se trata de una arcilla ampliamente utilizada en distintos sectores industriales. Más recientemente se están explorando con éxito aplicaciones en el campo de la nanotecnología, como se detalla a continuación.

La sepiolita puede obtenerse anhidra calentándola por encima de 300 °C en presencia de aire o de 175 °C en vacío. Con esto se consigue eliminar tanto el agua adsorbida como la zeolítica, lo que hace aumentar su superficie específica. Su rehidratación es posible a temperaturas mayores de 60 °C con un 100% de humedad relativa. Sin embargo, por encima de 500 °C se pierde el agua estructural y la estructura de la sepiolita colapsa irreversiblemente.<sup>4, 8, 17, 19, 20</sup>

La desagregación de la sepiolita en fibras unidad es necesaria para maximizar las propiedades de su superficie externa y su relación de aspecto, lo que se ha afrontado por diferentes medios. El ataque ácido con HCl disminuye su cristalinidad, pero más debido a la reducción del tamaño de las fibras que a su desaglomeración. La liofilización preserva la longitud inicial de las fibras y las separa en los extremos, aunque en su centro permanecen unidas. Por medio de sonicación de dispersiones acuosas se ha conseguido una mayor desagregación, aunque en este caso se observó acortamiento de las fibras por rotura.<sup>21</sup> Ninguna de estas técnicas produce fibras individuales como principal morfología, lo que significa que la modificación superficial mediante impregnación o suspensión en disolventes orgánicos se produce sobre la superficie externa de los agregados y no sobre fibras individualizadas.

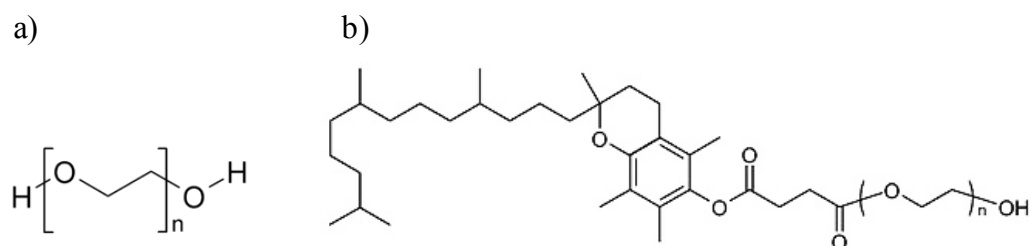
Recientemente, García *et al.*<sup>22</sup> y Santarén *et al.*<sup>23</sup> han abordado el problema de la desagregación de las fibras previa a su funcionalización. Los autores llevaron a cabo la modificación de las fibras de sepiolita con una serie de trimetoxisilanos en un gel acuoso de sepiolita en el que las fibras están separadas individualmente. En estas condiciones, si la modificación se produce con alcoxisilanos alifáticos de cadena corta, se ha comprobado que se produce la nanotexturización de la fibra, lo que tiene como consecuencia una desagregación muy eficaz de las fibras así como su hidrofobización. Estas fibras nanotexturizadas se dispersan excelentemente en una amplia variedad de polímeros de diferente naturaleza química.

La sepiolita, tanto pura como modificada orgánicamente, puede utilizarse como refuerzo mecánico en matrices poliméricas.<sup>13, 22</sup> Pero además del efecto reforzante, y dependiendo de su interacción con la matriz, la sepiolita puede provocar tanto cambios en la estructura y morfología cristalina del polímero como en sus temperaturas de fusión ( $T_m$ ), cristalización ( $T_c$ ) y transición vítrea ( $T_g$ ).<sup>18, 23, 24</sup> Incluso, se ha observado que la sepiolita actúa como estabilizante térmico en nanocompuestos preparados a partir de poliolefinas,<sup>14, 25</sup> puede mejorar las propiedades retardantes de llama<sup>26</sup> y el comportamiento como aislantes eléctricos.<sup>27, 28</sup>

Muchas de sus aplicaciones tecnológicas se han desarrollado a través de su funcionalización, ya sea por adsorción o injerto de moléculas orgánicas o por adsorción superficial de compuestos inorgánicos. Entre sus otras aplicaciones tecnológicas se encuentran

la catálisis,<sup>16, 29</sup> adsorción de metales pesados,<sup>30-32</sup> soporte para vacunas,<sup>33</sup> biocidas<sup>34</sup> o propiedades plasmónicas<sup>35, 36</sup> o eléctricas.<sup>37</sup>

El rol que debe cumplir la sepiolita para los objetivos de esta tesis es el de impartir carácter pseudo-sólido a nanocompuestos de POE por encima de su  $T_m$ , cuando la fracción cristalina ( $\chi_c$ ) es muy pequeña o cuando el compuesto está altamente plastificado, esto es, bajo condiciones en las que debería comportarse como un líquido viscoso. El comportamiento pseudo-sólido se caracteriza por la disminución de la pendiente de los módulos de cizalla en la zona terminal de la curva reológica. Este comportamiento propiciado por la presencia de nanocargas ya ha sido investigado y comprobado, por ejemplo, en nanocompuestos de sílice/POE,<sup>38-40</sup> lo que sugiere que puedan conseguirse resultados similares o mejores utilizando como carga fibras con una elevada relación de aspecto y que interaccionan fuertemente con las unidades oxietilénicas.<sup>41</sup> Aunque en principio cabría esperar que la propia sepiolita sin modificar constituyera una nanocarga adecuada para el desarrollo de pseudo-sólidos a base de POE, se decidió explorar simultáneamente las propiedades de sepiolitas modificadas con moléculas orgánicas compatibles con el POE. Se escogieron concretamente dos, polietilenglicol (PEG) de distintos pesos moleculares y succinato de D- $\alpha$ -tocoferol-polietilenglicol 1000 (TPGS). Sus estructuras químicas se presentan en la figura I.2, siendo n entre 7 y 34 en el caso del PEG, y  $n \approx 23$  en el TPGS.



**Figura I.2.** Estructuras químicas del a) PEG y del b) TPGS

Estos dos modificantes se escogieron por varias razones. La más obvia es la semejanza química entre el PEG y el POE, que hace previsible el desarrollo de una interfase compatible entre la nanocarga y el polímero, aunque de muy distinta naturaleza que la altamente interactiva que se establece entre la sepiolita pura y el POE. La elección de la TPGS es menos obvia y responde a dos motivos. Por una parte se trata de un compuesto anfílico cuya parte hidrófila es PEG, por lo que cabe esperar que tanto la adsorción en la superficie de la sepiolita como la interfase establecida con el POE presenten semejanzas importantes con el PEG. Por otra parte,

se trata de un conocido antioxidante que se emplea en la industria farmacéutica, entre otras cosas, para prevenir la degradación del POE durante su procesado en fundido.<sup>42</sup> Dado que la degradación del POE durante la extrusión es una circunstancia que se ha tenido muy en cuenta en esta tesis, la incorporación de TPGS durante el procesado en fundido era obligada. En este sentido, hay que tener en cuenta que la mera presencia de sepiolita durante la extrusión puede reducir la oxidación del polímero gracias a los efectos tixotrópicos o pseudoplásticos que producen estas fibras, que disminuyen la viscosidad del fundido así como la temperatura local.<sup>43</sup> El objetivo de la sepiolita modificada con TPGS era por tanto establecer con el POE una interfase semejante a la que establece el PEG y por otra sumar actividades antioxidantes en un único producto.

En este capítulo se presentan una serie de organosepiolitas recubiertas con PEG de diferentes pesos moleculares y con TPGS, preparadas bajo diferentes concentraciones con el fin de obtener distintos grados de modificación orgánica. Estas organosepiolitas se comparan entre sí en lo relativo a incorporación orgánica,  $S_{\text{BET}}$ , textura superficial, adsorción de agua y estabilización de emulsiones. Así mismo se comparan las características de estas organosepiolitas obtenidas por adsorción con las de la sepiolita nanotexturizada por injerto de metiltrimetoxisilano (MTMS) y desarrollada anteriormente por el grupo.<sup>44</sup>

A lo largo de las siguientes secciones se muestra cómo la morfología de los recubrimientos y, por tanto, las propiedades finales de las organosepiolitas difieren entre ellas y se pueden controlar por medio del ajuste de las condiciones experimentales.

## 2. Parte experimental

La sepiolita pura, IC3, fue suministrada por TOLSA y secada a vacío durante 24 h. Los compuestos PEG con pesos moleculares promedio en peso  $M_w=1500 \text{ g mol}^{-1}$  y  $M_w=1000 \text{ g mol}^{-1}$ , TPGS y EC se compraron a Aldrich, mientras que los PEG con pesos moleculares promedio en número  $M_n=550 \text{ g mol}^{-1}$  y  $M_n=350 \text{ g mol}^{-1}$  proceden de Fluka. Todos se usaron sin ningún tratamiento previo.

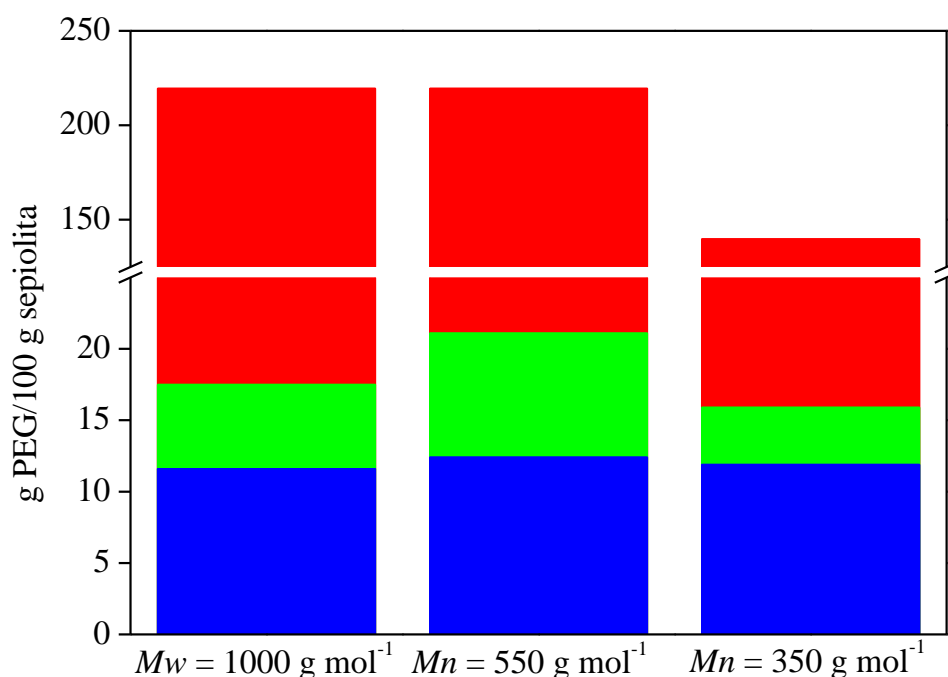
### 2.1 Reacciones de modificación de la sepiolita

Las reacciones de modificación se llevaron a cabo siguiendo un procedimiento ya optimizado por el grupo.<sup>44</sup> Este método consiste en la dispersión de 3 g de sepiolita pura en una disolución de 72 mL de agua y la cantidad deseada de PEG o TPGS. La dispersión se realiza en un reactor refrigerado utilizando un agitador-homogeneizador mecánico (Dispermat® LC2) que opera a 12000 rpm durante 20 min. Tras esta operación el producto se seca en un horno a 100 °C

durante 24 h, la sepiolita resultante se muele en un mortero, se lava con exceso de agua o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) durante al menos 2 h, se filtra y vuelve a secarse durante 24 h a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y molerse.

Dado que las sepiolitas se van a utilizar como carga en la preparación por extrusión de compuestos basados en POE, es importante eliminar toda aquella parte de agente modificante que esté adsorbida débilmente sobre la sepiolita y que pudiera pasar a formar parte de la matriz polimérica durante el proceso de extrusión y actuar como plastificante del POE.

Durante las primeras pruebas realizadas en la modificación de la sepiolita con PEG se comprobó que el lavado con agua es más eficaz que el lavado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para la eliminación del PEG adsorbido débilmente sobre la sepiolita. En la figura I.3 se muestra la masa de PEG que queda adsorbido a la sepiolita por cada 100 g de ésta (grado de incorporación,  $\Gamma_f$ ) tras ser lavado con agua o con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en modificaciones en las que se alimentó gran cantidad de PEG. Las barras rojas son la masa de PEG alimentado por cada 100 g de sepiolita (grado de alimentación,  $\Gamma_0$ ). Se observa que el lavado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  da lugar a sepiolitas con mayor cantidad de PEG adsorbido, por lo que su eficacia para eliminar el PEG débilmente adsorbido es menor que la del agua, que proporciona resultados prácticamente constantes cuando se alimenta con gran exceso de PEG hasta un valor máximo de alrededor de  $\Gamma_f \approx 12\%$  en peso que puede ser considerado el *plateau* de la modificación con PEG.



**Figura I.3.**  $\Gamma_0$  (rojo) y  $\Gamma_f$  tras lavar con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (verde) o tras lavar con agua (azul)



El lavado con exceso de agua ha demostrado ser suficiente y adecuado para eliminar las moléculas del modificante no adsorbidas fuertemente sobre la superficie de la sepiolita. De esta manera, mediante un proceso sencillo y medioambientalmente respetuoso puede asegurarse que el PEG o TPGS que permanece incorporado tras el lavado está fuertemente adsorbido a la superficie de la sepiolita, como ocurre por ejemplo en los sistemas POE/silice.<sup>38</sup>

En la tabla I.1 se recoge el total de sepiolitas estudiadas en este capítulo. En su nomenclatura se utiliza S para la sepiolita pura IC3 y, en el caso de las modificadas orgánicamente, el compuesto utilizado para su modificación precediendo a un número (por ejemplo, una sepiolita modificada con PEG se nombrará PEG-1) que aumenta a medida que lo hace la incorporación orgánica. Además, en la tabla I.1 se acompaña a cada sepiolita con datos característicos de su preparación (peso molecular del compuesto orgánico y  $\Gamma_0$ ) y de su caracterización ( $\Gamma_f$  y  $S_{BET}$  medida tras distintos días de su preparación).

**Tabla I.1.** Sepiolita y organosepiolitas. Los subíndices en las medidas de  $S_{BET}$  representan el número de días que trascurrieron desde la preparación de la sepiolita hasta la medida de la  $S_{BET}$ . (\* Excluyendo los grupos metoxi hidrolizables)

Sepiolita	$M$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\Gamma_f$ (% en peso)	$\Gamma_0$ (% en peso)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) $t_1$	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) $t_2$	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) $t_3 > 1$ año
<b>S</b>	-	-	-	355		
<b>Recubierta con MTMS</b>						
<b>MTMS-1</b>	76*	32.0	35.3*	301		
<b>Recubierta con PEG</b>						
<b>PEG-1</b>	1000	0.7	0.7	225 <sub>85</sub>		218 <sub>705</sub>
<b>PEG-2</b>	1000	1.2	1.2	200 <sub>9</sub>	184 <sub>23</sub>	191 <sub>800</sub>
<b>PEG-3</b>	550	2.2	3.9	138 <sub>23</sub>	154 <sub>54</sub>	155 <sub>855</sub>
<b>PEG-4</b>	550	3.1	7.9	162 <sub>17</sub>		
<b>PEG-5</b>	550	4.7	17.6	140 <sub>16</sub>		115 <sub>1125</sub>
<b>PEG-6</b>	1500	10.6	219.5	88 <sub>50</sub>		
<b>PEG-7</b>	1000	11.6	219.5	79 <sub>14</sub>	98 <sub>16</sub>	87 <sub>410</sub>
<b>PEG-8</b>	350	11.9	139.8	102 <sub>27</sub>		90 <sub>955</sub>
<b>PEG-9</b>	550	12.4	219.5	101 <sub>28</sub>		
<b>Recubierta con TPGS</b>						
<b>TPGS-1</b>	1513	1.0	1.0	189 <sub>42</sub>	234 <sub>76</sub>	
<b>TPGS-2</b>	1513	2.0	2.0	146 <sub>30</sub>	146 <sub>135</sub>	
<b>TPGS-3</b>	1513	4.2	4.2	113 <sub>30</sub>		
<b>TPGS-4</b>	1513	8.6	10.0	75 <sub>28</sub>		76 <sub>680</sub>
<b>TPGS-5</b>	1513	11.5	13.6	49 <sub>27</sub>		
<b>TPGS-6</b>	1513	16.0	17.6	44		44 <sub>1025</sub>
<b>TPGS-7</b>	1513	20.0	21.9	34 <sub>27</sub>	35 <sub>43</sub>	
<b>TPGS-8</b>	1513	30.0	42.9	21 <sub>43</sub>		

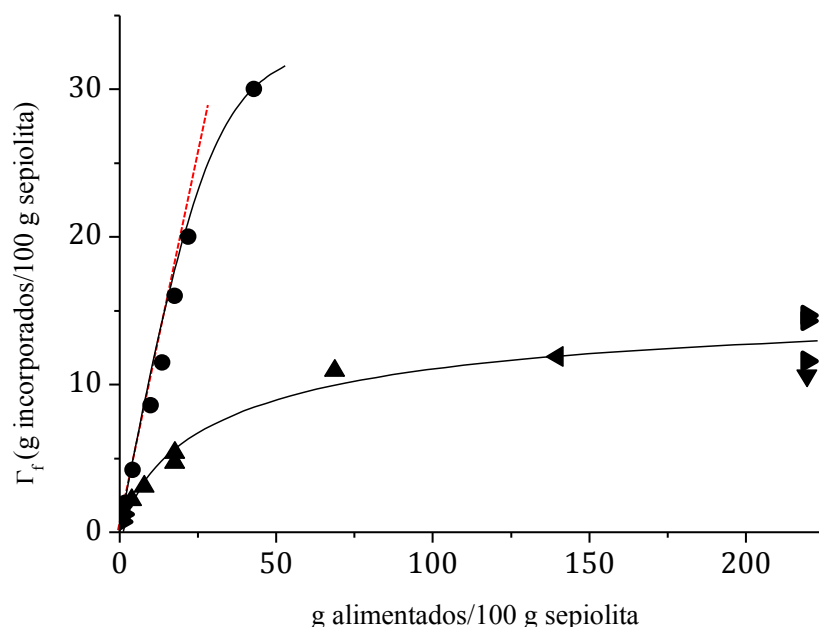
### 2.2. Preparación de suspensiones de sepiolita en mezclas PEG:EC

Sobre una mezcla de EC:PEG 50:50%masa ( $M_n=550 \text{ g mol}^{-1}$ ) preparada por simple agitación magnética a 50 °C se han preparado suspensiones con un 5% en peso de distintas sepiolitas: S, PEG-7, TPGS-5 y TPGS-7. Las suspensiones se agitaron magnéticamente durante 2 h a 50 °C para conseguir una óptima dispersión y desagregación de las fibras y se dejaron en reposo a esta misma temperatura para evitar la cristalización de sus componentes.

## **3. Resultados y discusión**

### 3.1. Modificación superficial de la sepiolita

Aunque la capacidad de la sepiolita de adsorber en su superficie PEG o POE es bien conocida,<sup>10, 41</sup> no se han documentado estudios sistemáticos sobre la adsorción de PEGs de diferentes pesos moleculares, ni mucho menos del TPGS. En esta serie de experimentos se ha observado que la cantidad de PEG o TPGS adsorbida en la sepiolita aumenta con la concentración del agente modificante en el medio hasta un límite o *plateau*. En la figura I.4 se muestra el rendimiento representando el  $\Gamma_f$  frente a al  $\Gamma_0$ . Como puede observarse en la figura I.4 y la tabla I.1 se distinguen tres regiones: 1) adsorción cuantitativa (rendimiento del 100%), 2) adsorción no cuantitativa y 3) *plateau*. La adsorción de PEG es cuantitativa sólo alimentando en concentraciones muy bajas, hasta aproximadamente  $\Gamma_0=1,2\%$  en peso. A partir de aquí, el rendimiento de la reacción cae radicalmente, llegándose a un máximo de adsorción de unos  $\Gamma_f=12\%$  en peso. Por otro lado, el TPGS se adsorbe sobre la superficie de la sepiolita con un rendimiento cercano al 100% hasta concentraciones de  $\Gamma_f=22\%$  en peso, disminuyendo suavemente su rendimiento hasta alcanzar un *plateau* de modificación que, si bien no ha sido determinado con exactitud, está por encima de 30% en peso.



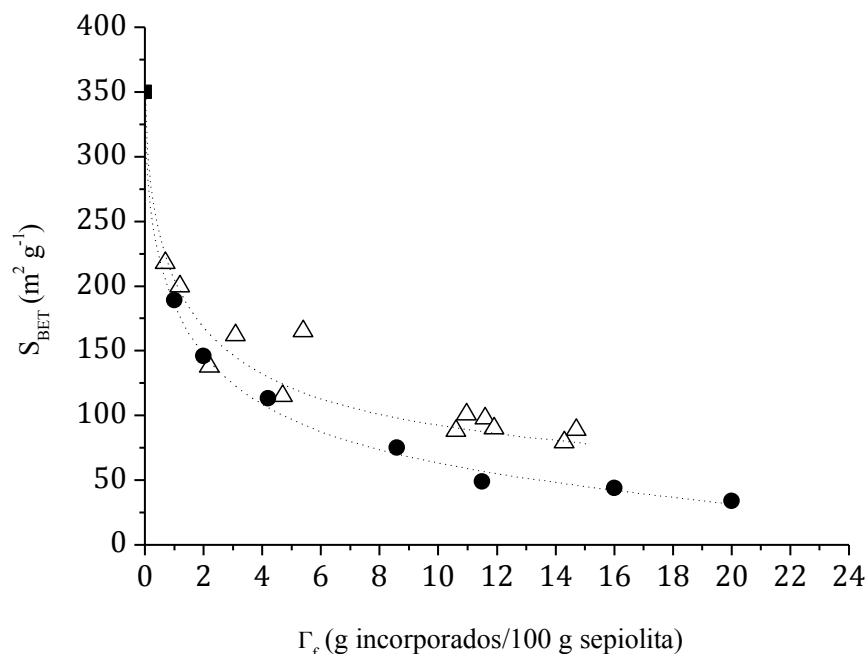
**Figura I.4.** Rendimiento de las reacciones de adsorción de PEG y TPGS sobre la superficie de sepiolita. PEG<sub>350</sub> (◄), PEG<sub>550</sub> (▲), PEG<sub>1000</sub> (►), PEG<sub>1500</sub> (▼), TPGS (●). Las líneas dibujadas se utilizan como guía del progreso de la reacción. La línea roja discontinua representa un rendimiento del 100%, que es el que se consigue en la modificación con alcoxisilanos.

Para que las moléculas de PEG o TPGS se encuentren fuertemente adsorbidas sobre la sepiolita es necesario que una parte importante de la cadena se adsorba directamente sobre su superficie. La cantidad límite de PEG o TPGS que puede incorporarse a la sepiolita vendrá impuesta, por tanto, por la superficie específica de la sepiolita y la conformación que las moléculas adopten sobre la superficie, es decir, por el volumen que ocupen las cadenas. La modificación por adsorción es pues muy diferente de la modificación por injerto efectuada para la nanotexturización de sepiolita con MTMS, muestra MTMS-1 de la tabla I.1. La modificación de la sepiolita con alcoxisilanos consiste en la hidrólisis/condensación de los grupos metoxi en el silano para formar una red tridimensional que se puede injertar químicamente sobre los grupos silanoles de la superficie de la sepiolita, y que da lugar a la nanotexturización de su superficie.<sup>44</sup> En este tipo de modificación no se encuentra *plateau* de incorporación, siendo el rendimiento prácticamente cuantitativo incluso a altas concentraciones, debido a que los alcoxisilanos son capaces de seguir condensando sobre la superficie de la sepiolita, ya sea sobre los grupos silanol o sobre los grupos metoxi hidrolizados y no condensados de las moléculas de silano que ya se encuentran injertadas.

Los resultados recogidos en la tabla I.1 muestran que la cantidad de TPGS incorporada a la sepiolita es menor que la de MTMS, pero mucho mayor que la de PEG. Esto es debido a que, a las concentraciones en agua empleadas en este trabajo, el TPGS se organiza en micelas que alcanzan tamaños de 13-15 nm.<sup>45, 46</sup> Parece lógico pensar que son estas micelas, y no moléculas individuales, las que se adsorben sobre la superficie de la sepiolita. De hecho, comparando con las modificaciones con PEG y MTMS, la modificación con TPGS parece encontrarse en un punto intermedio, en el sentido de que es una estructura tridimensional (micela) lo que se fija en la superficie de la sepiolita, al igual que el MTMS, pero cuya incorporación está limitada por la cantidad de superficie libre de la sepiolita, como ocurre en el caso de la modificación con PEG.

Cabría preguntarse si la diferente incorporación de TPGS y PEG no podría tener que ver con el peso molecular de cada compuesto. Se puede realizar una comparativa fácil y razonable entre la incorporación de PEG1500 y TPGS, ambos de pesos moleculares similares. El *plateau* de modificación del TPGS es más del doble que el del PEG1500 (TPGS-8 frente a PEG-6 en la tabla I.1), lo que significa que esta diferencia de rendimiento no está causada por el peso molecular del TPGS, sino por su naturaleza micelar. Es más, si se evalúa el rendimiento de incorporación en función del peso molecular del PEG no se observan diferencias considerables en el rango estudiado, desde 350 g mol<sup>-1</sup> hasta 1500 g mol<sup>-1</sup>. Puede deducirse tanto de la tabla I.1 como de la figura I.4 que en dicho rango el peso molecular del PEG no tiene influencia sobre el rendimiento de la reacción. Las curvas de la figura I.4 pueden permitir, por tanto, predecir la incorporación de PEG o TPGS conociendo las condiciones iniciales; es decir, es posible diseñar el experimento para obtener un grado de modificación determinado.

El recubrimiento de la superficie de la sepiolita con el agente modificante provoca una disminución de su  $S_{\text{BET}}$ , representada gráficamente en la figura I.5. Para  $\Gamma_f < 2\%$  en peso la  $S_{\text{BET}}$  cae abruptamente desde los 350 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> hasta unos 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> usando tanto PEG como TPGS. Cuando  $\Gamma_f > 2\%$  en peso la  $S_{\text{BET}}$  disminuye más suavemente, alcanzándose valores de  $S_{\text{BET}}$  menores con TPGS que con PEG.



**Figura I.5:**  $S_{BET}$  de las organosepiolitas PEG-S ( $\Delta$ ) y TPGS-S ( $\bullet$ ) en función de su grado de modificación superficial. Las líneas punteadas son tan sólo guías visuales.

La posibilidad de que las moléculas de reactivo puedan penetrar en los túneles ha sido estudiada por muchos autores,<sup>9, 10, 12, 15-17, 47</sup> observándose que dicha incorporación de las moléculas en los túneles de la sepiolita viene favorecida por: i) un tamaño reducido de las moléculas, ii) que éstas sean polares y ii) bajas concentraciones. Si bien se ha observado incluso la capacidad del POE para penetrar en los túneles,<sup>12</sup> se ha determinado que esto ocurre únicamente a muy bajas concentraciones y sin poder concluirse la extensión de la inserción. El hecho de que la  $S_{BET}$  se reduzca drásticamente cuando la modificación es  $\Gamma_f < 2\%$  en peso y que sucesivos aumentos en la modificación provoquen, a partir del 2% en peso, disminuciones más suaves de la  $S_{BET}$  sugiere que tanto el PEG como el TPGS se adsorben preferentemente en los extremos de la sepiolita, sobre los grupos  $(Mg)_3-OH$ , provocando el taponamiento de los túneles y, de esta forma, produciendo una reducción de la  $S_{BET}$  superior al 50% con tan sólo la incorporación del 2% en peso. Cuando la concentración de PEG o TPGS en la alimentación aumenta, las cadenas de PEG y las micelas de TPGS comienzan a adsorberse también sobre los grupos  $Si-OH$  de los canales de la sepiolita. A la hora de reducir la  $S_{BET}$  de los canales, la adsorción de TPGS resulta más efectiva que la de PEG. Por ejemplo, con una incorporación de  $\Gamma_f = 10\%$  en peso, la  $S_{BET}$  se reduce hasta  $50 m^2 g^{-1}$  cuando se modifica con TPGS y hasta  $100 m^2 g^{-1}$  cuando se modifica con PEG, siendo en este último caso bastante independiente del peso molecular del PEG en el rango estudiado.

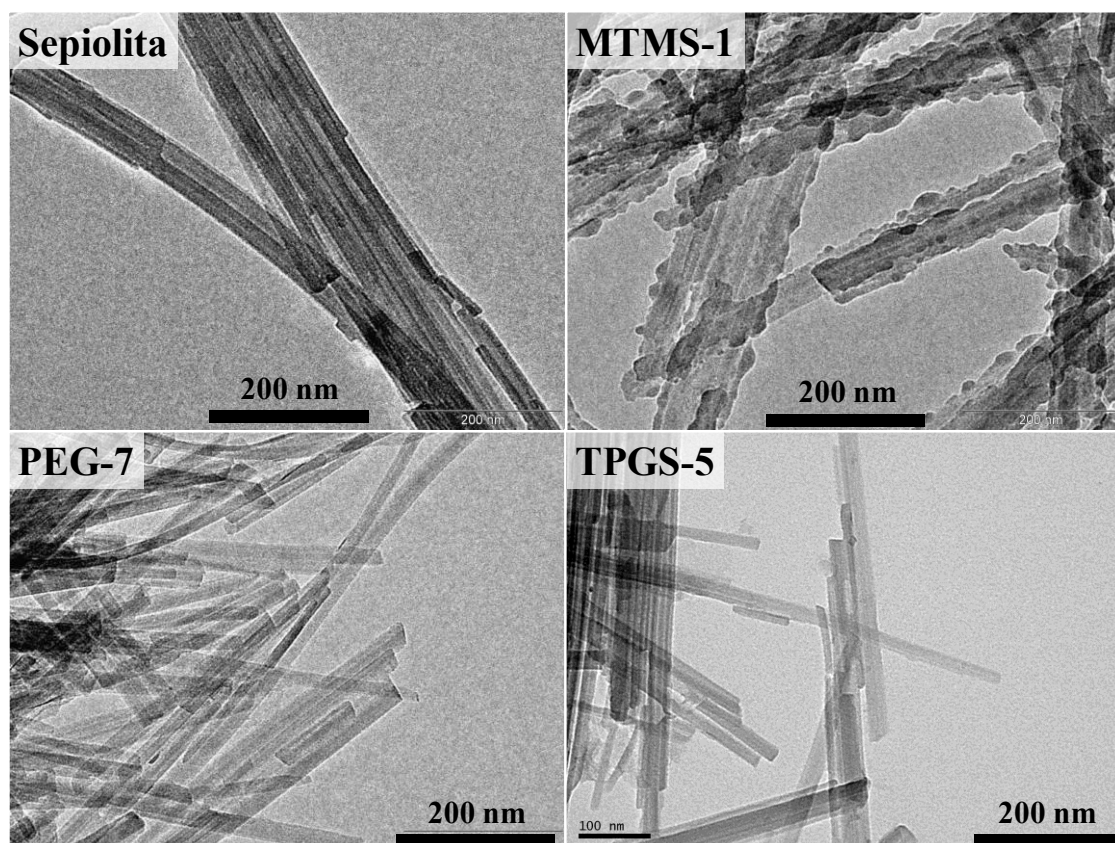
Al contrario de lo que ocurre en la adsorción de PEG y TPGS, la modificación con MTMS apenas altera la  $S_{\text{BET}}$ , siendo ésta muy similar a la de la sepiolita pura incluso a elevadas  $\Gamma_f$  (tabla I.1). Obviamente, esto es consecuencia directa de la morfología de las distintas modificaciones superficiales. El MTMS produce una texturización compuesta por nanoesferas de silano condensado, caracterizada por una baja relación área/volumen o área/masa, es decir, que por unidad de masa incorporada la eficiencia del recubrimiento es muy baja.<sup>44</sup> Por tanto, de los datos de  $S_{\text{BET}}$  obtenidos para las modificaciones con PEG y TPGS se esperan una relación área/masa mayor y una morfología más plana del recubrimiento orgánico de la fibra.

La  $S_{\text{BET}}$  de las organosepiolitas se ha medido en distintos momentos a lo largo del tiempo para evaluar la estabilidad de la modificación superficial. Los resultados, que se presentan en las últimas columnas de la tabla I.1 indicando por medio del subíndice el número de días transcurridos desde la modificación hasta la medida de la  $S_{\text{BET}}$ , son constantes en el tiempo en el caso de la modificación con TPGS (excepto en el caso de la muestra TPGS-1, la de menor  $\Gamma_f$ ). Sin embargo, en las organosepiolitas con PEG la  $S_{\text{BET}}$  varía claramente con el tiempo. El envejecimiento del recubrimiento con PEG puede conllevar tanto disminución como aumento de la  $S_{\text{BET}}$ , y cabe destacar que en ningún caso se han obtenido valores tan constantes en el tiempo como en las organosepiolitas recubiertas con TPGS. Es evidente que mientras que la modificación con TPGS da lugar a una estructura muy estable de la capa orgánica superficial, esto no es así cuando se modifica con PEG. Para la representación de la figura I.5 se han utilizado los valores de  $S_{\text{BET}}$  más bajos obtenidos en cada muestra.

### 3.2. Morfología del recubrimiento orgánico de las sepiolitas. Análisis microscópico

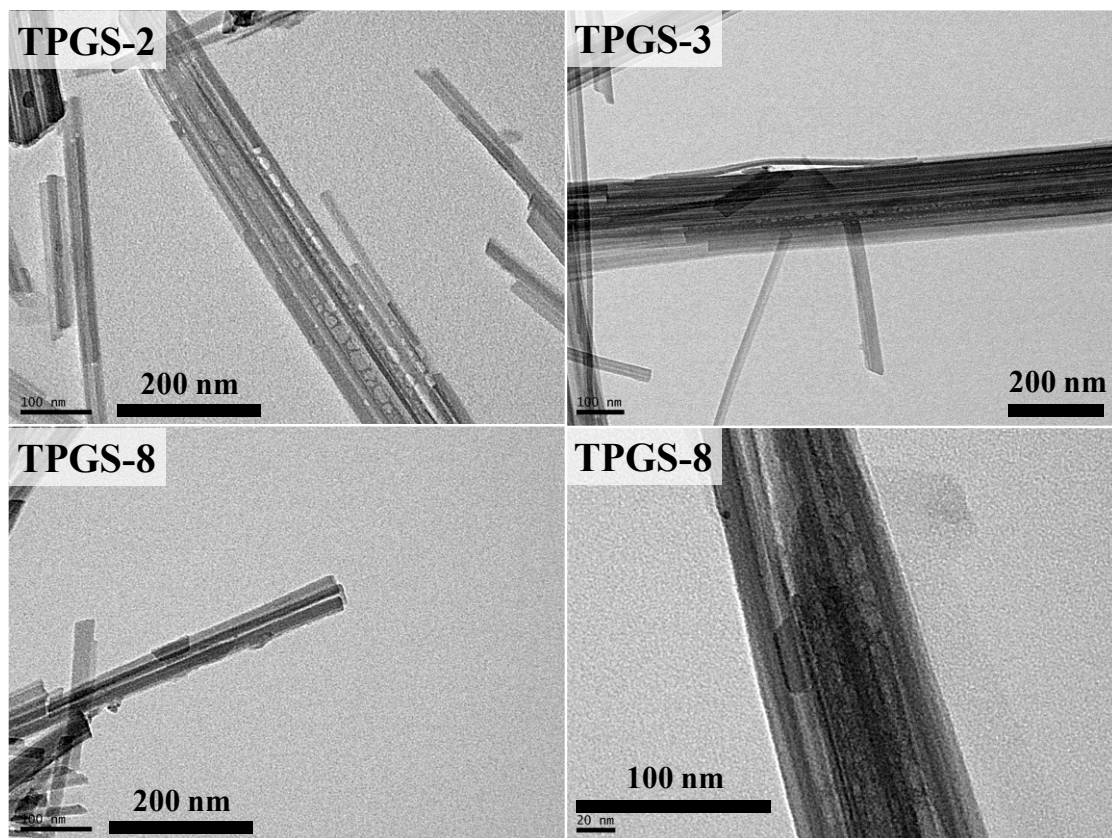
En los primeros intentos de visualizar la morfología de los recubrimientos con PEG y TPGS por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se dispersaron muestras modificadas con más de un 11% en peso de PEG o TPGS. Como puede verse en la figura I.6, ambas presentaron un aspecto muy similar a la sepiolita pura dispersada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ya que en ninguno de ellos era visible el recubrimiento utilizando la misma magnificación en la que sí se observó la nanotexturización de la superficie de la sepiolita con MTMS.

El hecho de que sólo en la modificación con MTMS se observe con claridad la nanotexturización sugiere que las moléculas de PEG y TPGS se disponen de una forma más plana sobre la superficie de la sepiolita, como hacían prever sus menores  $S_{\text{BET}}$ . Por otra parte, hay que tener en cuenta también que la modificación con MTMS es más fácilmente detectable por TEM no sólo por su morfología sino también por la mayor densidad electrónica del Si.



**Figura I.6.** Imágenes tomadas con TEM de las muestras S, PEG-7 y TPGS-5 dispersadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y de MTMS-1 dispersada en agua.

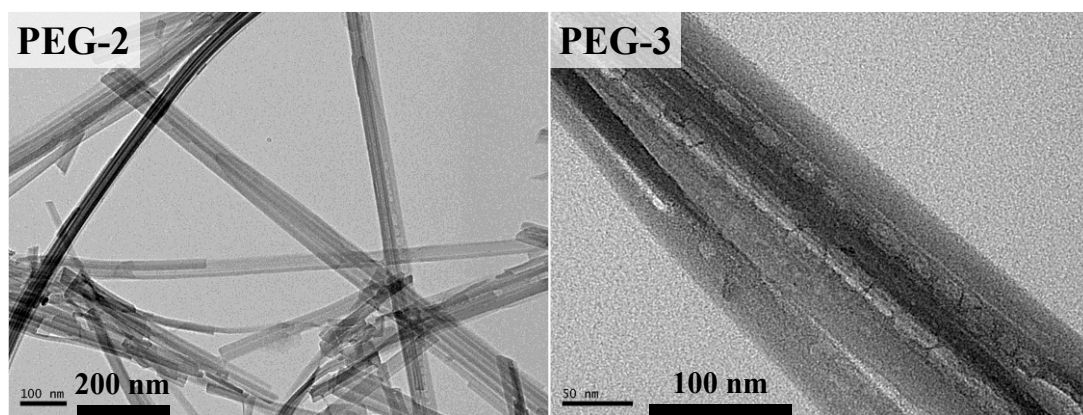
Con el objetivo de elucidar la morfología de los recubrimientos se realizó un examen más profundo de las muestras utilizando en esta ocasión sepiolitas poco modificadas, en las que difícilmente la modificación pueda constituir un recubrimiento continuo de su superficie. Las distintas sepiolitas se dispersaron tanto en agua como en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sorprendentemente, cuando se dispersaron en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se observaron con el TEM unas manchas ovoides de contraste claro y de tamaños variables que se disponen regularmente a lo largo del eje de la fibra; esto es, localizadas en los grupos Si-OH. En la figura I.7 se presentan algunas de las imágenes tomadas en las muestras con TPGS. Se observó que estas manchas se presentan más abundantemente pero de menor tamaño en la muestra TPGS-3 ( $\Gamma_f = 4,2\%$  en peso) que en la TPGS-2 ( $\Gamma_f = 2\%$  en peso). Sin embargo, cuando se examinan las muestras altamente modificadas, como por ejemplo la TPGS-8 ( $\Gamma_f = 30\%$  en peso), las manchas son más difíciles de detectar, como ocurriera en la TPGS-5 de la figura I.6, aparecen más cerca unas de otras, más grandes y deformadas y que en ocasiones parecen unir fibras a lo largo del eje, probablemente debido al elevado grado de modificación, que da lugar a un recubrimiento mucho más continuo (la  $S_{\text{BET}}$  de TPGS-8 es solamente de  $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).



**Figura I.7.** Imágenes tomadas con TEM de las muestras TPGS-2, TPGS-3 and TPGS-8 dispersadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

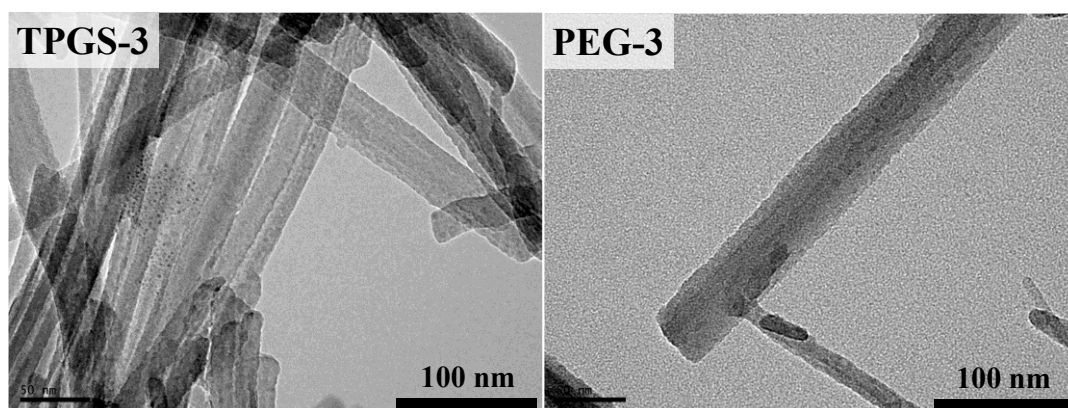
En las sepiolitas modificadas con PEG resultó considerablemente difícil visualizar la morfología debido al recubrimiento. Finalmente, se pudieron observar ciertas similitudes a las modificadas con TPGS, pero solamente en aquellas menos modificadas. Se muestra como ejemplo la figura I.8, en la que aparecen las muestras PEG-2 y PEG-3 tras ser dispersadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Aparentemente, con el mismo grado de modificación, el recubrimiento debido al PEG cubre áreas mayores de la superficie de la sepiolita. Estos resultados se explican si consideramos las diferentes morfologías en que ambos pueden estar adsorbiéndose sobre la sepiolita. Por un lado, en el gel acuoso, el TPGS se adsorbe en forma de micela sobre la superficie de la sepiolita formando estructuras tridimensionales pero que, al secar la sepiolita, aun manteniendo cierta rugosidad, se aplanan cubriendo la superficie y formando dominios estables en el tiempo. Por otro lado, las cadenas de PEG se distribuyen separada y homogéneamente sobre la superficie de la sepiolita, formando un recubrimiento más continuo pero más susceptible de envejecer.





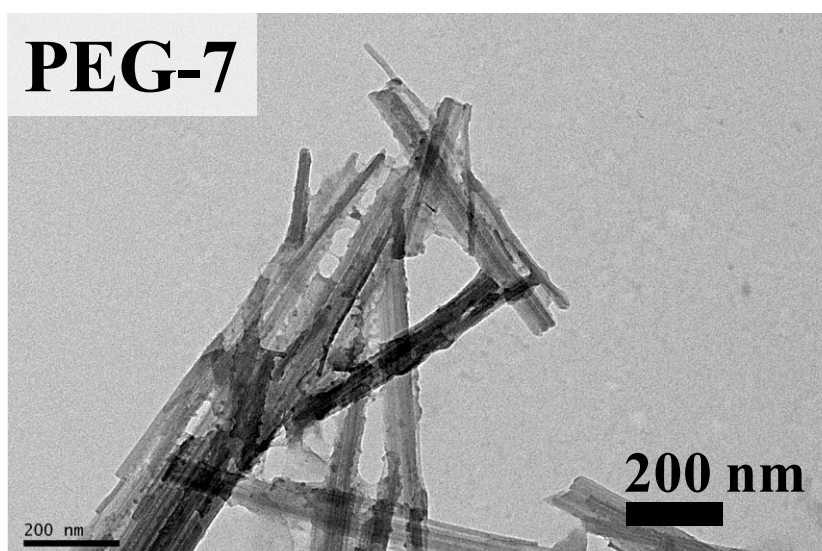
**Figura I.8.** Imágenes tomadas con TEM de las muestras PEG-2 y PEG-3 dispersadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Por otro lado, en una técnica como el TEM, resulta extraño encontrar tonos más claros para el recubrimiento de la fibra. La explicación más sencilla es que el disolvente utilizado para preparar la dispersión de las fibras se haya adsorbido sobre la superficie libre de la sepiolita y, al tratarse en este caso ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de una capa electrónicamente más densa, la tonalidad del recubrimiento con TPGS sea más clara que la del recubrimiento con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se trataría por tanto de un teñido inverso. Si esto fuera así, en las sepiolitas dispersadas en agua no ocurriría lo mismo y deberían verse las manchas atribuidas al recubrimiento más oscuras que la superficie de la sepiolita. Efectivamente, en estas muestras no se observaron las manchas blancas sobre la superficie de la sepiolita. En su lugar, se pudo detectar cierta rugosidad en la superficie, como se muestra en la figura I.9, en las mismas muestras en las que podían encontrarse los ovoides de contraste claro cuando se dispersaban en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tanto los ovoides con contraste claro que se observan en las TPGS-S dispersadas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como la rugosidad superficial de las TPGS-S dispersadas en agua se deben a la modificación superficial con TPGS, aunque visualizados de forma distinta por TEM a causa del distinto método de preparación de la muestra.



**Figura I.9.** Imágenes tomadas con TEM de las muestras PEG-3 y TPGS-3 dispersadas en agua.

Dado que la estabilidad del agente modificante sobre la superficie de la sepiolita es un aspecto de gran importancia en este trabajo, del mismo modo que se repitieron algunas medidas de  $S_{\text{BET}}$ , se han preparado algunas suspensiones en agua de sepiolitas modificadas para evaluar por TEM su posible envejecimiento. Durante esta revisión no se detectaron diferencias en las sepiolitas TPGS-S envejecidas, como cabría esperar de los resultados idénticos obtenidos de los análisis de  $S_{\text{BET}}$ . Por el contrario, cuando se estudió la PEG-5, que pasó de una  $S_{\text{BET}}=140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a una  $S_{\text{BET}}=115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ya se advirtió mayor dificultad a la hora de dispersarla en agua y, como puede observarse en la figura I.10, se evidenció por TEM una clara evolución del recubrimiento con PEG, que parece estar uniendo unas fibras con otras.



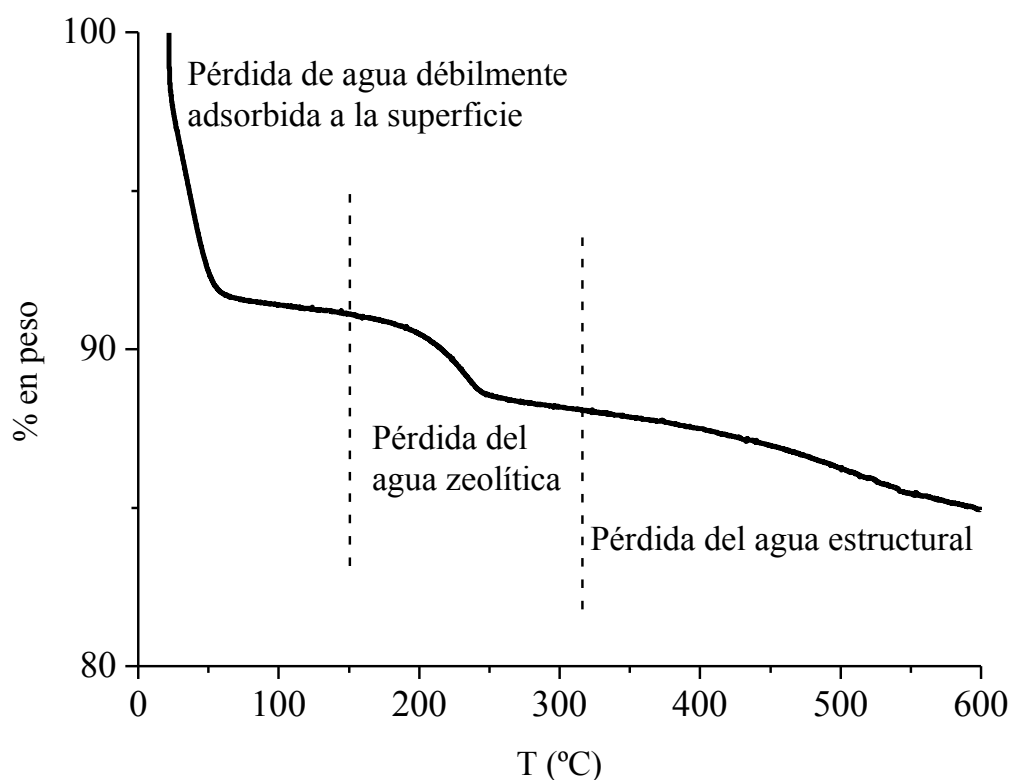
**Figura I.10.** Imagen tomada con TEM de la muestra PEG-5 dispersada en agua tras ~3 años de envejecimiento.

A pesar de todo, hasta el momento, parece incongruente que, con el mismo grado de modificación, las sepiolitas modificadas con PEG recubran más superficie y a la vez muestren mayor  $S_{\text{BET}}$ . Este aspecto se trata de aclarar en el siguiente apartado.

### 3.3. Adsorción de agua. Análisis termogravimétrico (TGA)

La capacidad de adsorber y desorber agua es una de las características principales y más conocidas de la sepiolita. En experimentos termogravimétricos la pérdida de agua en la sepiolita pura se localiza en tres regiones, como puede observarse en la figura I.11. La pérdida de agua a 400-500 °C corresponde a la eliminación de las moléculas de agua estructural coordinadas a la capa de magnesio octaédrico en canales y túneles, y cuya desaparición produce el plegamiento

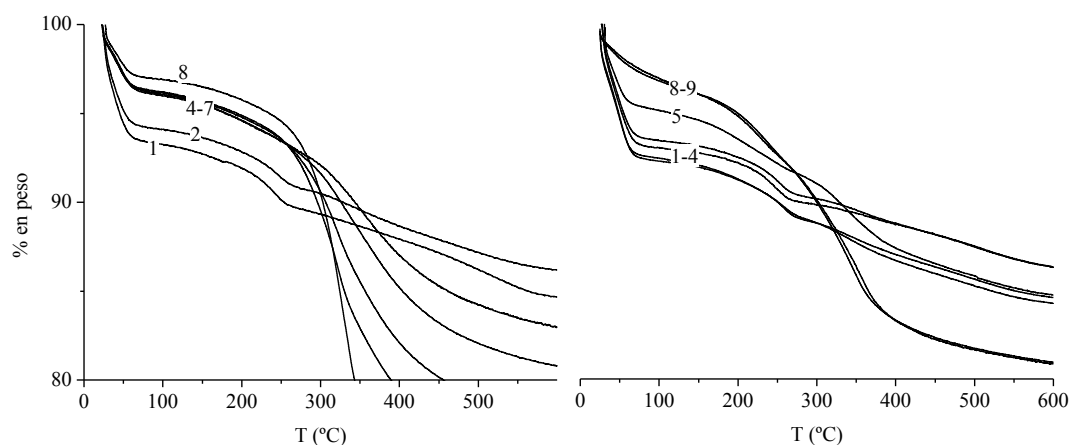
irreversible de su estructura y la destrucción de la red cristalina. A temperaturas inferiores, alrededor de los 200 °C, se produce la pérdida del agua zeolítica atrapada en los túneles y ligada mediante puentes de hidrógeno al agua de coordinación. Su pérdida es reversible. Además, hay otra pérdida de agua observable en el termograma que comienza inmediatamente a temperatura ambiente cuando el aire entra en contacto con la sepiolita y que termina incluso antes de alcanzar los 100 °C. Esta pérdida corresponde a agua muy débilmente adsorbida a la superficie de los canales de la sepiolita, no tiene ninguna relevancia estructural y puede eliminarse y recuperarse muy fácilmente; simplemente por variaciones de la humedad o temperatura ambiental. En las condiciones de experimentación empleadas la sepiolita pierde alrededor de un 6-8% en peso antes de alcanzar los 60 °C.



**Figura I.11.** Termograma de la sepiolita en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Se señalan en la figura, de manera orientativa, las regiones correspondientes a la pérdida de las distintas aguas presentes en la sepiolita.

El agua adsorbida sobre la superficie de las sepiolitas puede adsorberse y desorberse con tremenda facilidad, por lo que un análisis cuantitativo de esta pérdida llevaría probablemente a errores producidos simplemente por factores experimentales como la humedad ambiental, la temperatura exacta a la que comienza el ensayo termogravimétrico o incluso el

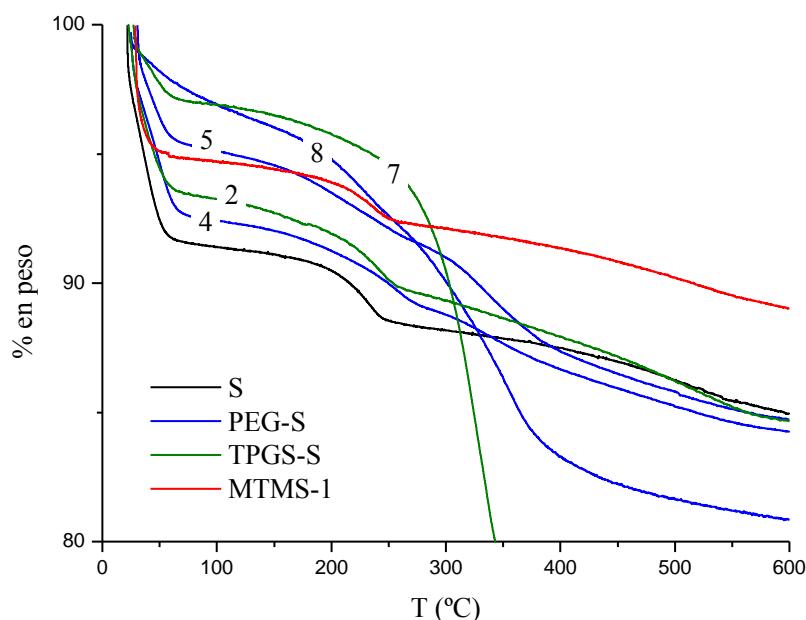
tiempo que pueda tardar en comenzar. A pesar de estas dificultades, los resultados obtenidos en todas las muestras, presentadas en su mayoría en la figura I.12, exhiben una lógica disminución de la cantidad agua adsorbida superficialmente conforme disminuye la  $S_{\text{BET}}$  de las muestras, esto es, con el mismo tipo de recubrimiento, a mayor grado de modificación menor cantidad de agua adsorbida. Sin embargo, la primera pérdida de peso, que en las muestras TPGS-S es siempre similar en la forma de la curva a la de la sepiolita pura, en las muestras PEG-S cambia de forma conforme aumenta el grado de modificación.



**Figura I.12.** Termogramas de las muestras TPGS-S (izquierda) y PEG-S (derecha) en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

El análisis comparativo del agua superficial en las diferentes muestras puede ayudar, en este caso, a dilucidar la morfología de los recubrimientos. En la figura I.13 se muestran algunos ejemplos representativos de los distintos comportamientos para hacer la visualización más sencilla. Por un lado, en las muestras modificadas con PEG la pérdida de agua superficial disminuye sistemáticamente con el aumento de PEG incorporado. Hasta una incorporación de  $\Gamma_f=3\%$  en peso (PEG-4) tanto la forma de la curva de pérdida de peso como la cantidad de agua perdida hasta alcanzar los  $60\text{-}70\text{ °C}$  son muy similares a las de la sepiolita pura. Un ligero aumento de la incorporación hasta  $\Gamma_f=5\%$  en peso provoca que, aunque la forma de la curva de pérdida de peso continúe siendo la misma, la cantidad de agua adsorbida sea considerablemente menor. Cuando se alcanza el *plateau* de incorporación, la cantidad de agua adsorbida en la superficie de la sepiolita es mucho menor y, además, la curva de TGA disminuye su pendiente a bajas temperaturas, lo que indica una mayor dificultad para eliminar este agua (PEG-8 en la figura I.13). Es interesante recordar que el primer  $5\%$  en peso de PEG producía una caída de la  $S_{\text{BET}}$  de un  $60\%$ , pero sin embargo la cantidad de agua superficial sólo se reduce desde el  $8\%$  en

peso de la sepiolita pura hasta el 5% en peso en la PEG-5. Cuando se aumenta hasta más del doble la incorporación de PEG (PEG-8) la  $S_{BET}$  sólo disminuye un 25% más y, sin embargo, la habilidad para adsorber/desorber el agua cambia radicalmente, presentando menor cantidad de agua que se pierde más difícilmente.



**Figura I.13.** Termogramas de la sepiolita pura (negro) y sepiolitas modificadas orgánicamente con PEG (azul), TPGS (verde) y MTMS (rojo). En atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Los números se corresponden a las muestras de la tabla I.1.

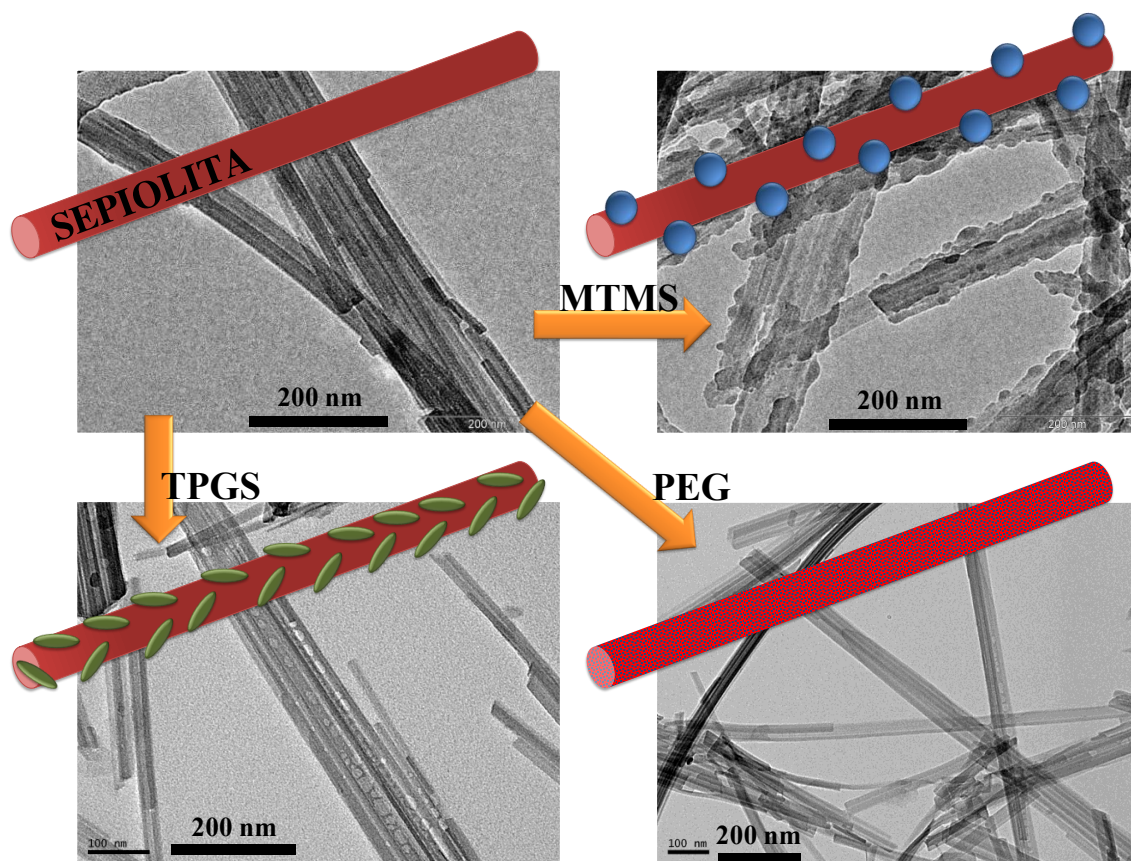
Por otro lado, la incorporación de TPGS provoca igualmente una disminución de la cantidad de agua adsorbida sobre la superficie de la sepiolita, pero en este caso la forma de la curva de la pérdida de agua se mantiene similar a la de la sepiolita pura tanto con pequeñas incorporaciones (TPGS-2) como con modificaciones mayores (TPGS-7). Además, en incorporaciones superiores al 5% en peso, las muestras PEG-S parecen tener menos agua adsorbida que las TPGS-S para un % en peso de modificación similar, por lo que la modificación con TPGS por un lado disminuye la  $S_{BET}$  de una manera más efectiva que el PEG pero, por otro lado, mantiene mayor cantidad de agua adsorbida.

El comportamiento en este sentido de la muestra MTMS-1, representado en rojo en la figura I.13, resulta bastante revelador. En este caso, aunque es la muestra con mayor incorporación, tanto la pérdida de agua como su  $S_{BET}$  permanecen muy similares a las de la sepiolita pura. Este hecho es perfectamente explicable por la morfología observada en TEM, compuesta de esferas nanométricas que no cubren de manera continua la superficie de la

sepiolita y, por tanto, deja partes extensas de los canales libres para adsorber tanto agua como  $N_2$  en el análisis de la  $S_{BET}$ .

Este conjunto de evidencias indican que el PEG tiende preferentemente a adsorberse sobre los extremos de la fibra. Entre un 3% y un 5% de PEG es suficiente para bloquear los túneles y reducir drásticamente la  $S_{BET}$ . Para lograr una mayor incorporación se hace necesario alimentar la reacción con gran cantidad de PEG y se produce una considerable disminución del rendimiento de la reacción (figura I.4). Por encima del 3-5%, el PEG incorporado se distribuye de forma homogénea sobre la superficie externa (canales) de la sepiolita, dificultando la adsorción de agua sobre su superficie al estar el volumen y los sitios de adsorción ocupados por las cadenas de PEG. Este mismo impedimento estérico es el que imposibilita que más cadenas de PEG puedan adsorberse sobre la superficie de la sepiolita y el motivo por el que se distribuyen homogéneamente. La  $S_{BET}$ , sin embargo, no sufre cambios tan grandes como la adsorción de agua, dado que el  $N_2$ , de menor tamaño, puede acceder más fácilmente a la superficie libre de los canales entre las cadenas.

El taponamiento total de los túneles con TPGS se produce con el 2% de incorporación, lo que reduce la  $S_{BET}$  de la sepiolita más del 50%. El hecho de que, una vez taponados los túneles, el recubrimiento con TPGS se muestre como una situación intermedia entre el PEG y el MTMS es debido a su naturaleza micelar. Probablemente, las micelas adsorbidas sobre la superficie de la sepiolita tiendan, en cierto modo, a “deshincharse” y “extenderse” sobre los canales, perdiendo en gran medida su morfología tridimensional y “suavizando” el anguloso contorno de la sepiolita. Este “suavizado” provoca una mayor reducción de la  $S_{BET}$  que la producida por el PEG. Sin embargo, el impedimento estérico evita el recubrimiento completo de la superficie de la sepiolita y, así, la separación entre unas micelas y otras explicaría, como en el caso del MTMS, la mayor adsorción de agua en las TPGS-S que en las PEG-S. La figura I.14 esquematiza la distinta morfología de los recubrimientos de TPGS (a) y de PEG (b) sobre los canales de la sepiolita.



**Figura I.14.** Representación esquemática de la morfología del MMTS, TPGS y PEG adsorbidos sobre la superficie de la sepiolita.

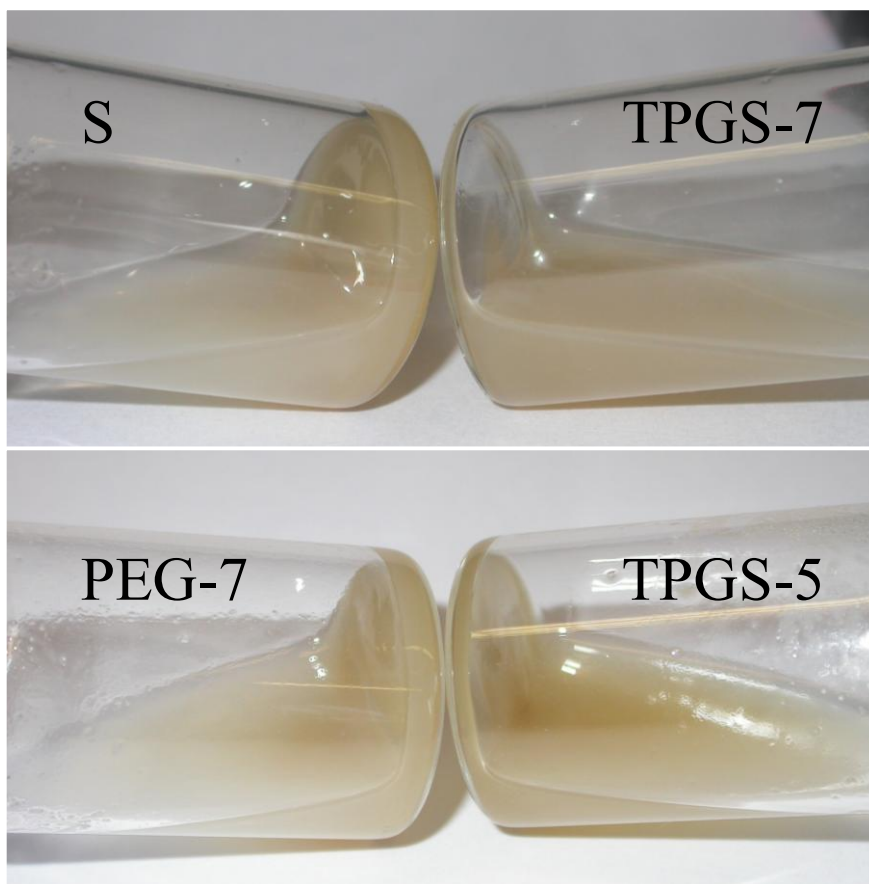
#### 3.4. Estabilidad de suspensiones de sepiolitas en la mezcla EC/PEG

El objetivo final de la preparación de organosepiolitas es mejorar la compatibilidad con la matriz polimérica (POE) y conseguir propiedades mecánicas y reológicas adecuadas en los electrolitos con alta conductividad iónica. Como es presumible (y será mostrado en los siguientes capítulos) la preparación de electrolitos requerirá de la adición de plastificantes a la matriz de POE para conseguir conductividades iónicas apropiadas. Tanto la compatibilidad y dispersión de las distintas sepiolitas en la matriz de POE como las características que les proporcionan serán estudiadas en los siguientes capítulos. Pero antes, se ha realizado un sencillo experimento que permita evaluar la estabilidad de las suspensiones de sepiolita en un medio altamente plastificado.

Para ello se han preparado mezclas al 50% en peso de EC/PEG550 a 50 °C para evitar la cristalización de los compuestos. Utilizando como base esta mezcla se han preparado distintas suspensiones con un 5% en peso de S, PEG-7 ( $\Gamma_f = 11,6\%$ ), TPGS-5 ( $\Gamma_f = 11,5\%$ ) y TPGS-7 ( $\Gamma_f = 20\%$ ) agitándolas magnéticamente durante dos horas hasta conseguir una dispersión óptima de las fibras. Se ha seleccionado la sepiolita PEG-7 por tener un grado de modificación máximo

con PEG, la TPGS-5 por tener un grado de modificación similar a PEG-7 y la TPGS-7 porque, aun teniendo un grado de modificación de prácticamente el doble que las anteriores, puede prepararse con casi un 100 % de rendimiento. Una vez preparadas, las suspensiones se han dejado en reposo a 50 °C, observándose distintas cinéticas de sedimentación de las fibras. En la figura I.15 se muestran fotografías tomadas transcurridos tres días de la preparación en las que queda de manifiesto la distinta estabilidad de las fibras en el medio EC/PEG.

Mientras que la mayor parte de S y PEG-7 ha sedimentado en el fondo del vial, las TPGS-S permanecen bien dispersas en el medio, especialmente TPGS-7, que contiene el doble de TPGS que TPGS-5. Si se comparan PEG-7 y TPGS-5, que tienen un  $\Gamma_f$  similar puede decirse que la compatibilidad con el medio es más una cuestión de la naturaleza del modificante que del grado de modificación. El TPGS es más efectivo a la hora de crear una interfase estable en la mezcla EC/PEG que el recubrimiento con PEG o que la sepiolita pura. Eso sí, seleccionado el modificante adecuado, en este caso TPGS, cuanto más alta sea la modificación (TPGS-7 frente a TPGS-5) más estable es la suspensión de la fibra en la mezcla.



**Figura I.15.** Sedimentación de suspensiones de sepiolita y organosepiolitas en la mezcla líquida EC/PEG.



Hace más de un siglo Pickering describió la capacidad de ciertas partículas coloidales para estabilizar emulsiones dispersándolas.<sup>48</sup> Para ello, las partículas deben adsorberse fuertemente en la interfase fluido-fluido. Este tema ha sido revisado recientemente por Fenouillot *et al.* para el caso de polímeros inmiscibles, que según los autores podrían ser compatibilizados utilizando silicatos orgánicamente modificados como nanocarga.<sup>49</sup> Sin embargo, en dicho trabajo también se apunta a la posibilidad de que si la nanocarga se incorpora preferentemente en una de las dos fases (dependiendo de la afinidad e incluso del procesado, como, por ejemplo, el orden de adición de los componentes), se obtendrían morfologías menos estables. Como se verá a lo largo de los siguientes capítulos este fenómeno de compatibilización mediante el empleo de nanocargas ha resultado de crucial importancia en el desarrollo de esta tesis.

#### 4. Resumen y conclusiones

En este trabajo se han estudiado las características de la sepiolita pura y dos grupos de sepiolitas modificadas orgánicamente con PEG y TPGS que se espera sean compatibles con una matriz de POE, sirvan como refuerzo en electrolitos poliméricos altamente plastificados con EC y estabilicen térmicamente las mezclas durante su procesado.

Las imágenes de TEM y el estudio de la  $S_{\text{BET}}$  no muestran grandes diferencias entre el recubrimiento con PEG o con TPGS, si acaso cierta mayor capacidad del TPGS para reducir la  $S_{\text{BET}}$ . El estudio de la incorporación muestra que el TPGS puede adsorberse sobre la sepiolita en mayor cantidad y con un mayor rendimiento que el PEG. Además, este recubrimiento permanece inalterado con el tiempo, mientras que el constituido por PEG envejece alterándose su estructura.

Por otro lado, apoyándose en la literatura, en el sistema conocido MTMS-1, en los datos anteriores y en los resultados obtenidos mediante TGA, se ha llegado a la conclusión de que la adsorción de PEG y TPGS produce morfologías distintas en la superficie de la sepiolita. Por tanto:

- La sepiolita pura tiene una  $S_{\text{BET}}=350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , posee gran capacidad de adsorción/desorción de agua ambiental y puede ser modificada orgánicamente con múltiples compuestos. En este trabajo se ha modificado mediante un método sencillo y medioambientalmente respetuoso con PEG y TPGS.

- Hasta un 3-5% en peso de PEG o un 2% en peso de TPGS la modificación se produce preferentemente en los extremos de la fibra, sobre los grupos  $(\text{Mg})_3\text{-OH}$  y  $\text{SiOH}$ , bloqueando así

los túneles de la sepiolita y reduciendo hasta el 60% su  $S_{\text{BET}}$ . Incorporaciones mayores hacen que la adsorción se produzca sobre los grupos SiOH de los canales.

- La incorporación se produce con un rendimiento de casi el 100% sólo hasta  $\Gamma_f \approx 2\%$  en peso con PEG y hasta un  $\Gamma_f \approx 20\%$  en peso con el TPGS

- Las cadenas de PEG se adsorben de forma más o menos individualizada y homogénea sobre los canales de la sepiolita, separadas unas de otras por el impedimento estérico durante el proceso de adsorción. Por este mismo motivo el *plateau* de adsorción es bajo,  $\Gamma_f \approx 12\%$  en peso. Una vez modificada la sepiolita con PEG, el recubrimiento no permanece estable en el tiempo, posiblemente por cierta movilidad de las cadenas a lo largo de grupos silanol consecutivos y cierta tendencia a agregarse.

- El TPGS se adsorbe con una morfología diferente. En disolución acuosa forma micelas, que son adsorbidas como tales sobre la sepiolita. Dicha morfología permite un rendimiento y una incorporación mayores que el PEG. Tras el secado, las micelas de TPGS pierden volumen, quedan separadas unas de otras y se extienden sobre los canales de la sepiolita, cubriendo completamente el área que ocupan y suavizando las zonas en las que se adsorben. Así, se reduce la  $S_{\text{BET}}$  pero aún quedan espacios libres entre micelas donde puede adsorberse el agua ambiental.

- Probablemente debido a su morfología micelar y su carácter anfífilico, el recubrimiento con TPGS hace que las sepiolitas TPGS-S permanezcan más estables al ser dispersadas en una mezcla EC/PEG550 que la sepiolita pura o las PEG-S. A mayor  $\Gamma_f$  mayor estabilización se produce.

## REFERENCIAS

1. B. Nagy and W. F. Bradley, *American Mineralogist*, 1955, **40**, 885.
2. K. Brauner and A. Preisinger, *Mineralogische Mitteilungen*, 1956, **3**, 120.
3. J. Santarén, J. Sanz and E. Ruiz-Hitzky, *Clays and Clay Minerals*, 1990, **38**, 63-68.
4. C. Serna, J. L. Ahlrichs and M. Serratosa, *Clays and Clay Minerals*, 1975, **23**, 452-457.
5. T. Hibino, A. Tsunashima, A. Yamazaki and R. Otsuka, *Clays and Clay Minerals*, 1995, **43**, 391-396.
6. A. J. Aznar, J. Sanz and E. Ruiz-Hitzky, *Colloid and Polymer Science*, 1992, **270**, 165-176.
7. E. Ruiz-Hitzky and J. J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, 1976, **24**, 25-30.
8. J. L. Aldrichs, C. Serna and J. M. Serratosa, *Clays and Clay Minerals*, 1975, **23**, 119-124.
9. J. Serratosa, *Developments in Sedimentology*, 1979, **27**, 99-109.
10. M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodríguez-Reinoso and G.V.Kharitonova, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **47**, 389-396.
11. E. Galan, *Clay Minerals*, 1996, **31**, 443-453.
12. E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**, 86-91.
13. E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H. R. Fischer and T. Peijs, *Composites Science and Technology*, 2009, **69**, 2587-2595.
14. R. Benlikaya, M. Alkan and İ. Kaya, *Polymer Composites*, 2009, **30**, 1585-1594.
15. S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi and O. Kamigaito, *Clay Minerals*, 1990, **25**, 99-105.
16. A. J. Dandy and M. S. Nadiye-Tabbiruka, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 30, No. 5, 347-352, 1982., 1982, **30**, 347-352.
17. Y. Grillet, J. M. Cases, M. Francois, J.Rouquerol and J. E. Poirier, *Clays and Clay Minerals*, 1988, **36**, 233-242.
18. D. García-López, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. Santarén and J. M. Pastor, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 1429-1436.
19. T. F. Álvarez, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 1970, **9**, 377-394.
20. T. F. Alvarez, *Clay Minerals*, 1978, **13**, 325-335.
21. L. Castillo, L. Lescano, L. Sirvent, S. Barbosa, S. Marfil and P. Maiza, *Geoacta*, 2011, **36**, 113-127.
22. L. Bokobza, A. Burr, G. Garnaud, M. Y. Perrin and S. Pagnotta, *Polymer International*, 2004, **53**, 1060-1065.
23. E. Bilotti, H. R. Fischer and T. Peijs, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **107**, 1116-1123.
24. M. Alkan and R. Benlikaya, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 3764-3774.
25. N. García, M. Hoyos, J. Guzmán and P. Tiemblo, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 39-48.
26. Y. Liu, J. Zhao, C.-L. Deng, L. Chen, D.-Y. Wang and Y.-Z. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 2047-2054.
27. P. Tiemblo, M. Hoyos, J. M. Gomez-Elvira, J. Guzman, N. Garcia, A. Dardano and F. Guastavino, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2008, **41**.
28. M. Hoyos, N. Garcia, R. Navarro, A. Dardano, A. Ratto, F. Guastavino and P. Tiemblo, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008, **46**, 1301-1311.
29. P. Aranda, R. Kun, M. A. Martín-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 84-91.
30. R. Celis, M. C. Hermosín and J. Cornejo, *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**, 4593-4599.
31. M. Doğan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan and Ö. Demirbaş, *Desalination*, 2008, **230**, 248-268.
32. Y. Turhan, P. Turan, M. Doğan, M. Alkan, H. Namli and O. Demirbas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, 1883-1895.

33. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, M. Á. M. del Burgo and G. del Real, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4167-4171.
34. A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, E. Aguilar, J. Santarén and J. S. Moya, *Journal of Materials Science*, 2006, **41**, 5208-5212.
35. C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J. S. Moya, E. Aguilar, J. Santarén and A. Alvarez, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**, 3043-3049.
36. P. Tiemblo, E. Benito, N. García, A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel and C. Pecharromán, *RSC Advances*, 2012, **2**, 915-919.
37. K. Esmer, *Applied Clay Science*, 2004, **25**, 17-22.
38. Q. Zhang and L. A. Archer, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2002, **18**, 10435-10442.
39. H. Zou, S. Wu and J. Shen, *Chemical reviews*, 2008, **108**, 3893-3957.
40. P. Cassagnau, *Polymer*, 2008, **49**, 2183-2196.
41. S. Mathur and B. M. Moudgil, *Journal of colloid and interface science*, 1997, **196**, 92-98.
42. M. M. Crowley, F. Zhang, J. J. Koleng and J. W. McGinity, *Biomaterials*, 2002, **23**, 4241-4248.
43. C. Viseras, G. H. Meeten and A. Lopez-Galindo, *International journal of pharmaceutics*, 1999, **182**, 7-20.
44. N. García, J. Guzmán, E. Benito, A. Esteban-Cubillo, E. Aguilar, J. Santarén and P. Tiemblo, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2011, **27**, 3952-3959.
45. A. Yan, A. Von Dem Bussche, A. B. Kane and R. H. Hurt, *Carbon*, 2007, **45**, 2463-2470.
46. B. H. Lipshutz, S. Ghorai, A. R. Abela, R. Moser, T. Nishikata, C. Duplais, A. Krasovskiy, R. D. Gaston and R. C. Gadwood, *The Journal of organic chemistry*, 2011, **76**, 4379-4391.
47. G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky and J. M. Serratos, *Clays and Clay Minerals*, 1998, **46**, 340-348.
48. S. U. Pickering, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1907, **91**, 2001-2021.
49. F. Fenouillot, P. Cassagnau and J. C. Majesté, *Polymer*, 2009, **50**, 1333-1350.

## CAPÍTULO II

---

### NANOCOMPUESTOS POE/SEPIOLITA



# NANOCOMPUESTOS POE/SEPIOLITA

## 1. Introducción

El polióxido de etileno (POE) posee una serie de características que lo convierten en el polímero con mejores posibilidades para la preparación de electrolitos sólidos poliméricos para baterías de litio.<sup>1</sup> Su habilidad para complejar el litio y su temperatura de transición vítrea<sup>2</sup> relativamente baja y, por consiguiente, elevada movilidad segmental a temperatura ambiente lo convierten en el polímero con mayor capacidad de conducción iónica. Sin embargo, existe un factor clave que limita su desarrollo como electrolito, esto es, su elevada fracción cristalina ( $\chi_c$ ), ya que el transporte iónico se produce exclusivamente en la fracción amorfa del material.<sup>3</sup> Por lo que, si bien pueden alcanzarse valores de conductividad iónica aceptables, éstas se consiguen a temperaturas superiores a 65 °C ( $T_m$  del POE), perdiéndose entonces las propiedades mecánicas deseadas. Debido a esto, una de las vías contempladas en los últimos años para mejorar el rendimiento de los electrolitos sólidos basados en POE es la reducción de su cristalinidad y/o temperatura de fusión mediante su mezclado con partículas inorgánicas,<sup>3-7</sup> pudiéndose así evitar, además, el comportamiento de fluido viscoso propio de un polímero fundido.

En este sentido este capítulo se centra en la posibilidad de preparar nanocompuestos poliméricos (NCPs) POE/sepiolita con un doble propósito; por un lado, se espera que la adición de sepiolita y las sepiolitas modificadas *ad-hoc* en el capítulo anterior sea capaz de modificar la morfología semicristalina del POE, disminuyendo su fracción cristalina. Por otro lado, se espera que la interacción carga-polímero suponga la creación de redes transitorias que proporcionen al material mejores propiedades mecánicas en el caso de que la pérdida de cristalinidad comprometa la estabilidad dimensional del polímero a temperatura ambiente.<sup>8,9</sup> En definitiva, se confía en eliminar la cristalinidad del polímero y mantener la estabilidad dimensional del material final sustituyéndola por interacciones con una nanocarga. Por ello se han empleado polímeros con dos pesos moleculares,  $M_v=2\cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup> y  $M_v=5\cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>, puesto que se preveían como factores muy importantes a la hora de lograr este objetivo tanto la viscosidad del polímero como su nivel de enmarañamiento, ambos fuertemente dependientes del peso molecular.

Los efectos de la presencia de partículas inorgánicas sobre la cristalinidad de polímeros son múltiples y la morfología semicristalina del NCP final es casi imprevisible.<sup>10, 11</sup> Por un lado la superficie de la nanopartícula puede proporcionar centros de nucleación para el polímero y, por otro lado, el incremento de la viscosidad que supone la presencia de partículas inorgánicas reduce la velocidad de cristalización, pudiendo entorpecer el proceso hasta el punto de

impedirlo. Un fenómeno muy frecuente es que la presencia en pequeñas cantidades de la nanopartícula incrementa la cristalinidad global del polímero por nucleación, mientras que a partir de un determinado contenido de carga la cristalinidad global disminuya por razones cinéticas y de confinamiento.<sup>12-14</sup>

Se espera, por tanto, que la introducción de la sepiolita en la matriz de POE provoque la adsorción de las cadenas de éste sobre la superficie de la sepiolita, induciendo la creación de redes transitorias. Además, la presencia de cargas origina dominios micro/nanométricos que pueden dar lugar al confinamiento del POE. Los efectos derivados del confinamiento y de la nucleación heterogénea modifican la morfología semicristalina.

Ya en los años 60 del pasado siglo se encontró que la cristalización de polietileno<sup>15</sup> y POE<sup>16</sup> en pequeñas gotas requería subenfriamientos mayores que los que se necesitan en los sistemas en masa debido al descenso de la nucleación heterogénea. Estos experimentos también mostraron que cuanto menor es la muestra (o dominio) menor es la temperatura de cristalización ( $T_c$ ). En el POE, la subdivisión en gotas de diámetro 2-10  $\mu\text{m}$  permitió subenfriamientos de unos 65 °C antes de que tuviera lugar una nucleación significativa. Del mismo modo, se observó que, a causa de la reducción del número de centros de nucleación, las esferulitas que se desarrollaron eran mucho más grandes. Más recientemente, estos mismos efectos se han detectado en los microdominios formados por copolímeros de bloque<sup>17, 18</sup> o microemulsiones de POE,<sup>19</sup> quedando evidencia en ambos casos de la necesidad de un subenfriamiento de hasta 65 °C para que ocurra la cristalización. Además de los cambios esperables en el tamaño esferulítico y la  $T_c$ , también se esperan modificaciones en la estructura conformacional de las cadenas del polímero, aunque haya pocos estudios a este respecto.<sup>20</sup>

Las cargas inorgánicas pueden actuar normalmente como nucleante heterogéneo, pero a su vez son capaces también de actuar reduciendo el volumen de los dominios en un nanocompuesto y, por tanto, no resultaría extraño que nucleación y confinamiento ocurrieran simultáneamente. Por ejemplo, se ha encontrado en la literatura que en nanocompuestos basados en POE con cargas laminares o “bidimensionales” como la laponita y la montmorillonita,<sup>6, 21</sup> con nanotubos o nanofibras de carbono<sup>22, 23</sup> e incluso con cargas esféricas<sup>24</sup> la  $T_c$  disminuye y el tamaño esferulítico aumenta. Y por otro lado, de acuerdo con otros autores, en compuestos basados en POE de bajo peso molecular (de aproximadamente 9000 g mol<sup>-1</sup>) los fulerenos, nanotubos de carbono monocapa, el grafito y el negro de carbono actúan como auténticos nucleantes, elevando la  $T_c$  varios grados.<sup>25</sup>

La gran variedad de comportamientos encontrados en la literatura está relacionada probablemente con la coexistencia de ambos efectos, de consecuencias opuestas, de nucleación y confinamiento aportados por las cargas.



En este capítulo se realiza un estudio completo de los efectos que tanto la sepiolita pura como la sepiolita modificada producen sobre las propiedades calorimétricas del POE de dos pesos moleculares distintos. Así mismo se describe cómo la adición de las sepiolitas no sólo es capaz de alterar estas propiedades, sino también el tamaño esferulítico, la conformación estructural de las cadenas, la orientación de la lamela cristalina y su respuesta mecanodinámica.

Como se mostrará a continuación, estas alteraciones estructurales son fuertemente dependientes de la naturaleza de la modificación superficial de la sepiolita, lo que puede permitir cierto control de la morfología del polímero a través de la adición de cargas y que resulta interesante desde el punto de vista de la difusión y el transporte iónico en la matriz de POE.

### 2. Parte experimental

En la preparación de los compuestos se han utilizado dos pesos moleculares distintos de POE suministrados por Aldrich: POE de peso molecular promedio viscoso  $M_v=5 \cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>, a cuya serie de compuestos se llamarán A, y POE de  $M_v=2 \cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, cuyos compuestos se nombran como B.

Entre las sepiolitas preparadas en el capítulo I se utilizaron, además de la sepiolita pura, las sepiolitas PEG-7, TPGS-7 y MTMS-1.

Antes de realizar las mezclas por extrusión, los materiales que forman parte de cada mezcla se secaron a vacío durante una noche y se mezclaron previamente a la extrusión en un mortero.

La adición de sepiolita se realiza con dos propósitos: a) actuar como refuerzo mediante la creación de redes transitorias y b) reducir la fracción cristalina de POE, para lo cual son necesarias proporciones de nanocarga más elevadas que para actuar como refuerzo. Por este motivo se estudiaron materiales compuestos con proporciones de carga entre el 2 y el 40% en peso.

Los nanocompuestos, presentados en la tabla II.1, fueron preparados por extrusión. El procesado fue optimizado para conseguir una dispersión adecuada de la carga minimizando la degradación del polímero. La extrusión de POE de bajo peso molecular (*Polyglykol 20000S*) puede realizarse sin problemas a baja temperatura (<60 °C),<sup>26</sup> pero se requiere una temperatura de extrusión de al menos 100 °C cuando se utilizan pesos moleculares altos ( $M_w=5 \cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>),<sup>27</sup> como son en nuestro caso. Aunque el procesado por extrusión de compuestos basados en POE está poco presente en la literatura, en el caso de la industria farmacéutica existen

precedentes en que el control de la degradación se ha realizado mediante la adición a la formulación de distintas cantidades de TPGS.<sup>28</sup> Por este motivo, con el objetivo de controlar la degradación oxidativa durante la extrusión se utilizó TPGS en una proporción del 10% en peso respecto del POE. Su adición disminuye además la viscosidad que presenta la mezcla durante la extrusión, pudiendo así reducirse la temperatura de extrusión. Un caso excepcional en el procesado de los compuestos es el A-5V presente en la tabla II.1, que se preparó sin TPGS en la matriz polimérica, dado que la sepiolita TPGS-7 ya tiene adsorbido TPGS en su superficie.

La serie de compuestos con POE de más alto peso molecular (A) se extruyó a 140 °C, con una velocidad de rotación de los husillos de 80 rpm durante 25 minutos, mientras que la serie de compuestos con POE de menor peso molecular (B) se extruyó a 120 °C.

La caracterización de los materiales extruidos se ha llevado a cabo generalmente sobre membranas de 100 µm moldeadas por presión en fundido a 75 °C durante 5 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Los casos en que se utilizó un moldeo en distintas condiciones se concretarán dentro de su apartado particular.

En la tabla II.1 se presentan los compuestos preparados, incluyendo algunos de los datos obtenidos en su caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía de luz polarizada (PLM) y TGA.

**Tabla II.1.** Compuestos basados en POE/sepiolita. Se indican la proporción y tipo de sepiolita utilizada, el radio esférico aproximado observado por PLM, la temperatura a la que perdió el 5% en peso en TGA ( $T_5$ ), las  $T_m$  y las  $T_c$  a distintas velocidades de enfriamiento junto a las  $\chi_c$  obtenidas en cada una de las distintas condiciones.

Nombre	% en peso de sepiolita	Tipo de sepiolita	Radio esférico ( $\mu\text{m}$ )	$T_5$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fusión ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )				Cristalización ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )											
					10		15		20		30		10		15		20		30	
					$\chi_c$	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi_c$	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
A-0	0		<4	195	59,3	62,6	61,5	42,7	59,7	41,8	59,0	40,9	58,6	38,7						
A-5S	5	S	<4	213	60,3	62,4	58,2	43,3	58,1	42,1	58,1	41,4	57,8	39,2						
A-20S	20	S	<4	215	53,7	60,6	55,6	43,3	55,3	41,4	54,9	40,0	53,9	37,2						
A-40S	40	S	<4	241	57,5	61,8	55,5	43,6	55,0	42,4	54,7	40,6	54,1	38,1						
A-2M	2	PEG-7	4	199	59,4	65,8	54,7	42,4			54,1	39,1								
A-5M	5	PEG-7	9	220	59,6	63,2	59,6	42,5	58,8	41,0	58,9	39,4	58,5	37,5						
A-20M	20	PEG-7	>100	189	61,3	58,9	60,5	39,7	59,6	37,7	59,5	36,3	58,8	33,3						
A-40M	40	PEG-7	20	181	64,7	61,2	66,6	40,4	65,0	38,3	64,4	36,7	62,6	34,4						
A-5V	5	TPGS-7	30	221	63,3	64,2	62,4	42,1												
B-0	0		4	197	70,3	64,4	66,8	42,7	66,3	41,3	65,5	40,5	64,1	37,5						
B-5S	5	S	<4	226	70,3	62,2	68,1	43,1	67,8	41,9	65,9	41,1	65,2	38,6						
B-20S	20	S	16	226	63,5	59,7	64,6	42,4	63,2	40,1	62,5	37,9	62,4	35,3						
B-40S	40	S	13	207	63,8	61	63,2	41,1	61,5	38,9	60,6	36,8	59,5	33,7						
B-5M	5	PEG-7	15	201	69,1	63,2	68,3	44,6	67,5	42,6	66,9	40,6	66,7	37,1						
B-20M	20	PEG-7	>100	202	67,4	61,6	68,5	38,0	67,6	35,7	66,7	34,4	66,3	30,8						
B-40M	40	PEG-7	>100	190	65,2	59,9	67,6	39,5	65,9	36,6	65,1	35,6	64,3	32,4						
B-20X	20	MTMS-1	15	230	67,01	61,36	67,1	44,9	65,7	42,3	65,7	41,4	64,1	38,9						

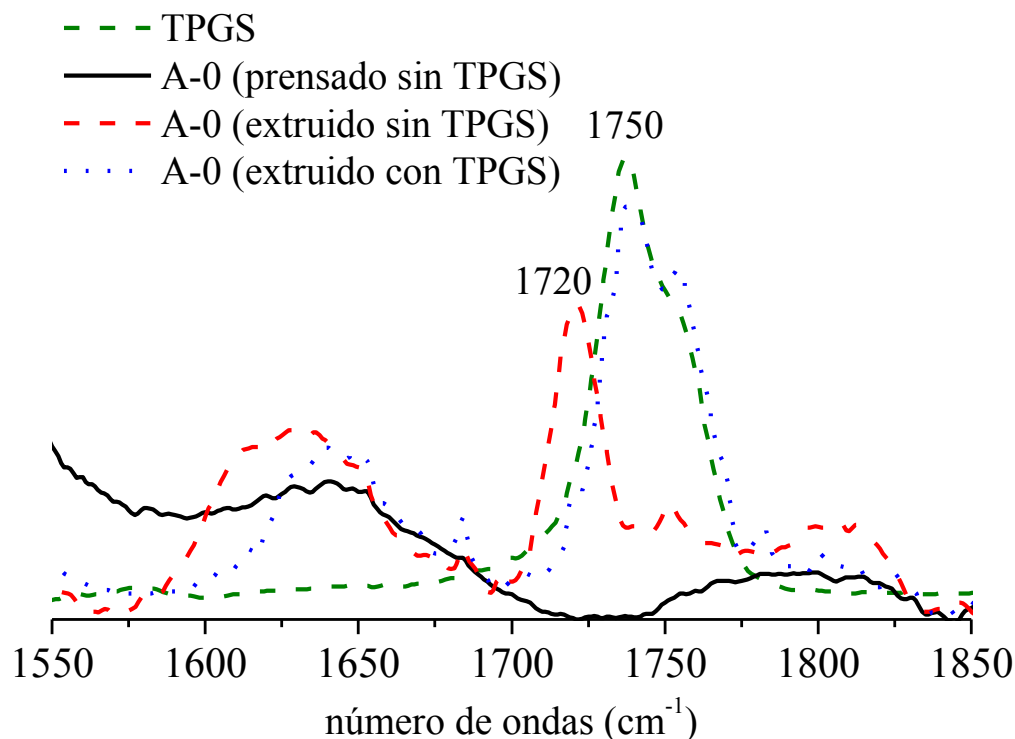
### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1. Control de la degradación durante el procesado**

Una de las mayores dificultades a priori en la preparación de NCPs POE/sepiolita es el control de la degradación del POE<sup>29, 30</sup> que se produce muy fácilmente tanto cuando se procesa en fundido como en disolución. Es fácil comprobar en la literatura que la inmensa mayoría de electrolitos sólidos basados en POE se procesa por colada a partir de disoluciones de los componentes en acetonitrilo,<sup>31-34</sup> y en condiciones de estricto control de la humedad, debido a la gran sensibilidad al agua de muchas sales de litio. Es en estas condiciones de procesado en las que la oxidación del POE para la preparación de electrolitos está bien estudiada. Sin embargo, uno de los propósitos de este trabajo era optimizar un método para el procesado en fundido de electrolitos basados en POE. Por ello, se efectuaron estudios preliminares de control de la oxidación del polímero procesado tanto en fundido como por colada con el fin de encontrar unas condiciones de procesado en fundido que condujeran a nanocompuestos con niveles de degradación similares o inferiores a los obtenidos en el procesado por colada, dando lugar al Proyecto fin de Máster “*Preparación y Caracterización de Nanocompuestos a base de Sepiolita y Polióxido de Etileno*”.<sup>35</sup>

Estos estudios constituyeron la base que se ha empleado para el procesado de los nanocompuestos que se presentan en este capítulo y para el resto de electrolitos que constituyen esta tesis doctoral. El procedimiento empleado se basa en las estrategias de estabilización de POE que se emplean al procesar éste en fundido para la preparación de comprimidos en la industria farmacéutica, y consiste en la adición de TPGS como antioxidante. En los nanocompuestos y electrolitos descritos en esta memoria el TPGS se ha añadido de dos formas, bien tal y como se describe en la literatura<sup>28</sup> o bien incorporado como recubrimiento de la sepiolita (TPGS-7 descrita y caracterizada en el capítulo I). El empleo de sepiolitas modificadas con TPGS ha sido, como se verá, clave para el éxito de los trabajos descritos en esta Memoria, puesto que no sólo tiene un efecto antioxidante sino que aporta sitios de interacción muy eficaces en electrolitos altamente plastificados, como se verá en el capítulo III. Durante este trabajo<sup>35</sup> se observó que, en ausencia de TPGS, si el POE se extruye a 120 °C o 140 °C se produce un visible amarilleo de la muestra propio de la degradación. En la figura II.1 se muestran algunos espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) tomados de membranas de POE A-0 preparadas de diferentes maneras. La presencia de grupos carbonilo y de dobles enlaces conjugados se detecta en FTIR en las bandas entre 1760-1690 cm<sup>-1</sup> debidas a la vibración de tensión del enlace C=O ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ). Mientras que estos enlaces están presentes en el TPGS, dando lugar a una banda en 1750 cm<sup>-1</sup>, el POE puro no presenta ninguna banda en dicho intervalo, como queda de manifiesto cuando simplemente

se prensa a 75 °C (figura II.1). Cuando el POE se extruyó sin TPGS se observó un amarilleamiento de la muestra a simple vista y la aparición de una banda correspondiente a la presencia de grupos carbonilos en 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, cuando el A-0 se extruye con un 10 % en peso de TPGS no se producen nuevos grupos carbonilos ni dobles enlaces detectables por FTIR, encontrándose tan sólo la banda debida a la presencia del TPGS en 1750  $\text{cm}^{-1}$ .



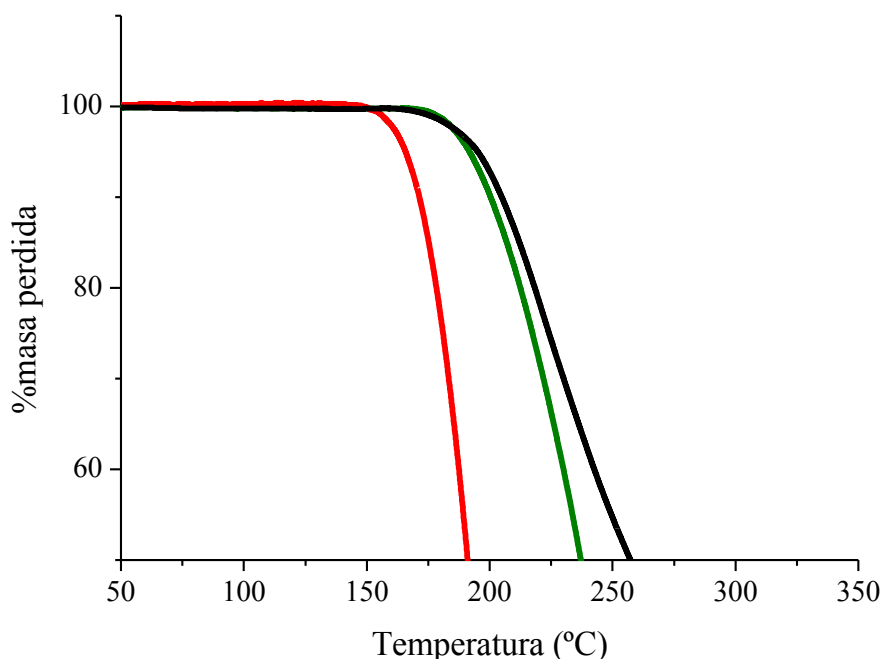
**Figura II.1.** Espectros FTIR del TPGS y de membranas de POE con distintos tratamientos.

Una vez comprobado que se puede controlar la degradación del POE en el proceso de extrusión se analizó el efecto de la naturaleza y contenido de sepiolita sobre la estabilidad térmica de los NCPs.

### 3.2. Estabilidad térmica de los nanocompuestos determinada por TGA

El análisis termogravimétrico de los NCPs se llevó a cabo en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . En la figura II.2 se presentan los resultados de muestras de POE extruido con y sin TPGS y se comparan con el resultado que se obtiene en el POE sin extruir, únicamente prensado. Si el POE se extruye a 140  $^{\circ}\text{C}$  sin añadirle TPGS se produce una pérdida de estabilidad térmica observable en un caída de más de 20  $^{\circ}\text{C}$  del comienzo del proceso degradativo comparado con el POE no extruido. Sin embargo, cuando se

añade un 10% en peso de TPGS a la formulación del POE y éste se extruye, permanece térmicamente tan estable como lo era antes de la extrusión. Estos resultados prueban el efecto estabilizante proporcionado por el TPGS sobre la matriz de POE.



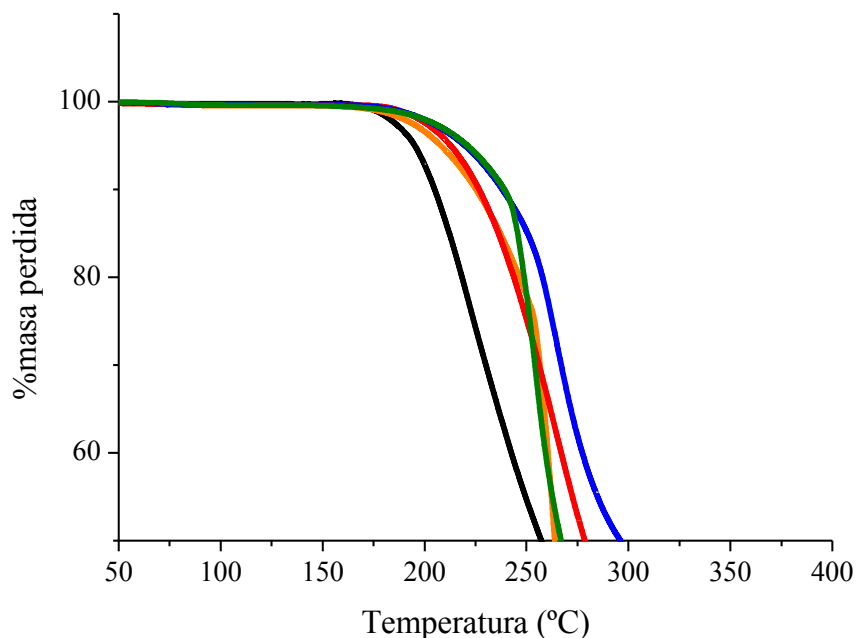
**Figura II.2.** Análisis termogravimétrico de distintas muestras de POE de  $5 \cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>: Sin extruir (en verde), extruido sin utilizar TPGS (en rojo) y extruido utilizando TPGS (muestra A-0, en negro).

En la tabla II.1 se ha incluido la temperatura a la que cada uno de los compuestos perdió un 5% en peso ( $T_5$ ). A tenor de los datos obtenidos se puede concluir que desde pequeñas incorporaciones de carga los materiales compuestos son más estables que los polímeros no cargados (A-0 y B0) y que, como norma general, los compuestos con S son térmicamente más estables que los que contienen PEG-7 en la misma proporción. La estabilización máxima se obtiene con la adición del 5% en peso, y de hecho se puede apreciar que la adición del 20-40% en peso PEG-7 (A-20M, A-40M, B-20M y B-40M) no mejora en absoluto la estabilidad térmica del POE.

Por otro lado, y dado que la sepiolita parece tener ya de por sí un efecto de estabilizador térmico, se evaluó la posibilidad de omitir la adición de TPGS en la formulación de los compuestos analizando la importancia de ésta en la estabilidad térmica. En la figura II.3 se presentan varias curvas termogravimétricas en las que se comparan algunos compuestos que incluyen TPGS en su formulación con otros preparados sin TPGS. Por un lado, las muestras

preparadas con carga (S o PEG-7) y TPGS (compuestos A-5S y A-5M) presentan una estabilidad térmica superior a la preparada sin carga (A-0). Si la muestra A-5S se prepara sin TPGS sigue presentando una estabilidad térmica similar a si se prepara con TPGS, por lo que puede decirse que la sepiolita es capaz por sí misma de evitar la degradación del POE durante la extrusión. Es bien conocido que la presencia de partículas aciculares, en particular la sepiolita, puede producir un efecto tixotrópico o pseudoplástico durante la extrusión, inhibiendo así la escisión de cadenas debidas a la fuerte cizalla y su posterior oxidación.<sup>36, 37</sup> Por tanto, tras la extrusión, la concentración de radicales libres que inician la oxidación puede ser, debido a este efecto tixotrópico, menor en las muestras cargadas con sepiolita que en las muestras sin cargar. También es bien sabido que en el caso de cargas laminares se presenta un efecto de estabilización térmica debido a la formación durante la degradación de una capa impermeable protectora que dificulta el intercambio de gases entre la muestra y la atmósfera. Según se describe en el trabajo de García *et al.*<sup>38</sup> esto ocurre igualmente cuando la carga inorgánica es sepiolita. Este segundo fenómeno puede estar contribuyendo también a la mayor temperatura de degradación observada en los experimentos de TGA en las muestras cargadas.

La muestra A-5V, en la que no se ha añadido TPGS para el procesado salvo la cantidad adsorbida de por sí en la carga, presenta una estabilidad térmica superior a A-5S y comparable a A-5M, es decir, compuestos extruidos con sepiolita y TPGS en la matriz de POE. Es evidente que la carga TPGS-7 es capaz de aunar los efectos estabilizantes de la sepiolita y de la TPGS por separado, por lo que basta añadirla en un 5% para lograr los mismos resultados en cuanto a estabilización que por adición de un 10% de TPGS y un 5% de sepiolita. En este capítulo, todas las muestras estudiadas presentes en la tabla II.1 contienen TPGS (excepto la A-5V) con el objetivo de asegurar la inhibición de la degradación y poder comparar más adecuadamente los NCPs con las muestras de referencia A-0 y B-0.

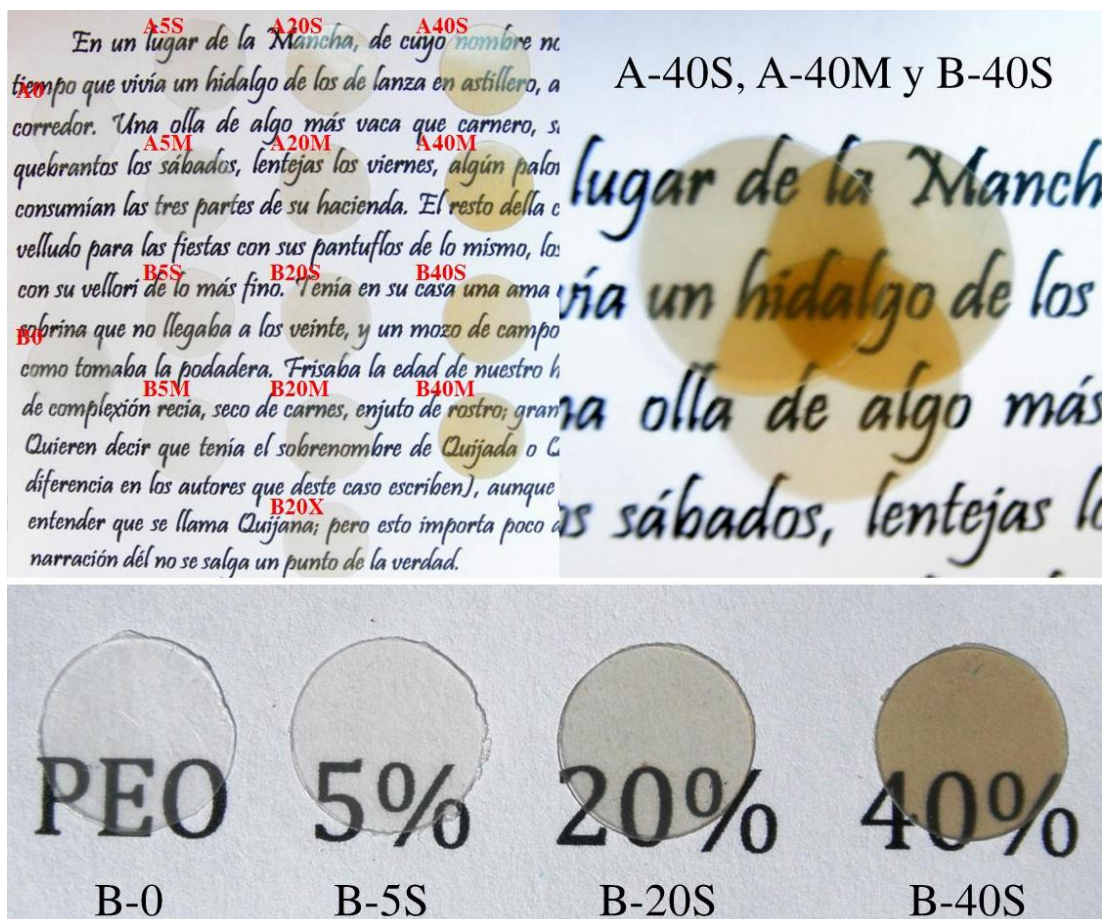


**Figura II.3.** Análisis termogravimétrico de distintas muestras basadas en POE de  $5 \cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup>: A-0 (en negro), A5S (en rojo), A-5S sin TPGS (en naranja), A-5M (en azul) y A-5V (en verde).

### 3.3. Dispersión de la carga en la matriz de POE

La optimización del procesado por extrusión ha permitido una excelente dispersión de la carga en la matriz polimérica. Los materiales se presentan a simple vista como plásticos incoloros cuando no poseen sepiolita y adquieren tonos homogéneos marrones en función de la cantidad de carga que contengan. Cuando se prensan en membranas de unas 100  $\mu\text{m}$  presentan transparencia incluso con un 40% en peso de sepiolita. En la figura II.4 se muestran algunos de estos materiales ya prensados, pudiendo observarse su color y transparencia.

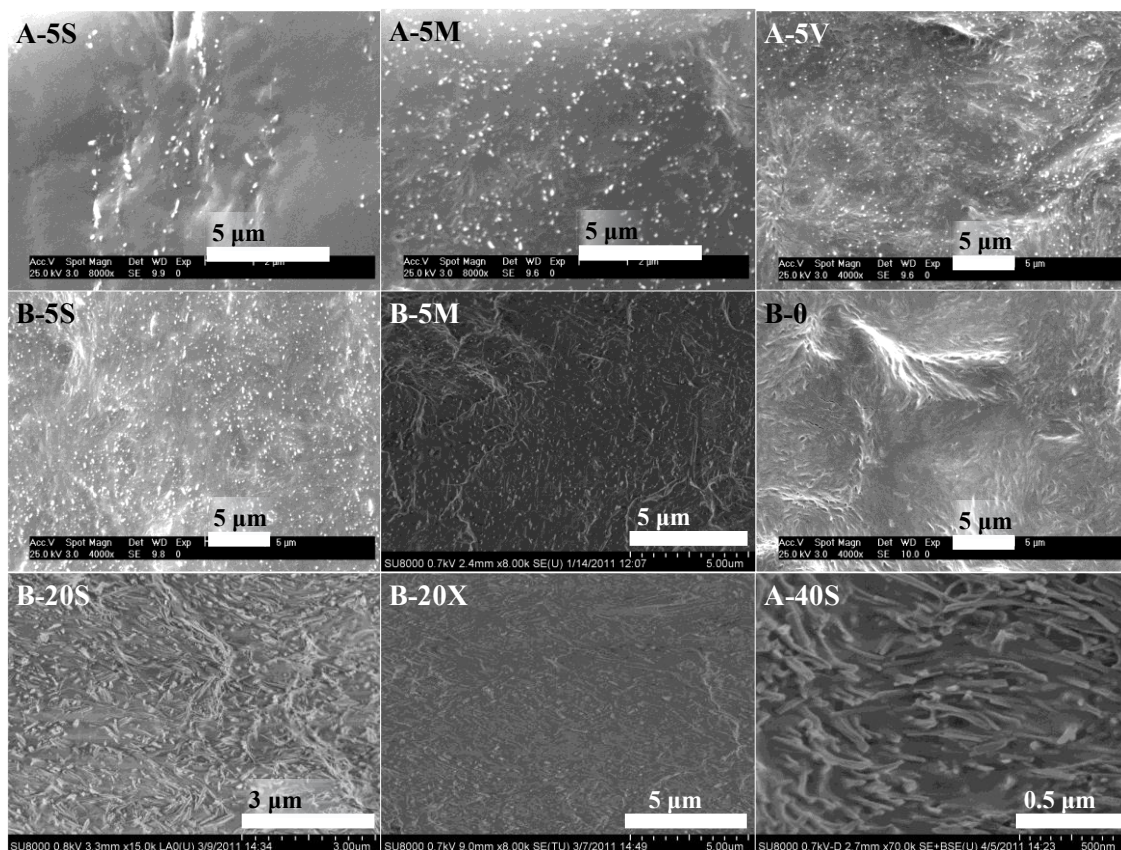




**Figura II.4:** Fotografías de membranas de 100 µm de espesor de los NCPs (a la izquierda y abajo). A la derecha tres membranas con un 40% en peso de sepiolita superpuestas.

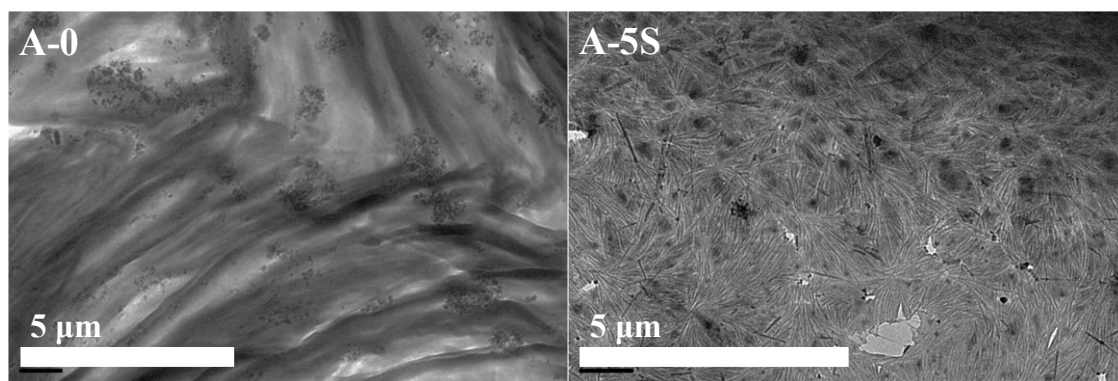
En la figura II.5 se muestran algunas imágenes representativas de los compuestos vistos por SEM. De este modo se ha podido evaluar la dispersión de las cargas. Por lo general la dispersión de las fibras es excelente y no se encuentran agregados macro ni micrométricos e incluso en las muestras con un 20 y un 40% en peso de carga, pueden distinguirse fibras de sepiolita individualizadas y no agregadas en absoluto. La excelente dispersión de la carga contribuye a la transparencia de los compuestos mostrada en la figura II.4.

Cabe destacar que, a pesar de la buena dispersión general de las fibras observada por SEM, se pudo apreciar que en los compuestos A la dispersión de la sepiolita pura (S) es más deficiente que la de las sepiolitas recubiertas (PEG-7 y TPGS-7). Por lo que probablemente tanto el recubrimiento orgánico de las sepiolitas modificadas como el menor peso molecular de los compuestos B sean factores influyentes en la mejor dispersión de las fibras en esta matriz polimérica.



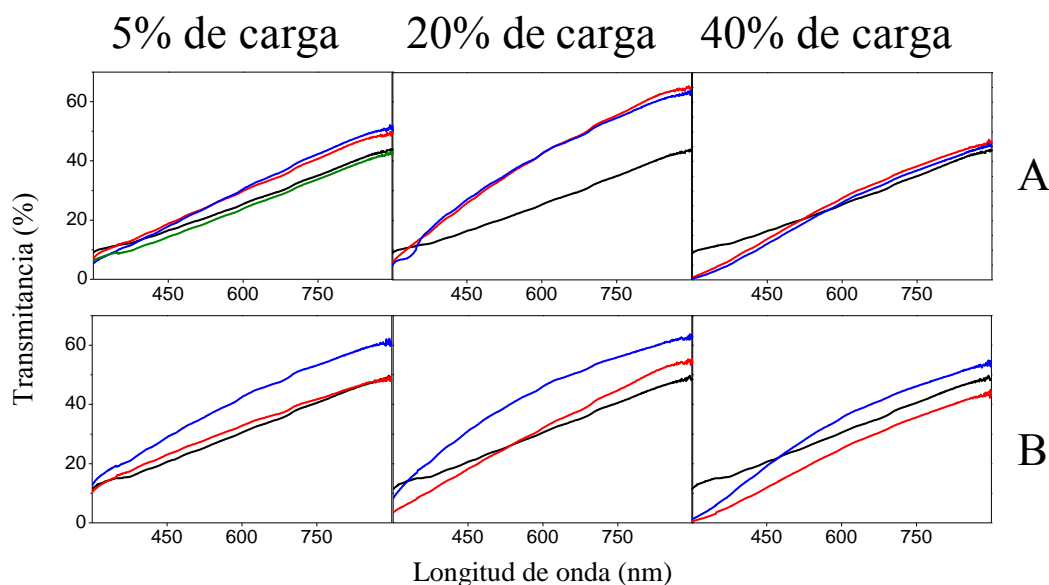
**Figura II.5:** Imágenes tomadas con SEM de la fracturas de las muestras A-5S, A-5M, A-5V, A-40S, B-0, B-5S, B-5M, B-20S y B-20X.

Algunas de estas muestras fueron examinadas por TEM. Como ejemplo se muestran las imágenes de la figura II.6. En el A-0 se distinguen agregados de forma globular que llegan a alcanzar tamaños micrométricos y que no pueden ser asociados más que al TPGS incluido en la formulación para evitar la degradación. En la imagen correspondiente al NCP A-5S, ya no se observan tan claramente estos agregados de TPGS porque por una parte se ven las fibras de sepiolita dispersas de forma individualizada por toda la matriz y por otra parte se distingue la morfología cristalina del polímero, detectándose la formación de esferulitas de diámetro inferior a 4 μm.



**Figura II.6.** Imágenes tomadas con TEM de las muestras A-0 y A-5S.

Se ha evaluado la transmitancia de estos compuestos en membranas de 100 µm por **espectroscopía UV-Visible** y los correspondientes espectros se presentan en la figura II.7. Los resultados muestran que, en general, la adición de sepiolita no sólo no reduce la transmitancia, sino que incluso en algunos casos, como en los compuestos A-20M, A-20S y B-20M, aumenta significativamente. En general se observa una tendencia a aumentar la transmitancia con la fracción en peso de carga desde el 5 al 20% en peso y una caída de ésta hasta valores similares a los de las muestras de referencia cuando se añade un 40% en peso de carga. En el caso de los compuestos A, la presencia de S o PEG-7 no resulta en ninguna diferencia en los valores de la transmitancia. Por el contrario, en los compuestos B, la presencia de PEG-7 frente a S da lugar a valores mayores de transmitancia. Dado que la carga utilizada es capaz de absorber luz en el espectro UV-Visible, el hecho de que no se observen pérdidas en la transmitancia debe estar relacionado con la alteración de la morfología semicristalina del POE, lo que será discutido a lo largo del capítulo.



**Figura II.7:** Espectros de transmitancia de UV-visible de los compuestos de la tabla II.1. En negro, las muestras sin carga, en rojo las que contienen S, en azul las que contienen PEG-7 y en verde la que contiene TPGS-7.

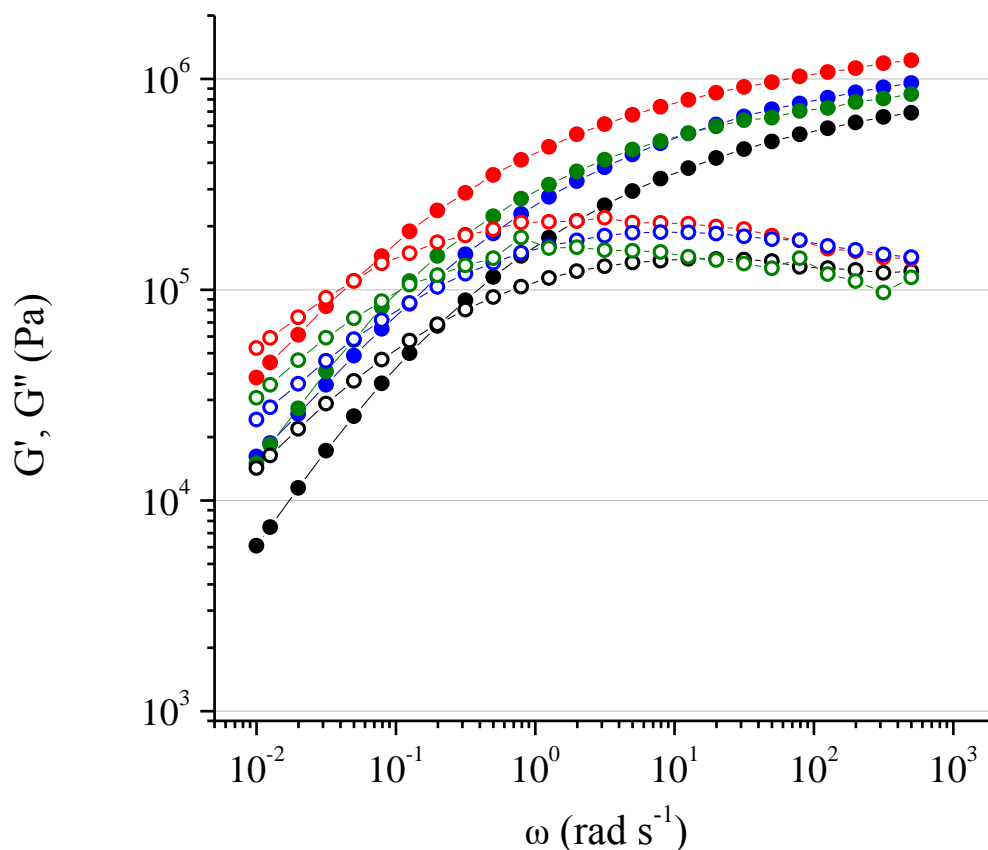
Los cambios estructurales que se espera se produzcan en el POE tras la adición de las distintas sepiolitas en distintas concentraciones son, como se ha explicado en la introducción, los derivados de la nucleación y el confinamiento. Así, con el objetivo de realizar una completa caracterización de los compuestos se ha realizado el estudio de la morfología y estructura de los materiales a diferentes niveles, desde la estructura conformacional de las cadenas del polímero por medio de FTIR, la fase cristalina por difracción de Rayos-X (XRD), DSC y microscopías hasta las regiones amorfas e interfaciales por medio de DMTA. La combinación de todas estas técnicas ha permitido conocer con elevado grado de certeza la estructura de los materiales.

#### 3.4. Reología de los compuestos A. Interacciones carga-polímero

El estudio reológico de polímeros y NCPs puede permitir determinar las propiedades viscoelásticas de estos y de este modo comprobar los efectos derivados de la adición de carga sobre dichas propiedades. El trabajo en fundido elimina los posibles fenómenos debidos a la morfología semicristalina para centrarse en las interacciones carga-polímero.

Para el estudio de las propiedades viscoelásticas de las muestras se realizaron barridos de frecuencia oscilatoria utilizando un esfuerzo  $\sigma_0=100$  Pa sobre las muestras fundidas a 75 °C que previamente a las medidas se dejaron 10 minutos a 140 °C para eliminar su historia térmica. La introducción de cargas bien dispersas en un polímero suele producir un efecto de refuerzo

caracterizado por un aumento del módulo elástico, un desplazamiento de la intersección  $G'$ - $G''$  hacia frecuencias menores y una pendiente menos pronunciada de  $G'$  a bajas frecuencias.



**Figura II.8.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) en un barrido de frecuencia oscilatoria a 75 °C de los compuestos A-0 (negro), A-5S (rojo), A-5M (azul) y A-5V (verde).

Los resultados de los compuestos A-0, A-5S, A-5M y A-5V se exponen en la figura II.8. Si se comparan los módulos de los compuestos con los del A-0 se observa que la sepiolita pura provoca en A-5S el aumento del módulo elástico y el desplazamiento a frecuencias menores, provocado por las fuertes interacciones del POE con la sepiolita, que puede llegar a adsorberse sobre la superficie de ésta. En la superficie de la sepiolita modificada la densidad de grupos silanol es menor y además se trata de silanoles menos accesibles y más aislados ya que los modificantes ocupan los sitios de interacción más accesibles. Por tanto, en los compuestos A-5M y A-5V se produce probablemente la interacción entre el modificante adsorbido (PEG o TPGS) y el polímero. Si esto es así, las interacciones polímero-carga son más fuertes en el orden POE-S>POE-TPGS-7>POE-PEG-7, a juzgar por las variaciones en  $G'$ . Este comportamiento ya ha sido ampliamente estudiado y es habitual que el recubrimiento orgánico de cargas tenga como consecuencia el descenso de la viscosidad de cizalla y de los módulos

elástico y viscoso respecto al polímero que contiene la carga pura cuando ésta ya produce de por sí interacciones fuertes. Aun así, en este caso concreto incluso las cargas modificadas producen efecto de refuerzo respecto al polímero solo.<sup>39, 40</sup>

3.5. Cristalización del POE y los nanocompuestos

Los experimentos dinámicos de DSC se realizaron a cuatro velocidades diferentes de cristalización y a 10 °C min<sup>-1</sup> en el caso de las medidas de fusión. Los datos relativos a estos experimentos se muestran en la tabla II.1, indicando las distintas temperaturas de fusión y cristalización y las fracciones cristalinas obtenidas en cada una de las condiciones, que se han corregido frente al porcentaje de POE de cada compuesto.

Para poder apreciar de una manera más visual los datos obtenidos a las distintas velocidades de cristalización, éstos se han representado en los diagramas de barra de la figura II.9. Como cabe esperar en los análisis dinámicos de DSC, el aumento de la velocidad de enfriamiento se traduce en el descenso de la temperatura de cristalización y de la fracción cristalina, aunque como puede comprobarse, esta última en mucha menor medida.

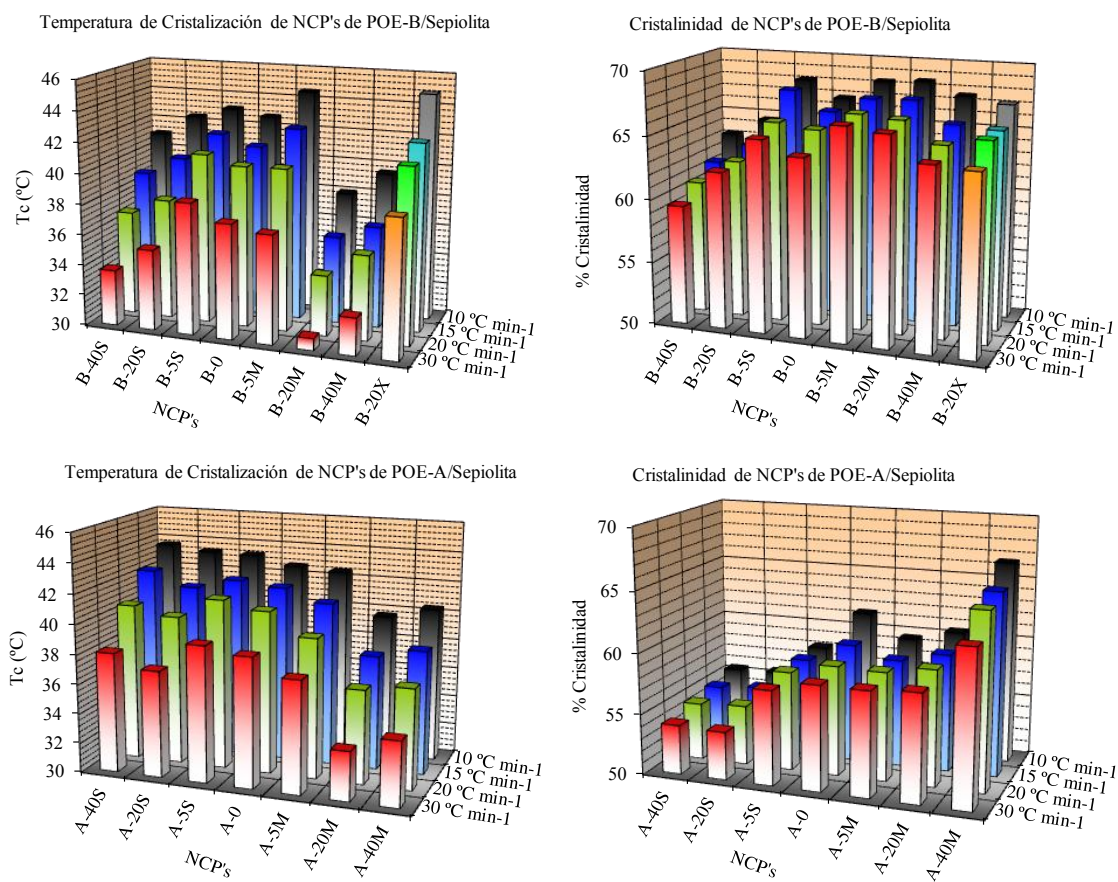


Figura II.9. T<sub>c</sub> y χ<sub>c</sub> de los NCPs para diferentes velocidades de enfriamiento.

En los compuestos B, cuando se añade sepiolita pura el efecto nucleante que produce su presencia queda reflejado en B-5S en un ligero aumento de la  $T_c$  a todas las velocidades de enfriamiento, especialmente a  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Sucesivas adiciones de sepiolita S, 20 y 40% en peso, disminuyen progresivamente la  $T_c$ , lo que sugiere la aparición del efecto de confinamiento. Cuando en lugar de S se utiliza PEG-7 como carga la situación muestra ciertas similitudes, como el aumento de  $T_c$  con el 5% en peso de carga y una posterior disminución de ésta con cantidades superiores al 20% en peso. Sin embargo una observación más exhaustiva deja entrever diferencias notables. Por ejemplo, la dependencia de  $T_c$  con la velocidad de enfriamiento es mayor. Se observa que, con un 5% en peso de PEG-7, a velocidades bajas de enfriamiento  $T_c$  es mayor que la del B-0, pero a velocidades altas es menor. Esto implica diferencias sustanciales en la velocidad de cristalización. Además, cuando la carga es igual o mayor al 20% en peso, la disminución de la  $T_c$  es mayor cuando se utiliza PEG-7 que cuando se utiliza S.

Curiosamente, la sepiolita MTMS-1 del nanocompuesto B-20X presenta un efecto nucleante superior al del confinamiento, que se manifiesta en el aumento de la  $T_c$ , lo que no ocurre ni siquiera con la sepiolita S cuando se añade en un 20% en peso a pesar de tener una mayor  $S_{\text{BET}}$ . En realidad, la modificación con MTMS reduce muy poco la  $S_{\text{BET}}$ , como se ha visto en el capítulo anterior, pero en cambio es probable que la modificación orgánica produzca una mejor desagregación que en el caso de la sepiolita original, de manera que la cantidad de interfase polímero/sepiolita sea máxima cuando se usa MTMS-1. Esto explica por qué su efecto nucleante es superior incluso al de la propia sepiolita.

En el caso de los compuestos A, a simple vista y comparándolos con los compuestos B, puede decirse que en general la  $T_c$  se ve menos afectada por la presencia de carga y que la fracción cristalina que se desarrolla es menor. Ambas observaciones tienen su lógica desde un punto de vista viscoso y de enmarañamientos de la matriz. Probablemente, debido a los elevados peso molecular y viscosidad de los compuestos puede existir cierta estructura remanente en el fundido que provoque la autonucleación del POE. En este caso la autonucleación estaría más favorecida en los compuestos A que en los B y por tanto, la nucleación heterogénea debida a la presencia de las sepiolitas tendría un efecto menor sobre  $T_c$  en los compuestos A que en los B.

Los compuestos A con 20 ó 40% en peso de PEG-7 presentan una disminución clara de los valores de  $T_c$ , como cabe esperar cuando se presenta el efecto de confinamiento producido por la presencia de cargas. En el caso de los compuestos con 20 o 40% en peso de S, no ocurre esto, lo que confirma la mayor interacción carga-polímero con la sepiolita pura y el mayor efecto nucleante de ésta.

Una visión general de las variaciones de la  $T_c$  hace pensar, efectivamente, en la coexistencia de los efectos de nucleación y confinamiento. Mientras que a bajas proporciones de carga el efecto habitual es un ligero aumento de la  $T_c$ , el resto de muestras con alto contenido en sepiolita S o PEG-7 muestran tendencia a disminuirla. Esto ocurre especialmente cuando se utiliza PEG-7, alcanzándose valores mínimos de  $T_c$  con un 20% de carga. Por tanto, puede decirse que, si el efecto de confinamiento es sólo debido a la cantidad de carga, el efecto nucleante producido por PEG-7 es evidentemente menor que el producido por S.

Pasando al análisis de la cristalinidad, la observación más evidente es que los compuestos A presentan menor  $\chi_c$  que los compuestos B. En el caso concreto de estos últimos se observa que con un 5% en peso de S la cristalinidad que se desarrolla en el compuesto es mayor que en el POE sin carga, pero sin embargo cuando la cantidad de carga es  $\geq 20\%$  en peso la  $\chi_c$  de POE disminuye respecto a B-0. En el caso de la adición de PEG-7 sobre B-0 la cristalinidad también aumenta con un 5% de PEG-7 y disminuye ligeramente al aumentar la cantidad de carga, pero siempre manteniéndose por encima de la  $\chi_c$  del B-0.

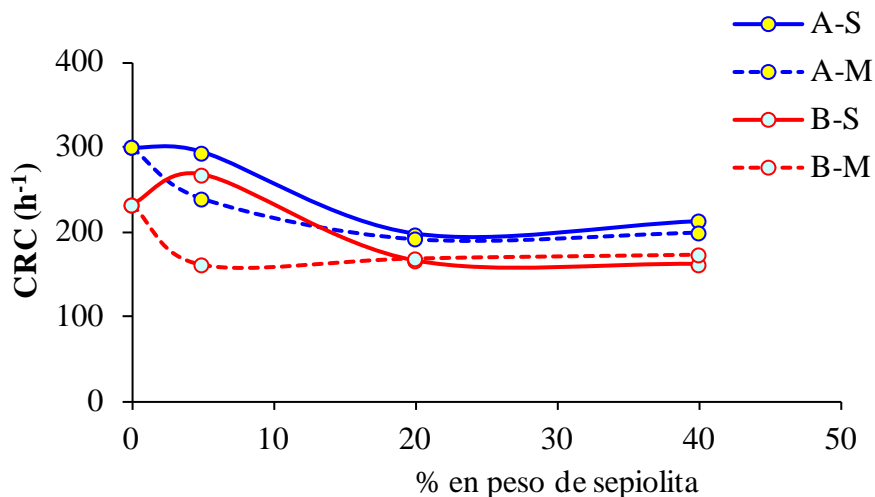
En los compuestos A un 5% en peso tanto de S como de PEG-7 tiene pocos efectos sobre la fracción cristalina que se desarrolla; sin embargo, con altos porcentajes de carga la presencia de sepiolita pura inhibe el desarrollo de los cristales, debido probablemente a que además del confinamiento producido por la sepiolita, las cadenas de POE pueden estar adsorbidas sobre la superficie de ésta, impidiendo la movilidad necesaria para la formación de los cristales. En el caso de la adición de PEG-7 en altas proporciones, ésta provoca un desarrollo mayor de la fracción cristalina, por lo que ha de suponerse que las interacciones del POE con la PEG-7 no impiden el desarrollo cristalino como ocurriera con la presencia de S, es más, conforme aumenta la proporción de PEG-7 en la muestra el polímero desarrolla una cristalinidad mayor, que en el compuesto A-40M es incluso similar a la alcanzada por el B-40M, observándose además mayores tamaños esferulíticos (ver tabla II.1 y figura II.13).

El hecho de que la cristalinidad sea mayor en los compuestos B y M que en los A y S probablemente no pueda explicarse por efectos de nucleación y confinamiento, sino como una posible consecuencia de las interacciones carga-polímero y de la cantidad de enmarañamientos. Por un lado, parece lógico pensar que los compuestos B, por su menor peso molecular, estén menos enmarañados que los A y que, por otro lado, los M, con sepiolita de menor superficie BET, posean una interacción carga-polímero más débil, como se deduce también de los ensayos reológicos, produciendo el desenmarañamiento del POE con mayor facilidad.



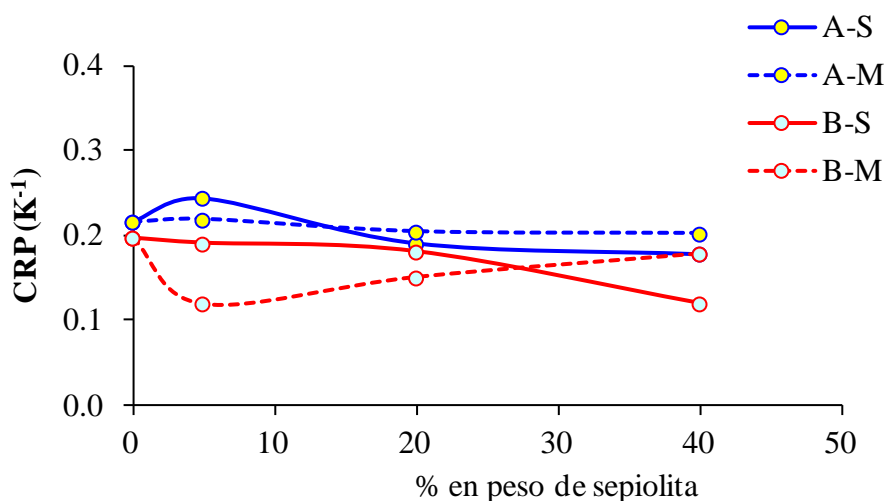
Así pues, es posible que la adición de gran cantidad de PEG-7 sea capaz de reducir el número de enmarañamientos de la matriz del POE de más alto peso molecular en A-40M haciéndolo similar al del compuesto B, y provocando así que, con un 40 % en peso de PEG-7, las fracciones cristalinas de A-40M y B-40M sean del mismo orden.

A partir de los experimentos anteriores de cristalización en función de la velocidad de enfriamiento puede analizarse la cinética de cristalización mediante distintos métodos. Por ejemplo, Khana<sup>41</sup> introdujo el “coeficiente de velocidad de cristalización” (CRC), definido como la variación de velocidad de cristalización necesaria para cambiar 1 °C el subenfriamiento del polímero fundido. Es decir, en una representación de la velocidad de enfriamiento frente a la  $T_c$ , el CRC sería la pendiente de la recta. En la figura II.10 se han representado los valores obtenidos de CRC en  $h^{-1}$ . Atendiendo a este coeficiente podría decirse que con más de un 20% en peso de cualquier tipo de sepiolita y con ambos pesos moleculares de POE la velocidad de cristalización disminuye, siendo bastante similar en todos ellos y especialmente en los del mismo peso molecular. Cuando se añade un 5% en peso de PEG-7 la velocidad de cristalización también disminuye, y solamente aumenta o se mantiene cuando se añade un 5% en peso de S. Si se comparan los valores obtenidos con valores tomados de la literatura como en el polietileno de alta densidad ( $100 h^{-1}$ ) o el polietilentereftalato ( $40 h^{-1}$ ),<sup>41, 42</sup> resulta evidente que en cualquier caso la cristalización se produce muy rápidamente.



**Figura II.10.** Coeficiente de velocidad de cristalización (CRC) de los distintos compuestos basados en POE.

Un defecto de este método de análisis radica en la completa dependencia de los resultados de los valores de  $T_c$ , no teniéndose en cuenta la facilidad de iniciación de la cristalización. Un procedimiento similar, pero que trata de solventar dicho problema es el propuesto por Zhang *et al.*<sup>43</sup> para la obtención del “parámetro de velocidad de cristalización” (CRP). En este caso para la obtención del CRP no se tiene en cuenta la  $T_c$ , sino el  $t_{1/2}$ , que es el tiempo que tarda en cristalizar el 50% de la fase cristalina desde el momento en que comienza la cristalización. El CRP se obtiene de la pendiente de la representación de la inversa del  $t_{1/2}$  frente a la velocidad de cristalización. Este método trata de tener más en cuenta el efecto de los agentes nucleantes sobre la velocidad de cristalización. Los resultados obtenidos, expuestos en la figura II.11, son cualitativamente parecidos a los obtenidos para el CRC y, en una visión global de ambos métodos, puede apreciarse que la velocidad de cristalización obtenida por uno u otro método es siempre menor que la del polímero cuando se añade un 20% en peso o más de carga. Cuando se añade un 5% de carga, si ésta es sepiolita pura la velocidad de cristalización puede aumentar ligeramente, mientras que si es PEG-7 apenas varía la velocidad de cristalización del POE de más alto peso molecular y disminuye la del POE de menor peso molecular. Estos datos confirman que el efecto nucleante tan solo es significativo en la sepiolita pura.



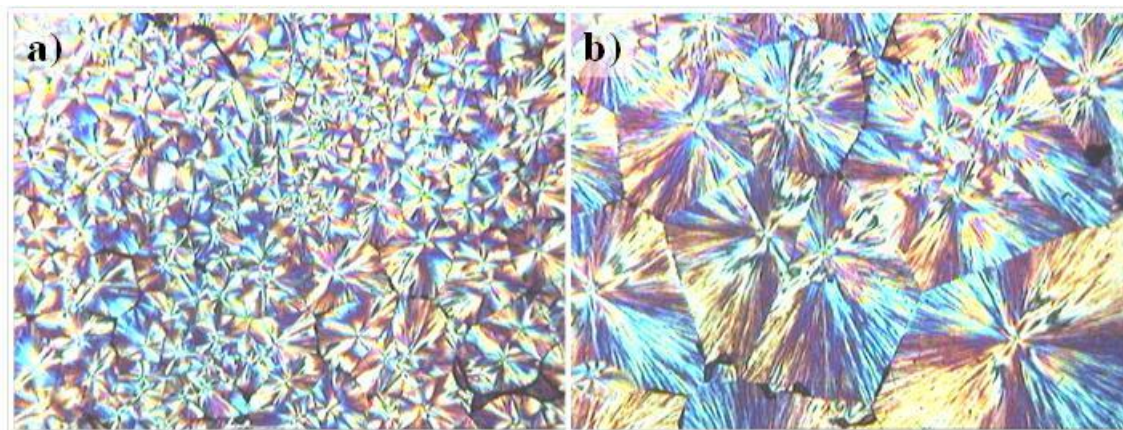
**Figura II.11.** Parámetro de velocidad de cristalización (CRP) de los distintos compuestos basados en POE.

Otra consecuencia típica de la actividad nucleante de una carga es el número y tamaño de las esferulitas que se forman. Así, un mayor número de esferulitas causado por una mayor actividad nucleante dará como resultado tamaños menores de éstas y viceversa.

En cualquier caso, parece claro que la eliminación de la cristalinidad del POE por adición de sepiolita como estrategia para aumentar la fase amorfa y por tanto la conductividad de electrolitos basados en estos sistemas no es efectiva con los porcentajes de sepiolita utilizados. Que sea o no posible eliminar la fase cristalina añadiendo un porcentaje aún mayor de sepiolita no tiene lugar en este trabajo, ya que es evidente que el porcentaje de fase amorfa y conductora del material sería excesivamente pequeño como para pensar en la elaboración de un electrolito con él.

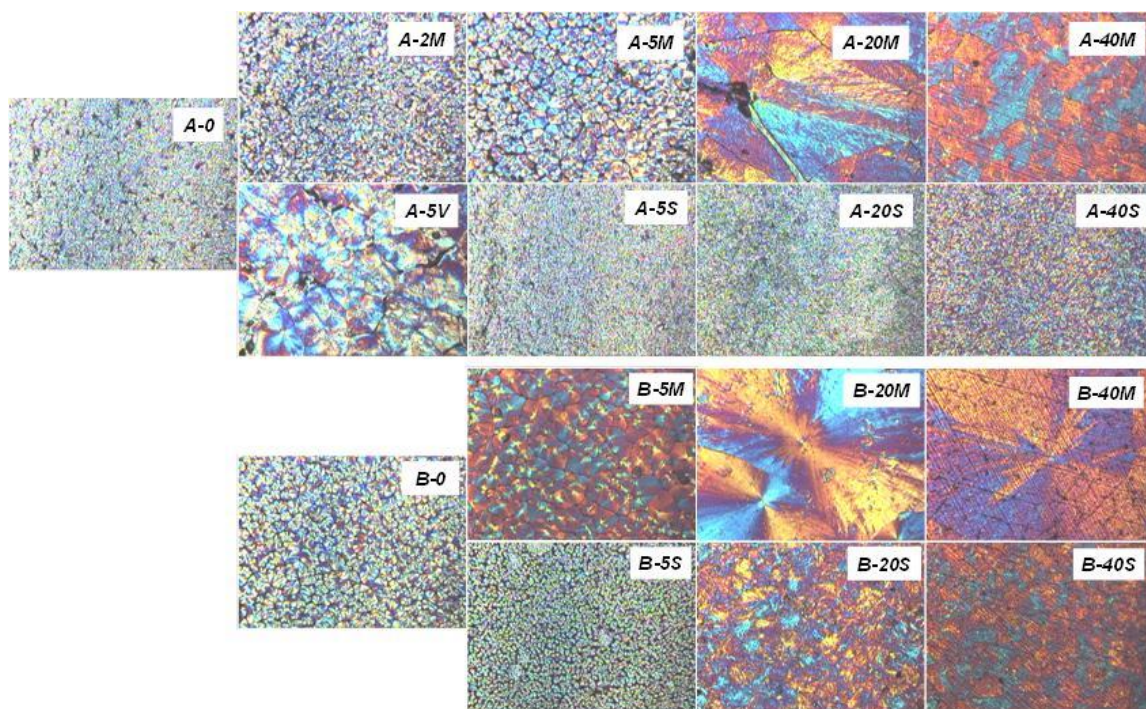
### 3.6. Crecimiento esferulítico

La **Microscopía de Luz Polarizada (PLM)** permite estimar de una manera visual el número y tamaño de las esferulitas que se forman. El radio medio de las esferulitas observado en los distintos compuestos aparece en la tabla II.1. Al igual que otros autores, se han encontrado ciertas dificultades en la preparación de las muestras y su reproducibilidad, ya que la cristalización muestra una clara dependencia del espesor de la membrana entre los vidrios que se usan para su preparación, que pueden confinar el polímero.<sup>44</sup> Esto ha sido especialmente cierto en las muestras A-0 y B-0, como se muestra en la figura II.12, mientras que las muestras cargadas parecen ser más insensibles al espesor e historia térmica de la membrana, probablemente porque en estos casos la cristalización se encuentra más fuertemente condicionada por la presencia de cargas que por el confinamiento producido entre los vidrios. En la figura II.12 se muestran dos fotografías tomadas de la misma muestra (A-0) con espesores distintos: a) una membrana de 18  $\mu\text{m}$  y b) la misma membrana extendida entre los vidrios tras presionarla en fundido. El ancho de todas las imágenes de PLM mostradas en esta tesis corresponde a 1,5 mm reales. En esta figura se puede observar que en un sistema más confinado (imagen b de la figura II.12) las esferulitas que se forman son de mayor tamaño que las que se forman en el sistema menos confinado (imagen a de la figura II.12).



**Figura II.12.** PLM de la muestras A-0 con distintos espesores: a) 18  $\mu\text{m}$  y b) <18  $\mu\text{m}$ .

Para obtener las imágenes de la figura II.13 se prensaron membranas de unas 25  $\mu\text{m}$  de espesor, se fundieron sobre un porta y se presionaron muy suavemente con un cubre. En ellas se evidencia que cuanto más fuerte es el descenso de la  $T_c$  (ver tabla II.1 y figura II.9), producido por la presencia de las sepiolitas, más grande es el tamaño esferulítico y viceversa. También se observa que cuanto menor es la superficie BET de la sepiolita mayor es el tamaño esferulítico, por lo que menor es el efecto nucleante que causan, lo que coincide con los resultados obtenidos de los análisis de la cristalización y el comportamiento reológico en fundido de las muestras A-0, A-5S, A-5M y A-5V. De hecho, un ejemplo muy claro de la mayor interacción con el POE de S que la PEG-7 o la TPGS-7 es el tamaño esferulítico que se observa en las imágenes de la figura II.13 de A-5S, A-5M y A-5V, donde las esferulitas son de mayor tamaño en el orden A-5V>A-5M>A-5S, lo que se ajusta a la inversa de los valores de  $S_{\text{BET}}$  de las sepiolitas utilizadas.



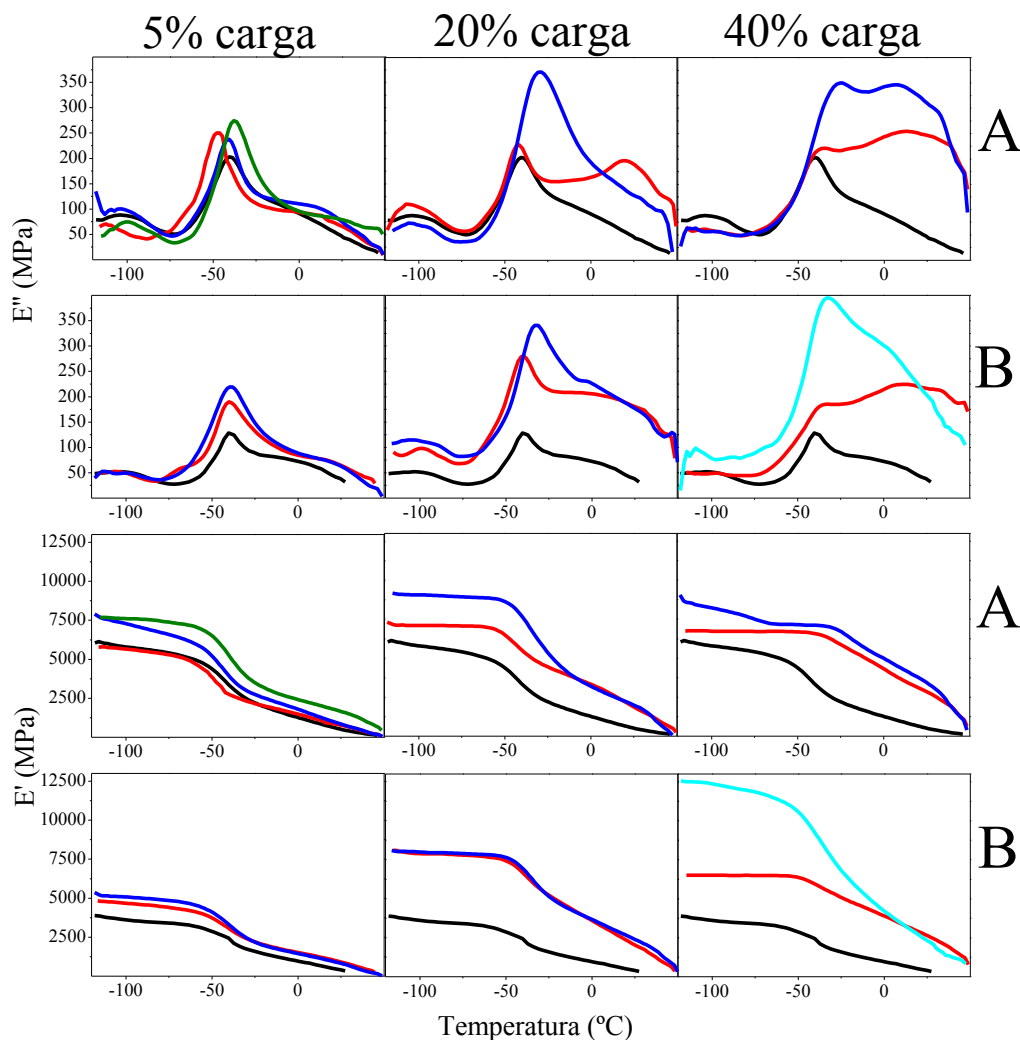
**Figura II.13.** PLM de los compuestos A y B.

### 3.7. Respuesta mecanodinámica del POE y sus compuestos con sepiolita

Las propiedades de transporte están íntimamente relacionadas con la presencia de relajaciones o transiciones en el polímero, especialmente a la temperatura de las medidas. Tanto la movilidad como el volumen libre de las cadenas afectan de manera crucial a las propiedades de transporte, que cambian fuertemente al aproximarse a las temperaturas donde se producen las relajaciones asociadas a la  $T_g$  o la fusión. La respuesta mecanodinámica de los compuestos en

un barrido de temperaturas es probablemente una de las maneras más eficientes de caracterizar la presencia y características de estas relajaciones. Los ensayos termomecanodinámicos se han realizado calentando las membranas, de unas 100  $\mu\text{m}$ , desde  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  a cuatro frecuencias distintas (1, 5, 10 y 30 Hz).

La respuesta mecanodinámica del POE, que es muy similar a la del polietileno o el polipropileno, se muestra en la figura II.14 a través de los módulos elástico ( $E'$ ) y viscoso ( $E''$ ) obtenidos a 5 Hz. Todas las membranas sobre las que se realizaron las medidas tenían espesores de alrededor de 100  $\mu\text{m}$ , excepto la B-40M (color cian en la figura II.14), de 320  $\mu\text{m}$ , cuya fragilidad no permitía el ensayo en una probeta de 100  $\mu\text{m}$ . El resultado claramente anómalo del  $E'$  de esta muestra hizo pensar en la posibilidad de cierta dependencia con el espesor, como ya ha sido puesto de manifiesto por otros autores.<sup>14</sup> La preparación de una probeta del mismo espesor ( $\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ ) de A-40M (no mostrada) llevó a resultados similares que en la probeta de B-40M, es decir, valores de  $E'$  más altos cuando el espesor de la muestra es mayor. Estas diferencias se han atribuido a la diferente morfología que desarrolla el polímero según el grado de confinamiento.



**Figura II.14.** Módulos viscoso ( $E''$ ) y elástico ( $E'$ ) de membranas de 100  $\mu\text{m}$  de los compuestos POE/Sepiolita obtenidos por DMTA a 5 Hz. En negro los compuestos libres de carga, en rojo los que contienen S, en azul los que contienen PEG-7 y en verde A-5V (con TPGS-7). En cian se representa la membrana de B-40M, que tiene un espesor de 320  $\mu\text{m}$ .

En la literatura se ha encontrado que la respuesta mecanodinámica del POE presenta 3 relajaciones:<sup>45</sup> a) la relajación  $\gamma$  a aproximadamente  $-105\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuida a movimientos de segmentos cortos de la cadena en la interfase cristalina-amorfa, b) una segunda relajación alrededor de los  $-43\text{ }^\circ\text{C}$  atribuida a la región amorfa y c) una tercera relajación ( $\alpha'$ ) a temperatura ambiente, entre  $-16\text{ }^\circ\text{C}$  y  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>46</sup> muy similar a la relajación  $\alpha'$  encontrada en poliolefinas semicristalinas,<sup>47, 48</sup> que corresponde a movimientos en y a través de los cristales, proporcionando cierta movilidad a las cadenas en la región cristalina e interfacial. La relajación  $\alpha'$  requiere de un cierto desorden conformacional de la fase cristalina.<sup>48</sup>

A la vista de los resultados obtenidos por DMTA, la adición de cualquiera de las sepiolitas al POE produce claramente el aumento de los módulos elástico y viscoso, al igual que

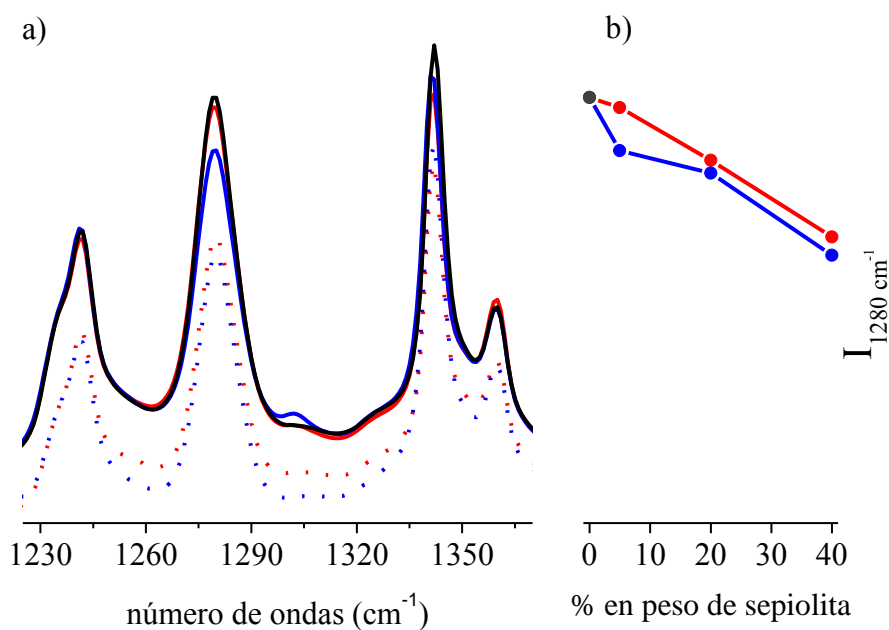
ocurre en fundido cuando se realizan los ensayos reológicos. En el aumento del  $E'$  se observan varias situaciones: por un lado el aumento del módulo elástico producido por la adición de un 40% en peso es el mismo que el producido al añadir un 20% en peso y ambos son bastante mayores que el que se produce con un 5% en peso. Por lo que la cantidad de carga añadida actúa como refuerzo hasta alcanzar un *plateau*. A temperaturas inferiores a la  $T_g$ , el aumento del  $E'$  es siempre mayor o igual en los compuestos con PEG-7 que en los que contienen S. Además el compuesto A-5V, que contiene TPGS-7, presenta un aumento incluso mayor que el A-5M. Por lo que puede deducirse que conforme más recubierta está la sepiolita mayor es el aumento del  $E'$  a temperaturas sub- $T_g$ . Curiosamente es justo lo contrario que lo observado a  $T > T_m$  en la reología. En estado fundido las variaciones de los módulos son debidas a interacciones carga-polímero, por lo que si a temperaturas sub- $T_g$  no ocurre lo mismo debe significar que las variaciones de los módulos son debidas principalmente a las distintas  $\chi_c$  y morfologías semicristalinas de los compuestos.

El efecto de la cantidad de carga y del recubrimiento de ésta también queda reflejado en el  $E''$ . Al igual que en el  $E'$ , los cambios más pronunciados se producen preferentemente con alta cantidad de carga y/o con las cargas más recubiertas. Así, las muestras A-40M, B-40M, A-40S, B-40S, A-20M, B-20M y A-5V presentan una relajación  $\alpha$  más ancha y con el máximo desplazado a temperaturas mayores respecto del polímero puro. Como ya se ha dicho, este efecto ocurre en todas las muestras con 40% en peso de carga, no ocurre en las que tienen 20% en peso de S y, con sólo un 5% de carga únicamente ocurre cuando se utiliza TPGS-7, la carga con menor  $S_{BET}$ . Como bien ha sido descrito por otros autores,<sup>14</sup> los cambios en la morfología semicristalina originados por el confinamiento producen estas variaciones de la  $T_g$ . En este caso, los cambios son más notables cuanto más carga se añade y más recubierta está la sepiolita, y coincide con los mayores tamaños esferulíticos detectados por PLM.

En estas mismas muestras, a la vez que ocurre el aumento de la  $T_g$  y el ensanchamiento del pico, la relajación  $\alpha'$  también aumenta, hasta el punto de presentarse extremadamente juntas o incluso como si se tratase de una sola transición. Este considerable incremento del  $E''$  en la región de la relajación  $\alpha'$  se ha atribuido a un movimiento difusivo de las cadenas en y a través de la superficie del cristal,<sup>48</sup> esto es, una fracción de interfase mayor o más desordenada. Aunque algunas de estas muestras son precisamente las que presentan un mayor grado de cristalinidad en su serie, como la A-40M, probablemente sea una cristalinidad “más imperfecta” o con defectos conformacionales repetidos a lo largo de los cristales.

## 3.8. Estudio conformacional por medio de FTIR

Para que ocurra la difusión de cadenas en la cara del cristal un requisito es el desorden conformacional. La adición de cargas inorgánicas a otros polímeros, como en las poliolefinas, produce severos cambios conformacionales debidos al confinamiento.<sup>20</sup> En particular, el espectro de FTIR del POE contiene una rica información conformacional.<sup>49</sup> La conformación más abundante en la secuencia CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> del POE es la GTTG. Esta conformación helicoidal da lugar a una banda en el espectro de infrarrojos en 1280 cm<sup>-1</sup>. Si, como se ha hecho en la figura II.15, se normaliza el espectro en la banda de absorción en 2800 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a las vibraciones de tensión C-H que son poco sensibles a los cambios conformacionales, puede observarse cómo la banda en 1280 cm<sup>-1</sup> disminuye proporcionalmente al aumentar la fracción de sepiolita en el compuesto, y más en el caso de los compuestos con PEG-7. En la figura II.15 se representa sólo la serie de compuestos A, aunque lo mismo ocurre en la serie B. Dado que los valores de intensidad se han normalizado usando el pico de la banda en 2800 cm<sup>-1</sup>, el descenso de la intensidad observado no es consecuencia de la dilución del POE, sino que está asociado a cierto desorden conformacional en la clásica estructura helicoidal como consecuencia de la presencia de la sepiolita. El efecto es mayor en los compuestos con PEG-7 frente a los que tienen S, lo que sugiere un mayor desorden conformacional en los primeros.



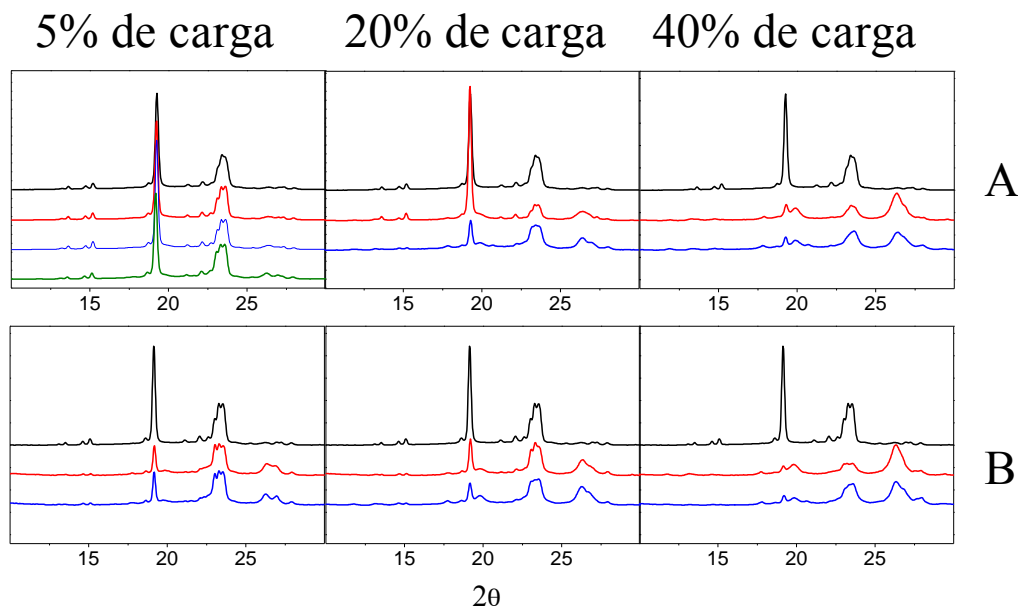
**Figura II.15.** a) Espectros de FTIR en la región de las vibraciones de torsión CH<sub>2</sub> de algunos compuestos de la serie A y b) intensidad de la absorbancia de la serie de compuestos A a 1280 cm<sup>-1</sup> respecto de la cantidad de sepiolita. En negro la muestra A-0. Los que contienen carga se representan con línea punteada los que contienen un 40% en peso de carga y en línea continua los que contienen un 5% en peso, en rojo los compuestos con S y en azul los compuestos con PEG-7.



3.9. La cristalinidad estudiada por XRD y SEM

A través del estudio de los espectros de XRD puede obtenerse una visión más completa de las alteraciones en la morfología semicristalina de los compuestos. En la figura II.16 se muestran los difractogramas obtenidos tras normalizarlos de manera que el área bajo la curva sea 1. El pico más característico del POE puro aparece a  $19,2^\circ$  y corresponde al plano (120) que se desarrolla en paralelo al crecimiento de la lamela cristalina y cuya intensidad ( $I_{19,2^\circ}$ ) revela el grado de orientación de la lamela.<sup>50</sup> En los compuestos que contienen S se observa un aumento de la  $I_{19,2^\circ}$  al pasar del 5% en peso al 20% en peso y una disminución cuando contienen el 40% en peso. Esta tendencia ocurre tanto en los compuestos A como en los B. Sin embargo, mientras en los compuestos A la  $I_{19,2^\circ}$  es mayor en los compuestos con 5% y 20% en peso que en el blanco (A-0), en los compuestos B la  $I_{19,2^\circ}$  siempre es menor que la del blanco (B-0).

En los compuestos que contienen PEG-7, tanto en los A como en los B, el aumento progresivo de la cantidad de carga provoca la disminución de la  $I_{19,2^\circ}$ , siendo ésta siempre menor que la de los blancos. Aunque en el caso de A-5M la intensidad es similar a la del A-0.



**Figura II.16:** Difractogramas normalizados de los compuestos de la tabla II.1. En negro, las muestras sin carga, en rojo las que contienen S, en azul las que contienen PEG-7 y en verde la que contiene TPGS-7.

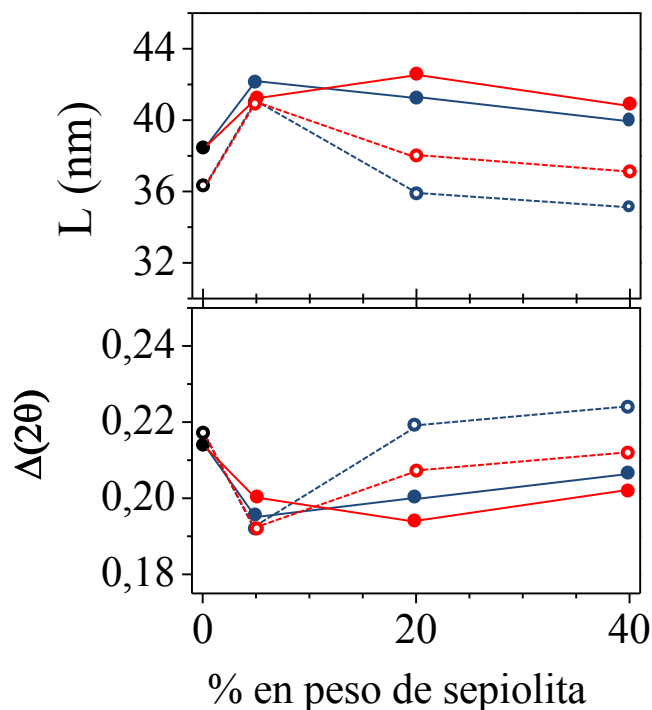
Sabiendo que no hay una disminución tan importante de la fracción cristalina, La reducción que se produce progresivamente en la  $I_{19,2^\circ}$  se ha asignado al cambio en la dirección de crecimiento de la lamela cristalina, que cambia de paralelo a perpendicular a la superficie de la membrana. La disminución de la  $I_{19,2^\circ}$  en todos los compuestos va acompañada del aumento en la intensidad de los picos en  $19,9^\circ$  y, más especialmente, en  $26,3^\circ$ , correspondiente a los planos (024) y/o (224).<sup>51</sup>

Mientras que la disminución de la  $I_{19,2^\circ}$  está claramente relacionada con los cambios en la orientación de la lamela, el origen del incremento del pico en  $26,3^\circ$  (y quizás en  $19,9^\circ$ ) es menos claro. Una revisión más meticulosa de los difractogramas de POE puro revela la existencia de un pico de muy baja intensidad en  $26,3^\circ$ , por lo que es posible que el cambio en la orientación de la lamela pueda producir un aumento de  $I_{26,3^\circ}$ . Por otro lado, el difractograma de la sepiolita muestra un pico en  $26,6^\circ$ , por lo que también es posible que el incremento de  $I_{26,3^\circ}$  sea consecuencia de un crecimiento epitaxial a partir de la fibra de sepiolita.

Se ha medido el ancho del pico  $19,2^\circ$  a la mitad de su altura ( $\Delta(2\Theta)$ ) y se ha representado en la figura II.17 junto al resultado de las dimensiones de los cristales determinadas con la ecuación de Scherrer (ecuación II.1).<sup>52, 53</sup>

$$\Delta 2\Theta = \frac{0,88 \cdot \lambda}{L \cdot \cos\Theta} \qquad \text{Ecuación II.1}$$

En la ecuación II.1  $\Theta$  es el ángulo de Bragg, 0,88 es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda ( $1,54 \text{ \AA}$  en los experimentos realizados) y  $L$  es el tamaño de los cristales en  $\text{\AA}$ .



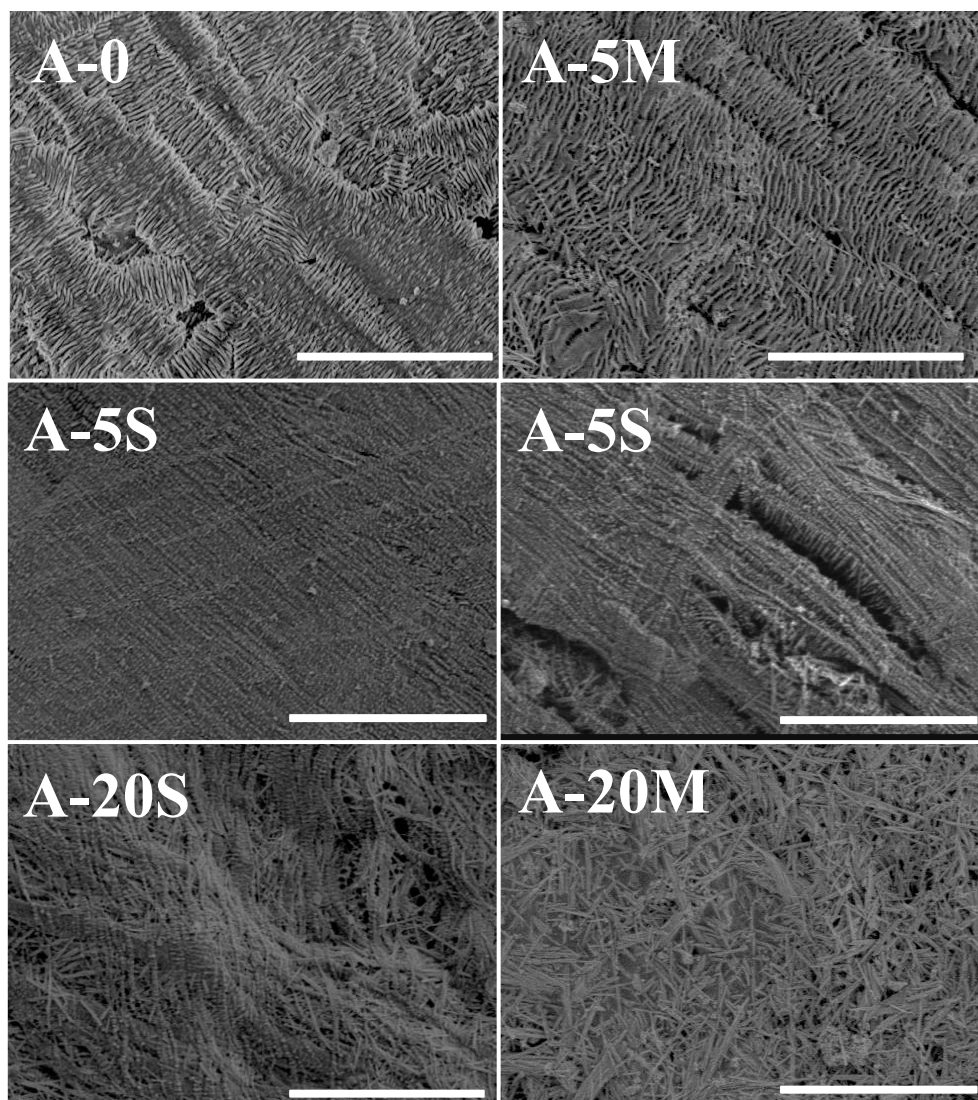
**Figura II.17:** Anchura del pico  $19,2^\circ$  a la mitad de su altura ( $\Delta(2\theta)$ ) y tamaño de los cristales obtenidos mediante la ecuación de Scherrer de los compuestos A-S (●), A-M (●), B-S (○) and B-M (○).

La adición del 5% en peso de sepiolita (S o PEG-7) produce un ligero aumento en el tamaño de los cristales en relación al POE puro en la dirección del plano (120), desde 36-38 nm hasta unos 41-42 nm. La adición progresiva de más sepiolita reduce, en general, el tamaño de los cristales respecto de los compuestos con sólo el 5% en peso.

El ensanchamiento del pico puede estar relacionado no sólo con el tamaño cristalino, sino también con la abundancia de defectos en el cristal, por lo que el aparente aumento inicial y posterior descenso del tamaño de los cristales puede ser también causa del aumento de los defectos de los cristales. De hecho, parece razonable pensar que en el caso de los compuestos con 20% y 40% en peso, el ancho del pico se debe más a defectos conformacionales (observados por FTIR) que al tamaño cristalino.

Para conseguir la visualización de los cambios de orientación en la lamela cristalina las membranas se sometieron a *etching* mediante inmersión en una solución al 2% en peso de etóxido de sodio en etanol durante 5 minutos (excepto A-20M, que estuvo 4 minutos) y posterior lavado con etanol puro durante 10 minutos y secado a temperatura ambiente. Con este procedimiento se elimina la fase amorfa de los compuestos, permaneciendo intacta la fase cristalina. Durante la realización del *etching* se observó que mientras que la muestra A-0 es capaz de soportar condiciones similares a las descritas por otros autores,<sup>54</sup> los compuestos

requirieron de condiciones más suaves, especialmente A-5V y A-20M, que se deshacían fácilmente a los pocos minutos. Esta observación experimental sugiere que la fase amorfa está mejor interconectada en los compuestos, especialmente en presencia de PEG-7 o TPGS-7, lo que puede ser relevante en el sentido de facilitar el transporte iónico en los electrolitos sólidos poliméricos.



**Figura II.18.** Imágenes de SEM de la superficie de membranas sometidas a *etching*. La barra de escala equivale a 5  $\mu\text{m}$ .

En la figura II.18 se presentan una serie de micrografías de SEM de compuestos a los que se les realizó *etching*. Tanto las imágenes de SEM de los compuestos tras el *etching* como los difractogramas demuestran fuertes cambios en la orientación de la lamela cristalina, cambios que dependen tanto de la cantidad de sepiolita como de la naturaleza de su modificación

superficial. La figura II.18 revela diferencias claras en la organización espacial de las lamelas en los diferentes compuestos. En el polímero puro A-0 se observan secuencias de lamelas perpendiculares a la superficie, de tamaños bastante heterogéneos que varían entre 200 nm y 1  $\mu\text{m}$  y que se disponen en diferentes direcciones. Por el contrario, en los compuestos A-5M y A-5S las lamelas, también perpendiculares a la superficie, se conforman formando secuencias o filas paralelas unas a otras. Mientras que en A-5S el tamaño del borde de las lamelas es de apenas 100 nm, en el caso de la A-5M su tamaño es de 1,5-3  $\mu\text{m}$ . La orientación y tamaño de las lamelas en A-20S es bastante similar al observado en A-5S, aunque en este caso las filas de lamelas no se presentan tan a menudo en paralelo, sino en diferentes direcciones. El compuesto A-20M, que ya experimentalmente mostró indicios de tener la fase amorfa mejor interconectada, aparece por SEM mucho más deteriorado o afectado por el proceso de *etching* al que fue sometido, y en su superficie no se distingue polímero sino únicamente fibras de sepiolita.

### 3.10. Difusión de gases en las membranas basadas en POE

La adición de cargas inorgánicas a polímeros tiene muy frecuentemente como consecuencia una disminución de la permeabilidad de membranas preparadas a partir de estos materiales compuestos.<sup>55</sup> Esto es así porque la fracción inorgánica es impermeable y en consecuencia aumenta la tortuosidad del camino que las moléculas de gases o vapores deben recorrer para atravesar la membrana. Sin embargo tanto la estructura conformacional de los compuestos presentados en este capítulo, como la relajación  $\alpha'$  estudiada por análisis termomecanodinámico, como el comportamiento durante el *etching*, hacen sospechar que la fase amorfa puede estar mejor interconectada en algunos de estos compuestos que en los polímeros puros, lo que incrementaría su permeabilidad. Para el objetivo de esta tesis, una fase amorfa mejor conectada y más permeable resulta de gran interés. Se decidió estudiar la difusión de gases en membranas preparadas a partir de estos compuestos con el fin de confirmar si efectivamente en alguno de ellos la permeabilidad, y fundamentalmente la difusividad es mayor que en los polímeros puros.

En el caso más simple y frecuente en este tipo de membranas la masa de gas por unidad de área  $Q(t)$  variará con el tiempo en la cámara de vacío según la ley de Fick.<sup>56</sup> La variación fickiana de presión se caracteriza por una primera etapa de flujo no estacionario cuya duración depende del tiempo necesario para alcanzar un gradiente constante de concentración de gas a través de la membrana, y una segunda etapa estacionaria de flujo constante. En la figura II.19 se muestra un ejemplo de las curvas que se obtienen y del ajuste iterativo que se realiza para obtener la concentración del gas en la membrana en el lado de alta presión. Los coeficientes de difusión ( $D$ ) y la concentración de gas en el lado de alta presión ( $C_1$ ) se obtienen del ajuste de

las curvas de presión mediante la ecuación II.2. Esta ecuación, que se deriva de la integración de la ley de Fick para el caso de que el coeficiente de difusión sea constante en la membrana, relaciona  $Q(t)$  con el espesor de membrana  $l$ , con  $C_1$  y con  $D$ . Se ha comprobado que son suficientes cuatro términos del sumatorio para proporcionar un ajuste correcto de las curvas.

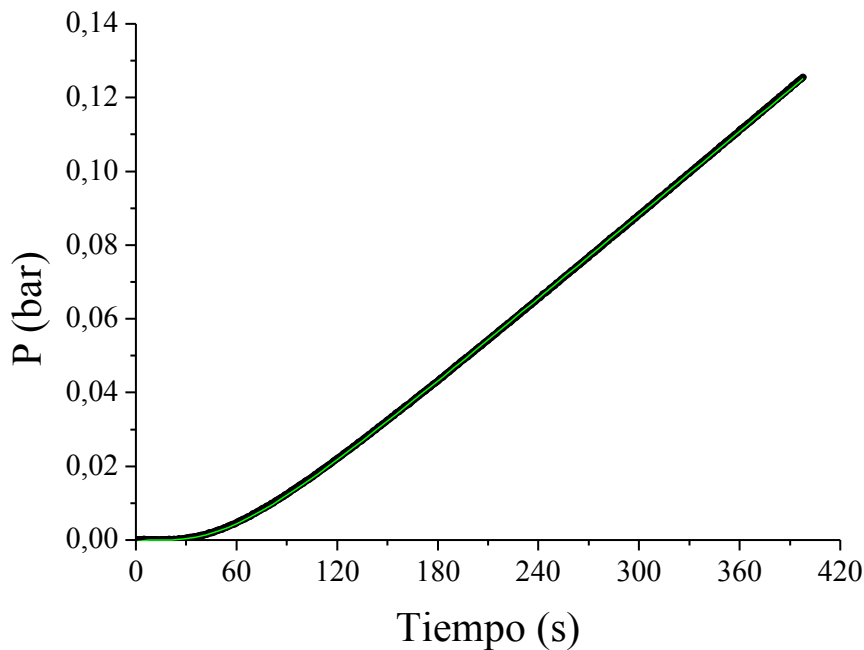
El coeficiente de difusión se obtiene del ajuste, mientras que el de solubilidad ( $S$ ) es directamente proporcional a  $C_1$  Y la permeabilidad  $P$  se calcula con la ecuación II.4.

$$\frac{Q(t)}{l \cdot C_1} = \frac{D \cdot t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1}{n^2} e^{\left[ \frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 t}{l^2} \right]} \quad \text{Ecuación II.2}$$

$$S = \frac{527 \cdot C_1}{T \text{ K} \cdot p \text{ bar} \cdot l(\mu\text{m})} \quad \text{Ecuación II.3}$$

$$P = S \cdot D \quad \text{Ecuación II.4}$$

Siendo  $p(\text{bar})$  la presión en la cámara de alta presión y  $l(\mu\text{m})$  el espesor de la membrana. Del ajuste de la ecuación II.2 es posible obtener  $D$  en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y mediante la ecuación II.3  $S$  se obtiene en  $\text{cm}^3 \text{ (STP)} (\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}^{-1})$ , lo que proporciona  $P$  en barrer utilizando la ecuación II.4. Las medidas se han realizado con  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{CO}_2$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $p \approx 1 \text{ bar}$ .



**Figura II.19:** En negro, curva fickiana obtenida experimentalmente en la membrana A-0 utilizando  $\text{CO}_2$ . En verde, ajuste obtenido por iteración del que se consiguen los datos de  $C_1$  y  $D$ .

Los coeficientes de difusión (D) y solubilidad (S), junto con las permeabilidades (P) de algunos compuestos seleccionados aparecen en la tabla II.2. En los compuestos A-5S y A-5M, la difusividad de los tres gases estudiados es prácticamente el doble que en la muestra A-0, que no contiene sepiolita. La solubilidad también es mayor en los compuestos que en el POE puro, lo que resulta en valores de permeabilidad entre 2 y 3 veces mayores para los compuestos A-5S y A-5M respecto de los valores de A-0.

**Tabla II.2.** Coeficientes de transporte de gases a 30 °C y 1 bar en membranas de 100 µm de espesor de algunos de los materiales.

	$D \times 10^7$ $cm^2 s^{-1}$			$S \times 10^4$ $cm^3 (STP) cm^{-3} cmHg^{-1}$			$P$ <i>barrer</i>			$\frac{D_{O_2}}{D_{CO_2}}$
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
A-0	3,7	2,8	2,6	1,7	0,9	46	0,6	0,2	12	1,42
A-5S	7,3	5,4	5,0	2,3	1,4	60	1,7	0,8	30	1,46
A-5M	6,5	5,0	4,5	2,1	1,2	54	1,4	0,6	24	1,44

El aumento de D puede deberse a varias razones y en el caso de un polímero semicristalino la más evidente es una reducción de la  $\chi_c$ , dado que el transporte molecular se produce en la fase amorfa, sin embargo, de los análisis calorimétricos realizados se observa que ésta apenas varía por la presencia del 5% en peso de S o PEG-7. Otra posible explicación sería un incremento de la movilidad segmental, lo que debería reflejarse en una disminución de la T<sub>g</sub>, pero, como ya se ha expuesto anteriormente, la variación de la T<sub>g</sub> con el 5% en peso de S es poco significativa y nula con el 5% en peso de PEG-7. Una tercera explicación podría ser la reducción del camino de difusión de las moléculas debido a cambios en la orientación y distribución de los cristales, es decir, una disminución de la tortuosidad del medio. La reducción de la tortuosidad resulta coherente con el aumento del desorden conformacional y la reorientación de la lamela cristalina descrita anteriormente.

En cualquier caso, una manera bastante simple de evaluar si el aumento de D viene causado por la modificación de la naturaleza de la matriz (que modifican el verdadero D) o por la modificación del camino de difusión (donde lo que se modifica es la longitud del camino y no el verdadero D) es comparando la relación entre los coeficientes de difusión con distintos gases. Esto se ha realizado en la última columna de la tabla II.2. Si las variaciones observadas en los D se deben a cambios en la tortuosidad, entonces las relaciones entre los coeficientes de difusión de distintos gases en A-0 y los compuestos se mantendrán constantes, lo que no ocurre si D ha variado por variar la movilidad segmental o la fracción de volumen libre de la membrana,

puesto que esto afecta en distinta medida a cada gas. En este caso puede observarse que la relación  $D_{O_2}/D_{CO_2}$  es prácticamente igual en los tres compuestos, por lo que las diferencias en los coeficientes de difusión vienen dadas por cambios en la longitud del camino de difusión, es decir por variaciones en la tortuosidad que imparte la fase cristalina del polímero.

El aumento de los valores de los coeficientes de difusión es un indicio positivo de cara a afrontar el objetivo principal de esta tesis. Si la difusión de gases aumenta en los nanocompuestos, es esperable que en la difusión de  $Li^+$  pueda ocurrir lo mismo.

#### 4. Resumen y conclusiones

Se ha preparado una serie de compuestos basados en POE/sepiolita mediante un método optimizado de extrusión que inhibe la degradación del POE y que permite una dispersión excelente de las fibras de sepiolita, hasta un 40% en peso, en la matriz de POE. Las membranas preparadas con los materiales resultantes son transparentes, duras, flexibles y fáciles de manejar, aunque se vuelven quebradizas con un 40% en peso de S o, más especialmente, de PEG-7.

Los compuestos se han caracterizado mediante diversas técnicas como PLM, SEM, TEM, XRD, DSC, TGA, FTIR, DMTA y transporte de gases, permitiendo evaluar las propiedades y las diferencias estructurales y morfológicas de estos nuevos compuestos comparados con las del POE puro. Se ha encontrado que tanto la naturaleza de la superficie de la sepiolita como la cantidad de ésta afectan decisivamente a la estructura y morfología final del compuesto, incluyendo el tamaño esferulítico, la orientación de la lamela cristalina, la tortuosidad del medio, el desorden conformacional de cadena, el módulo elástico, la transición vítrea y la relajación  $\alpha'$ .

Del complejo análisis de la cristalización no isoterma de los diversos compuestos POE/sepiolita en conjunto con las imágenes de PLM y de los resultados reológicos pueden obtenerse una serie de conclusiones:

- Los compuestos A (con POE de mayor peso molecular) poseen  $T_c$  más altas que sus parejas homólogas de los compuestos B debido probablemente a que el proceso de autonucleación está más presente en los compuestos A por su mayor peso molecular.

- Los compuestos a los que se añade S poseen  $T_c$  más altas que sus parejas que contienen PEG-7 debido al mayor efecto nucleante de S, lo que se traduce además en un menor tamaño y mayor número de esferulitas en los compuestos con S que en los que contienen PEG-7.



- El efecto nucleante está directamente relacionado con la interacción carga-polímero, y ésta es más fuerte conforme mayor sea la  $S_{BET}$  de las sepiolitas.

- La velocidad de cristalización es mayor en los compuestos A que en los B y tiende a disminuir al aumentar la cantidad de carga por encima del 5% en peso. Con un 5% en peso de carga la S provoca un ligero aumento de la velocidad de cristalización, mientras que la PEG-7 apenas la modifica.

- La cristalinidad es mayor en los compuestos B y M respecto de los A y S. Esto se ha atribuido a la diferencia de movilidad de las cadenas en unos y otros provocado por la cantidad de enmarañamientos (mayor en los A) y la interacción carga-polímero (más fuerte en los S)

En cualquier caso, las diferencias de cristalinidad, de temperatura de fusión y de cristalización que se producen como consecuencia de la adición de S, PEG-7 o TPGS-7 no son importantes de cara a una posible mejora en el transporte iónico del  $Li^+$  que se plantea como objetivo de este capítulo. Sin embargo, si se han encontrado evidencias de la capacidad de estas cargas de modificar la estructura semicristalina del POE:

- La adición de un 5% en peso de S, PEG-7 y TPGS-7 permite cierto control sobre el tamaño esferulítico, obteniéndose esferulitas mayores en el orden  $TPGS-7 > PEG-7 > S$ . La adición de un 20% o un 40% en peso provoca que el tamaño esferulítico aumente por efectos del confinamiento.

- Se ha encontrado mediante FTIR y DMTA que la presencia de las sepiolitas provoca el aumento del desorden conformacional de la fase cristalina. Dicho desorden conformacional es mayor y se produce más fácilmente en los compuestos B que en los A, cuanto menor es la  $S_{BET}$  de la sepiolita y cuanta más sepiolita se incorpora a la matriz.

- Se ha detectado también la modificación de la orientación de las lamelas cristalinas tanto por XRD como por SEM al añadir las distintas sepiolitas. Observándose, del mismo modo que anteriormente, que los cambios son mayores y se producen más fácilmente en los compuestos B que en los A, cuanto menor es la  $S_{BET}$  de la sepiolita y cuanta más sepiolita se incorpora.

- El desorden conformacional y la mayor conectividad de la fase amorfa en los compuestos provoca el aumento en los coeficientes de transporte de gases de estos frente al POE puro.

- En general, la capacidad de la sepiolita de modificar las propiedades calorimétricas y la estructura y morfología semicristalina del POE aumenta al disminuir su  $S_{BET}$ , al aumentar su concentración y sus efectos son mayores en los compuestos B que en los A.

· Dado que la adición de grandes cantidades de sepiolita (20 y 40% en peso) no son efectivas para obtener un compuesto con mayor cantidad de fase amorfa de POE, se abandona esa estrategia de preparación de electrolitos sólidos poliméricos. Se utilizará, como norma general, un 5% en peso de carga en la elaboración de los electrolitos sólidos, no con intención de amorfizar el POE, sino de actuar como refuerzo.

## REFERENCIAS

1. M. B. Armand, P. G. Bruce, M. Forsyth, B. Scrosati and W. Wieczorek, *Energy Materials: Polymer Electrolytes*, John Wiley&Sons, Ltd., 2011.
2. J. A. Faucher, J. V. Koleske, E. R. Santee, J. J. Stratta and C. W. Wilson, *Journal of Applied Physics*, 1966, **37**, 3962-3964.
3. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 587-603.
4. J. R. MacCallum and S. Seth, *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 2337-2341.
5. J. T. Park, K. J. Lee, M.-S. Kang, Y. S. Kang and J. H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**, 4083-4090.
6. W. Loyens, P. Jannasch and F. H. J. Maurer, *Polymer*, 2005, **46**, 903-914.
7. P. Maitra, J. Ding, H. Huang and S. L. Wunder, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2003, **19**, 8994-9004.
8. Q. Zhang and L. A. Archer, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2002, **18**, 10435-10442.
9. J. A. Yerian, North Carolina State University, 2003.
10. A. G. B. Pereira, R. F. Gouveia, G. M. de Carvalho, A. F. Rubira and E. C. Muniz, *Materials Science and Engineering: C*, 2009, **29**, 499-504.
11. M. Y. Hikosaka, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. Dahmouche and A. F. Craievich, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**, 3705-3710.
12. M. M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas and S. H. Anastasiadis, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5170-5173.
13. H.-M. Ye, M. Peng, J. Xu, B.-H. Guo, Q. Chen, T.-L. Yun and H. Ma, *Polymer*, 2007, **48**, 7364-7373.
14. C. Lai, R. Ayyer, A. Hiltner and E. Baer, *Polymer*, 2010, **51**, 1820-1829.
15. R. L. Cormia, F. P. Price and D. Turnbull, *The Journal of chemical physics*, 1962, **37**, 1333.
16. W. J. Barnes, W. G. Luetzel and F. P. Price, *The Journal of Physical Chemistry*, 1961, **65**, 1742-1748.
17. A. J. Müller, V. Balsamo, M. L. Arnal, T. Jakob, H. Schmalz and V. Abetz, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3048-3058.
18. H.-L. Chen, S.-C. Hsiao, T.-L. Lin, K. Yamauchi, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 2001, **34**, 671-674.
19. A. Taden and K. Landfester, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4037-4041.
20. P. Tiemblo, J. Guzmán, R. Serrano, M. Hoyos and N. García, *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 30-39.
21. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 844-849.
22. J. Jin, M. Song and F. Pan, *Thermochimica Acta*, 2007, **456**, 25-31.
23. R. Adhikari and K. Lozano, *e-Polymers*, 2010, 1-9.
24. A. J. Waddon and Z. S. Petrovic, *Polymer Journal*, 2002, **34**, 876-881.
25. K. Pielichowska and K. Pielichowski, *Thermochimica Acta*, 2010, **510**, 173-184.
26. K. Campbell, D. Q. Craig and T. McNally, *International journal of pharmaceutics*, 2008, **363**, 126-131.
27. M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez and A. Dufresne, *Polymer*, 2004, **45**, 4149-4157.
28. M. A. Repka and J. W. McGinity, *International journal of pharmaceutics*, 2000, **202**, 63-70.
29. C. W. McGary-Jr, *Journal of polymer science*, 1960, **XLVI**, 51-57.
30. P. Malik, M. Castro and C. Carrot, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 634-640.
31. E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, E. Rogalska-Jońska, A. Werbanowska, A. Tomaszewska, N. Langwald, D. Golodnitsky, E. Peled, R. Kovarsky, S. H. Chung and S. G. Greenbaum, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 734-742.

32. M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska and G. Lapienis, *Solid State Ionics*, 2011, **192**, 137-142.
33. S. Ibrahim, S. M. Mohd Yasin, N. M. Nee, R. Ahmad and M. R. Johan, *Solid State Communications*, 2012, **152**, 426-434.
34. L. Wei, Y. Gao, B. Hu and Q. Chen, *Polymer*, 2013, **54**, 1184-1189.
35. A. Mejía, *Trabajo fin de Máster*, 2010.
36. P. R. Hornsby, *Advances in Polymer Science*, 1999, **139**, 155-217.
37. E. Bilotti, Queen Mary, University of London, 2009.
38. N. García, M. Hoyos, J. Guzmán and P. Tiemblo, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 39-48.
39. J. Chen and E. Dickinson, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, **12**, 373-381.
40. P. Cassagnau, *Polymer*, 2008, **49**, 2183-2196.
41. Y. P. Khanna, *Polymer Engineering & Science*, 1990, **30**, 1615-1619.
42. M. L. D. Lorenzo and C. Silvestre, *progress in Polymer Science*, 1999, **24**, 917-950.
43. R. Zhang, H. Zheng, X. Lou and D. Ma, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, **51**, 51-56.
44. D. Homminga, B. Goderis, I. Dolbnya, H. Reynaers and G. Groeninckx, *Polymer*, 2005, **46**, 11359-11365.
45. X. Jin, S. Zhang and J. Runt, *Polymer*, 2002, **43**, 6247-6254.
46. D. J. Mitchell and R. S. Porter, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1218-1221.
47. R. E. Wetton, *Polymer Testing*, 1984, **4**, 117-129.
48. W. G. Hu and K. Schmidt-Rohr, *Acta Polymerica*, 1999, **50**, 271-285.
49. H. Matsuura and K. Fukuhara, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1986, **24**, 1383-1400.
50. M. Mihailov, B. Bogdanov and G. Davarska, *Acta Polymerica*, 1985, **36**, 481-483.
51. P. Huang, L. Zhu, S. Z. D. Cheng, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, L. Liu and F. Yeh, *Macromolecules*, 2001, **34**, 6649-6657.
52. J. Khan, S. E. Harton, P. Akcora, B. C. Benicewicz and S. K. Kumar, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5741-5744.
53. E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**, 86-91.
54. H. S. Bu, S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, *Polymer*, 1988, **29**, 1603-1607.
55. H. Reinecke and P. Tiemblo, *White Book: Polymer Nanoscience and Nanotechnology, a European Perspective*, 2008, 257-269.
56. P. Tiemblo, M. F. Laguna, F. García, J. M. García, E. Riande and J. Guzmán, *Macromolecules*, 2004, **37**, 4156-4163.

## CAPÍTULO III

---

# CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y REOLÓGICA DE LOS ELECTROLITOS BASADOS EN POE



# CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y REOLÓGICA DE LOS ELECTROLITOS BASADOS EN POE

## 1. Introducción

La posibilidad de preparar electrolitos sólidos poliméricos se plantea con éxito ya en los años 70.<sup>1-5</sup> Sin embargo, la baja conductividad iónica que presentan ( $\sigma < 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en el rango de las temperaturas de operación hace que este tema no alcance relevancia<sup>6,7</sup> hasta la aparición, a principio de los 90, de las primeras baterías recargables de litio,<sup>8</sup> que utilizan como electrolito un líquido. El éxito de estas baterías y de las tecnologías a las que se aplica provoca la búsqueda de sistemas cada vez más competitivos. Con la sustitución del electrolito líquido por uno sólido se espera conseguir una mayor densidad de energía, el aumento del ciclo de vida, mayor flexibilidad geométrica, fácil empaquetado y la mejora de la seguridad.<sup>9, 10</sup> Sin embargo es necesario resolver el principal inconveniente de los electrolitos sólidos poliméricos frente a los líquidos: la baja conductividad iónica que presentan.

En este capítulo se trata de resolver la contradicción que supone la preparación de electrolitos poliméricos que se comporten como un sólido a nivel macroscópico, pero que, a nivel microscópico, presenten un comportamiento similar al de un líquido en el sentido de poseer una movilidad molecular elevada y en consecuencia elevados coeficientes de difusión de masa y transporte iónico.

La eliminación de la cristalinidad del POE mediante la adición de nanocargas es extremadamente difícil, como se ha comprobado en el capítulo anterior. Algunos autores han descrito esta posibilidad. Por ejemplo, Chrissopoulou *et al.*<sup>11</sup> lo consiguen mediante el confinamiento del POE, intercalado entre capas de montmorillonita, y Maitra, Ding *et al.*<sup>12, 13</sup> a través de la fuerte adsorción de cadenas oligoméricas de PEG sobre sílice. Sin embargo, ninguna de estas aproximaciones parecen adecuadas para la obtención de un electrolito sólido, la primera porque en realidad no se obtiene una matriz polimérica y la segunda por tratarse de un oligómero, que difícilmente puede proporcionar las propiedades mecánicas deseadas. Como se explica en la revisión de Goodenough y Kim,<sup>9</sup> la sola adición de nanocargas para obtener electrolitos sólidos nanocompuestos puede mejorar la conductividad, pero no hasta el punto de la obtenida con líquidos. La preparación de materiales basados en POE que se comporten como líquidos localmente y como sólidos macroscópicamente requiere por tanto de otras estrategias.

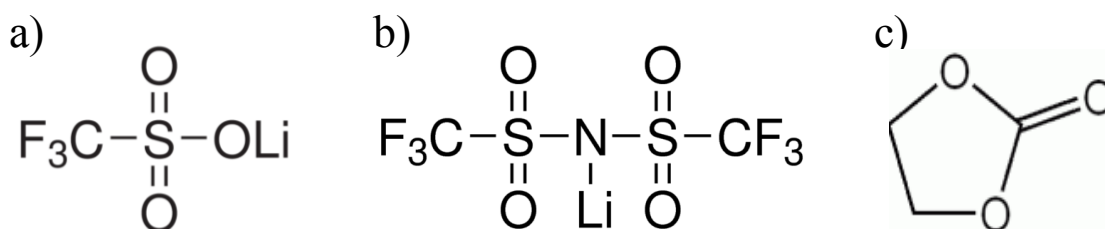
Una de las soluciones planteadas a esta cuestión dentro del campo de los polímeros ha sido la utilización de geles, como en el caso de las lentes de contacto, que, efectivamente, presentan un comportamiento sólido a nivel macroscópico y líquido a nivel microscópico. De hecho, los electrolitos en gel parecen centrar la mayor parte de la investigación que pretende compatibilizar el comportamiento sólido con conductividades iónicas similares a las de los líquidos.<sup>7, 14-18</sup> Aunque por otro lado, una de las alternativas que puede competir con los electrolitos en gel son los polímeros altamente plastificados,<sup>19-22</sup> que pueden presentar sobre los primeros ventajas tales como la reprocesabilidad, el reciclado y el ahorro energético que supone no tener que aplicar energía de radiación para el entrecruzamiento químico.<sup>10</sup> Sin embargo, aunque se han encontrado ejemplos de electrolitos poliméricos altamente plastificados con conductividades iónicas cercanas a las de los líquidos, la mayor parte de la literatura pasa por alto un análisis riguroso sobre su comportamiento macroscópico, sin dejar claro si se tratan de líquidos viscosos o pseudo sólidos.

En este trabajo se toma como hipótesis inicial la posibilidad de crear un entrecruzamiento físico a través de pequeñas cantidades de sepiolita convenientemente dispersas en la matriz del electrolito,<sup>23-29</sup> que le doten de carácter de sólido macroscópico aun siendo estructuralmente líquido en la escala microscópica. Los electrolitos que se estudiarán en este capítulo estarán constituidos por, además de POE y sepiolita, una sal de litio y un plastificante en proporciones elevadas. La interacción carga-polímero originará un comportamiento pseudo sólido comparable al producido por los entrecruzamientos en los electrolitos en gel pero permitirá mantener las propiedades termoplásticas que harán posible la preparación del electrolito por extrusión convencional, así como su reprocesado. Esta hipótesis se sustenta en antecedentes bibliográficos, por ejemplo empleando sílice como nanocarga se ha conseguido desarrollar este comportamiento en polidimetilsiloxano (PDMS)<sup>30</sup> o POE fundidos,<sup>26, 27, 31</sup> lo que resulta revelador y de enorme interés. Cuando existen suficientes interacciones entre la carga y el polímero se desarrolla una red basada en ellas que, por no ser permanente toma el nombre de “red transitoria”.<sup>23</sup> No existen sin embargo antecedentes de formación de redes transitorias en electrolitos altamente plastificados, como es el caso de la hipótesis de trabajo de esta tesis.

Una vez que se ha demostrado en el capítulo anterior la posibilidad de preparar nanocompuestos POE/sepiolita mediante extrusión, controlando la degradación característica de este polímero y en los que las tres sepiolitas ensayadas se dispersan perfectamente, en este capítulo se pasa a la elaboración de electrolitos poliméricos tomando como base los conocimientos adquiridos anteriormente sobre el procesado del material y su estructura.



En esta ocasión, a la formulación de los nanocompuestos (con los tres tipos de sepiolitas preparados) se ha añadido sal de litio y plastificante para conseguir la conductividad iónica buscada. Como sales de litio se han investigado el triflato de litio (LiTf) y el bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI), cuyas fórmulas se presentan en la figura III.1, más convenientes para el procesado por extrusión debido a su mayor estabilidad química y térmica y su menor sensibilidad a la presencia de agua en comparación a otras sales de litio más comúnmente utilizadas en los electrolitos líquidos como son el  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCl}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  y  $\text{LiBF}_4$ .<sup>7, 20</sup>



**Figura III.1.** Fórmula química de a) triflato de litio, b) bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio y c) carbonato de etileno.

Como plastificante se ha utilizado carbonato de etileno (EC), que a pesar de su limitada estabilidad electroquímica y su temperatura de fusión (37 °C) relativamente alta, presenta la mayor permitividad dieléctrica entre los disolventes utilizados para baterías de litio<sup>20</sup> y es el más empleado en la literatura en el sistema POE/plastificante. En una parte adicional del trabajo se ha tratado de sustituir parcialmente este plastificante en la formulación de los electrolitos con la intención de mejorar sus propiedades, básicamente su conductividad a  $T < 0$  °C y su estabilidad electroquímica, para lo que se ha empleado carbonato de propileno (PC) y algunos líquidos iónicos.

El LiTFSI, una sal sintetizada *ad hoc* por Armand *et al.* para la preparación de electrolitos de litio basados en POE,<sup>32, 33</sup> ha demostrado gran capacidad de disociación en la matriz de POE y su anión TFSI<sup>-</sup> es capaz de producir un fuerte efecto plastificante y de amorfización del POE. Cuando la relación entre unidades oxietilénicas y moléculas de sal es baja ( $[\text{OE}]:\text{Li}^+=n < 12$ ), esto es, cuando la concentración de sal es alta, la cristalinidad del POE desaparece,<sup>34, 35</sup> obteniéndose así, sin necesidad de plastificantes, valores de conductividad más altos que los habitualmente alcanzados en electrolitos basados en POE,  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$  frente a los  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$  típicamente alcanzados.<sup>35, 36</sup>

El LiTf se ha estudiado bastante desde hace años, y aunque desde los primeros trabajos ha sido manifiesta la dificultad de la caracterización de sistemas  $\text{P}[\text{OE}]_n:\text{LiTf}$ <sup>34, 37-39</sup> para

diferentes valores de  $n$  y el visible efecto de la preparación de la muestra sobre su morfología,<sup>40</sup> parece existir cierto consenso en la existencia de tres fases<sup>37, 41</sup> cuando  $n > 3$ : los complejos cristalinos con  $n \sim 3$  y  $T_m > 140$  °C, una fase de POE semicristalino puro o con una concentración muy diluida de sal que tiene un punto de fusión de 50-60 °C y una fase elastomérica con una concentración moderada de sal ( $n \sim 8-10$ ). Algunos trabajos más recientes han determinado desplazamientos del pico de fusión del POE a temperaturas inferiores al utilizar diferentes sales de litio<sup>42-44</sup> e incluso la aparición de varios picos de fusión, tanto por encima como por debajo de temperatura ambiente, aunque en comparación con la LiTFSI su capacidad de amorfización y plastificación del POE es menor.

La adición de un plastificante como el EC a estos sistemas complica aún más su caracterización y, además, la literatura al respecto es escasa. En algunos de estos sistemas POE/sal de litio/EC se ha encontrado tanto una única  $T_m$  desplazada hasta unos 40 °C, como dos  $T_m$ , correspondientes a dos fases cristalinas: una rica en EC con  $T_m \sim 30$  °C y otra rica en POE con  $T_m \sim 50$  °C.<sup>19, 21, 45-47</sup> La literatura que puede encontrarse sobre su caracterización reológica y estructural es aún más escasa que la térmica.

Dado que el objetivo final de los materiales es que presenten buenas propiedades mecánicas en ausencia de fase cristalina, de los dos polímeros ensayados se decidió continuar la formulación de los electrolitos únicamente con el polímero A, de muy alto peso molecular, que presenta una mayor viscosidad y número de enmarañamientos. Por sí mismo, el POE de alto peso molecular desarrolla un comportamiento reológico rico y complejo, puesto de manifiesto por Pavan *et al.*<sup>48</sup> en 1967: en disolución diluida el POE es reopéxico bajo ciertas condiciones de cizalla, pero puede presentar tixotropía a valores más elevados de cizalla. Por otro lado, más recientemente, Kellarakis *et al.*,<sup>29</sup> Rivero *et al.*,<sup>49</sup> y Ebagninin *et al.*<sup>50</sup> han descrito un comportamiento dilatante en sistemas basados en POE tanto en disolución como en nanocompuestos. La reología de sistemas plastificados de POE no ha sido, a tenor de la falta de bibliografía, apenas estudiada. En cuanto a la reología de electrolitos basados en POE ocurre algo similar. Khan *et al.*<sup>51</sup> estudiaron el sistema PEG/sal de litio/sílice, que aunque presenta alguna semejanza no puede considerarse comparable por el bajo peso molecular del polímero y las diferencias en la nanocarga.

Dada la falta de bibliografía y la utilización de tres cargas que interaccionan de forma diferente con los compuestos presentes en las mezclas, se ha realizado una caracterización lo más completa posible que permita entender las estructuras formadas en los distintos electrolitos, que son consecuencia directa de las interacciones entre los distintos componentes, resultando de gran importancia la presencia de las distintas sepiolitas.

### 2. Parte experimental

Para la preparación de los electrolitos sólidos se ha empleado POE únicamente de  $M_v=5\cdot 10^6$  g mol<sup>-1</sup> comprado a Aldrich. Aunque la intención inicial fue la de preparar electrolitos utilizando también el POE de  $M_v=2\cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, como se hizo en el capítulo anterior, éste último se descartó tras observarse un deterioro considerable de las propiedades mecánicas tanto al añadir las sales de litio como al mezclarlo con el EC.

Entre las sepiolitas preparadas en el capítulo I se utilizaron, además de la sepiolita pura, las sepiolitas PEG-7 y TPGS-7. El LiTf, el LiTFSI, el EC y el PC fueron suministrados por Aldrich. El grupo dirigido por la Dra. Jannick Duchet-Rumeau en el laboratorio de Ingénierie des Matériaux Polymères de la Université Claude Bernard, Lyon 1, tuvo la gentileza de suministrar los líquidos iónicos dodecylbencenosulfonato de tetradecil(trihexil)fosfonio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de tetradecil(trihexil)fosfonio) y yoduro de octadeciltrifenilfosfonio sintetizados en su laboratorio. Todos los materiales se secaron a vacío durante una noche antes de utilizarlos, excepto los plastificantes (EC, PC y los líquidos iónicos).

Los constituyentes de los compuestos que se presentan en las tablas III.1 y III.2 se mezclaron físicamente utilizando un mortero de ágata, aunque previamente, en el caso de los electrolitos que contienen plastificante, éste se mezcló en estado líquido con el POE en polvo. La extrusión de los electrolitos se llevó a cabo de una forma similar a los NCPs del capítulo II pero optimizando la temperatura de extrusión para mantener una cizalla suficiente que permita el mezclado correcto de los materiales. Los nanocompuestos con LiTf no plastificados se extruyeron a 140 °C, mientras que los plastificados que contienen LiTf y todos los que contienen LiTFSI se extruyeron a 120 °C.

### 3. Resultados y discusión

Para el estudio y caracterización de los electrolitos se ha partido de sistemas simples POE/sal para poder evaluar tanto el efecto de la sal como el de la carga en la estructura y propiedades de los sistemas. Paso a paso se han preparado distintas composiciones de electrolitos, teniendo para ello en cuenta los datos ya recogidos en la literatura, el estudio de la conductividad y una valoración cualitativa de la manejabilidad de los materiales obtenidos.

El estudio en profundidad de las propiedades de transporte iónico de los electrolitos se presentará en el siguiente capítulo. Sin embargo, para una mejor comprensión de las características de los electrolitos que se estudian en este capítulo, se presentan las conductividades de los electrolitos a 30 °C en las tablas III.1 y III.2.

3.A. Electrolitos con LiTFSI

Aparentemente el LiTFSI es una elección adecuada para la preparación de electrolitos sólidos basados en POE. Esta sal presenta estabilidades térmica y química superiores a las demás sales de litio, es poco sensible/reactiva a la presencia de agua y su anión tiene la capacidad de amorfizar al POE.

En la tabla III.1 se presentan los electrolitos preparados con LiTFSI, todos ellos con una relación P[OE]<sub>12</sub>:LiTFSI, indicando para cada una de ellos la conductividad iónica medida a 30 °C, el tipo y % en peso de sepiolita utilizada, la cristalinidad del POE ( $\chi_c$ ) indicada en % en peso respecto al contenido en POE y el % peso de fase amorfa ( $\chi_{\text{amorfa}}$ ) respecto al peso total del material, considerando como fase amorfa únicamente la fase amorfa del POE.

**Tabla III.1.** Electrolitos poliméricos basados en POE/LiTFSI/sepiolita con n=12.

Muestra	$\sigma$ ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	S (% en peso)	PEG-7 (% en peso)	TPGS-7 (% en peso)	$\chi_c$ POE (% en peso)	$\chi_{\text{amorfa}}$ Material (% en peso)
TFSI-1	18				24,1	49,2
TFSI-2	3,2	5			25,4	45,9
TFSI-3	4,4	20			8,3	47,5
TFSI-4	38		2		4,4	60,7
TFSI-5	15		5		8,5	56,3
TFSI-6	6,7		20		8,6	47,4
TFSI-7	30			2	16,3	53,1

Cuando se añade LiTFSI en una relación n=12 (lo que supone entre un 30-35% en peso del material dependiendo de la cantidad de carga) el POE pasa de un 60% de cristalinidad a un 24%. La muestra TFSI-1 posee pobres propiedades mecánicas, hecho que se observa perfectamente al medir la conductividad, ya que bajo la presión de los electrodos el material fluye ligeramente, probablemente porque el 24% en peso de fracción cristalina del POE constituye tan solo el 14% en peso del material, insuficiente para mantener por sí sola la estabilidad dimensional necesaria.

La adición de 5% de S produce una mejora visible de las propiedades mecánicas y de la estabilidad dimensional, que puede atribuirse a la presencia de la sepiolita y la creación de entrecruzamientos físicos por la interacción del polímero con la sepiolita, ya que la fracción cristalina en TFSI-2 es prácticamente la misma que en TFSI-1. Esto se evidencia tras la adición de cantidades de sepiolita de hasta un 20% en peso, que visiblemente se vuelve más rígida y no

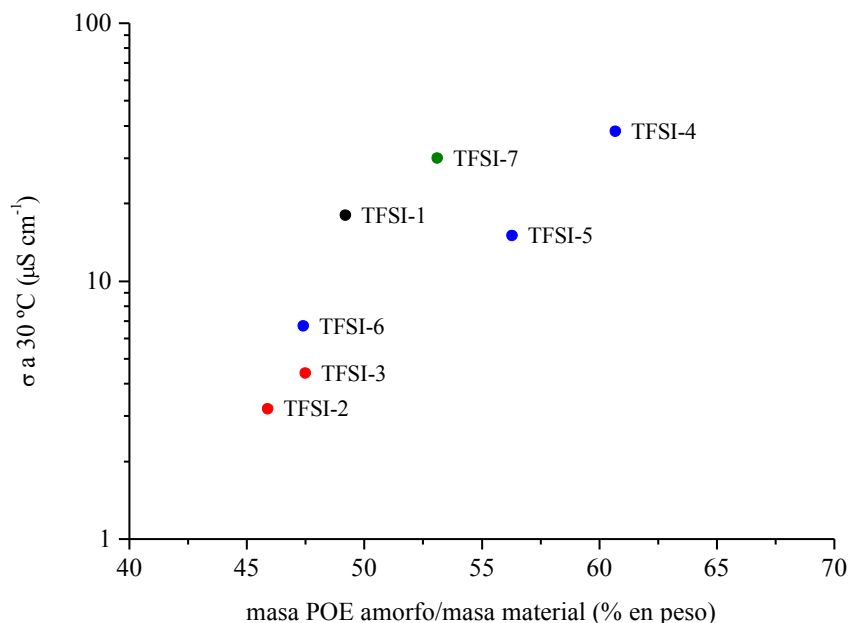
fluye entre los electrodos, a pesar de provocar la práctica desaparición de la cristalinidad de la muestra TFSI-3. Sin embargo, aún con elevadas cantidades de carga los compuestos siguen mostrando difícil manipulación debido a su fluencia y pegajosidad. Además, un aumento tan elevado de la carga provoca que la fracción de fase amorfa, en la que debe producirse el transporte iónico, se reduzca incluso a pesar de la disminución de la cristalinidad, ya que no se puede considerar que la sepiolita intervenga en el transporte iónico.

Por su parte, la adición de PEG-7 inhibe la cristalización del POE incluso desde pequeños porcentajes (TFSI-4). Su rigidez y estabilidad dimensional, aunque bajas, aumentan respecto de la muestra TFSI-1 conforme aumenta la proporción de PEG-7 (TFSI-5 y TFSI-6), pero a costa de la reducción de la conductividad. Lo que da a entender la importancia en la elección de la proporción de carga, que por un lado puede aumentar la rigidez de la muestra pero por otro reducir la conductividad iónica del material.

La adición de TPGS-7 ha sido poco ensayada, dado que en general los materiales se presentan como blandos, pegajosos y con poca estabilidad dimensional, esto es, capaces de fluir fácilmente bajo mínimas presiones, lo que los convierte en poco adecuados para los objetivos previstos. Sin embargo, tras los resultados obtenidos con la TPGS-7 en presencia del plastificante EC, se estima la posibilidad de realizar mezclas POE/LiTFSI/TPGS-7/EC, aunque esta valoración tomará sentido con el desarrollo de este capítulo.

En los electrolitos de la tabla III.1 se ha observado como regla general el aumento de la conductividad con la disminución de la cristalinidad y una mejora de la estabilidad dimensional con la adición de las sepiolitas (mayor cuando es pura que cuando está recubierta). Pero por otro lado el hecho de que grandes cantidades de carga puedan reducir la cristalinidad a la vez que mejorar las propiedades mecánicas no implica necesariamente un aumento de la conductividad, ya que la proporción de POE, obviamente disminuye.

En la figura III.2 se presenta la  $\sigma$  de los electrolitos de la tabla III.1 frente a la proporción de POE amorfo en la muestra, demostrando la importancia de la fracción amorfa del compuesto en la conductividad del mismo.



**Figura III.2.** Conductividad a 30 °C de compuestos con LiTFSI en función de la  $\chi_{\text{amorfa}}$  del material. Se representan en negro la muestra sin carga, en rojo las que contienen S, en azul las que contienen PEG-7 y en verde la que contiene TPGS-7

Estos electrolitos presentan como ventaja la relativamente elevada  $\sigma$  en ausencia de plastificante pero, como ya se ha comentado, su manipulación es difícil y resultan poco adecuados para los objetivos pretendidos, ya que fluyen con cierta facilidad cuando son presionados entre los electrodos. La preparación de compuestos similares pero con adición de EC supuso el aumento de todas estas desventajas, por lo que la línea de investigación abierta con el LiTFSI se desestimó en favor del uso de LiTf, cuyos compuestos resultaron en una mayor aceptación del plastificante (EC) sin tan evidente perjuicio de las propiedades mecánicas. Por ello no se avanzó más en la caracterización de estos materiales, centrándose finalmente el trabajo en los electrolitos preparados con LiTf.

Los resultados obtenidos con los electrolitos de LiTFSI ilustran el papel fundamental de la fase amorfa del POE en el transporte iónico. De este modo es necesario hacer un balance entre las propiedades mecánicas y de transporte iónico, ya que el aumento de la cantidad de carga puede provocar beneficios mecánicos a cambio de perjuicios en el transporte iónico.

### 3.B. Electrolitos con LiTf

En la tabla III.2 se presentan los principales electrolitos preparados con LiTf divididos en cinco grupos. Los grupos 1-4 se han formado de acuerdo con su formulación y están ordenados en orden creciente de conductividad. Además, se acompañan otro par de compuestos preparados con el objetivo de profundizar en la caracterización de los electrolitos altamente

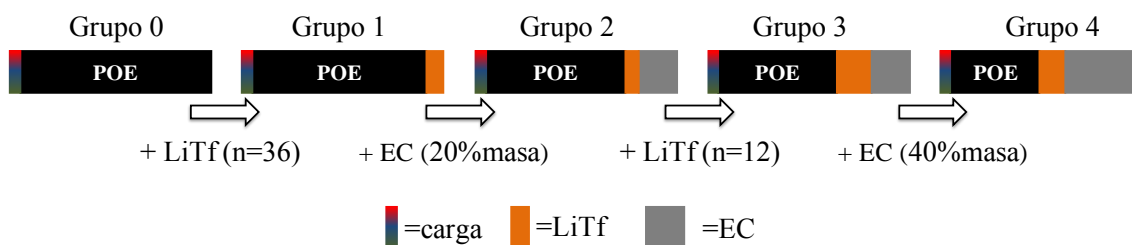
plastificados que contienen TPGS-7. Además, en el grupo 0 se presentan una serie de compuestos estudiados durante el capítulo anterior y que, por su composición, pueden resultar útiles para la caracterización de los electrolitos. Estos compuestos han sido renombrados para este capítulo, por lo que en la tabla se añade entre paréntesis la nomenclatura utilizada en el capítulo II. La tabla recoge la conductividad aproximada de cada grupo y la temperatura de fusión de cada uno de ellos.

**Tabla III.2.** Formulación y  $T_m$  de electrolitos poliméricos basados en POE/LiTf/sepiolita.

	Muestra	(% en peso)					$T_m$ (°C)
		LiTf	EC	S	PEG-7	TPGS-7	
<b>Grupo 0</b>	S1 (A-0)	-	-	-	-	-	62,5
	S2 (A-5S)	-	-	5	-	-	62,8
	S3 (A-5M)	-	-	-	5	-	63,2
	S4 (A-5V)	-	-	-	-	5	64,2
<b>Grupo 1</b> $\sigma < 10^{-5}$ S cm <sup>-1</sup> n=36	S5	9	-	-	-	-	60,6
	S6	8,5	-	5	-	-	59
	S7	8,5	-	-	5	-	60,1
	S8	8,5	-	-	-	5	60,3
<b>Grupo 2</b> $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-5}$ S cm <sup>-1</sup> n=36 %EC=20	S9	7,2	20	-	-	-	56,9
	S10	6,8	19	5	-	-	59,8
	S11	6,8	19	-	5	-	58,3
	S12	6,8	19	-	-	5	58,6
<b>Grupo 3</b> $\sigma \sim 3 \cdot 10^{-4}$ S cm <sup>-1</sup> n=12 %EC=20	S13	18,2	20	-	-	-	46,5
	S14	17,3	19	5	-	-	-
	S15	17,3	19	-	5	-	-
	S16	17,3	19	-	-	5	43,3
<b>Grupo 4</b> $\sigma \sim 9 \cdot 10^{-4}$ S cm <sup>-1</sup> n=12 %EC=40	S17	13,7	40	-	-	-	-
	S18	13	38	5	-	-	-
	S19	13	38	-	5	-	-
	S20	13	38	-	-	5	-
	S21	11,1	19	-	-	5	52,2
	S22	23,3	19	-	-	5	25
	S23	12,3	36	-	-	10	-
	S24	13	38*	-	-	5	-
	S25	10,8	47,5*	-	-	5	-
	S26	13	38*	-	-	5	-

\*En estos casos el porcentaje indicado no es sólo EC, sino una mezcla EC con otros líquidos. En S24 es una mezcla 1/1 en peso de EC y carbonato de propileno (PC), en S25 es una mezcla 4/1 en peso de EC y PC, mientras que en S26 es una mezcla 7/1 en peso de EC y el líquido iónico dodecilsulfonato de tetradecil(trihexil)fosfonio.

Partiendo de los contenidos y tipos de carga del grupo 0, ya presentados en el capítulo anterior, los electrolitos se han formulado como sigue: el grupo 1 se prepara por adición de LiTf a la formulación del grupo 0 de hasta llegar a  $n=36$ ; con la incorporación de un 20% en peso de EC se preparan los electrolitos del grupo 2; posteriormente, manteniendo constante la concentración de EC se aumenta la relación  $P[OE]_n:LiTf$  hasta  $n=12$  para obtener los electrolitos del grupo 3; finalmente, se mantiene la relación  $n=12$  y se aumenta la concentración de EC hasta un 40% en peso para preparar el grupo 4 de electrolitos. Como se mostrará en el siguiente capítulo, la conductividad de los electrolitos del grupo 4 es muy similar a la desarrollada por un electrolito líquido consistente en EC/LiTf. En el esquema III.1 se resume de manera visual la composición en peso y metodología de preparación de estos compuestos, si bien hay que aclarar que cada uno de los compuestos se extruyó a partir de los materiales iniciales, no a partir de otro compuesto.

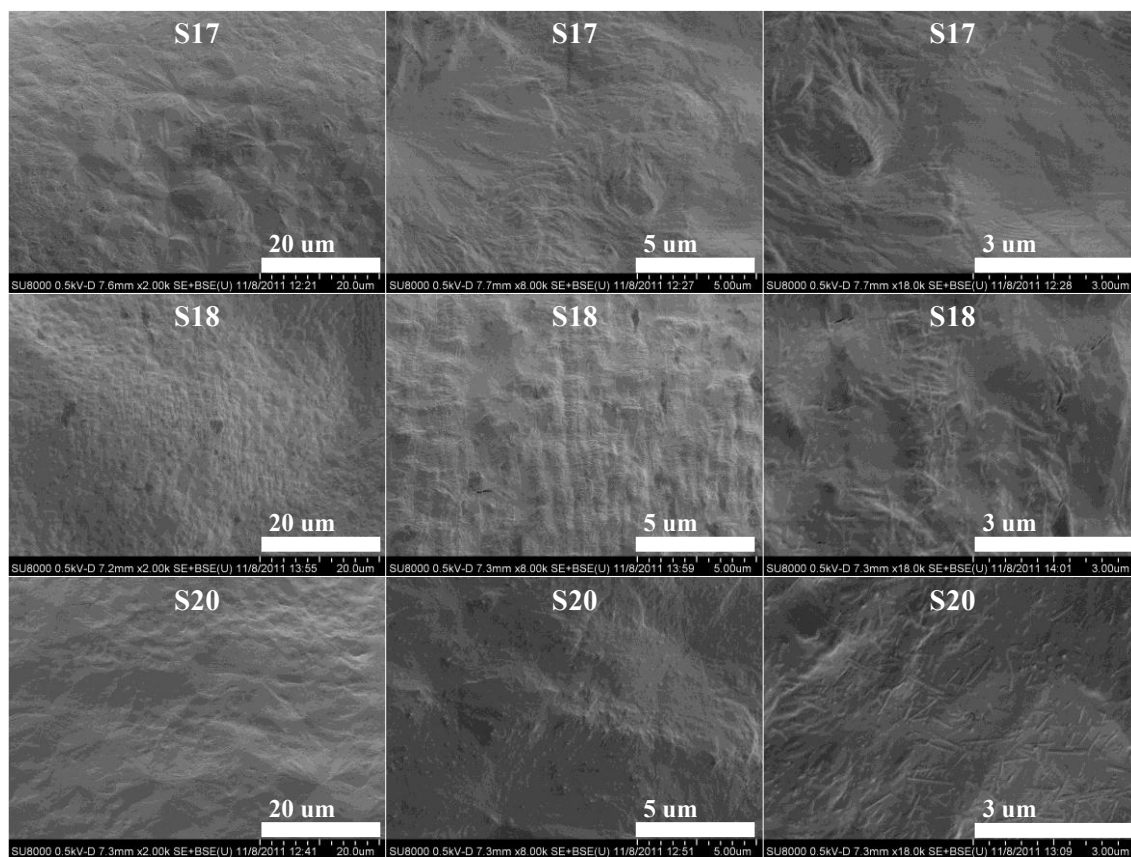


**Esquema III.1.** Resumen visual de las composiciones en masa de los compuestos con 5% en peso de carga de la tabla III.2.

### 3.B.1. Dispersión de las fibras en los electrolitos

Al igual que en los nanocompuestos del capítulo II, cualquiera de las tres nanocargas empleadas se dispersa excelentemente en todos los compuestos preparados y pueden verse por SEM fibras de sepiolita individuales. Como ocurriera en las muestras S1-S3, la orientación de las lamelas cristalinas está condicionada por la presencia o no de sepiolita y por la naturaleza de ésta. Esto ocurre incluso en los electrolitos más plastificados y menos cristalinos como son los del grupo 4. En la figura III.3 se muestran fracturas vistas por SEM de algunos de los compuestos de este grupo. Mientras que en S20 las fibras de sepiolita no muestran ninguna disposición espacial preferente respecto a la orientación de la lamela cristalina, en S18 se aprecia cierta preferencia por una orientación perpendicular.





**Figura III.3.** Imágenes de SEM de fracturas de S17, S18 y S20 a diferentes aumentos.

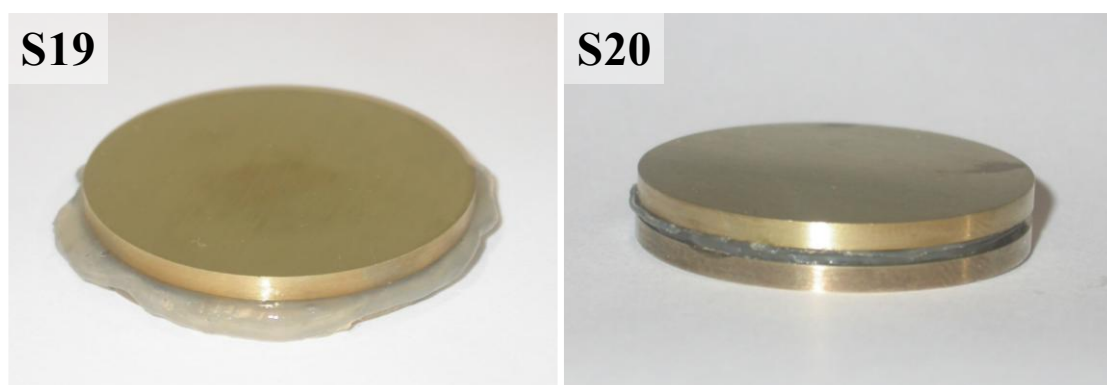
Se intentaron visualizar las muestras por TEM, pero cuando éstas se encuentran plastificadas la preparación de las secciones con el micrótopo se hace prácticamente imposible.

### 3.B.2. Comportamiento macroscópico de los electrolitos

En general, las muestras de la tabla III.2 exhiben el comportamiento que cabría esperar de sus formulaciones en cuanto a propiedades térmicas, mecánicas y electroquímicas. Así, cuanto más plastificados están los electrolitos más blandos se hacen y mayor es su conductividad. Sin embargo, el electrolito S20, con un 40% en peso de EC se sale de la tónica general marcada por el resto de electrolitos de su Grupo, pues se comporta como un sólido incluso a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del POE. Este comportamiento sorprendente y de evidente interés en el logro de los objetivos de esta tesis no se ha conseguido en el resto de electrolitos del grupo 4.

Como ilustración de este comportamiento se muestran en la figura III.4 los resultados de un sencillo experimento: se prensaron a 75 °C durante 5 min los electrolitos del grupo 4 obteniendo membranas con un espesor de 1 mm y diámetro de 3 cm. Posteriormente se colocó cada una de ellas entre dos electrodos del mismo diámetro, se calentó 10 min a 75 °C y luego se

dejó encima de cada uno de ellos una pesa de 1 kg. Los electrolitos S17-19 comenzaron a fluir entre los electrodos al poco tiempo de aplicarles la carga, mientras que el compuesto S20 no fluyó en absoluto. Las fotografías de la figura corresponden al electrolito S19 tras soportar 1 kg 10 minutos a 75 °C y al S20 tras estar 20 minutos a 75 °C y otros 20 minutos a 90 °C soportando 1 kg de peso. En estas condiciones S20 permaneció dimensionalmente estable. La combinación de esta característica y su conductividad cercana a los  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente hacen de este electrolito el más atractivo desde el punto de vista de la preparación de electrolitos sólidos poliméricos.



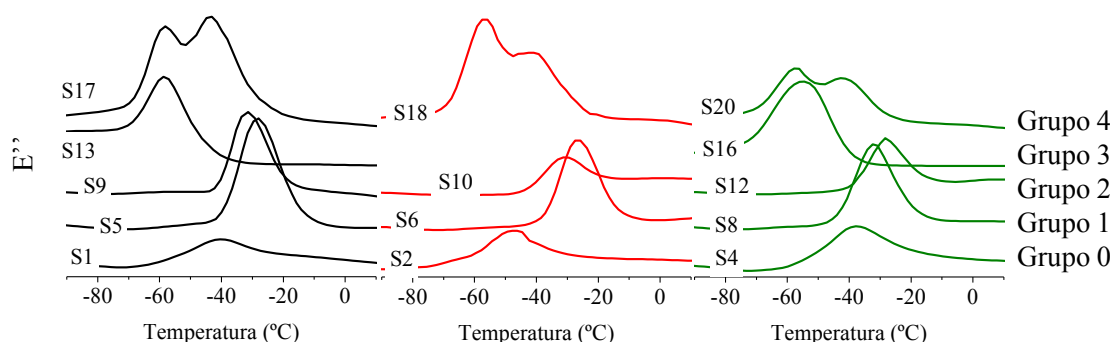
**Figura III.4.** Membranas de S19 (izquierda) y S20 (derecha). S19 tras 10 minutos a 75 °C soportando 1 kg de peso. S20 tras soportar 1 kg de peso durante 20 minutos a 75 °C más 20 minutos a 90 °C.

Los electrolitos de la tabla III.2 se han caracterizado con el objetivo de comprender el rol que juega cada uno de los componentes y, especialmente, cada una de las sepiolitas en el desarrollo de las propiedades de los materiales, haciendo especial hincapié en las diferencias aportadas por la TPGS-7.

Se han utilizado las técnicas experimentales de DMTA, DSC y PLM para el estudio de las fases y relajaciones de los electrolitos presentes en la tabla III.2.

### 3.B.3. Análisis mediante DMTA

Mediante **DMTA** se han estudiado las  $T_g$  de los distintos electrolitos haciendo un barrido de temperaturas desde -120 °C hasta aproximadamente 50 °C a 1, 5, 10 y 30 Hz. Las probetas utilizadas para las medidas fueron preparadas más de un mes antes de realizar las medidas. Algunos de los resultados del módulo de pérdidas ( $E''$ ) obtenidos a 5 Hz se muestran en la figura III.5.



**Figura III.5.**  $E''$  a 5 Hz de electrolitos de la tabla III.2: sin carga (negro), con S (rojo) y con TPGS-7 (verde).

La adición de LiTf en la relación  $n=36$  (grupo 1) hace aumentar la  $T_g$  de los electrolitos con respecto a los nanocompuestos sin LiTf (grupo 0), aunque en menor medida en el compuesto con TPGS-7. Cuando se comparan el grupo 2 con el 1, se observa que al añadir 20% en peso de EC la  $T_g$  disminuye ligeramente en los compuestos S9 y S10 y, sorprendentemente, aumenta ligeramente en S12.

El aumento de la proporción de LiTf desde  $n=36$  hasta  $n=12$  e incluso hasta  $n=8$  (no mostrada) tiene el mismo efecto en todas las muestras: un notable desplazamiento de la  $T_g$  hasta alrededor de  $-57$  °C, es decir, la  $T_g$  disminuye en los electrolitos del Grupo 3 cerca de 30 °C con respecto a los electrolitos del Grupo 2. Esto significa que cantidades suficientemente altas de LiTf pueden plastificar la matriz.

En el paso al grupo 4, aumentando la proporción de EC hasta un 40% en peso, se observan dos componentes en la  $T_g$ , una cercana a los  $-57$  °C (como en el grupo 3) y otra en torno a los  $-42$  °C. Es decir, este grupo de electrolitos parece poseer dos fase de POE, una rica en sal con  $T_g=-57$  °C y otra más pobre en sal con  $T_g=-42$  °C.

En general, parece que el LiTf influye de manera más determinante sobre la  $T_g$  del POE que el EC. La influencia de la presencia de EC en los electrolitos viene dada más por la posible disolución de LiTf en el EC y la consiguiente reducción de la fracción de complejos POE:LiTf que por la propia interacción EC-POE.

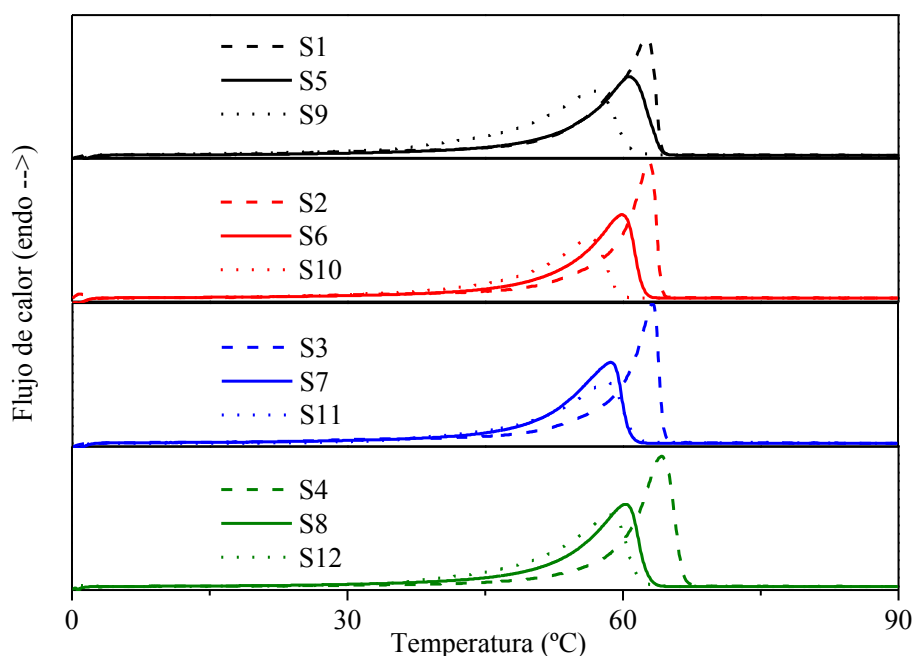
#### 3.B.4. Fusión y cristalización mediante DSC y PLM

El estudio de la fusión y la cristalización del POE en los electrolitos de la tabla III.2 se ha realizado mediante **DSC** y **PLM**. El grupo 0 ya se presentó en el capítulo anterior, observándose que el grado de cristalización y el punto de fusión apenas variaban por la

presencia de un 5% de cualquiera de las sepiolitas utilizadas, estando alrededor de 60 % en peso y 63 °C respectivamente. Sin embargo sí se apreciaron cambios morfológicos y estructurales al utilizar una u otra sepiolita.

La  $T_m$  de los compuestos se recoge en la última columna de la tabla III.2. Sin embargo no se han indicado las del grupo 4 porque la cristalización del POE en estos compuestos requiere de condiciones especiales para su análisis, ya que es extremadamente lenta y su estudio complejo, de ahí que se haya tratado de forma separada del resto.

En la figura III.6 se muestra una comparativa de las endotermas de fusión de los compuestos de los grupos 0, 1 y 2. Para hacerlo visualmente más comprensible, el área de las endotermas se ha normalizado de manera que represente la cristalinidad del POE, en lugar de la del compuesto. Esto se ha hecho también en el resto de gráficas de DSC.

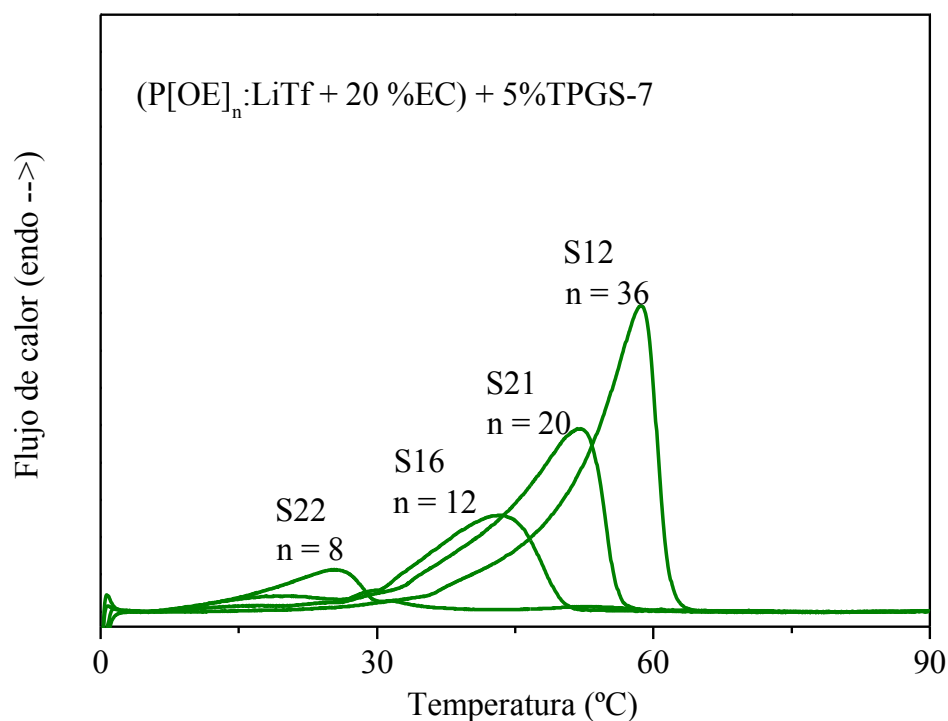


**Figura III.6.** Endotermas de fusión de las muestras de los grupos 0, 1 y 2.

En el grupo 1, la adición de LiTf en la relación  $n=36$  hace que  $\chi_c$  y la  $T_m$  disminuyan hasta aproximadamente el 50-55% y 60 °C respectivamente. De acuerdo con la literatura,<sup>34, 37-40</sup> las endotermas encontradas son debidas a una fase cristalina de POE puro o con sal muy diluida.

En los compuestos que contienen EC se observó que al realizar un segundo barrido de calentamiento los picos de fusión difieren considerablemente de los obtenidos en el primer barrido de fusión, tienden a verse poco definidos y ensanchados en la parte de baja temperatura y, conforme disminuye el % en peso de POE y su entorno se vuelve cada vez más complejo, la cristalización ocurre más lentamente y se hace cada vez más dependiente de las condiciones enfriamiento. Por ello, las endotermas mostradas para los grupos de electrolitos que contienen EC corresponden a medidas hechas en el primer barrido de fusión.

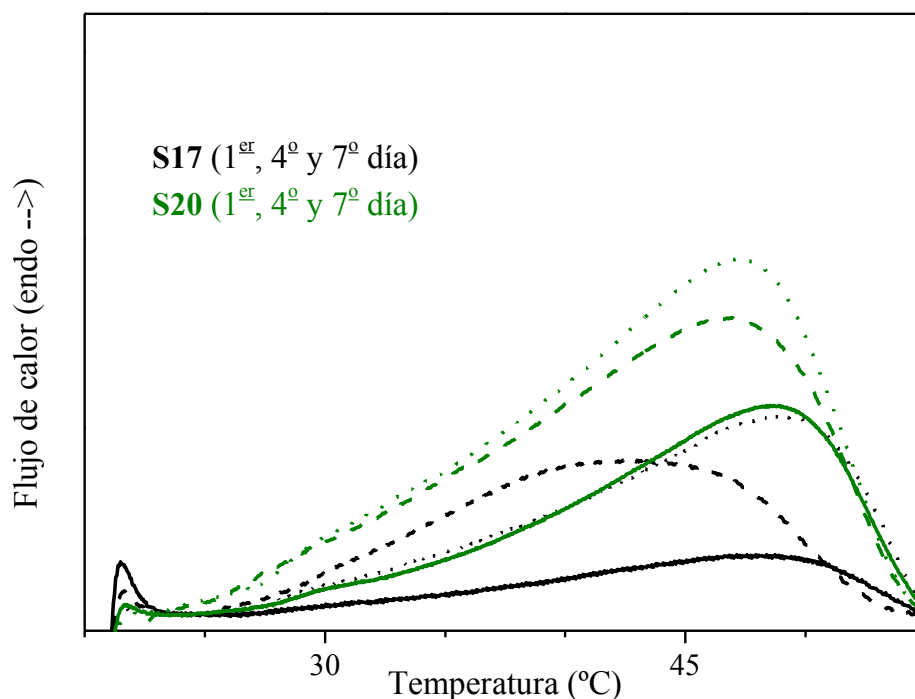
En la figura III.7 se muestran la endotermas de fusión de una serie de electrolitos que contienen un 20% en peso de EC pero distintas relaciones  $P[OE]_n:LiTf$ . Aumentando la proporción de LiTf frente al POE se consigue claramente el descenso sistemático de la  $\chi_c$  y la  $T_m$  del POE, que ya ha sido descrito ampliamente en la literatura<sup>34, 37-44</sup> y atribuido a la existencia de una fase elastomérica de moderada concentración de sal que no se encuentra en equilibrio termodinámico.



**Figura III.7.** Fusión de electrolitos que contienen TPGS-7, 20% en peso de EC y diferentes relaciones  $P[OE]_n:LiTf$ .

Como ya se ha mencionado, la presencia de un 40% en peso de EC (electrolitos del grupo 4) hace que el estudio de la cristalización de estos compuestos sea realmente difícil. Los primeros experimentos mostraron que la cristalización es extremadamente lenta. En la figura

III.8 se muestran las endotermas de fusión de los electrolitos tras fundirlos y dejarlos cristalizar varios días a temperatura ambiente. De este modo se evidenció que el compuesto S20 cristaliza más rápidamente a temperatura ambiente que el resto de muestras del grupo 4.



**Figura III.8.** Fusión de los electrolitos S17 (negro) y S20 (verde) cristalizados a temperatura ambiente durante 1 (-), 4 (---) y 7 (···) días. El tamaño del eje Y se ha reducido cinco veces respecto al de las figuras III.6 y III.7.

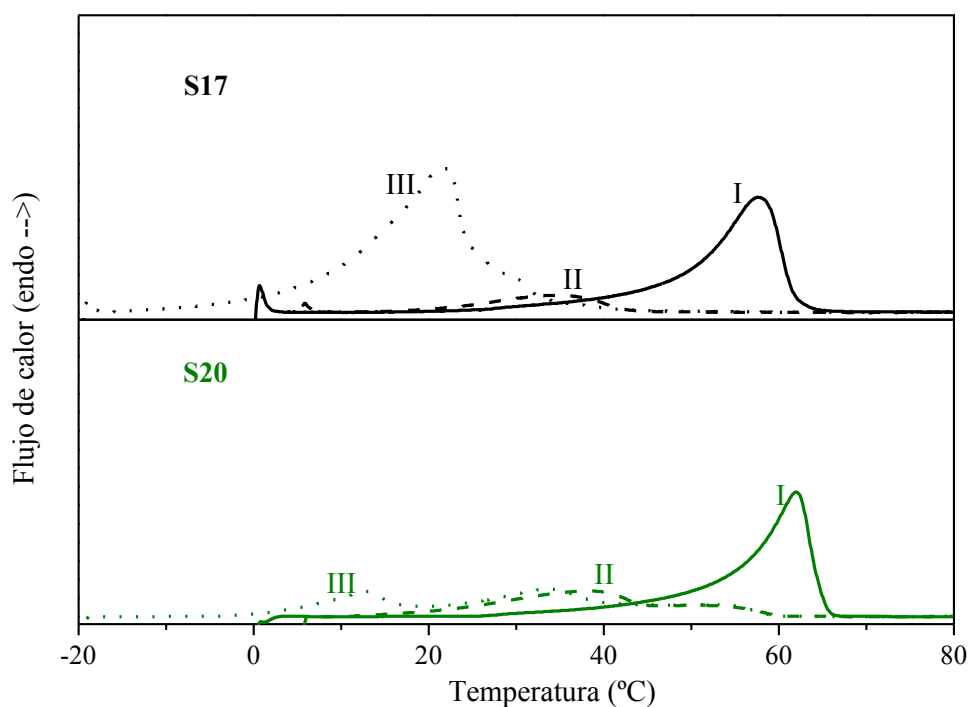
Se planearon otras condiciones de cristalización con el objetivo de caracterizar los compuestos del grupo 4. Las muestras S17-S19 se comportaron térmicamente del mismo modo, observándose diferencias con la S20. Por este motivo, en las figuras, habitualmente se comparará la S20 sólo con alguno de los compuestos S17-S19.

Básicamente, las condiciones de cristalización, tras calentar las muestras por encima de su fusión, elegidas para el análisis fueron:

- Condición I) Temperatura ambiente durante más de tres meses.
- Condición II) -5 °C durante 30 minutos.
- Condición III) -30 °C durante 30 minutos

Estos experimentos, cuyas endotermas se presentan en la figura III.9, muestran la gran dependencia de la historia térmica de este grupo de electrolitos, pudiendo obtenerse picos desde temperaturas por debajo de ambiente hasta el característico de 60 °C dependiendo del tipo de experimento y de compuesto.

Bajo la condición I todos los electrolitos muestran una endoterma similar, consistente en un pico de fusión cercano a los 60 °C, muy similar al que aparece en los compuestos de los grupos 1 y 2 (ver figura III.6), debido a la cristalización del POE puro o con una concentración de sal muy diluida ( $n=36$ ). Es decir, que aunque la cristalización es muy lenta y pueden observarse diferencias en la cinética cuando contiene o no TPGS-7, a tiempos largos a temperatura ambiente la  $\chi_c$  y la  $T_m$  son similares en todos los electrolitos.



**Figura III.9.** Fusión de los electrolitos S17 (negro) y S20 (verde) cristalizados bajo las condiciones I (línea continua), II (---) y III (···). El eje tamaño del eje Y se ha reducido a la mitad respecto al de las figuras III.6 y III.7.

Bajo la condición II aparece una endoterma ancha en todos los electrolitos con el máximo centrado en ~36 °C. La posición de la endoterma es similar a la que se obtenía con el aumento de la concentración de sal de litio hasta  $n=12$  en la figura III.7. Sin embargo, mientras que éste es el único pico que aparece en los compuestos S17-S19, en el electrolito S20 aparece un hombro que se extiende hasta los 60 °C, como si la fase cristalina desarrollada bajo la

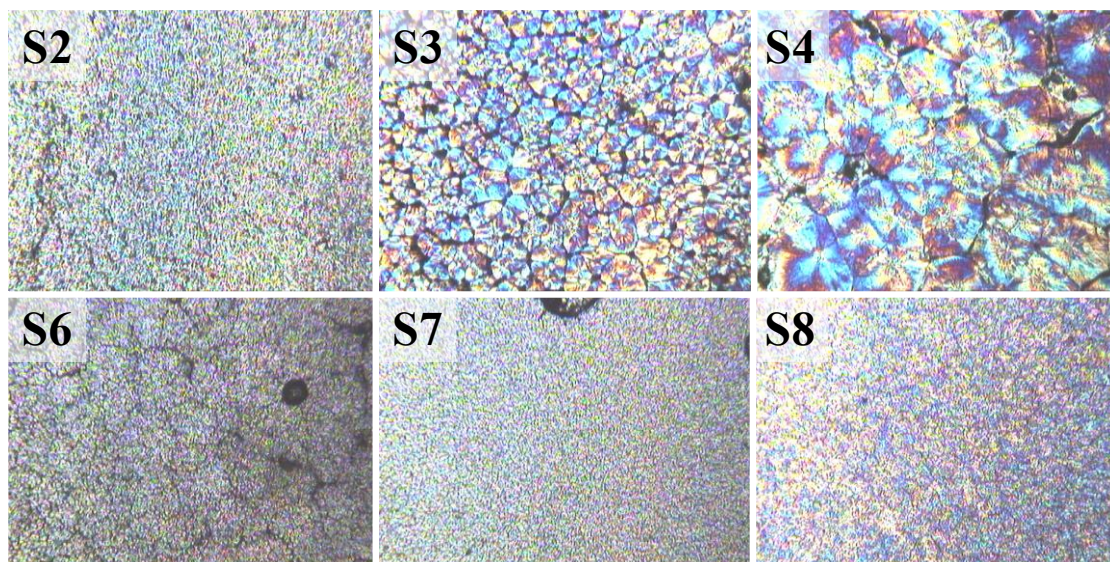
condición I, se pudiera también desarrollar bajo la condición II, dada la cinética más rápida en S20.

Finalmente, bajo la condición III, las muestras S17-S19 presentaron una gran endoterma de fusión ligeramente por encima de 20 °C. El área de esta endoterma y su posición sugieren que se trate de la fusión de una fase rica en EC que puede cristalizar en estas condiciones. Pero de nuevo, la S20 se comporta de una forma completamente distinta a las demás; aparecen tres picos de fusión: un primer pico sobre los 13 °C que, de acuerdo a la literatura<sup>42-44</sup> y atendiendo a la figura III.7, puede ser debido a una fase que contiene P[OE]:LiTf > 8 y gran proporción de EC. Los otros dos picos son similares a los obtenidos bajo la condición II. El electrolito S20, a diferencia de los S17-S19, no muestra una fase rica en EC capaz de cristalizar bajo la condición III. Este aspecto es importante, ya que sugiere que bajo la condición III, mientras en los compuestos S17-S19 existe una separación de fases con dominios ricos en EC y dominios ricos en POE, el electrolito S20 se compone más bien de dominios con diferente concentración de sal.

Aunque, como ya se ha comprobado en el capítulo anterior, la **PLM** requiere gran cuidado a la hora de preparar las muestras e interpretar los resultados, es una técnica que proporciona mucha información cuando se emplea complementariamente con el DSC.

En este capítulo se analizaron los diferentes electrolitos de la tabla III.2 con objeto de identificar las distintas morfologías que se desarrollan en condiciones similares a las descritas por DSC. Para la preparación se utilizaron membranas de unas 100 µm que se calentaron sobre un porta a 100 °C durante 10 minutos y se extendieron suavemente sobre él antes de que cristalizaran. En la figura III.10 se incluyen imágenes de muestras del grupo 0 (ya expuestas en el capítulo anterior) y del grupo 1, observándose con claridad el efecto nucleante del LiTf cuando n=36 en todas las muestras del grupo 1. Estas muestras cristalizan a partir de gran cantidad de núcleos, formándose esferulitas muy pequeñas, sin diferencias apreciables debidas a la diferente naturaleza de las cargas, al contrario de lo que ocurre en ausencia de la sal de litio.

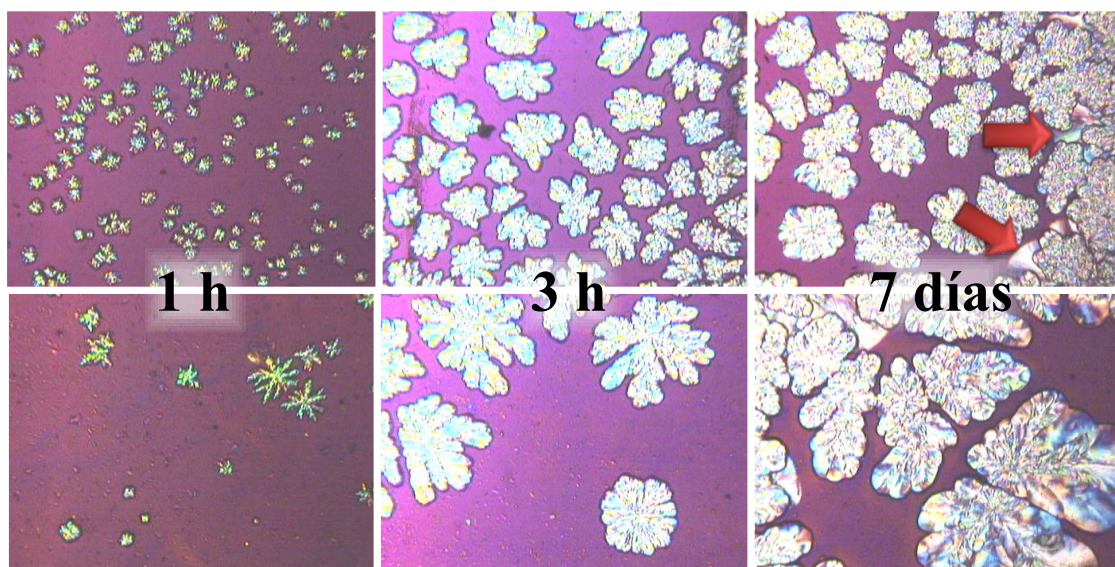




**Figura III.10.** Imágenes de PLM de los compuestos S2, S3 y S4 del grupo 0 y S6, S7 y S8 del grupo 1 cristalizadas a temperatura ambiente.

Este efecto nucleante deja de ser evidente una vez se añade el 20 o el 40% en peso de EC. Con la adición de EC se aprecia por PLM una disminución de la velocidad de cristalización.

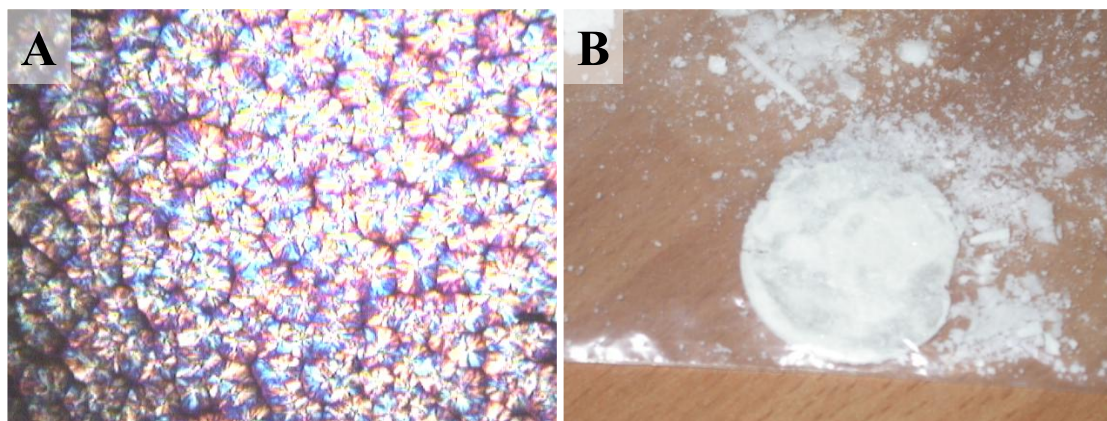
Los compuestos del grupo 2 cristalizaron a temperatura ambiente mostrando birrefringencia a lo largo de toda la muestra con la típica morfología esferulítica. Sin embargo, cuando la relación de sal es  $n=12$ , los electrolitos de los grupos 3 y 4 presentan un comportamiento diferente y muy dependiente de las condiciones de cristalización. La velocidad de cristalización de los electrolitos de estos grupos es considerablemente menor. Por ejemplo, en la figura III.11 se muestran imágenes de los compuestos S13 (sin carga) y S16 (que contiene TPGS-7) cristalizadas a temperatura ambiente tras 1 h, 3 h y 7 días. Los centros de nucleación pueden verse ya tras la primera hora, más numerosos en S13 que en S16, y su crecimiento dendrítico es evidente al cabo de 3 horas. Tras largos periodos de tiempo (7 días) a temperatura ambiente, el crecimiento dendrítico parece haberse desarrollado en convivencia con el esferulítico. Pero, mientras en S13 las dendritas y esferulitas aparecen como entidades separadas, en S16 las esferulitas parecen crecer a partir de las dendritas, como un único ente. Esto sugiere una progresiva y lenta separación de fases en S13, que resulta, tras 7 días, en la cristalización de clásicas esferulitas con el patrón de la cruz de Malta típico de una fase rica en POE.



**Figura III.11.** Imágenes de PLM de las muestras S13 (arriba) y S16 (abajo) tras diferentes tiempos de cristalización a temperatura ambiente.

Este tipo de morfologías dendríticas han sido observadas en mezclas miscibles de POE y compuestos en los que intervienen fuertes interacciones moleculares.<sup>52-56</sup> Por otro lado, en mezclas de POE con polímeros amorfos en los que las interacciones moleculares son débiles, se encontró el clásico crecimiento esferulítico con el patrón de cruz de Malta.<sup>55-58</sup> El crecimiento dendrítico está originado por la fuerte interacción del POE con el LiTf y la formación de complejos, interacción cuyo efecto sobre las propiedades térmicas y mecanodinámicas ha sido caracterizado ya en este capítulo por DMTA y DSC.

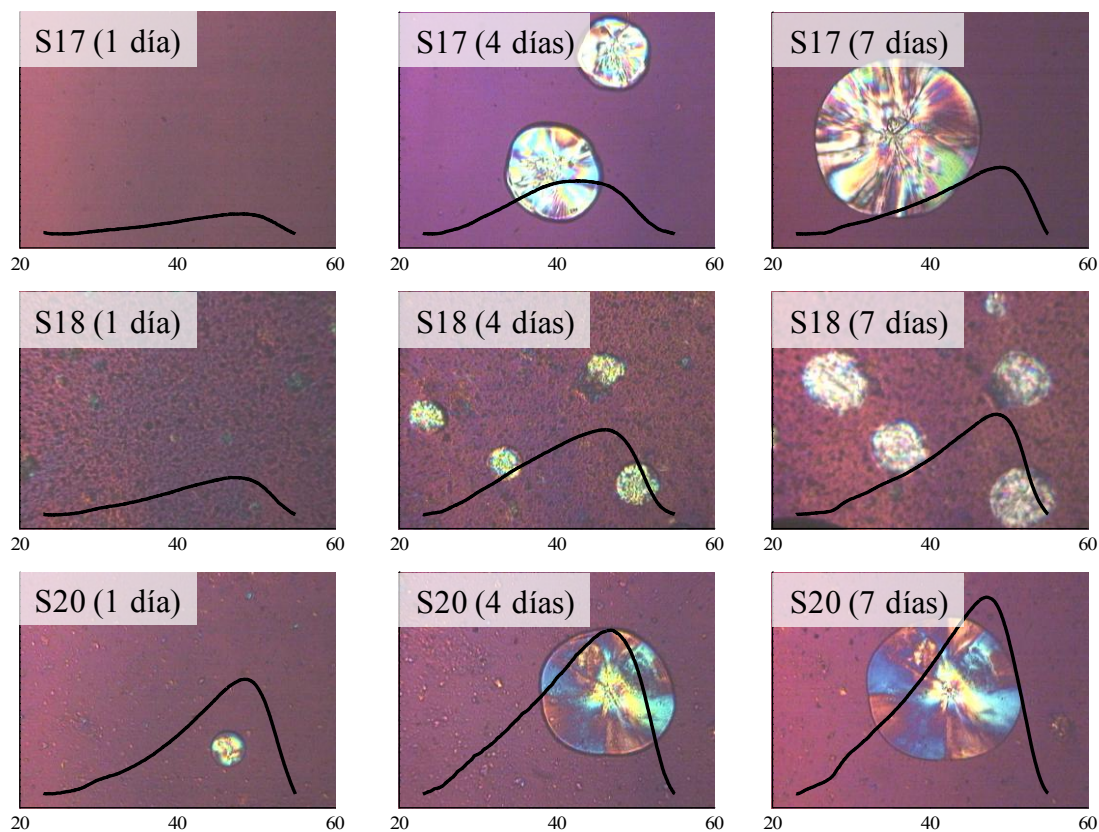
La baja miscibilidad e interacción del POE con el EC se evidenció al preparar una muestra únicamente a partir de estos dos componentes con un 40% en peso de EC. Aparentemente los componentes se mezclaron bien y se pudo prepararse una membrana. En estas condiciones la cristalización del POE, observada por PLM, es más lenta que en el POE puro, sin embargo la morfología observada por PLM no parece estar afectada por la presencia de EC, como muestra la figura III.12-A, algo característico de mezclas con débil interacción.<sup>55-58</sup> A tiempos largos las dos fases se separan y la cristalización del POE supuso la expulsión de cristalitas de EC de la matriz polimérica, como se refleja en la fotografía en la figura III.12-B.



**Figura III.12.** A: imagen de PLM de la cristalización del POE en la mezcla POE(60% en peso)/EC(40% en peso). B: Segregación de las fases y expulsión de los cristalitas de EC a simple vista.

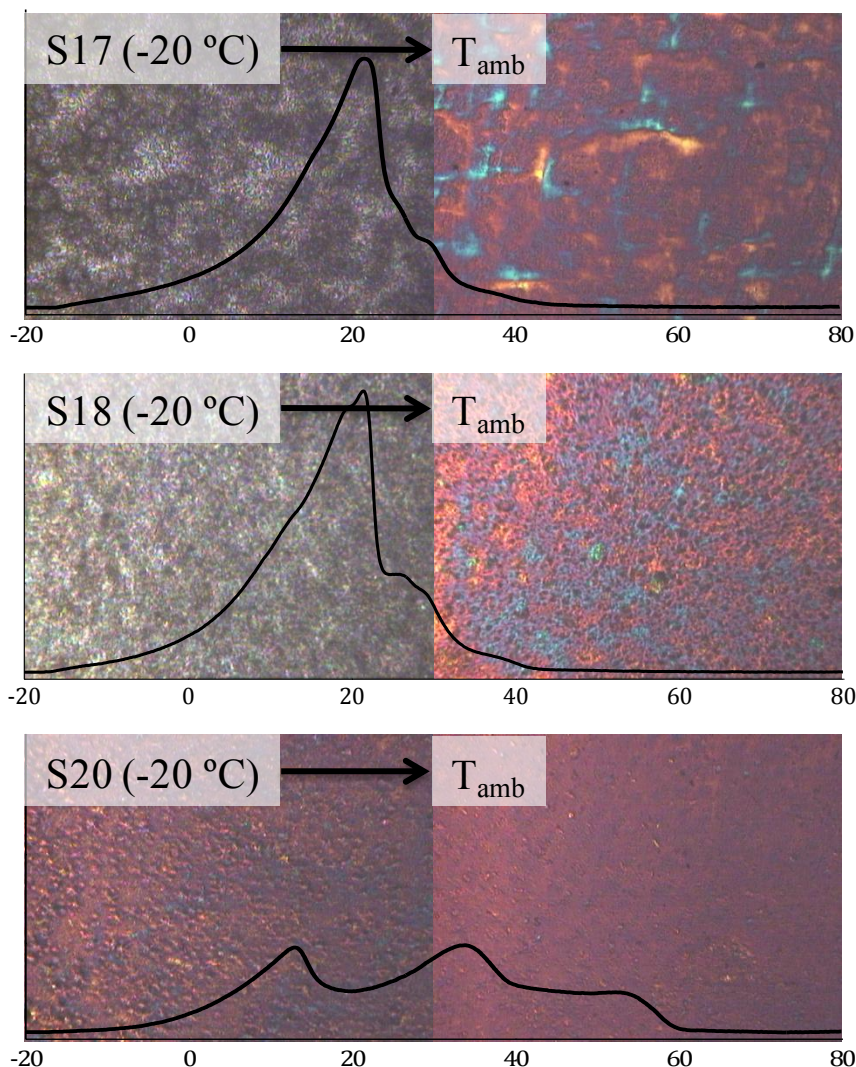
Las diferencias más notables relativas a la adición o no de sepiolita y a la naturaleza de ésta son las que se producen en los compuestos con un 40% en peso de EC. Como ocurriera en el análisis calorimétrico, las muestras del grupo 4 tuvieron que ser sometidas a diferentes condiciones de cristalización que el resto para poder apreciar por PLM las diferencias morfológicas propiciadas por la presencia o no de las diferentes cargas. En la figura III.13 se muestran imágenes de la evolución de la cristalización a temperatura ambiente de algunas de las muestras del grupo 4. Para una mejor comprensión se han superpuesto las endotermas de fusión, indicando la temperatura en °C, obtenidas en condiciones similares. Se puede observar en las imágenes que la cristalización se desarrolla muy lentamente, aunque en el electrolito S20 la formación de esferulitas comienza antes que en el resto de electrolitos del grupo 4, de acuerdo con los resultados de DSC de la figura III.8. Con el paso de los días se observan diferencias sustanciales en la cristalización: S18 presenta un mayor número de esferulitas que son de menor tamaño; S17 y S20 presentan esferulitas mayores, pero sólo en las esferulitas formadas en la S20 se intuye la cruz de malta.

Los electrolitos de este grupo no presentan crecimiento dendrítico como ocurría en los del grupo 3, lo que se debe a que parte del LiTf se disuelve en el EC en lugar de ser complejoado por el POE, como se dedujo de los análisis de DMTA (figura III.5) y DSC.



**Figura III.13.** Imágenes de PLM de muestras del grupo 4 cristalizadas a temperatura ambiente durante varios días. Se superponen la endotermas de fusión obtenidas en muestras cristalizadas en condiciones similares, indicando la temperatura en °C.

Cuando los compuestos se enfriaron muy por debajo de ambiente, como en la condición III impuesta en DSC, se observó por PLM (figura III.14) que los compuestos S17-S19 pierden la isotropía característica del material fundido, sin embargo, la S20 apenas muestra birrefringencia y la que se aprecia es completamente distinta a la mostrada por S17-S19. En todas ellas se observa claramente la fusión de la estructura formada en ese tiempo.



**Figura III.14.** Imágenes de PLM de muestras del grupo 4 cristalizadas a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas y visualizadas inmediatamente a temperatura ambiente. Se superponen las endotermas de fusión obtenidas en muestras cristalizadas en condiciones similares.

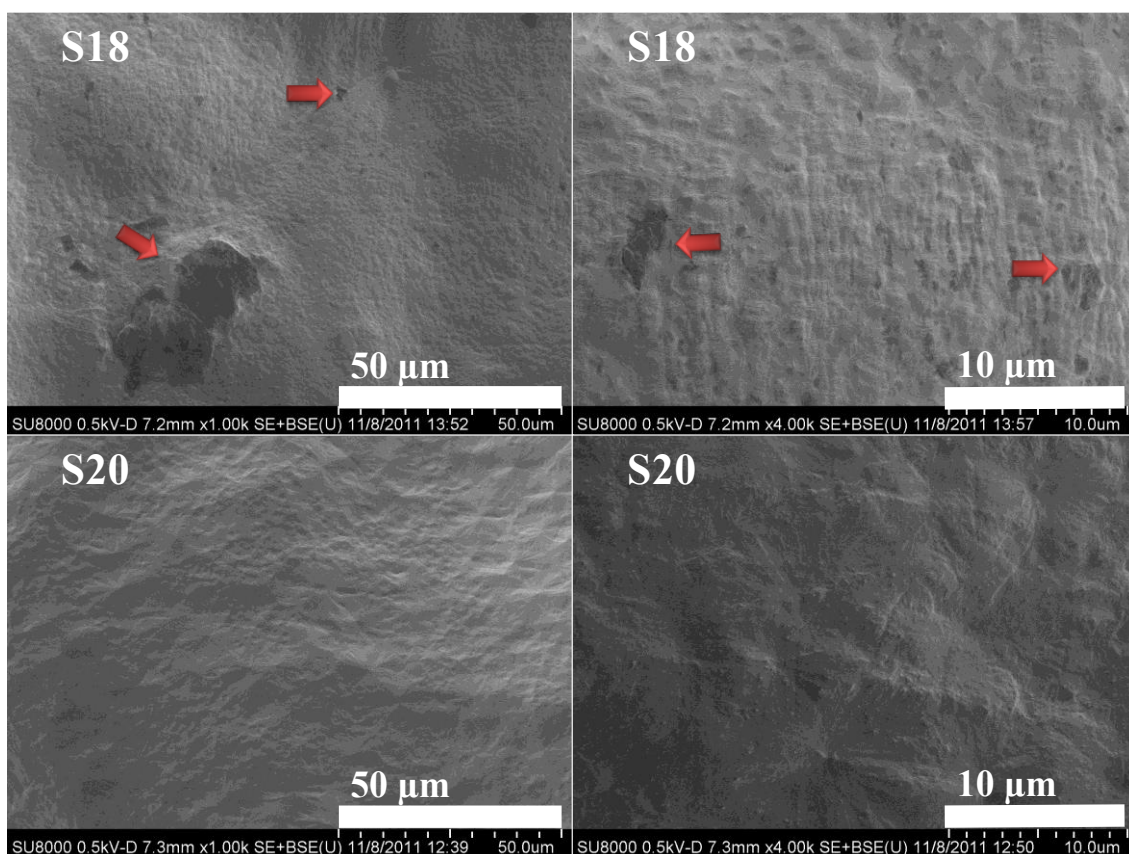
Considerando los resultados obtenidos hasta el momento en el estudio de las fases de los electrolitos que contienen LiTf se puede proponer el siguiente escenario: el litio interacciona fuertemente con el POE para formar complejos, a bajas concentraciones puede actuar como nucleante, pero a concentraciones elevadas el efecto plastificante del anión  $\text{Tf}^-$  resulta en el descenso de la  $T_g$ . Por su parte  $T_m$  y  $\chi_c$  también disminuyen a medida que aumenta la proporción de sal debido a varias causas, el ya mencionado descenso de  $T_g$  y la formación de una fase elastomérica de moderada concentración de sal. El EC no interacciona fuertemente con el POE, pero reduce su velocidad de cristalización y al disolver parte de la sal es capaz de disminuir la concentración de LiTf en el entorno del POE. Por tanto, los electrolitos de los grupos 3 y 4, cristalizan muy lentamente a temperatura ambiente, tendiendo a la cristalización de POE puro en coexistencia con una fase amorfa POE/LiTf/EC. Aunque este escenario es común en todos

los electrolitos del grupo 4, el S20 presenta ciertas particularidades: la cristalización del POE ocurre más rápidamente y en una morfología y con una  $T_m$  que recuerdan inicialmente más al POE puro que el resto de compuestos, lo que sugiere que en S20 las cadenas de POE están menos impedidas por el LiTf.

3.B.5. Separación de fases en los electrolitos altamente plastificados

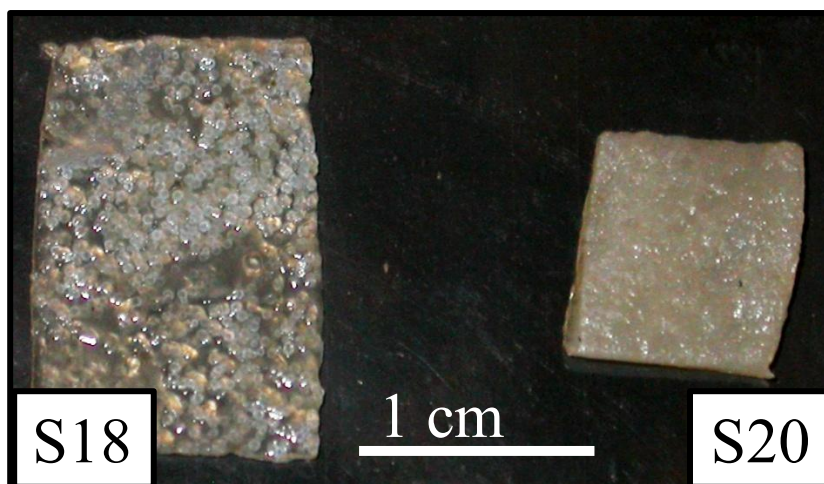
Si antes se había deducido la posible separación de fases producida en los compuestos S17 y S18 en una fase rica en POE y otra fase rica en EC, es probable que, en estas muestras, el LiTf se localice preferentemente en la fase rica en POE; la presencia de LiTf complejoado con POE ralentizaría según esta hipótesis la cristalización del polímero, permitiendo así la cristalización de la fase rica en EC bajo la condición III (figura III.9).

Una revisión de las imágenes tomadas por SEM deja patente que la separación está claramente presente en el compuesto S18 y no se observa bajo las mismas condiciones en S20, lo que se presenta en las imágenes de la figura III.15 señalando los dominios que se observan con distinto contraste y que pueden deberse a la fase rica en EC.



**Figura III.15.** Imágenes SEM a 1000x (izquierda) y 4000x(derecha) aumentos de los compuestos S18 y S20.

La existencia de una separación de fases macroscópica en las membranas preparadas con S17-S19 quedó patente en un experimento sencillo en el que una membrana fundida y prensada de cada uno de los electrolitos del grupo 4 se dejó evolucionar a temperatura ambiente durante 2 meses. En los electrolitos S17-S19 se observó una separación de fases macroscópica, mientras que eso no ocurre en S20. En la figura III.16 se muestra como ejemplo la fotografía de S18 junto a S20 pasados dos meses de su procesado. La fase continua y transparente que se detecta en la muestra S18 ha de ser una fase amorfa rica en EC, mientras que las esferulitas visibles a simple vista han de consistir en una fase rica en POE. La presencia de una fase continua rica en EC es la causa probable de la baja estabilidad dimensional de los electrolitos S17-S19 como ya se mostró en la figura III.4.



**Figura III.16.** Fotografía de una membrana de S18 y otra de S20 en las que se evidencia a simple vista la separación de fases en S18.

Los resultados presentados en este apartado sugieren que el 5% en peso de TPGS-7 que contiene el electrolito S20 proporciona la capacidad de evitar la separación de fases (al menos macroscópica) que de otra forma ocurre en los electrolitos altamente plastificados del grupo 4, desarrollándose un comportamiento pseudosólido en este compuesto. Esta propiedad, el comportamiento pseudosólido en un electrolito altamente plastificado, es fundamental para la consecución del objetivo principal de esta tesis y por ello se ha realizado un estudio completo de la reología de los electrolitos que recogen la tabla III.2.

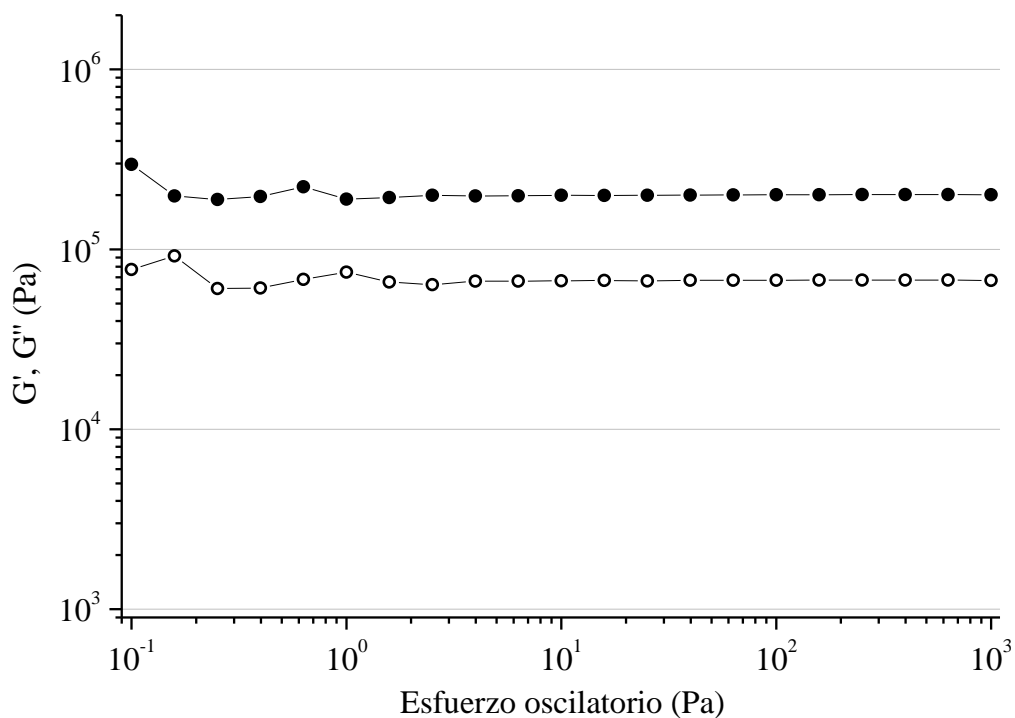
### 3.B.6. Comportamiento reológico de los electrolitos

En los ensayos reológicos, en un barrido de frecuencias y esfuerzo oscilatorio, los polímeros presentan típicamente un comportamiento pseudo sólido a altas frecuencias, caracterizado por  $G' > G''$  y una pendiente poco pronunciada de  $G'$ , y un comportamiento líquido a bajas frecuencias, caracterizado por  $G' < G''$  y una pendiente de  $G'$  pronunciada.

Sin embargo, en electrolitos como los preparados en la tabla III.2, la presencia de la sal disuelta, el plastificante de bajo peso molecular y las fibras aciculares de sepiolita o sepiolita orgánicamente modificada pueden desplazar el comportamiento sólido hacia mayores o menores frecuencias. Por un lado, se espera que el EC disminuya la viscosidad global del material, desplazando el comportamiento líquido a frecuencias más altas, mientras que por otro lado, la presencia de la carga puede desplazar el comportamiento en uno u otro sentido, tanto promover un comportamiento más sólido o más líquido dependiendo de las interacciones carga-polímero.<sup>27, 29, 59, 60</sup>

El primer paso en la caracterización reológica de los materiales fue la determinación del **intervalo de viscoelasticidad lineal**, en el que se ha de trabajar, ya que los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) son independientes del esfuerzo al que es sometido el material. En este intervalo la relajación de esfuerzos varía linealmente con la deformación. El test se realiza en varias muestras mediante un barrido de esfuerzos a 75 °C a una frecuencia media ( $\omega=10 \text{ rad s}^{-1}$ ), presentando valores constantes de  $G'$  y  $G''$  en el rango completo de esfuerzos estudiado ( $10^{-1}$  -  $10^3 \text{ Pa}$ ). En la figura III.17 se presenta el resultado obtenido con el compuesto S12 como ejemplo del rango de viscoelasticidad lineal.

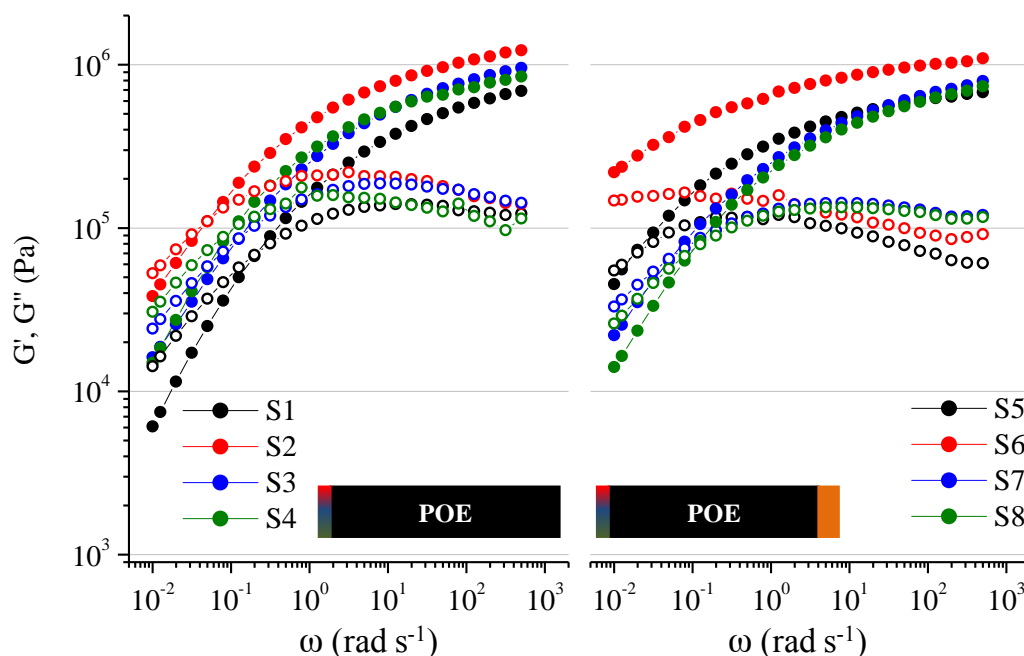




**Figura III.17.** Módulos  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) para un barrido de esfuerzo oscilatorio a  $\omega=10 \text{ rad s}^{-1}$  y  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  sobre la muestra S12.

Para el estudio de las propiedades viscoelásticas de los compuestos se realizan barridos de **frecuencia oscilatoria** utilizando un esfuerzo ( $\sigma_0$ ) de  $10 \text{ Pa} > \sigma_0 > 100 \text{ Pa}$  con el objetivo de permanecer dentro del régimen de viscoelasticidad lineal. Los resultados se exponen a lo largo de la siguiente sección, presentándolos sucesivamente desde los compuestos del grupo 0 hasta los del grupo 4 con el objetivo de determinar la influencia de cada componente de la formulación en el comportamiento viscoelástico de los materiales.

La figura III.18 muestra el comportamiento reológico de los compuestos de los grupos 0 y 1. El estudio reológico de las muestras del grupo 0 se ha descrito anteriormente en el capítulo II, en el que se concluyó que las interacciones polímero-carga son más fuertes en el orden  $\text{POE/S} > \text{POE/TPGS-7} > \text{POE/PEG-7}$  debido a que en el caso de las sepiolitas modificadas la interacción se produce principalmente entre el POE y el agente modificante de las sepiolitas TPGS-7 y PEG-7.



**Figura III.18.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) de los grupos 0 y 1 a 75 °C.

La adición de LiTf en una relación  $n=36$  aumenta considerablemente los módulos y desplaza su intersección a frecuencias menores en las muestras S5 y S6 (comparándolas con sus parejas S1 y S2), pero no ocurre lo mismo en S7 y S8, en las que apenas se producen cambios en comparación con sus parejas del grupo 0. El  $\text{Li}^+$  complejado, que ya se ha visto que puede actuar como nucleante, puede ejercer en este caso como entrecruzante físico y reforzar el sistema, hasta el punto de que el compuesto S6 se comporta como un pseudo sólido en todo el intervalo de frecuencias, debido a la suma de los efectos reforzantes de la sepiolita pura y el LiTf. Curiosamente no ocurre esto en los compuestos S7 y S8, que, en presencia de PEG-7 y, especialmente, de TPGS-7 incluso ven reducidos sus módulos. Es posible que en estos electrolitos el  $\text{Li}^+$  se compleje no solo con el polímero sino también con las cadenas de PEG y TPGS que están recubriendo la sepiolita. En este caso, cuanto mayor sea la capacidad del recubrimiento orgánico de la sepiolita de complejar el  $\text{Li}^+$  menor número de puntos de entrecruzamiento y de interacciones carga-polímero estarán presentes en el material compuesto, presentando, como es el caso, un comportamiento reológico muy similar al presentado por el POE cargado únicamente con sepiolitas recubiertas.

En este punto, resulta interesante recordar la evolución de la  $T_g$  que se presentó en la figura III.5. Mientras que la adición de LiTf resultó en un aumento de 14 °C de la  $T_g$  en los compuestos S5 y S6, en los compuestos S7 (no mostrado) y S8 apenas aumentó 4 °C, lo que hace más consistente la hipótesis de que el  $\text{Li}^+$  pueda complejarse en el recubrimiento de la

sepiolita y contribuya mucho menos a la modificación de las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

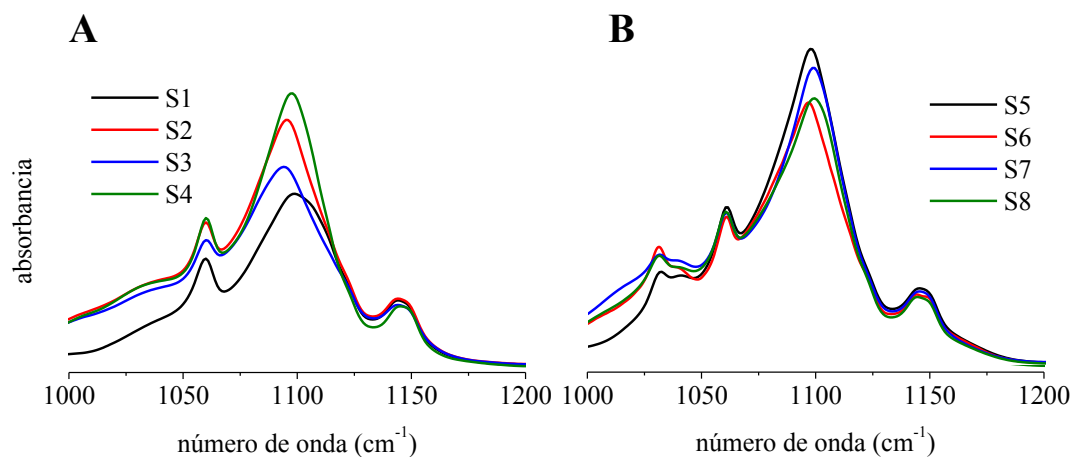
Debe tenerse en cuenta además que, si bien el  $\text{Li}^+$  puede tener un efecto reforzante sobre el POE, su contracción tiene un efecto plastificante, por lo que la adición de sal puede producir tanto un endurecimiento de la matriz como su plastificación. Por ejemplo, en S8, el efecto plastificante está claramente más presente que en S6 debido a la más que probable complejación de una fracción del  $\text{Li}^+$  en las cadenas de PEG del recubrimiento con TPGS en el caso de S8. El electrolito S7, cuya sepiolita tiene un número menor de cadenas de PEG adsorbidas sobre su superficie, presenta un comportamiento intermedio entre S6 y S8, aunque más similar a este último.

Las interacciones carga-polímero y  $\text{Li}^+$ -polímero se hacen patente en la región espectral de la vibración de tensión asimétrica  $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ ,  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$  mostrada en los espectros de infrarrojo de la figura III.19. Al tratarse de vibraciones de esqueleto, las  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$  son muy sensibles al estado de agregación (orden/desorden) y a la movilidad de la cadena. Cuando el POE está en disolución, fundido o plastificado el pico aparece a  $1114\text{ cm}^{-1}$ . Cuando la movilidad está restringida, el pico se desplaza a números de onda menores.<sup>61</sup>

En la figura III.19-A, se observa que en S1 la banda debida a los  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$  se compone de un pico a  $1099\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1108\text{ cm}^{-1}$ . Como consecuencia de la interacción entre el polímero y la carga, en las muestras S2-4 la intensidad relativa del hombro a  $1108\text{ cm}^{-1}$  disminuye y la componente a  $1099\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a números de onda alrededor de  $1097\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ . En S5, el hombro a  $1108\text{ cm}^{-1}$  casi ha desaparecido y la principal componente se desplaza hasta  $1097\text{ cm}^{-1}$ . Es decir, la adición de LiTf a S1 para preparar S5 tiene similares consecuencias espectroscópicas que la adición de carga. De hecho, todas las muestras del grupo 1 presentan espectros similares, ya que los  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$  reflejan la participación de la unidad repetitiva del polímero en las interacciones, ya sea con la carga, con el  $\text{Li}^+$  o con ambos.

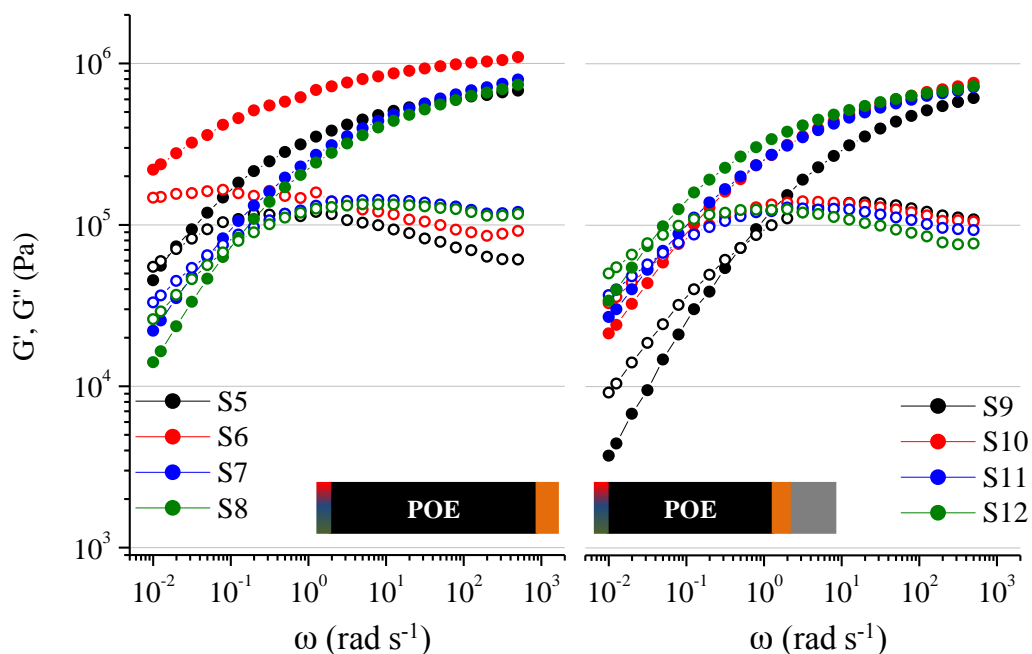
Este efecto ya ha sido detectado anteriormente por otros autores<sup>62, 63</sup> y se ha demostrado por FTIR que la fuerte interacción complejante del  $\text{Li}^+$  con las cadenas de POE persiste incluso a temperaturas muy superiores a la de fusión del POE<sup>61, 64</sup> y, en complejos  $\text{P[OE]}_3\text{:Li}^+$  el pico se desplaza hasta  $1081\text{ cm}^{-1}$ .

Las consecuencias reológicas de esta fuerte interacción en fundido también se han descrito por otros autores<sup>51</sup> y queda patente en la comparación de los módulos y la intersección de S1-S2 frente a S5-S6.



**Figura III.19.** Espectros de FTIR de los grupos 0 (A) y 1 (B) en la región de los  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$ .

En la figura III.20 se presentan los datos reológicos obtenidos con los electrolitos de los grupos 1 y 2. Cuando se plastifican los electrolitos añadiendo un 20% en peso de EC se produce un descenso considerable del módulo elástico en S9, el electrolito sin cargar y, en menor medida, en S10 respecto de sus parejas sin EC S5 y S6. Sin embargo, como puede observarse en la figura III.20, en las muestras del grupo 2 que contienen sepiolita recubierta (S11 y S12) ocurre un inesperado aumento del módulo elástico y el desplazamiento de la intersección a frecuencias más bajas con respecto a las parejas de los grupos 0 y 1. Esta modificación de las propiedades viscoelásticas es claramente mayor en el compuesto con TPGS-7 (S12) que en el preparado con PEG-7 (S11). A pesar del sorprendente resultado, resulta congruente con el aumento de la  $T_g$  que, en la figura III.5, se observaba al pasar del compuesto S8 al S12.



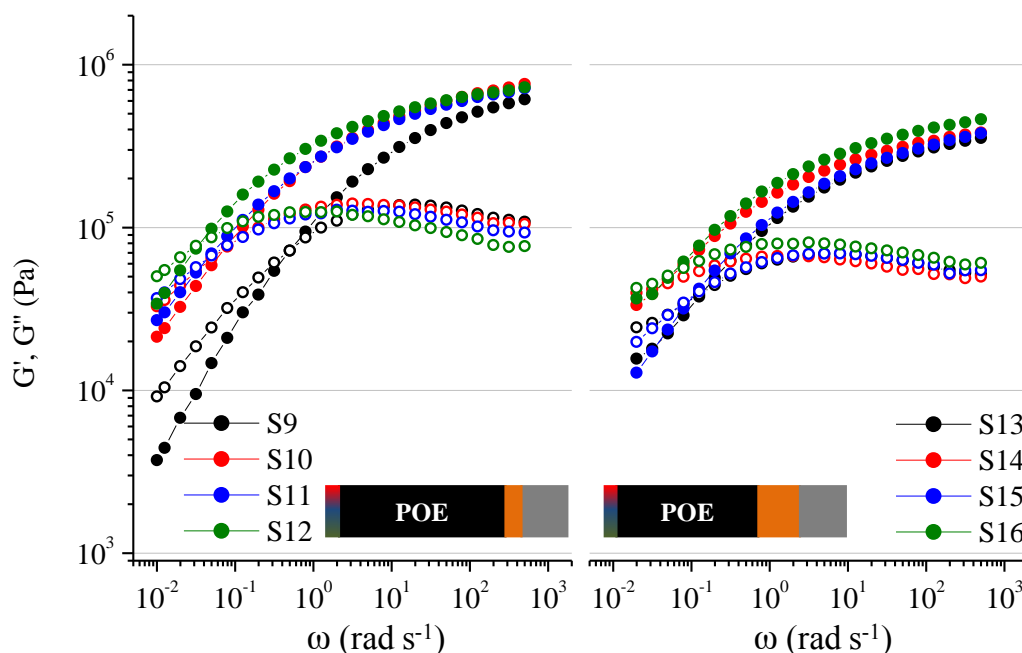
**Figura III.20.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) de los grupos 1 y 2 a 75 °C.

Para entender estos resultados hay que considerar los distintos efectos que puede producir en el electrolito la adición de EC: a) plastificación de la matriz, lo que disminuiría los módulos, b) solvatación del  $\text{Li}^+$ , reduciendo la capacidad de éste para actuar como entrecruzante físico en la matriz de POE, lo que también haría disminuir los módulos y c) hinchamiento de los compuestos orgánicos (PEG y TPGS) que recubren la sepiolita. Este último efecto tiene como consecuencia una mejor interacción del modificante orgánico con la matriz polimérica, creando así nuevos sitios de interacción (como se muestra en el esquema III.2) que propician la formación de una red tridimensional transitoria. La formación de la red se traduce en un aumento del módulo en electrolitos plastificados.

Obviamente, estos nuevos entrecruzamientos son exclusivos de los electrolitos con sepiolita modificada orgánicamente. En el caso de la sepiolita pura, la incorporación de EC en el electrolito reduce la interacción entre la sepiolita y el POE, por competir el disolvente y el polímero en su interacción con los silanoles superficiales. En el caso de las sepiolitas modificadas, los nuevos sitios de interacción que se producen por hinchamiento de la fase orgánica de la organosepiolita serán más eficaces con TPGS-7 que con PEG-7, tanto por el mayor grado de modificación en la primera como por la longitud de las cadenas y la organización micelar del TPGS.

Una mayor adición de sal hasta una relación  $n=12$  para pasar del grupo 2 al grupo 3 produce un aumento en los módulos del electrolito sin sepiolita S13 y en menor medida de S14,

y una ligera disminución en el caso de S15 y S16, es decir, efectos semejantes a los observados al pasar del grupo 0 al 1, cuando se añadía sal en relación  $n=36$ . Como ocurriera al comparar los grupos 0 y 1, también se observa en la comparación entre los grupos 2 y 3 un desplazamiento de la intersección de los módulos a frecuencias menores cuando la sepiolita no está modificada o cuando no tiene sepiolita. Las gráficas correspondientes a esta comparativa se presentan en la figura III.21.

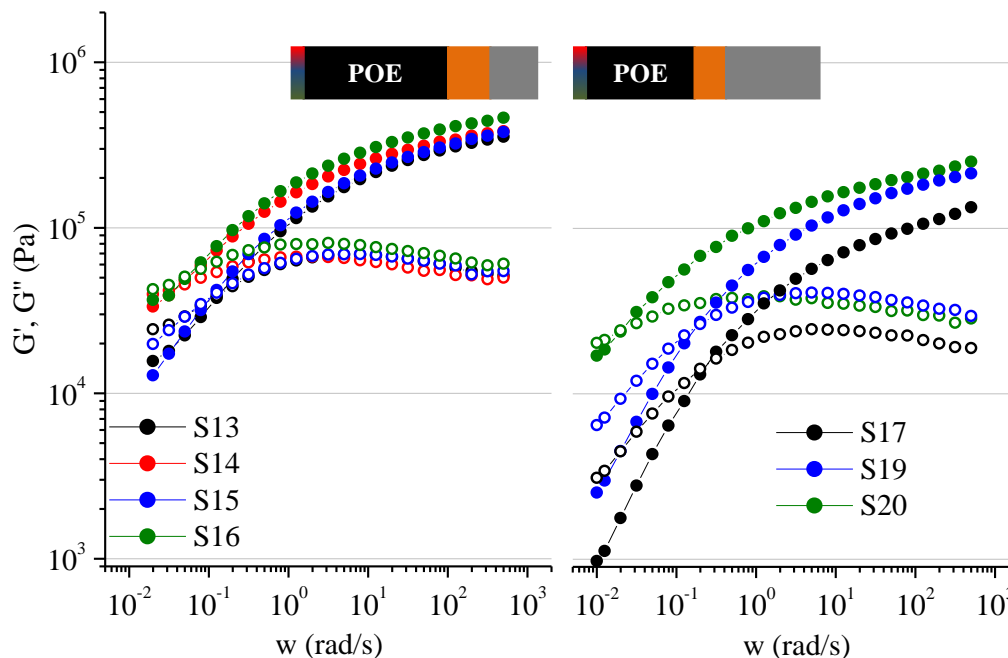


**Figura III.21.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) de los grupos 2 y 3 a 75 °C.

Para comprender mejor el comportamiento que se observa en la figura III.21 es interesante recordar el análisis por DMTA de la figura III.5, donde se constató que la adición de LiTf en la relación  $n=12$  en los compuestos del grupo 3 produjo el mismo efecto sobre la  $T_g$  de todas ellas, disminuyendo su valor en unos 30 °C debido a la plastificación del POE por el contraión triflato. Es decir que en todas las muestras de grupo 3 que se presentan en la figura III.21 la matriz de POE está igualmente plastificada por el anión. Sin embargo, el efecto de refuerzo del catión depende de la naturaleza de la carga y su capacidad para complejar el  $Li^+$ . El balance de los efectos plastificante y reforzante del anión y catión respectivamente en cada muestra origina los distintos comportamientos reológicos de la figura III.21. Así, el efecto de endurecimiento se observa claramente en el electrolito en ausencia de carga (S13). Por el contrario, en los electrolitos cargados con sepiolita modificada (S15 y S16) los módulos se ven

reducidos, algo que en menor medida también se observa en el compuesto con sepiolita pura (S14).

En la figura III.22 se recogen los resultados reológicos de los grupos 3 y 4. Dado que los resultados de los electrolitos S17-S19 son similares no se representan todos para proporcionar una mejor visualización de las gráficas.



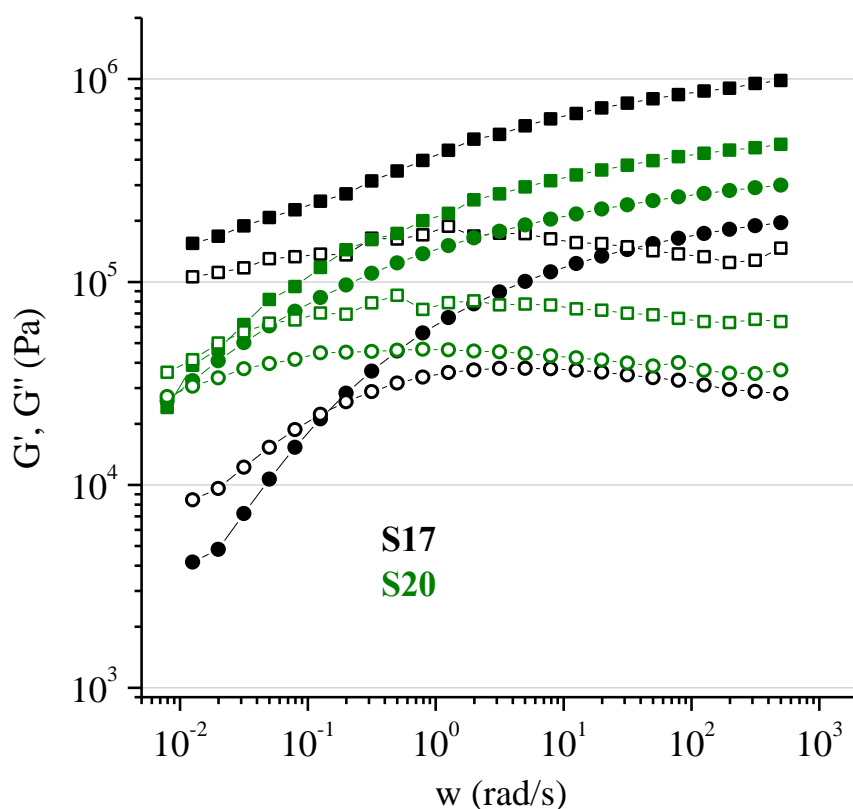
**Figura III.22.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) de los compuestos de los grupos 3 y 4 de los electrolitos a 75 °C.

En los compuestos S17-S19 la adición de EC hasta un 40% en peso causa el esperado descenso de los módulos y un notable desplazamiento de su intersección a frecuencias mayores, lo que explicaría el comportamiento de fluido viscoso mostrado en la figura III.4 y encaja con la separación de fases macroscópica evidenciada a simple vista (figura III.16) y por DSC (figura III.9). Sin embargo, el electrolito S20 permanece prácticamente inalterado respecto al S16. Esto indica que la sepiolita modificada con TPGS-7 es capaz de mantener las interacciones con el POE incluso en presencia del EC.

La presencia de TPGS-7 en los electrolitos altamente plastificados conduce, por tanto, al desarrollo de un comportamiento pseudo sólido. La hipótesis es que en presencia de EC el TPGS es capaz de hincharse provocando dos efectos distintos y asociados: i) El aumento de las interacciones entre el polímero y las cadenas de PEG pertenecientes al TPGS, que forman de

este modo una red transitoria, y por otro lado, ii) el impedimento de la separación de fases, rica en EC/rica en POE, que sí ocurre en el resto de electrolitos altamente plastificados.

Debido a la separación de fases que ocurre en S17-S19, los resultados de los ensayos reológicos sobre estas muestras pueden verse afectados por la historia térmica o el procesado, como ya se ha visto por DSC que ocurre con la cristalización. Básicamente se observaron ciertas peculiaridades cuando las muestras fueron sometidas a distintos barridos de frecuencia consecutivos. La metodología seguida consistió en someter a los electrolitos del grupo 4 a varios barridos de frecuencia consecutivos: primero a 60 °C, luego a 75 °C y finalmente a 90 °C. Los resultados que se obtienen a 60 °C son muy similares a los obtenidos en los experimentos anteriores a 75 °C y presentados en la figura III.22, pero, tal y como cabía esperar, con valores de los módulos ligeramente mayores a 60 °C que a 75 °C. Conforme se aumenta la temperatura para realizar el siguiente barrido de frecuencias, inesperadamente, tanto a 75 °C como a 90 °C, se produjo un aumento de los módulos, siendo este aumento mucho más evidente en los compuestos S17-S19 que en el S20. En la figura III.23 se presentan los módulos obtenidos en el primer barrido, que se realizó a 60 °C, y en el tercer barrido, realizado a 90 °C.



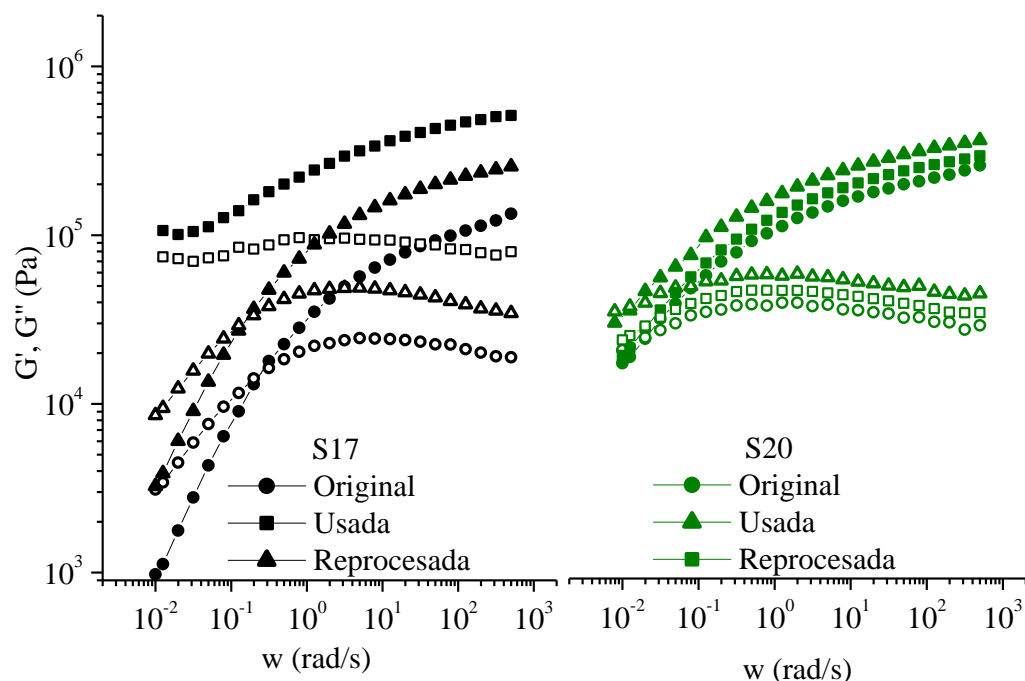
**Figura III.23.**  $G'$  (símbolos llenos) y  $G''$  (símbolos vacíos) de los compuestos del grupo S17 (negro) y S20 (verde) en el primer barrido a 60 °C (círculos) y en el tercer barrido a 90 °C (cuadrados).



Ya Kelarakis y Giannelis<sup>29</sup> observaron un resultado similar al aumentar la temperatura en compuestos basados en POE de menor peso molecular ( $10^3 < M < 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ), aunque en el caso que nos ocupa la causa del aumento de los módulos no es el aumento de la temperatura, ya que los resultados de los módulos obtenidos inicialmente a 75 °C (figura III.23) son menores que los obtenidos a 60 °C, por lo que lo más probable es que este hecho sea debido a una organización de las fases durante la realización de los ensayos, muy especialmente durante la parte final del ensayo, en que a bajas frecuencias la muestra está sometida a las deformaciones durante tiempos más largos. Tampoco se podía excluir, en el momento de realizar los experimentos, que durante los ensayos reológicos los compuestos que presentan separación de fases (S17-S19) estuvieran perdiendo una parte del plastificante.

Para probar la reversibilidad o irreversibilidad del aumento de módulo con los barridos a temperaturas crecientes, las muestras usadas en los ensayos consecutivos a 60, 75 y 90 °C fueron cortadas y prensadas a la temperatura de extrusión varias veces para simular un reprocesado y se volvió a realizar el barrido de frecuencias a 75 °C.

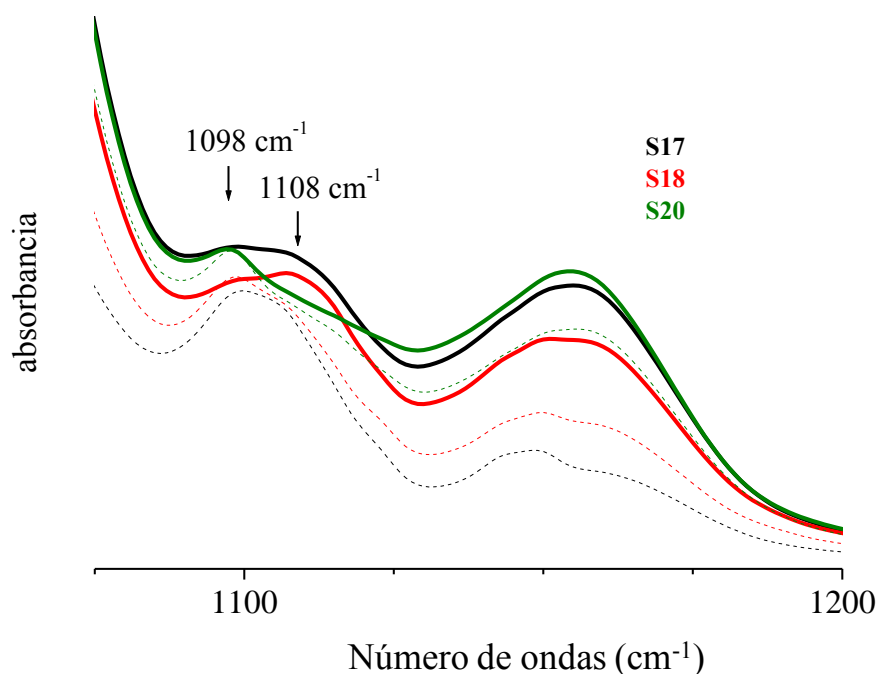
En la figura III.24 se presenta la comparativa de los resultados obtenidos a 75 °C en S17 (similar a los resultados de S18 y S19) y S20 durante las distintas condiciones: a) muestra original, que no ha sido medida anteriormente, b) muestra usada, que ya ha sido sometida a un primer barrido de frecuencias a 60 °C y c) muestra reprocesada tras ser sometida a 3 barridos consecutivos de frecuencia. Cuando las muestras se someten a barridos consecutivos de frecuencia los módulos  $G'$  y  $G''$  aumentan respecto a los módulos obtenidos en las muestra no sometidas a un ensayo reológico previo. Este aumento es mucho mayor en los compuestos S17-S19 que en la S20 y además no presentan la intersección  $G'-G''$ . Sin embargo, el aumento de los módulos en S20 es poco importante y su intersección permanece invariable. A simple vista, las muestras sometidas a varios barridos de frecuencia se endurecen, como indican los aumentos de módulos. Tras reprocesar las muestras “endurecidas” se obtuvieron resultados similares a los resultados que se obtienen con el material inicial. Si bien en el electrolito S20 los cambios en los valores de los módulos son poco significativos, en los electrolitos S17-S19 el reprocesado produce en gran medida una vuelta a su estado original. Además, al constatarse la reversibilidad del aumento de módulo se excluyó que éste se debiera a la pérdida de plastificante durante los barridos. La figura III.24 evidencia por tanto que mientras S20 es bastante independiente de la historia de la muestra la reología de S17 (y los demás) depende claramente de ella.



**Figura III.24.** Comparativa de los módulos  $G'$  (símbolos rellenos) y  $G''$  (símbolos vacíos) de los compuestos S17 y S20 a 75 °C en estado original, usados y reprocesados.

Del mismo modo que ocurre con la reología y la cristalinidad, los espectros de infrarrojo también dependen de la historia de la muestra: tiempo transcurrido desde la extrusión, desde el moldeo en fundido, etc. Por ejemplo, se muestran en la figura III.25 los espectros de FTIR obtenidos para los compuestos S17, S18 y S20 antes y después de realizar el estudio reológico que dio lugar al “endurecimiento” de las muestras S17 y S18.

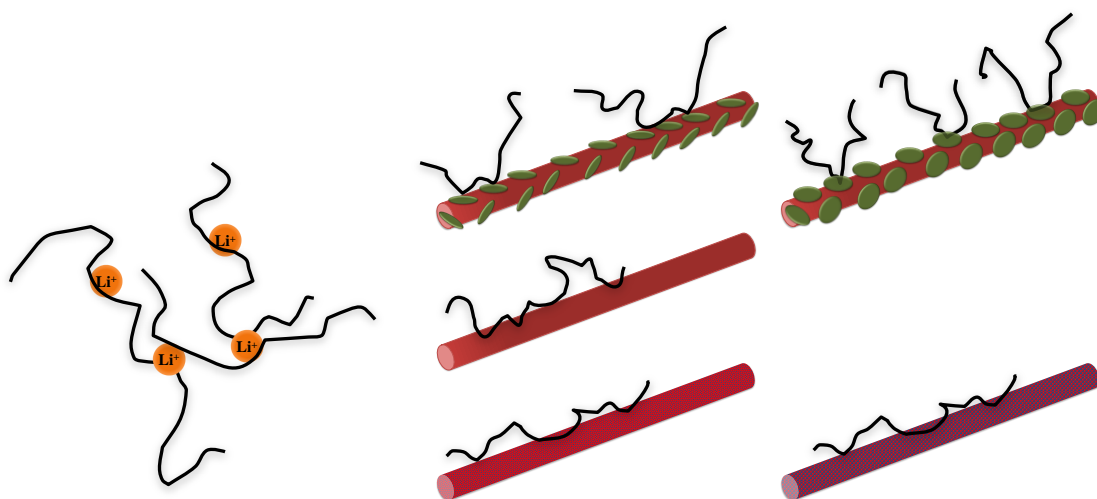
Antes de los ensayos reológicos, los compuestos S17 y S18 presentaban en la región de los  $\nu_a(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$  una ancha banda principal con dos componentes intensas superpuestas, a  $1108\text{ cm}^{-1}$  y  $1098\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la muestra original S17 sólo presentaba la banda a  $1098\text{ cm}^{-1}$ . Tras los ensayos reológicos, en los que se apreció un “endurecimiento” de las muestras S17 y S18, el espectro FTIR de éstas también cambió, presentando sólo la banda a  $1098\text{ cm}^{-1}$ , como ocurre en la S20, pero en ésta tanto antes como después de los ensayos reológicos. Estos datos corroboran la ya mencionada separación de fases desarrollada en los electrolitos S17-S19 consistente en una fase rica en EC, en la que el POE es más móvil (con banda en  $1108\text{ cm}^{-1}$ ) y otra fase rica en POE, con movilidad más restringida (con banda en  $1098\text{ cm}^{-1}$ ). Tras los ensayos reológicos, el “endurecimiento” presentado por los compuestos S17-S19 se debe a una homogeneización de las fases que, en FTIR, se manifiesta como una disminución de las bandas de  $1108\text{ cm}^{-1}$  asociada a la fase de POE con mayor movilidad.



**Figura III.25.** Espectros de FTIR de los electrolitos S17, S18 y S20 antes (línea continua) y después (línea discontinua) de los experimentos reológicos.

3.B.7. Propuesta de interacciones y estructuras

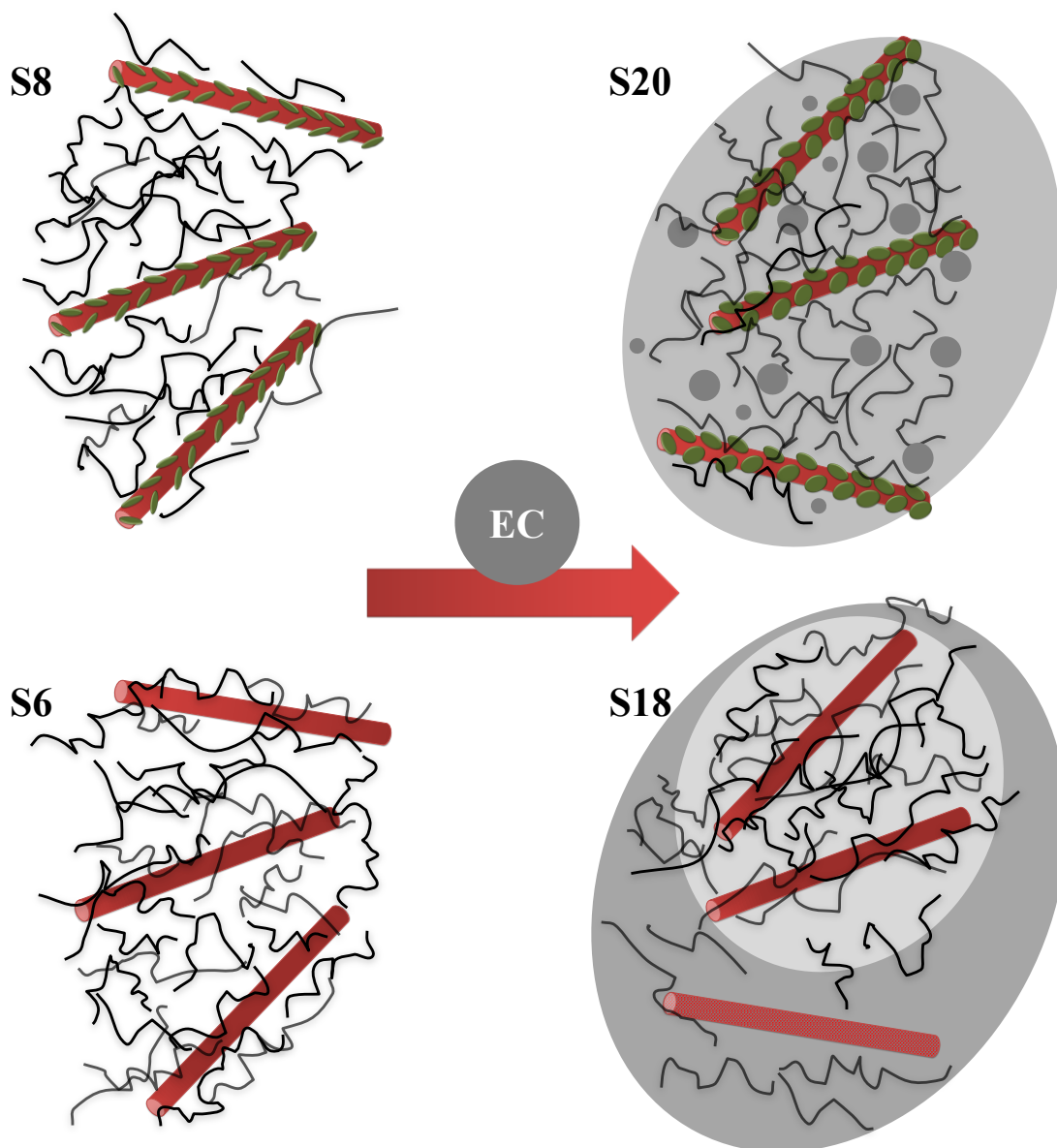
A partir del estudio realizado sobre los compuestos de los grupos 0 a 4 contenidos en la tabla III.2 se pueden proponer con bastante grado de certeza las interacciones que ocurren entre los distintos constituyentes de las mezclas y que tratan de resumirse el esquema III.2.



**Esquema III.2:** Sitios de entrecruzamiento de los electrolitos. A la izquierda: complejación del  $\text{Li}^+$  con las cadenas de POE. En el centro, de arriba abajo, interacciones de POE con TPGS-7, con sepiolita pura y con PEG-7. A la derecha, de arriba abajo, interacciones del POE con TPGS-7 y PEG-7 con los recubrimientos “hinchados”.

Del capítulo anterior ya se concluyó que la sepiolita pura interacciona de manera más fuerte que las sepiolitas PEG-7 y TPGS-7 con el POE. A lo largo de este capítulo se ha mostrado cómo el  $\text{Li}^+$  también es capaz de interactuar fuertemente con el POE y formar puntos de entrecruzamiento físico que refuercen la matriz de POE, sin embargo el contraión Tf tiene efecto plastificante y por tanto los efectos son en cierto modo contrapuestos. Por otro lado, los agentes modificantes de la sepiolita (PEG y TPGS) son capaces de complejar el  $\text{Li}^+$ , por lo que en los electrolitos que contienen PEG-7 y TPGS-7 el efecto reforzante del  $\text{Li}^+$  es menor. En presencia de EC las sepiolitas pueden adsorber parte de éste y así los recubrimientos se “hinchán” pudiendo mejorar las interacciones carga-polímero en los compuestos con sepiolita modificada.

En el esquema III.3 se propone la estructura para los electrolitos (se omite la sal en el esquema) cuando en ellos está dispersa la TPGS-7 o la S. El éxito de la utilización de TPGS-7 en los compuestos altamente plastificados radica en la capacidad del TPGS adsorbido sobre la sepiolita de incorporar EC, evitando la separación de fases, a la vez que se mantienen los entrecruzamientos entre el POE y las cadenas de PEG del TPGS. Como se representa en el esquema III.3, cuando se añade sepiolita (o cuando no se añade carga) la separación de fases tiene lugar debido a la limitada compatibilidad del EC con el POE. Se sabe que el POE interacciona fuertemente con la sepiolita, por lo que es probable que se formen dominios de fase rica en POE en que las cadenas de POE están bien adsorbidas sobre la superficie de la sepiolita. A su vez, existen dominios de fase rica en EC en los que probablemente la sepiolita haya adsorbido EC sobre su superficie y el POE sea incapaz de interactuar con ella. La situación en el caso de los electrolitos que contienen PEG-7 sería similar a los que contienen TPGS-7 en ausencia de plastificante, pero dada la morfología del recubrimiento con PEG y su poca o nula capacidad de “hincharse”, en presencia de plastificante la situación es más parecida a la de los electrolitos que contienen S.



**Esquema III.3.** Estructura propuesta de los electrolitos sin plastificar (izquierda) y altamente plastificados (derecha), cuando están cargados con S (abajo) y con TPGS-7 (arriba).

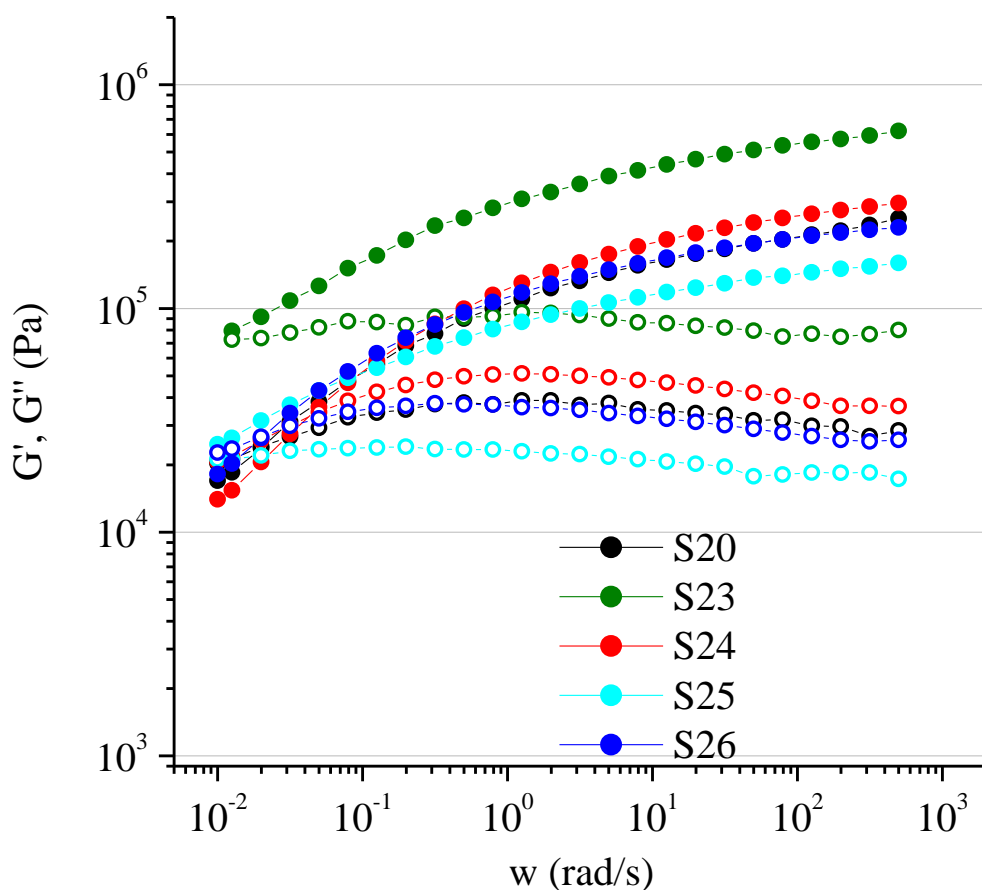
### 3.B.8. Otros electrolitos altamente plastificados que contienen TPGS-7

Esta capacidad de la TPGS-7 de proporcionar más entrecruzamientos con el POE en presencia de EC y de estabilizar microdominios de plastificantes se ha probado con una serie de compuestos adicionales (S23-S26) que también contienen TPGS-7. Los resultados obtenidos con estos compuestos se presentan en la figura III.26 y se comparan con los del electrolito S20. La preparación de estos nuevos compuestos atiende a dos razones: en el caso del electrolito S23 es comprobar si es posible mejorar las propiedades mecánicas aumentando la cantidad de TPGS-7, y en el caso de los S24-S26 comprobar si es posible sustituir el EC por otros

plastificantes o disolventes que puedan proporcionar mejores propiedades conductoras y/o mecánicas. Con este último propósito se ha empleado:

- PC: un plastificante de propiedades dieléctricas muy similares al EC pero con una temperatura de fusión muy inferior a la de éste y que mezclado con EC dificulta la cristalización de este último. Se han preparado los compuestos S24 y S25.

- Líquidos iónicos: se han preparado una serie de muestras empleando los líquidos iónicos comentados en la parte experimental. Se observó durante y tras la extrusión de los compuestos que estos líquidos iónicos son prácticamente incompatibles con el POE. Su compatibilidad mejoró cuando los compuestos se mezclaron con TPGS-7, pero aun así tienden a exudar con el tiempo incluso con sólo un 5% en peso de líquido iónico. El compuesto S26, del que se muestran los resultados, con un 5% en peso de dodecilmencenosulfonato de tetradecil(trihexil)fosfonio no exuda y se pueden preparar membranas finas y manejables.



**Figura III.26.**  $G'$  (círculos llenos) y  $G''$  (círculos vacíos) de los compuestos altamente plastificados que contienen TPGS-S (S20 y S23-S26)

De los resultados expuestos en la figura III.26 se pueden hacer una serie de observaciones. Cuando se duplica la cantidad de carga los módulos elástico y viscoso del compuesto S23 duplican su valor a bajas frecuencias respecto a los del S20, la intersección entre ambos se desplaza a  $\omega < 10^{-2}$  rad s<sup>-1</sup> y la pendiente de G' en frente a  $\omega$  en la zona terminal se hace aún menor, lo que indica una intensificación de las características pseudo sólidas.

Cuando en la formulación se sustituye la mitad del EC por PC (electrolito S24) la intersección de los módulos se desplaza muy ligeramente a frecuencias mayores. Cuando se añade un 50% en peso de plastificante (mezcla 4/1 en peso de EC/PC) el comportamiento reológico de S25 permanece similar al de la muestra S20, e incluso, a baja frecuencia, sus módulos son mayores y la intersección se desplaza a valores menores de frecuencia. Sin embargo, en este último caso, aun mostrando un comportamiento pseudo sólido similar a S20, en la práctica, la preparación de membranas de poco espesor y su manipulación se hace más complicada, probablemente porque la matriz polimérica apenas constituye un 37% en peso del material. El electrolito S26, en el que se ha sustituido un 5% en peso del EC por el líquido iónico, presenta un comportamiento pseudo sólido similar al de S20. Las conductividades de S20 y S26 son también muy parecidas, por lo que puede decirse que a efectos de estabilidad dimensional y de conductividad esta sustitución parcial del EC no aporta ninguna ventaja.

El sistema POE/TPGS-7 se comporta con el PC aparentemente del mismo modo que con el EC y quizá podría sustituirse completamente la proporción de EC por PC en la formulación. Sin embargo esto no es evidente en el caso de los líquidos iónicos, en los que apenas se ha podido incorporar un 5% en peso y únicamente en presencia de TPGS-7, siendo imposible con S o sin carga.

#### **4. Resumen y conclusiones**

Con el fin de estudiar y comprender la estructura y el comportamiento reológico de los electrolitos basados en POE, se ha preparado una serie de mezclas que contienen distintas proporciones de LiTf, EC y sepiolita, tanto pura como modificada con PEG o TPGS. En general se ha tomado un 5% en peso de concentración de las distintas sepiolitas para valorar el efecto de las cargas sobre las distintas formulaciones de los electrolitos. Para la preparación de los electrolitos se ha seguido como línea de trabajo la búsqueda continua de conductividades iónicas cada vez mayores, pero tratando de mantener la estabilidad dimensional, para lo que se ha seguido la metodología de trabajo descrita en el capítulo de introducción. Se han preparado electrolitos sólidos utilizando LiTFSI, pero esta línea de investigación se ha descartado por las bajas propiedades mecánicas que presentaban los electrolitos. Posteriormente se han preparado

electrolitos utilizando LiTf: partiendo desde concentraciones bajas de sal de litio, se ha añadido un 20% en peso de EC, se ha optimizado la concentración de LiTf en POE para conseguir elevadas conductividades y se ha incrementado la cantidad de plastificante hasta incluso el 50% en peso.

Como cabría esperar, el aumento de la conductividad se consigue a cambio de la pérdida de propiedades mecánicas. Sin embargo, los electrolitos que contienen TPGS-7 presentan un comportamiento peculiar, mostrando comportamiento pseudo sólido incluso cuando están altamente plastificados ( $\geq 40\%$  en peso de EC). Cuando no contienen TPGS-7, los electrolitos altamente plastificados presentan separación de fases que puede observarse mediante estudios calorimétricos, reológicos y espectroscópicos y que, además, queda patente con el paso de largos periodos de tiempo (más de un mes) a simple vista, debido a la lenta formación de esferulitas macroscópicas de POE. La formación de una fase continua pobre en POE hace que estos electrolitos se comporten como un líquido viscoso al aumentar la temperatura o con el paso del tiempo. Por otro lado, los compuestos altamente plastificados que contienen TPGS-7 muestran un comportamiento pseudo sólido, que mejora con la cantidad de TPGS-7 añadida. La TPGS-7 impide la separación de fases y, sorprendentemente, en comparación con el resto de muestras altamente plastificadas, los electrolitos que la contienen reflejan poca sensibilidad a la composición en el comportamiento reológico a bajas frecuencias por encima de su  $T_m$ . El electrolito S20, que sólo difiere de los S17-S19 en la carga que contiene, no fluye cuando se le aplica la misma presión bajo la que fluyen fácilmente las muestras S17-S19. El refuerzo proporcionado por la TPGS-7 es debido a las interacciones POE-TPGS, por lo que éstas deben ser mayores conforme mayor es la concentración de plastificante dentro del rango estudiado.

Se han preparado compuestos altamente plastificados utilizando como carga TPGS-S y con distintos plastificantes que pudieran sustituir al EC en la formulación. Este estudio puede servir como punto de partida para investigaciones posteriores que requeriría un trabajo mucho más amplio para sacar conclusiones.

Así, es posible concluir que:

- Se pueden preparar por extrusión electrolitos sólidos basados en POE y LiTFSI o LiTf y plastificantes.
- Con altas concentraciones de LiTFSI, el POE se vuelve prácticamente amorfo y se consiguen conductividades relativamente altas para un electrolito sólido no plastificado. Sin embargo, estos electrolitos son pegajosos y difícilmente manipulables, más aún si en su formulación se incluye EC.



- El LiTf permite la preparación por extrusión de gran variedad de formulaciones de electrolitos basados en POE.

- Los electrolitos basados en POE/LiTf requieren la incorporación en su formulación de un plastificante como el EC para alcanzar conductividades iónicas tecnológicamente adecuadas.

- En ausencia de EC la sepiolita proporciona un efecto reforzante sobre la matriz polimérica gracias a la fuerte interacción carga-polímero. Las sepiolitas modificadas interaccionan más débilmente con el POE debido a que el modificante orgánico ocupa los sitios de interacción más accesibles de la superficie de la sepiolita y el efecto reforzante es el debido a las interacciones que se producen con el recubrimiento.

- La adición de LiTf en bajas concentraciones proporciona nuevos puntos de entrecruzamiento a los ya existentes entre la carga y el polímero, mejorando las propiedades mecánicas de los compuestos sin carga o con sepiolita pura. Sin embargo, parte del LiTf puede complejarse con el recubrimiento de la PEG-7 y la TPGS-7, por lo que en los electrolitos que contienen estas cargas la adición de LiTf no supone un incremento significativo de los módulos de cizalla.

- La adición de El EC puede provocar varios efectos. Por un lado, la plastificación del POE y la solvatación del  $\text{Li}^+$ , eliminando sitios de entrecruzamiento, provocando una disminución de la  $T_g$  y de los módulos  $G'$  y  $G''$ . Por otro lado, puede provocar que las micelas de TPGS extendidas sobre la superficie de la sepiolita se “hinchén”, aumentando su movilidad y la interacción POE/TPGS-7. Esto tiene como consecuencia un aumento de los módulos de cizalla y una extensión del intervalo de frecuencias en que el electrolito con TPGS-7 se comporta como un sólido.

- Con un 40 % en peso de EC y una relación  $n=12$  en  $\text{P}[\text{OE}]_n:\text{LiTf}$ , los electrolitos no son dimensionalmente estables, excepto si se incorpora TPGS-7 como carga.

- El comportamiento de líquido viscoso de los electrolitos altamente plastificados se debe a una separación de fases macroscópica: fase rica en POE (fase discontinua) y fase rica en EC (fase continua). Lo que provoca, además, gran dependencia de su historia térmica en el comportamiento reológico de estos electrolitos y su conformación a la vista del estudio por FTIR.

- La adición de TPGS-7 evita la separación de fases, gracias a que las interacciones POE/TPGS-7 persisten y a una posible estabilización de los microdominios de EC. De este modo es posible preparar por extrusión un electrolito altamente plastificado, basado en POE,

con una conductividad cercana a las alcanzadas por los electrolitos líquidos pero que se comporta macroscópicamente como un sólido incluso por encima de su temperatura de fusión.

**REFERENCIAS**

1. A. E. Binks and A. Sharples, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1968, **6**, 407-420.
2. D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589.
3. P. V. Wright, *British Polymer Journal*, 1975, **7**, 319-327.
4. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, *Second International Meeting on Solid Electrolytes*, 1978.
5. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, 1979.
6. P. V. Wright, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1137-1143.
7. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
8. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in batteries and solar cells*, 1990, **9**, 209.
9. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 587-603.
10. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952-5964.
11. K. Chrissopoulou, A. Afratis, S. H. Anastasiadis, M. M. Elmahdy, G. Floudas and B. Frick, *The European Physical Journal Special Topics*, 2007, **141**, 267-271.
12. J. Ding, P. Maitra and S. L. Wunder, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**, 1978-1993.
13. P. Maitra, J. Ding, H. Huang and S. L. Wunder, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2003, **19**, 8994-9004.
14. B. B. Owens and P. M. Skarstad, *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**, 665-672.
15. A. Manuel Stephan, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 21-42.
16. B. Scrosati and J. Garche, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 2419-2430.
17. V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4-13.
18. M. Yang and J. Hou, *Membranes*, 2012, **2**, 367-383.
19. L. Bandara, M. Dissanayake and B. E. Mellander, *Electrochimica acta* 43, 1998, **43**, 1447-1451.
20. K. Xu, *Chemical reviews*, 2004, **104**, 4303-4417.
21. H. M. J. C. Pitawala, M. A. K. L. Dissanayake, V. A. Seneviratne, B. E. Mellander and I. Albinson, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **12**, 783-789.
22. Y.-T. Kim and E. S. Smotkin, *Solid State Ionics*, 2002, **149**, 29-37.
23. P. G. d. Gennes, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1069-1075.
24. J. Chen and E. Dickinson, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, **12**, 373-381.
25. Y. H. Hyun, S. T. Lim, H. J. Choi and M. S. Jhon, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8084-8093.
26. Q. Zhang and L. A. Archer, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2002, **18**, 10435-10442.
27. P. Cassagnau, *Polymer*, 2008, **49**, 2183-2196.
28. D. Ratna and T. Abraham, *Polymer Composites*, 2011, **32**, 1210-1217.
29. A. Kelarakis and E. P. Giannelis, *Polymer*, 2011, **52**, 2221-2227.
30. A. Şerbescu and K. Saalwächter, *Polymer*, 2009, **50**, 5434-5442.
31. H. Zou, S. Wu and J. Shen, *Chemical reviews*, 2008, **108**, 3893-3957.
32. M. Armand, W. Gorecki and R. Andreani, *Elsevier Applied Science*, 1991, 91.
33. S. Sylla, J. Y. Sanchez and M. Armand, *Electrochimica Acta*, 1992, **37**, 1699-1701.
34. A. Vallée, S. Besner and J. Prud'Homme, *Electrochimica Acta*, 1992, **37**, 1579-1583.
35. L. Edman, A. Ferry and M. M. Doeff, *Journal of Materials Research*, 2000, **15**, 1950-1954.
36. S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme and M. Armand, *Macromolecules®*, 1994, **27**, 7469-7477.
37. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, 1983, **11**, 91-95.
38. S. Bhattacharja, S. W. Smoot and D. H. Whitmore, *Solid State Ionics*, 1986, **18-19**, 306-314.

39. J.-F. Moulin, P. Damman and M. Dosière, *Polymer*, 1999, **40**, 5843-5850.
40. A. Bernson, J. Lindgren, W. Huang and R. Frech, *Polymer*, 1995, **36**, 4471-4478.
41. L. Wei, Y. Gao, B. Hu and Q. Chen, *Polymer*, 2013, **54**, 1184-1189.
42. G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni and S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**, A1171-1178.
43. C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 2002, **154-155**, 7-14.
44. C. J. Leo, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 159-171.
45. H. M. J. C. Pitawala, M. A. K. L. Dissanayake and V. A. Seneviratne, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 885-888.
46. J.-S. Do, C.-P. Chang and T.-J. Lee, *Solid State Ionics*, 1996, **89**, 291-298.
47. T. M. W. J. Bandara, B. E. Mellander, I. Albinsson and M. A. K. L. Dissanayake, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 362-367.
48. A. Pavan, T. Matsuo, A. Peterlin and D. T. Turner, *Journal of colloid and interface science*, 1967, **24**, 273-276.
49. D. Rivero, L. Gouveia, A. Müller and A. E. Sáez, *Rheologica Acta*, 2012, **51**, 13-20.
50. K. W. Ebagninin, A. Benchabane and K. Bekkour, *Journal of colloid and interface science*, 2009, **336**, 360-367.
51. S. A. Khan, G. L. Baker and S. Colson, *Chemistry of Materials*, 1994, **6**, 2359-2363.
52. Haifeng Zheng, Sixun Zheng and Q. Guo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, **35**, 3169-3179.
53. L. Paternostre, P. Damman and M. Dosière, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, **37**, 1197-1208.
54. Y. P. Huang, J. F. Kuo and W. E. M., *Polymer International*, 2001, **51**, 55-61.
55. L. Wu, M. Lisowski, S. Talibuddin and J. R. J., *Macromolecules*, 1999, **32**, 1576-1581.
56. K. C. Yen and E. M. Woo, *Polymer Bulletin*, 2008, **62**, 225-235.
57. E. El Shafee, *Polymer International*, 2004, **53**, 249-253.
58. J. M. Marentette and G. R. Brown, *Polymer*, 1998, **39**, 1415-1427.
59. M. S. Boaira and E. Chaffey, *Polymer Engineering & Science*, 1977, **17**, 715-718.
60. K. Niedzwiedz, A. Wischniewski, W. Pyckhout-Hintzen, J. Allgaier, D. Richter and A. Faraone, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4866-4872.
61. R. Frech, S. Chintapalli, P. G. Bruce and C. A. Vincent, *Macromolecules*, 1999, **32**, 808-813.
62. S. C. Nunes, V. d. Z. Bermudez, D. Ostrovskii and L. D. Carlos, *Journal of Molecular Structure*, 2004, **702**, 39-48.
63. B. L. Papke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1981, **42**, 493-500.
64. M. A. K. L. Dissanayake and R. Frech, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5312-5319.

## CAPÍTULO IV

---

# CONDUCTIVIDAD Y MOVILIDAD IÓNICA EN ELECTROLITOS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS



# CONDUCTIVIDAD Y MOVILIDAD IÓNICA EN ELECTROLITOS LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

## 1. Introducción

En capítulos anteriores se han descrito las características fundamentales de materiales preparados con POE y sepiolita o sepiolitas modificadas e incorporando LiTf y LiTFSI como sales iónicas y EC y PC como diluyentes y que se han venido denominando habitualmente como electrolitos (sólidos en este caso). Estos materiales constituyen la base fundamental de las investigaciones que se describen en este capítulo, dedicado a la determinación de su conductividad y movilidad iónica. La conductividad ha sido obtenida a partir de medidas de impedancia en función de la temperatura y de la frecuencia, resultados que también han servido para la obtención del coeficiente de difusión global y movilidad iónica de estos materiales. Los coeficientes de difusión del anión y del catión han sido determinados también por resonancia magnética nuclear (RMN), lo que ha permitido estimar los números de transporte. Además de los electrolitos poliméricos de los que trata esta tesis, se estudian en este capítulo electrolitos líquidos como modelo y aproximación a los sólidos.

A continuación se recoge en esta introducción un breve recordatorio de la determinación de la conductividad y magnitudes relevantes asociadas a ella.

La conductividad de un material, con geometría uniforme, espesor  $l$  y sección  $S$ , sometido a una corriente eléctrica de intensidad constante viene expresada por la ecuación IV.1, donde  $R$  es la resistencia eléctrica. De esta definición se deduce que las unidades de  $\sigma$  en el sistema internacional son  $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$  o más comúnmente  $\text{S m}^{-1}$ .

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad \text{Ecuación IV.1}$$

Las medidas de  $R$  pueden realizarse tanto en corriente alterna como en continua, aunque para esta tesis se ha utilizado la corriente alterna (aparato Novocontrol descrito en el apéndice) porque suministra una gran información sobre la respuesta de un material bajo la influencia de un campo eléctrico a diferentes voltajes y frecuencias. En corriente alterna es conveniente introducir la magnitud compleja, impedancia ( $Z^*$ ), que es la oposición de un circuito al paso de la corriente eléctrica y viene expresada por la relación compleja entre el voltaje ( $V$ ) y la intensidad ( $I$ ) de corriente y que viene expresada por:

$$V = IZ^* = IZ e^{j\theta} = I R + jX \quad \text{Ecuación IV.2}$$

$$Z^* = Z' - jZ'' = R + jX \quad \text{Ecuación IV.3}$$

$$\theta = \arctan \frac{X}{R} \quad \text{Ecuación IV.4}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación IV.5}$$

donde  $Z$  es el módulo de la impedancia,  $Z'$  y  $Z''$  las componentes real e imaginaria de la impedancia,  $R$  es la resistencia del circuito,  $X$ , es la reactancia, que puede ser capacitiva o inductiva,  $\theta$  es el factor de fase,  $f$  es la frecuencia en Hz y  $\omega$  es la frecuencia angular del voltaje. El módulo de la impedancia actúa de forma similar a una resistencia y el factor de fase indica que hay un desfase  $\theta$  entre el voltaje y la intensidad de corriente que en el dominio de tiempos equivaldría a que la señal de la corriente estaría desplazada  $\theta/2\pi$  con respecto a la señal de voltaje. Las reactancias inductiva y capacitiva pueden ser determinadas fácilmente a partir de las definiciones de inductancia y capacitancia y considerando que tanto el voltaje aplicado como la intensidad de corriente son funciones sinusoidales, obteniéndose las siguientes ecuaciones IV.6 y IV.7, donde  $C$  y  $L$ , son respectivamente la capacidad del condensador y la autoinducción del circuito.

$$X_c = \frac{-j}{\omega C} \quad \text{Ecuación IV.6}$$

$$X_i = j\omega L \quad \text{Ecuación IV.7}$$

Un electrolito es un sistema electroquímico simple que puede ser considerado equivalente a un circuito eléctrico constituido por una resistencia y un condensador en paralelo. En este caso ideal las impedancias real e imaginaria de este circuito vendrían dadas por:

$$Z' = \frac{R}{1+R^2 C^2 \omega^2} \quad \text{Ecuación IV.8}$$

$$Z'' = \frac{R^2 C \omega}{1+R^2 C^2 \omega^2} \quad \text{Ecuación IV.9}$$

y la representación en el plano complejo de la parte imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) en función de la parte real ( $Z'$ ) (diagrama de Nyquist) debe dar un semicírculo de diámetro  $R$  y centro  $(R/2, 0)$ . En la mayor parte de los electrolitos no se observa esta idealidad, lo que ha sido atribuido a múltiples causas, tales como rugosidad de los electrodos, espesor irregular y morfología de la superficie, y entonces se recurre frecuentemente a un circuito equivalente



constituido por una resistencia en paralelo con el denominado elemento de fase constante (CPE) que se analizará en el apartado dedicado a los electrolitos poliméricos.

La permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) es una magnitud compleja que viene dada por:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon' - j \frac{\sigma'}{\epsilon_0 \omega} \quad \text{Ecuación IV.10}$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío y las componentes real e imaginaria están directamente relacionadas con la impedancia por las ecuaciones IV.11 y IV.12:

$$\epsilon' = \frac{Z''}{2\pi f \epsilon_0 Z^2 S} \quad \text{Ecuación IV.11}$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{2\pi f \epsilon_0 Z^2 S} \quad \text{Ecuación IV.12}$$

La conductividad tiene también dos componentes, real e imaginaria ( $\sigma'$  y  $\sigma''$ ), que vienen expresadas en función de la permitividad dieléctrica en la forma:

$$\sigma' = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \quad \text{Ecuación IV.13}$$

$$\sigma'' = \epsilon_0 \epsilon' \omega \quad \text{Ecuación IV.14}$$

La conductividad real ( $\sigma$ ) del sistema que se obtendría en medidas bajo corriente continua es equivalente al valor de  $\sigma'$  cuando éste se hace prácticamente constante con la frecuencia.

Al mismo tiempo el valor de  $\sigma$  podría obtenerse también mediante la representación de la tangente del ángulo de pérdidas:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Ecuación IV.15}$$

y correspondería al valor de  $\sigma'$  donde la  $\tan \delta$  presenta su máximo valor.

Como se ha comentado en capítulos anteriores, la conductividad iónica que presentan los electrolitos líquidos utilizados en baterías de litio es superior a  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Estos valores, aunque dependen del disolvente y la sal de litio utilizados, son superiores a los que se alcanzan con los electrolitos sólidos basados en POE, que sólo alcanzan valores de este orden por encima de su temperatura de fusión, a más de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>1-6</sup> Se estima que valores comprendidos entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pueden ser suficientes para el correcto funcionamiento del electrolito en la celda, si bien hay que considerar la importancia del factor

de forma ( $l/S$  en la ecuación IV.1) en la resistencia que opondrá el electrolito a la transferencia de iones. Así, una superficie de contacto mayor entre electrolito y electrodos y un espesor menor harían disminuir la resistencia ( $R$ ).

## 2. Parte Experimental

La preparación y caracterización de los diferentes nanocompuestos electrolitos ya ha sido explicada con anterioridad. La parte experimental de las medidas de impedancia y de RMN se detalla en el apéndice I. Para las medidas realizadas sobre los electrolitos sólidos se utilizaron membranas de entre 100 y 400  $\mu\text{m}$ , mientras que para las medidas realizadas sobre los líquidos en el equipo Novocontrol hubo de utilizarse una célula especial para contenerlos.

Las medidas de espectroscopía dieléctrica o espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en el intervalo de temperaturas de  $-80$  a  $80$   $^{\circ}\text{C}$  en tramos de  $10$   $^{\circ}\text{C}$ . Las muestras fueron en primer lugar calentadas a  $80$   $^{\circ}\text{C}$  para asegurar el buen contacto con los electrodos, posteriormente se realizaron los barridos de frecuencias cada  $-10$   $^{\circ}\text{C}$  (barrido de enfriamiento) hasta llegar a  $-80$   $^{\circ}\text{C}$  y finalmente se realizaron de nuevo los barridos de frecuencias cada  $10$   $^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar  $80$   $^{\circ}\text{C}$  (barrido de calentamiento). Generalmente durante este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el calentamiento, que representan las condiciones más desfavorables de los electrolitos, ya que en el intervalo de temperaturas entre la fusión y la cristalización la conductividad siempre será mayor durante el enfriamiento que se hace desde  $80$   $^{\circ}\text{C}$  que durante el calentamiento desde  $-80$   $^{\circ}\text{C}$ .

Para las medidas de RMN y la determinación de los coeficientes de difusión del anión triflato ( $D_{Tf}$ ) y del catión litio ( $D_{Li}$ ) se ha hecho uso de la espectroscopía de RMN utilizando la técnica de “pulsed field gradient” (PFG) propuesta por Stejskal y Tanner,<sup>7</sup> para lo que se ha contado con la colaboración del Dr. Leoncio Garrido, experto en dicha técnica.

Para el tratamiento de datos ha sido necesario en ocasiones tener la concentración molar de los electrolitos. Dado que durante esta tesis se ha trabajado siempre con proporciones en peso, las concentraciones molares de los líquidos se han obtenido considerando volumen constante del líquido, mientras que para los sólidos se ha obtenido un valor de densidad de las membranas basado en su geometría conocida (volumen de la membrana) y su peso, obteniéndose valores aproximados de densidades en torno a  $1,4$   $\text{g cm}^{-3}$ , mostrando excelente repetitividad en el cálculo de la densidad. Los valores indicados más adelante en rojo en la tabla IV.2 se calcularon suponiendo densidades similares a las calculadas experimentalmente.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.A. Electrolitos líquidos

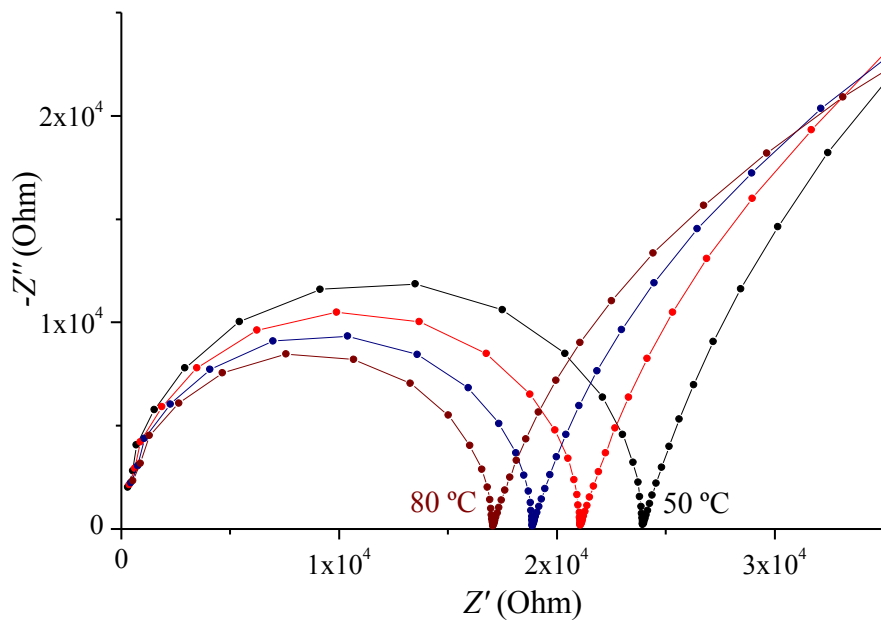
Para el estudio de las propiedades eléctricas de los nanocompuestos electrolitos basados en POE es muy conveniente conocer en primer lugar las correspondientes a las disoluciones de LiTf en disolventes líquidos, como el EC y PC. En un primer momento se optó por trabajar con disoluciones de EC, que ha sido el componente que habitualmente se ha utilizado como plastificante en la preparación de electrolitos sólidos, pero debido a su elevada temperatura de fusión (37 °C) se optó finalmente por trabajar fundamentalmente con disoluciones de LiTf en PC como modelo de electrolitos líquidos, ya que estas disoluciones permanecen líquidas en todo el intervalo de temperaturas en el que se ha trabajado (desde -80 hasta 80 °C). En la tabla IV.1 se presentan los electrolitos líquidos preparados incluyendo las distintas concentraciones y algunos de los resultados obtenidos mediante las técnicas experimentales y cálculos teóricos que se explicarán en este capítulo.

Los valores de conductividad se presentan a 25 °C para los electrolitos con PC y a 40 °C tanto para los que contienen PC como EC, ya que es la temperatura más cercana a ambiente que permite asegurar el estado líquido de los electrolitos con EC.

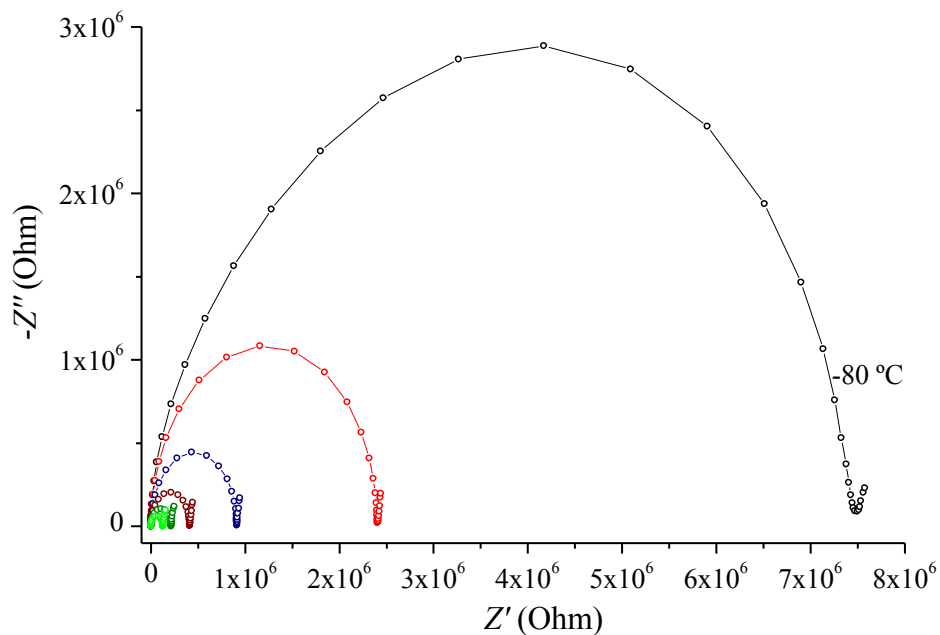
Las concentraciones seleccionadas atienden a la intención de establecer estos electrolitos como referencia en la conductividad que puede obtenerse en disoluciones de LiTf y como modelo a la hora del estudio de los coeficientes de difusión.

#### 3.A.1. Medidas de impedancia

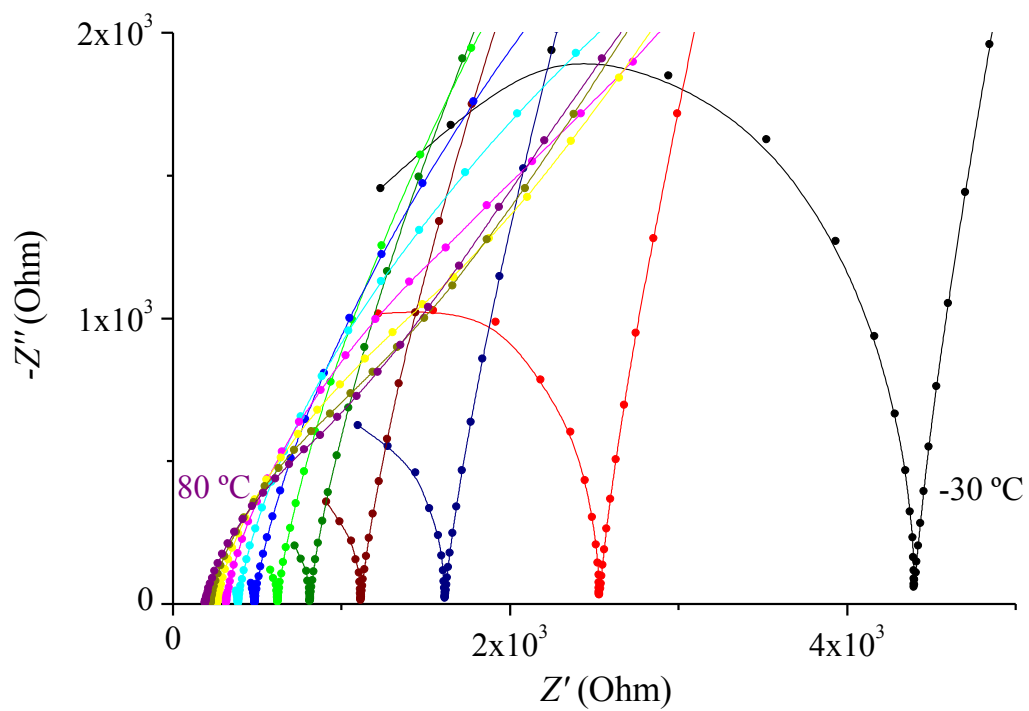
Se han realizado medidas de impedancia en disoluciones de concentración variable y mediante ellas se ha determinado la conductividad eléctrica, que viene definida como la facilidad de un determinado material al paso de una corriente eléctrica. En el caso de electrolitos la conducción se produce por el transporte de especies atómicas o moleculares con carga eléctrica (iones). Las figuras IV.1-IV.3 muestran los diagramas de Nyquist correspondientes al disolvente EC y a dos disoluciones de LiTf en PC.



**Figura IV.1.** Diagrama de Nyquist para el disolvente EC puro a temperaturas comprendidas entre 50 y 80 °C a intervalos de 10 °C (de mayor a menor impedancia).



**Figura IV.2.** Diagrama de Nyquist para el electrolito PC0,001M a temperaturas comprendidas entre -80 y -30°C a intervalos de 10°C (de mayor a menor impedancia).



**Figura IV.3.** Diagrama de Nyquist para el electrolito PC1M a temperaturas comprendidas entre -30 y 80 °C a intervalos de 10 °C (de mayor a menor impedancia).

**Tabla IV.1.** Formulación, conductividad a 25 y 40 °C (medidas de impedancia), coeficientes de difusión y número de transporte (RMN), distancia de salto y relación  $\sigma/\sigma_{N-E}$  para los electrolitos líquidos. Disoluciones de LiTf en EC y PC.

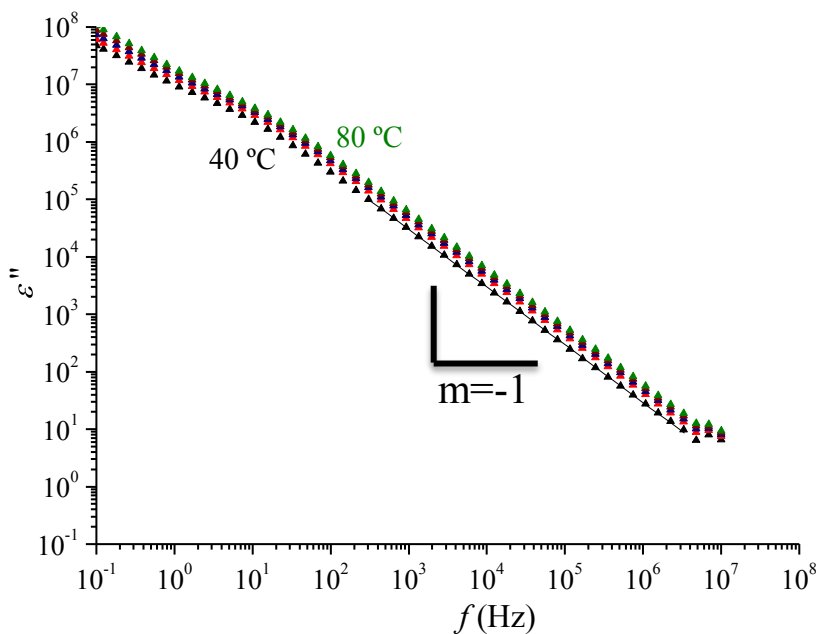
Electrolitos líquidos	LiTf mol m <sup>-3</sup>	Conductividad, $\sigma$ (10 <sup>-6</sup> S cm <sup>-1</sup> )		PFG-RMN (25 °C)			Número de transporte del Li <sup>+</sup>	d (nm)	$\sigma/\sigma_{N-E}$
		(25 °C)	(40 °C)	D (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )					
				D <sub>RMN</sub>	D <sub>Li</sub>	D <sub>Tf</sub>			
Con EC									
EC2M	2117	2299		1,08	0,53	0,55	0,49		0,25
EC1M	1155	3286		2,22	1,02	1,20	0,46		0,34
EC0,5M	540	3218		5,15	2,23	2,92	0,43		0,33
EC0,1M	103	1519		7,44	3,01	4,43	0,40		0,47
EC0,01M	10.2	193		7,00	2,45	4,55	0,35		0,68
Con PC									
PC2M	1931	967	1448	0,75	0,37	0,38	0,49	0,34	0,17
PC1M	1053	1063	1498	1,81	0,83	0,98	0,46	0,5	0,14
PC0,5M	493	1781	2327	3,24	1,38	1,86	0,42	0,9	0,29
PC0,1M	94	963	1266	5,19	1,98	3,21	0,38	7,9	0,51
PC0,01M	9.3	129	163	6,27	2,20	4,07	0,35	25,9	0,57
PC0,001M	0.93	24	31	6.60					~1

En estas figuras (IV.1- IV.3) puede observarse que a ciertas temperaturas la variación de la parte imaginaria de la impedancia con su parte real en la zona de alta frecuencia es un semicírculo cuyo centro está situado en el eje de abscisas. A temperaturas más elevadas, la observación del semicírculo es más difusa debido a que la impedancia real del circuito es muy baja como consecuencia del incremento de conductividad del electrolito. En la zona de bajas frecuencias dicha variación es una línea continua ascendente que es debida a la difusión iónica y a la polarización de los electrodos, una circunstancia que no ocurre si se utilizan electrodos no polarizables y donde lógicamente no se observaría ese efecto. El comportamiento de estos electrolitos líquidos es prácticamente ideal porque en ausencia de polarización (zona de altas frecuencias) los semicírculos son prácticamente perfectos con diámetro  $R$  y centro  $(R/2, 0)$  por lo que sería innecesario analizar los resultados a altas frecuencias mediante consideración del circuito equivalente ( $R$  y CPE) que veremos posteriormente para el caso de los electrolitos basados en nanocompuestos poliméricos.

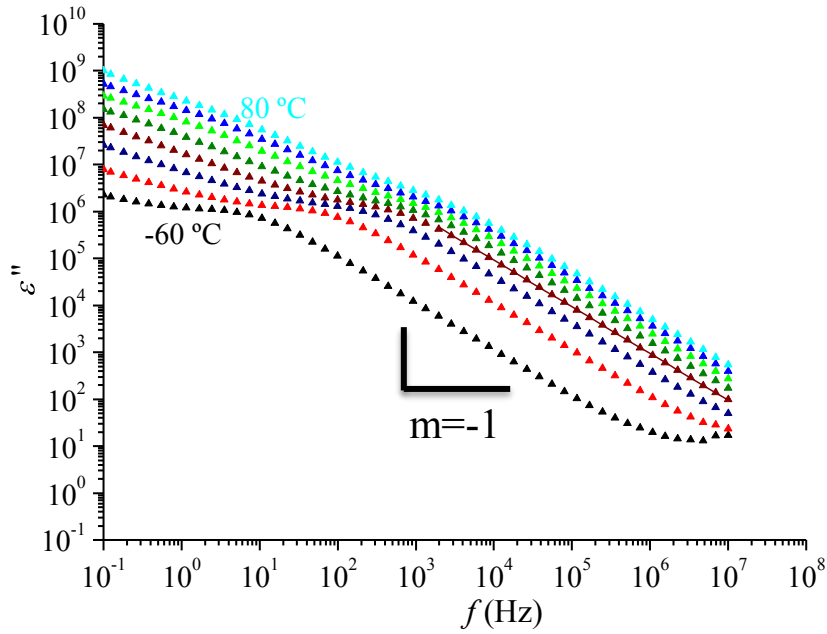
### 3.A.2. Permitividad dieléctrica y conductividad

En las figuras IV.4- IV.6 se representan en escala doble logarítmica la pérdida dieléctrica  $\epsilon''$  frente a la frecuencia para algunos de los electrolitos estudiados. De la ecuación IV.12 se deduce que esta representación debería ser una recta de pendiente -1, que es

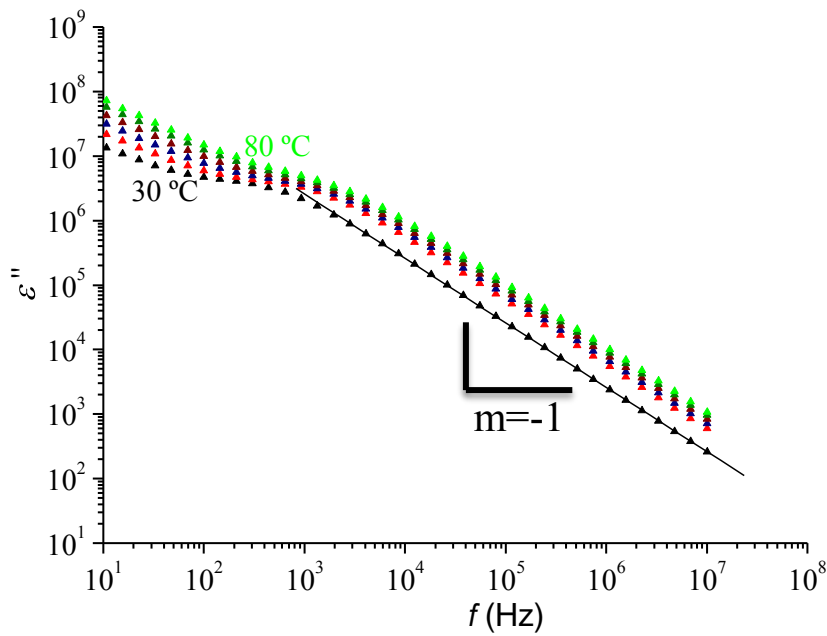
exactamente lo que se obtiene en un amplio intervalo de frecuencias. La pendiente -1 refleja claramente la adecuación de los resultados a la ecuación IV.12 pero solamente en el intervalo de frecuencias donde se obtienen los semicírculos en los diagramas de Nyquist y donde al mismo tiempo el valor de la parte real de la conductividad, como veremos seguidamente, permanece constante. Solamente a altas y bajas frecuencias se observan desviaciones debidas, respectivamente, a polarización dipolar y a polarización de electrodos.



**Figura IV.4.** Variación de  $\epsilon''$  con la frecuencia a temperaturas comprendidas entre  $40$  y  $80^\circ\text{C}$  (a intervalos de  $10^\circ\text{C}$ ) para el EC puro. La línea recta trazada es la correspondiente al ajuste de los datos experimentales y tiene pendiente -1.



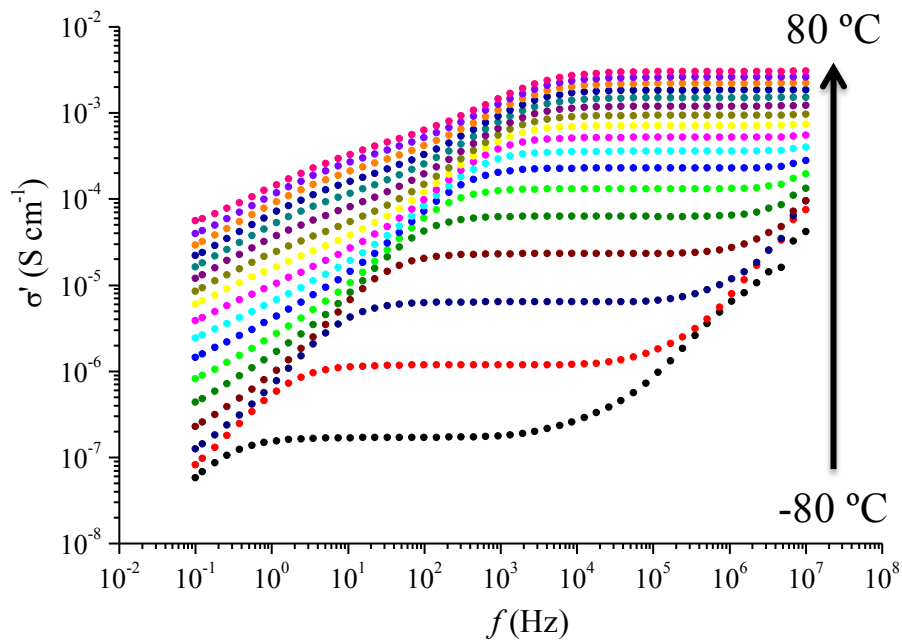
**Figura IV.5.** Variación de  $\epsilon''$  con la frecuencia a temperaturas comprendidas entre  $-60$  y  $80^\circ\text{C}$  (a intervalos de  $20^\circ\text{C}$ ) para el electrolito PC1M.



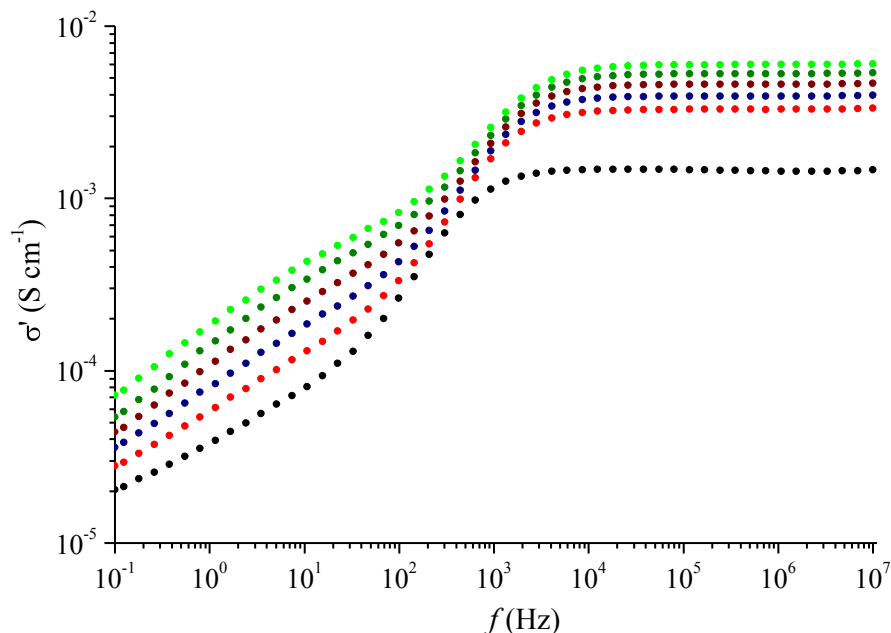
**Figura IV.6.** Variación de  $\epsilon''$  con la frecuencia a temperaturas comprendidas entre  $30$  y  $80^\circ\text{C}$  (a intervalos de  $10^\circ\text{C}$ ) para el electrolito EC1M.



En las gráficas siguientes (figuras IV.7 y IV.8) se muestra la variación de  $\sigma'$  con la frecuencia para algunos electrolitos, que representan el comportamiento general de todos los electrolitos líquidos caracterizados. Se observa que efectivamente, como se comentó en la introducción, existe una zona de frecuencias en la que el valor de  $\sigma'$  es constante y que se toma como valor de la conductividad real ( $\sigma$ ) o equivalente a la conductividad del sistema en medidas de corriente continua.

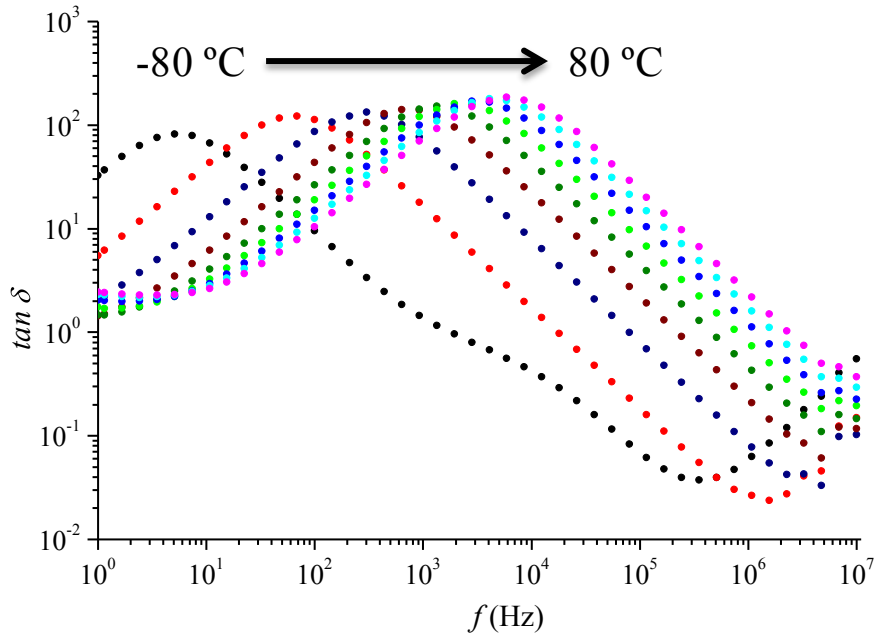


**Figura IV.7.** Variación de la parte real de la conductividad  $\sigma'$  con la frecuencia para el electrolito PC1M a temperaturas entre  $-80$  y  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

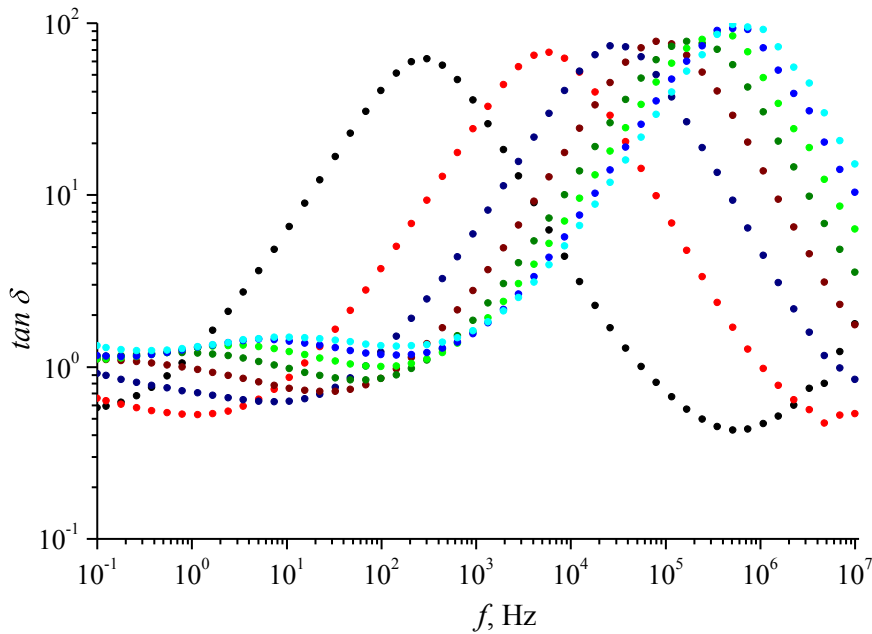


**Figura IV.8.** Variación de la parte real de la conductividad  $\sigma'$  con la frecuencia para el electrolito EC1M a temperaturas entre 30 y 80 °C.

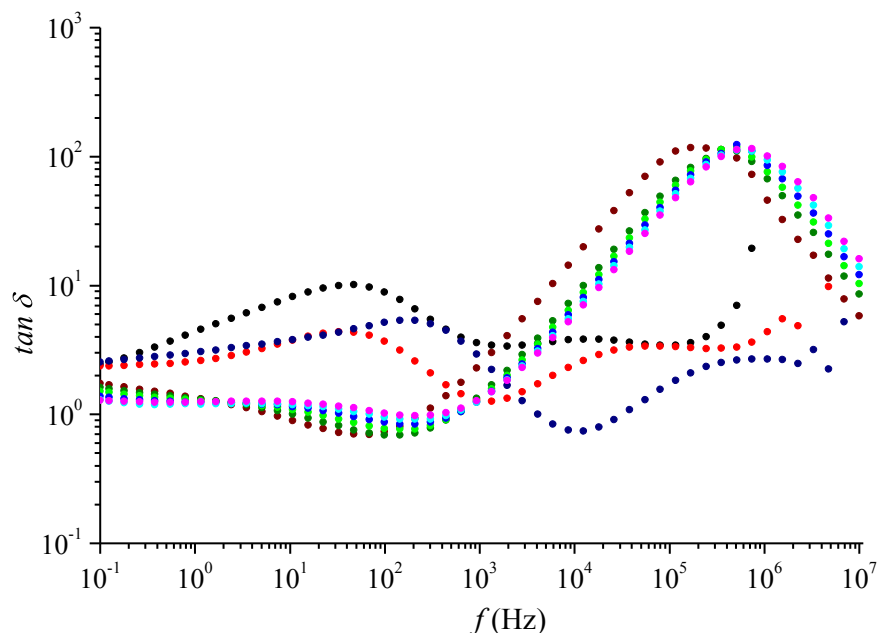
Aunque el *plateau* de  $\sigma'$  suele estar bien definido en los electrolitos líquidos, puede emplearse el valor de la frecuencia en que  $\tan \delta$  es máxima para obtener la conductividad real  $\sigma$ , que es la  $\sigma'$  a dicha frecuencia. En las figuras IV.9- IV.11 se presentan los resultados de  $\tan \delta$  para distintos electrolitos en diferentes intervalos de temperatura, mostrando que la frecuencia en el máximo está muy definida. Incluso cuando el electrolito se encuentra cristalizado, como en el caso de EC1M de la figura IV.11 entre 0 y 20 °C puede obtenerse fácilmente un valor bastante exacto de la frecuencia cuando  $\tan \delta$  es máxima. De este modo se han obtenido las conductividades  $\sigma$  de todos los electrolitos presentes tanto en la tabla IV.1 como en la tabla IV.2 a temperaturas entre -80 y 80 °C.



**Figura IV.9:** Variación de la  $\tan \delta$  con la frecuencia del electrolito PC0,001M a temperaturas comprendidas entre  $-80$  y  $80^{\circ}\text{C}$  a intervalos de  $20^{\circ}\text{C}$  (de menor a mayor frecuencia en el máximo).

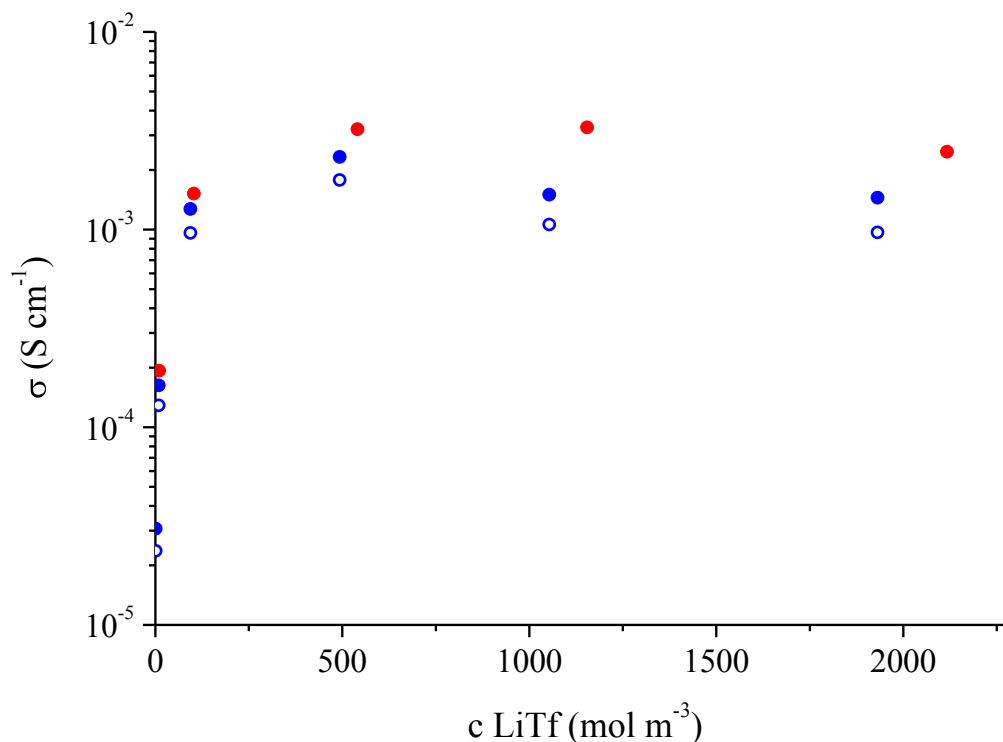


**Figura IV.10:** Variación de la  $\tan \delta$  con la frecuencia del electrolito PC1M a temperaturas comprendidas entre  $-70$  y  $70^{\circ}\text{C}$  a intervalos de  $20^{\circ}\text{C}$  (de menor a mayor frecuencia en el máximo).



**Figura IV.11:** Variação de la  $\tan \delta$  con la frecuencia del electrolito EC1M a temperaturas comprendidas entre 0 y 80°C a intervalos de 10°C (de menor a mayor frecuencia en el máximo)

Una vez determinadas las conductividades de los electrolitos líquidos siguiendo la metodología descrita y presentados en la tabla IV.1, interesa analizar los valores obtenidos para ver la influencia de la concentración y de la temperatura. En figura IV.12 se representa la variación de la conductividad en función de la concentración de LiTf en los carbonatos de etileno y propileno a 25 y 40 °C. Se observa que la conductividad de las disoluciones en EC es mayor que las de las disoluciones en PC, algo esperable y debido a la mayor constante dieléctrica del EC.



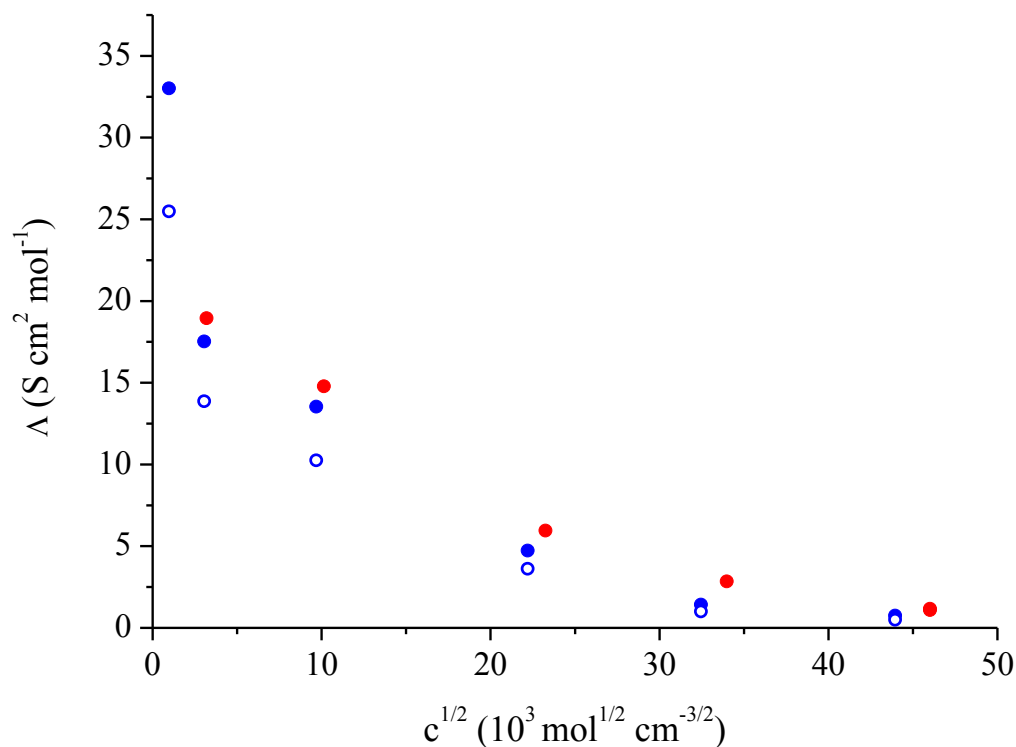
**Figura IV.12:** Variación de la conductividad con la concentración de LiTf en EC (rojo) y PC (azul) para los electrolitos líquidos a 25 °C (círculos vacíos) y 40 °C (círculos llenos).

Un simple análisis de la figura IV.12 indica una dependencia clara de la conductividad con la carga de LiTf, aumentando la conductividad con la concentración de especies iónicas ( $c$ ), aunque a elevadas concentraciones la conductividad disminuye. Se observa que la conductividad alcanza su máximo valor a concentraciones alrededor de 1 M, un valor que parece ser general para las sales de litio en disolventes apróticos de elevada constante dieléctrica.<sup>8</sup>

Por otra parte, la variación de la conductividad molar ( $\Lambda$ ) con la raíz cuadrada de la concentración se muestra en la figura IV.13 donde se observa, como es habitual, que sólo a muy bajas concentraciones se podría aplicar la ecuación empírica primero postulada por Kohlrausch y posteriormente desarrollada teóricamente por Debye-Hückel-Onsager (ecuación IV.16):

$$\frac{\sigma}{c} = \Lambda = \Lambda_0 - A + B \Lambda_0 c^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación IV.16}$$

Donde  $\Lambda$  y  $\Lambda_0$  son las conductividades molares a una determinada concentración  $c$  de la sal iónica y a dilución infinita respectivamente, y  $A$  y  $B$  son dos parámetros dependientes de la temperatura, viscosidad, constante dieléctrica del disolvente y de la carga iónica.



**Figura IV.13:** Variación de la conductividad molar en función de la raíz cuadrada de la concentración de LiTf en EC (rojo) y PC (azul) para los electrolitos líquidos a 25 (círculos vacíos) y 40 °C (círculos llenos).

En la figura IV.13 se observa que la conductividad molar de las disoluciones de LiTf disminuye de forma no lineal con  $c^{1/2}$  debido entre otras causas a efectos de asociación iónica. El valor obtenido para  $\Lambda$  en la concentración mínima estudiada (electrolito PC0,001M) ha sido de  $25,5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , muy próximo al valor de  $\Lambda_0$  determinado experimentalmente por Ue<sup>9</sup> y al calculado teóricamente por Xiangming *et al.*<sup>10</sup> A efectos prácticos, es muy conveniente la comparación de las conductividades límite de distintas sales de litio en distintos disolventes que son utilizados habitualmente en la preparación de pilas. En los trabajos de Ue<sup>9</sup> se muestran estos valores que indican claramente que la conductividad del ion litio es constante e independiente del anión, aunque varía con el disolvente, siendo tanto mayor cuanto menor es su viscosidad.

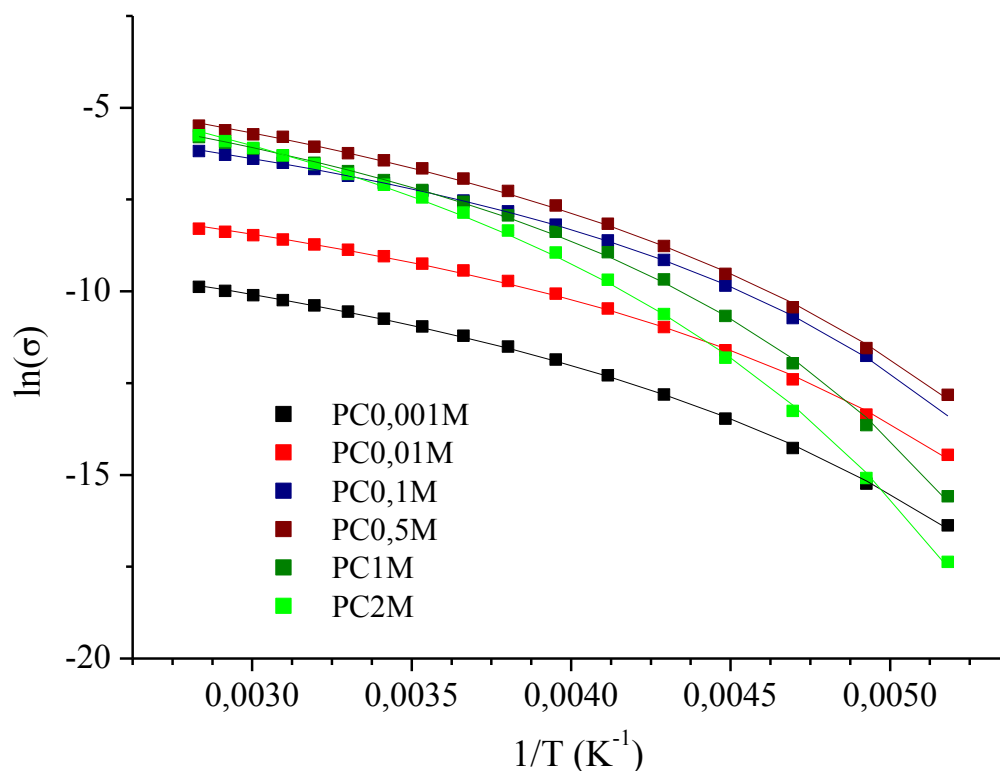
La ecuación IV.16 sólo es válida a muy bajas concentraciones de sal y por ello han sido desarrolladas nuevas teorías que tienen en cuenta otros factores que no fueron considerados anteriormente. Merece la pena destacar en este sentido los trabajos de Chandra *et al.*<sup>11-14</sup> publicados en la década de los 90 y en los primeros años del presente siglo y en los que se analiza teóricamente la contribución a la conductividad de las interacciones de cada ion con los otros iones y con las moléculas del disolvente, así como los efectos hidrodinámicos debidos al movimiento iónico en el entorno de las otras partículas cargadas, conocidos como efectos

electroforéticos. Estas investigaciones también han servido para establecer la influencia de la frecuencia en medidas de corriente alterna sobre las componentes real e imaginaria de la conductividad. No es el objetivo fundamental de esta tesis el analizar la validez de estas teorías, ya que solamente en un caso muy específico sería posible su aplicación y nunca en los electrolitos sólidos que son sistemas muy complejos.

En la figura IV.14, en la que se representa el  $\ln \sigma$  frente al inverso de la temperatura, se puede apreciar la influencia de la temperatura sobre la conductividad de los electrolitos líquidos con PC. Se observa que la conductividad no obedece a una clásica función de Arrhenius, que daría lugar a una línea recta, sino que en estos disolventes la viscosidad juega un papel muy importante y a temperaturas por encima de su transición vítrea la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann<sup>15-17</sup> (VFT) representa más adecuadamente el cambio de conductividad con la temperatura. Esta ecuación, como es bien conocido, incorpora una nueva variable  $T_0$  a la típica función de Arrhenius en la forma:

$$\sigma = A \exp \left[ -\frac{E_c}{R(T-T_0)} \right] \quad \text{Ecuación IV.17}$$

donde  $E_c$  es la energía de activación del proceso conductivo y  $T_0$  es la temperatura a la cual la entropía del electrolito en el estado vítreo es nula que generalmente tiene un valor 50 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . En la figura IV.14 se observan que para los electrolitos líquidos basados en PC y donde claramente se observa la desviación de Arrhenius y la adecuación de los resultados experimentales a la ecuación de VFT. Las líneas continuas en la figura IV.14 son ajustes realizados utilizando la ecuación de VFT.



**Figura IV.14.** Variación de la conductividad ( $\sigma$ ) frente a  $1/T$  para los electrolitos líquidos con PC. Las líneas continuas representan el mejor ajuste según la ecuación de VFT.

### 3.B. Electrolitos sólidos

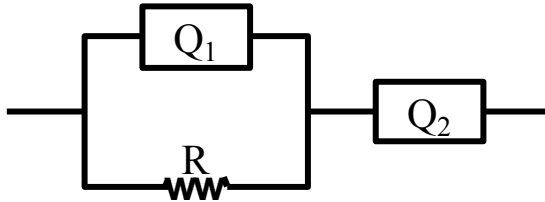
Como se indicaba anteriormente en la parte experimental de este capítulo, la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales compuestos que se han presentado a lo largo de esta tesis se ha realizado del mismo modo que en los electrolitos líquidos mediante medidas de impedancia en corriente alterna. En estos electrolitos, el circuito que simula el comportamiento del material bajo la acción de un campo eléctrico debería ser similar al de los líquidos aunque con ciertas particularidades, debido a que el circuito formado por un condensador en paralelo con una resistencia no se adecúa a los datos de impedancia. Se recurre así al denominado elemento de fase constante (CPE), que realmente es un circuito eléctrico equivalente que sirve para modelar un condensador imperfecto y donde el valor del ángulo de fase es independiente de la frecuencia.

Los electrolitos líquidos se ajustan a las ecuaciones planteadas y resultan de gran utilidad para estimar los valores máximos de conductividad que podrían alcanzarse para esta sal y estos plastificantes en sistemas de alta movilidad.



3.B.1. Medidas de impedancia

El comportamiento de los electrolitos poliméricos bajo la acción de un potencial eléctrico podría ser equivalente al del circuito mostrado en el esquema de la figura IV.15 con dos CPEs ( $Q_1$  y  $Q_2$ ) uno en serie y otro en paralelo con la resistencia del electrolito.



**Figura IV.15:** Esquema del circuito eléctrico que simula el comportamiento de los nanocompuestos electrolitos.

La impedancia del circuito en la zona de altas frecuencias viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_{Q_1}} \quad \text{Ecuación IV.18}$$

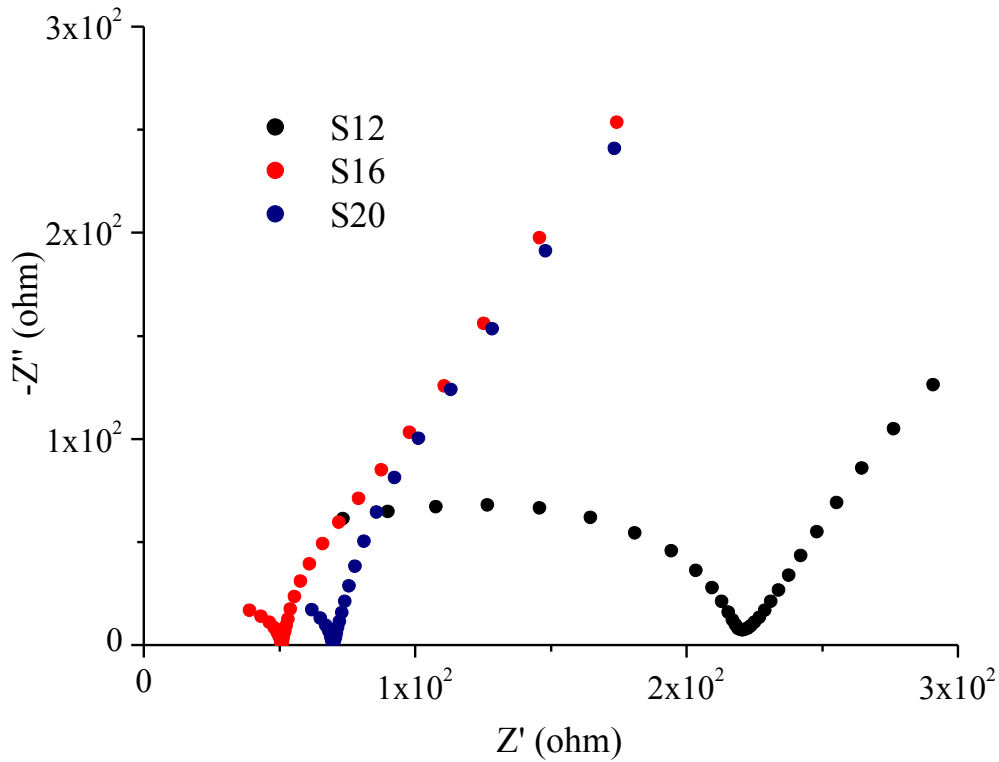
donde  $R$  es una pura resistencia óhmica y  $Z_{Q_1}$  es la impedancia del CPE que viene dada por :

$$Z_{Q_1} = \frac{Q_1^{-1}}{(j\omega)^n} \quad \text{Ecuación IV.19}$$

$Q_1$  es un parámetro que caracteriza al CPE y cuyas unidades son  $F s^{n-1}$  y  $n$  es un exponente menor que la unidad y que representa la desviación de la idealidad del electrolito. Cuando  $n=1$  la impedancia del CPE sería obviamente la de un condensador puro, y  $Q_1$  sería su capacidad, mientras que para valores inferiores la capacidad real del condensador podría considerarse equivalente a:

$$C = R^{1-n} Q_1^{1/n} = Q_1 \omega_r^{n-1} \quad \text{Ecuación IV.20}$$

donde  $\omega_r$  es la llamada frecuencia angular de relajación que se analizará posteriormente y para la cual el valor de  $-Z''$  es máximo en el diagrama de Nyquist. Ejemplos de diagramas de Nyquist correspondientes a algunos electrolitos poliméricos a una temperatura de 30 °C se muestran en la figura IV.16, en los que se observa que el semicírculo clásico del diagrama de Nyquist no aparece completo ni con el centro en  $(R/2, 0)$  como ocurría en los electrolitos líquidos.



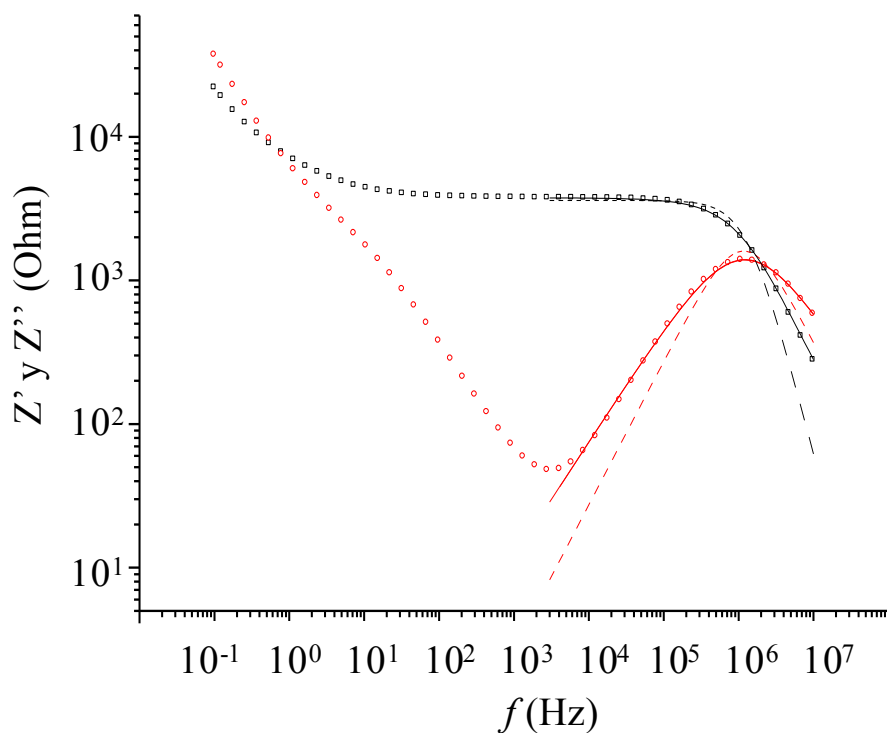
**Figura IV.16.** Diagramas de Nyquist para los electrolitos S12, S16 y S20 a 30 °C.

De las ecuaciones IV.8 y IV.9 mostradas en la introducción se deducen las expresiones para los valores de las partes real e imaginaria de la impedancia, obteniéndose:

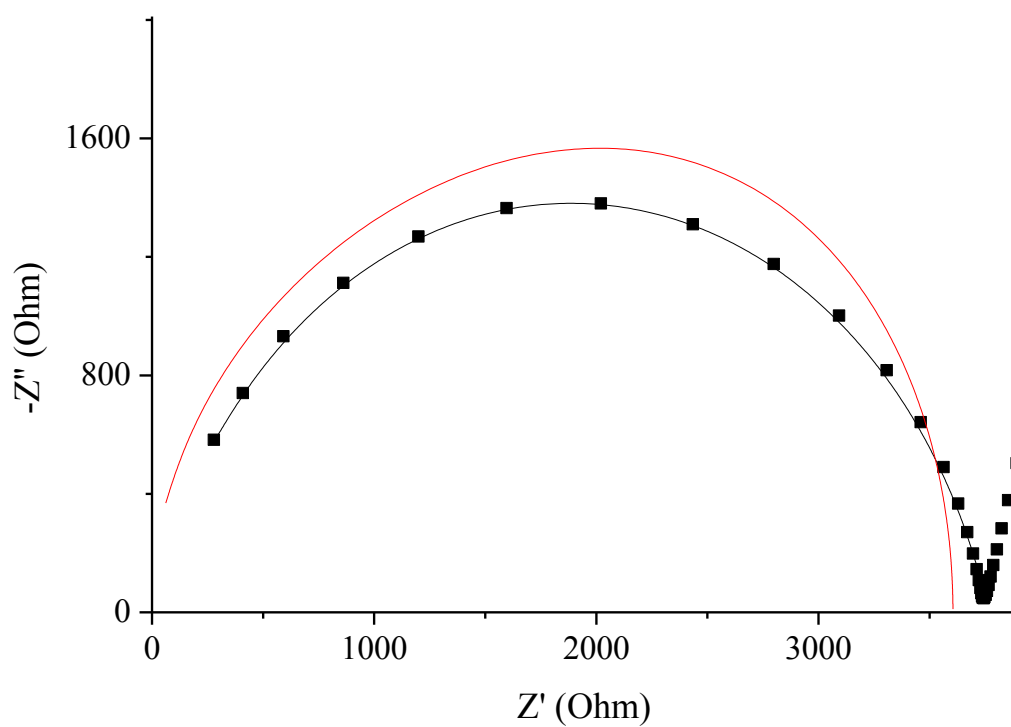
$$Z' = \frac{R}{1 + 2RQ_1\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + RQ_1\omega^{2n}} \quad \text{Ecuación IV.21}$$

$$Z'' = -\frac{R^2 Q_1 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2RQ_1\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + RQ_1\omega^{2n}} \quad \text{Ecuación IV.22}$$

El análisis mediante ajuste no lineal de los datos experimentales con arreglo a estas ecuaciones permite la obtención de los valores de los diferentes parámetros y magnitudes de interés. A título de ejemplo, en la figura IV.17 se representan los valores de  $Z'$  y  $Z''$  en función de la frecuencia para el electrolito S20 a una temperatura de 0 °C, junto con las curvas determinadas por ajuste según las ecuaciones IV.21 y IV.22 y las correspondientes al caso ideal de  $n=1$  (condensador). Y en la figura IV.18 se representan los diagramas de Nyquist de los valores experimentales y calculados donde puede observarse que el modelo CPE es, en principio, más adecuado para la interpretación de los resultados.



**Figura IV.17.** Variación con la frecuencia de las partes real (negro) e imaginaria (rojo) de la impedancia para el electrolito S20 a 0 °C. Las líneas continuas corresponden a valores obtenidos por ajuste no lineal a las ecuaciones IV.21 y IV.22 y las discontinuas para el caso ideal de  $n=1$ .



**Figura IV.18.** Diagrama de Nyquist en la zona de altas frecuencias y a una temperatura de 0°C para el S20. Valores experimentales (cuadrados negros). Valores calculados considerando un electrolito ideal (línea roja) o real (línea negra), considerando un CPE.

No obstante, conviene señalar que los valores de  $n$  encontrados para todos los electrolitos estudiados estuvieron comprendidos entre 0,8 y 0,9, lo que indica que su comportamiento no se aleja demasiado de la idealidad y que además los valores fundamentales obtenidos de los datos de impedancia como la resistencia del electrolito y la frecuencia en el máximo son prácticamente invariables independientemente del valor de  $n$ . Lo único que cambia es el valor de la capacidad del condensador que es necesario calcular con la ecuación IV.18 si se desea determinar la permitividad relativa del electrolito a cada temperatura.

Del análisis en la forma descrita de los diagramas de Nyquist correspondientes a los electrolitos sólidos estudiados se obtienen directamente los valores de  $Z'$  en el mínimo de  $-Z''$  que son equivalentes a las resistencias de los electrolitos al paso de la corriente. Con dichos valores se determinan las conductividades mediante el uso de la ecuación IV.1 y que son equivalentes a las que se obtendrían en corriente continua.

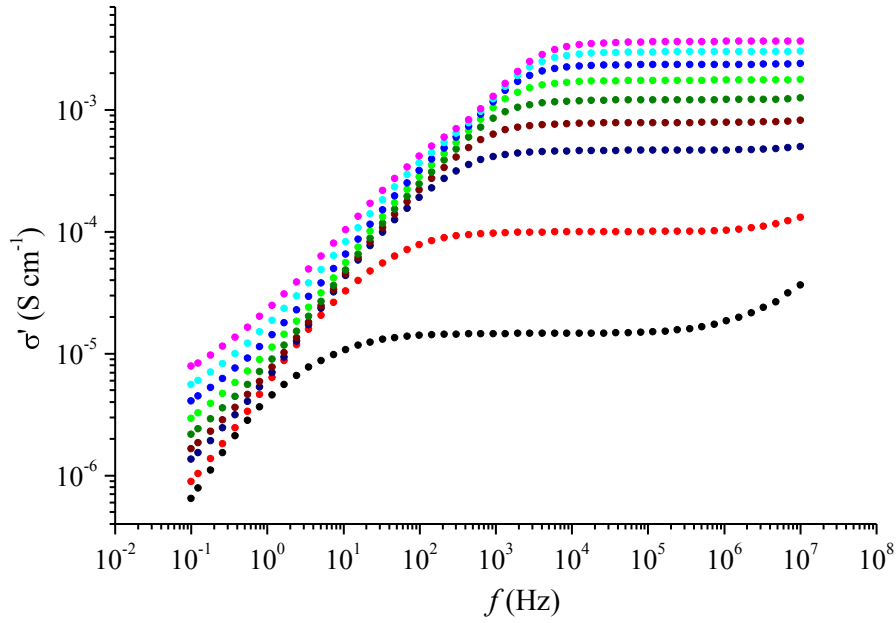
En la tabla IV.2 se presentan los ESPs analizados en esta tesis y se muestran algunos de los datos obtenidos a 30 °C mediante EIS, RMN y cálculos teóricos que se detallarán más adelante.

**Tabla IV.2.** Conductividad y  $D_{M''}$  (EIS); coeficientes de difusión y número de transporte (RMN); distancia de salto y relación  $\sigma/\sigma_{N-E}$  de los electrolitos sólidos a 30 °C.

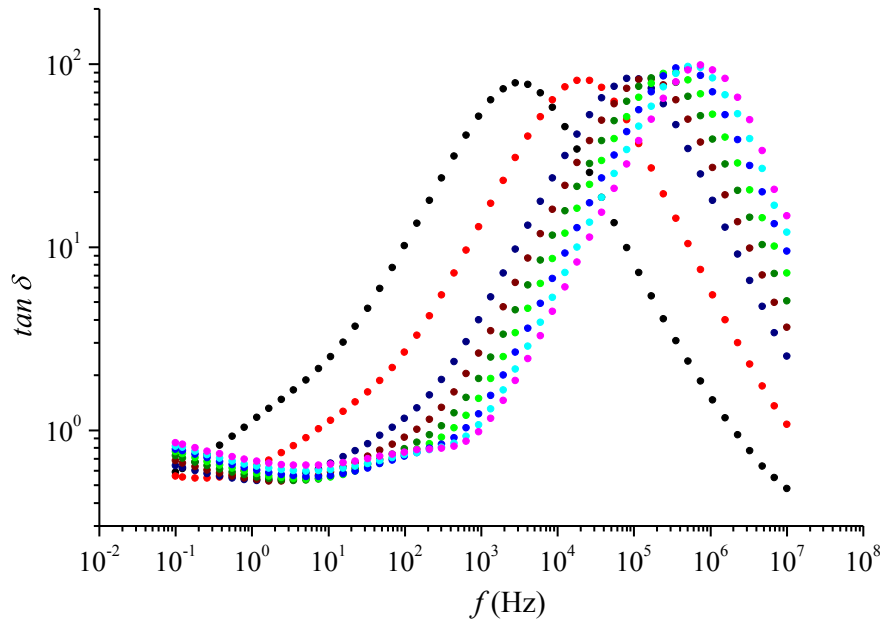
Muestra	LiTf mol m <sup>-3</sup>	EIS		PFG-RMN				$d_{EIS}$ (nm)	$\sigma/\sigma_{N-E}$
		$\sigma$ (10 <sup>-6</sup> S cm <sup>-1</sup> )	$D_{M''}$ (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	D (10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			Número de transporte del Li <sup>+</sup>		
				$D_{RMN}$	$D_{Li}$	$D_{Tf}$			
S5	766	2,4	1,03	1,95	0,93	1,02	0,48	0,06	0,044
S6	761	10,2	0,51					0,17	
S7	761	7,7	0,67	1,17	0,64	0,53	0,55	0,13	0,23
S8	761	3,2	0,40					0,11	
S9	639	82	2,80	1,69	0,77	0,92	0,46	0,22	2,04
S10	589	89	3,14	6,18	3,08	3,10	0,50	0,23	0,66
S11	588	54	2,61	2,26	1,14	1,12	0,50	0,20	1,10
S12	594	69	2,86	2,17	1,09	1,08	0,50	0,21	0,79
S13	1728	308	28,2					0,08	
S14	1642	264	5,27					0,18	
S15	1642	252	5,64					0,17	
S16	1642	274	15,6	4,35	2,40	1,95	0,55	0,11	1,44
S17	1242	902	11,1					0,27	
S18	1188	1215	27,9	16,0	5,40	10,60	0,34	0,20	1,73
S19	1180	986							
S20	1172	785	15,9	17,3	5,20	12,10	0,30	0,21	1,05
S21	1118	128	4,07	3,25	1,86	1,39	0,57	0,18	0,99
S22	2119	303	13,0	3,97	2,08	1,89	0,52	0,11	0,98
S23	1080	569	7,89					0,27	
S24	1180	695	6,69					0,31	
S25	999	1733	12,3					0,39	
S26	1180	708	11,2					0,24	

### 3.B.1. Permitividad dieléctrica y conductividad

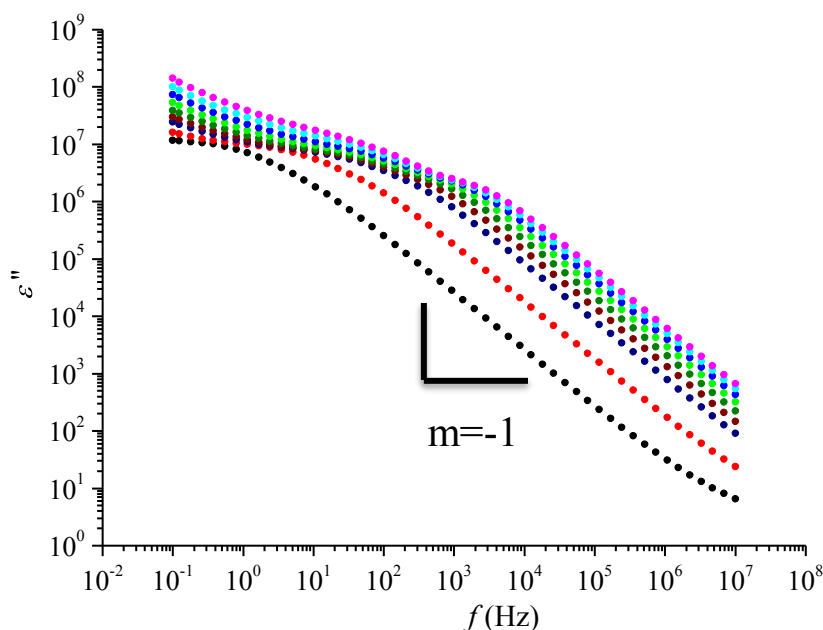
En lo que respecta a la permitividad dieléctrica, la tangente del ángulo de pérdidas y la conductividad compleja, el comportamiento de estos electrolitos sólidos es análogo en la forma de las curvas con respecto a la frecuencia al de los electrolitos líquidos que ya se han estudiado en el apartado anterior. Algunos ejemplos del mismo tipo a los ya indicados para los electrolitos líquidos se muestran en las gráficas figuras IV.19-IV.21 para el electrolito S20, que presenta igualmente el típico *plateau* de  $\sigma'$  (figura IV.19), el máximo de  $\tan \delta$  bien definido (figura IV.20) y la pendiente -1 de la representación doble logarítmica de  $\epsilon''$  frente a la frecuencia.



**Figura IV.19.** Variación de la parte real de la conductividad  $\sigma'$  con la frecuencia para el electrolito S20 a temperaturas entre 0 y 80 °C.



**Figura IV.20:** Variación de la tangente del ángulo de pérdida con la frecuencia para el electrolito S20 a temperaturas entre 0 y 80 °C

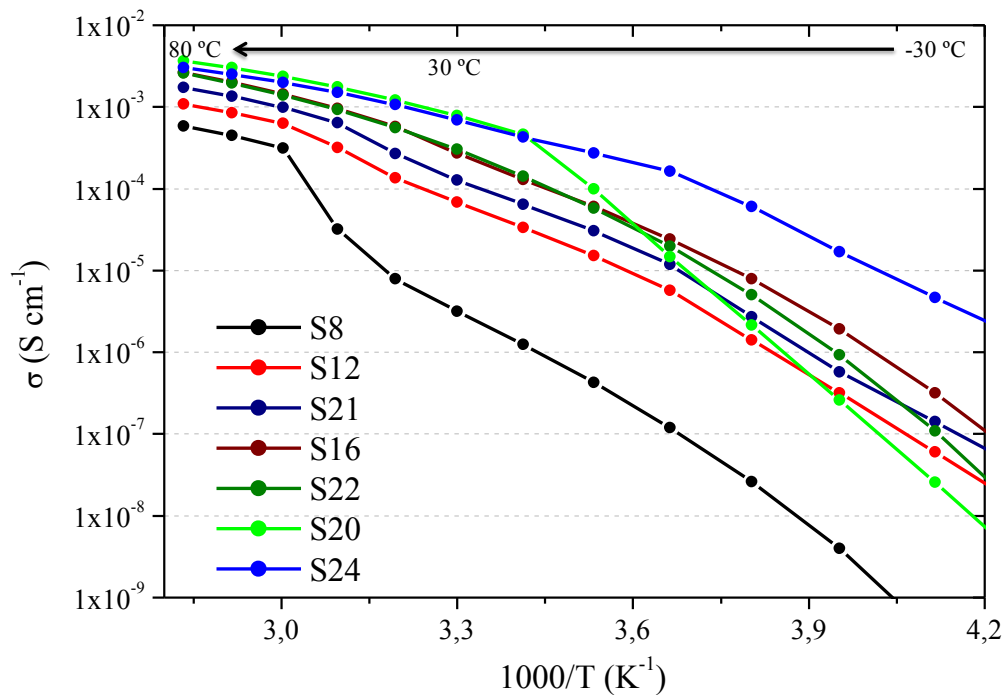


**Figura IV.21.** Variación de  $\epsilon''$  con la frecuencia para el electrolito S20 a temperaturas entre 0 y 80 °C (a intervalos de 10 °C).

A partir de los datos de las gráficas y tal y como se ha explicado en la introducción y la sección anterior se han obtenido los datos de conductividad recogidos en la tabla IV.2 a 30°C y su variación con la temperatura, La figura IV.22 representa la conductividad frente a la T de los electrolitos representativos de cada uno de los grupos preparados e ilustra cómo los cambios morfológicos/estructurales y de composición modifican la  $\sigma$ . Como cabe esperar por su formulación y fracción cristalina el electrolito S8 es el que presenta la  $\sigma$  más baja en todo el intervalo de temperaturas. Además, por encima de 50 °C se observa cómo la  $\sigma$  aumenta pronunciadamente, como consecuencia de la fusión de los cristales del POE. Hay que recordar que en esta muestra (S8) la  $\chi_c$  supone más del 50% en peso. Es también ligeramente perceptible el efecto de la fusión sobre  $\sigma$  en las muestras S12 y S21, en las que efectivamente la  $\chi_c$  supone un porcentaje importante del total de la masa del electrolito, como puede verse en la figura III.7 en la página 88; sin embargo no se aprecia efecto de la fusión del POE en el resto de muestras. Ya en el anterior capítulo fue descrita la disminución de  $\chi_c$  al aumentar la proporción de sal en las muestras. Los sucesivos electrolitos con un 20% en peso de EC y cantidades crecientes de sal de litio, S21, S16 y S22, muestran aumentos de  $\sigma$  en todo el intervalo de temperaturas que son consecuencia por un lado de la menor  $\chi_c$  y por otra de la mayor proporción de sal. Sin embargo, aunque en el electrolito S22 la proporción de sal es mayor y la cristalinidad menor que en S16, las conductividades son prácticamente idénticas, lo que hace sospechar que se ha

sobrepasado el nivel óptimo de concentración de LiTf a partir del cual la conductividad disminuye, como ya se vio que ocurría también en los líquidos.

Cuando se aumenta la proporción de EC en la mezcla vuelve a producirse un incremento claro de  $\sigma$  pero no en todo el intervalo de temperaturas sino fundamentalmente a  $T > 0$  °C. Así, el electrolito S20 presenta a 30°C una  $\sigma$  próxima a  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> mientras que por debajo de 20 °C muestra valores de  $\sigma$  que caen muy deprisa, siendo a -50 °C menor que en cualquier otra muestra de la gráfica salvo S8. Es importante recordar que los valores presentados en la figura IV.22 se han obtenido aumentando la temperatura hasta 80 °C tras haber enfriado la muestra a -80 °C. Si se determina la conductividad del electrolito S20 enfriando desde 80 °C, se observa que la caída brusca de conductividad se produce por debajo de  $\sim -10$  °C. Por tanto, la caída de la conductividad se debe a que a  $T < 0$  °C el EC comienza a cristalizar y la movilidad local del electrolito altamente plastificado con EC disminuye fuertemente. La  $T_g$  del POE se encuentra a temperaturas mucho más bajas, cerca de -40°C, por lo que la fase amorfa POE conserva a  $T < 0$ °C una mayor movilidad local y los electrolitos menos plastificados (S12, S21, S16 y S22) muestran mayor  $\sigma$  a bajas T.

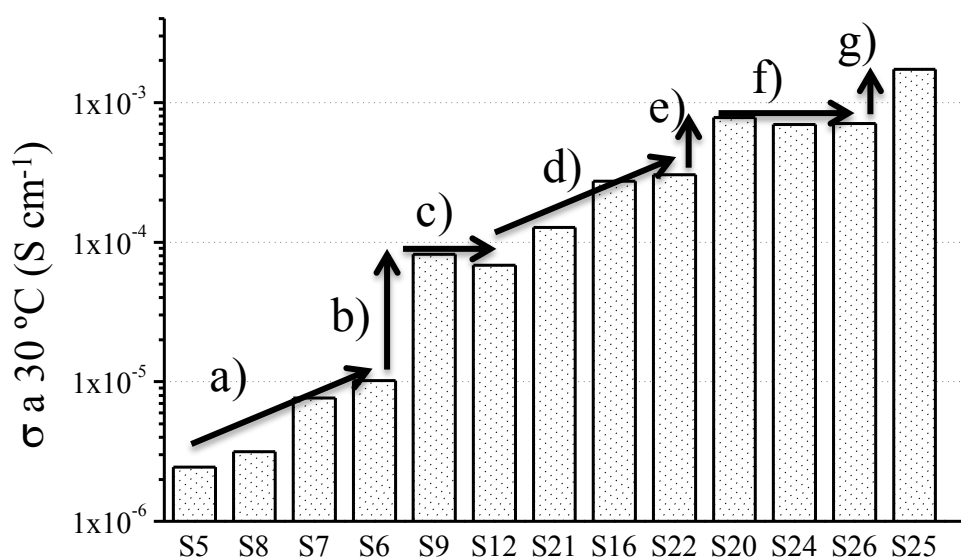


**Figura IV.22.** Conductividad de electrolitos sólidos frente al inverso de la temperatura cuando se calientan desde -80 °C. En la gráfica se muestra el intervalo de temperaturas desde -30 hasta 80 °C.



Para incrementar la  $\sigma$  de los electrolitos altamente plastificados a temperaturas bajas se formularon algunas muestras, ya descritas en el capítulo anterior, sustituyendo parte del EC por PC, cuya  $T_m$  es considerablemente más baja ( $T_m \approx -49^\circ\text{C}$ ). En la figura IV.22 se observa como el electrolito S24 presenta conductividades muy parecidas a S20 a  $T > 20^\circ\text{C}$  durante el calentamiento y a  $T > 0^\circ\text{C}$  durante el enfriamiento (no mostrado), manteniendo una elevada  $\sigma$  a temperaturas más bajas.

En la figura IV.23 se resume cómo se ha logrado incrementar progresivamente la  $\sigma$  ( $30^\circ\text{C}$ ) a través de los cambios estructurales y morfológicos introducidos con las diferentes formulaciones de los compuestos. La discusión se basa en el análisis de los electrolitos que se realizó en el capítulo anterior. Para comodidad del lector se han incluido los datos más interesantes para este análisis, aunque en la tabla IV.2 se incluye el resto de conductividades de los electrolitos poliméricos, donde también pueden ser fácilmente comparadas.



**Figura IV.23.** Conductividad de ESPs a  $30^\circ\text{C}$ , señalando los aumentos de la conductividad al cambiar la formulación de los electrolitos.

El orden en el que se presentan los datos de conductividad de la figura IV.23 permite discutir las razones por las que se producen estos cambios en conductividad apoyándose en la formulación de los electrolitos:

a) Con la introducción de las cargas en los electrolitos basados en POE (comparando S5 con S6-S8) y con baja concentración de LiTf se consigue disminuir la tortuosidad del medio gracias a los cambios de morfología semicristalina que se producen, precisamente lo mismo que

ocurría con los coeficientes de difusión de gases de los compuestos POE/sepiolita, tal y como se mostró en el capítulo II. Como se vio, el efecto de la arcilla es el de disminuir la tortuosidad al modificar la orientación de las lamelas cristalinas, y así reducir el camino que gases, o iones en este caso, han de recorrer para atravesar la membrana.

b) y c) Como se vio, el efecto de la arcilla es el de disminuir la tortuosidad al modificar la orientación de las lamelas cristalinas, y así reducir el camino que gases, o iones en este caso, han de recorrer para atravesar la membrana. Este efecto de reducción de tortuosidad pierde naturalmente importancia a medida que disminuye la fracción cristalina, por ejemplo por adición de sal o de plastificante. Con la adición de un 20 % en peso de EC los electrolitos S9-S12 presentan conductividades muy similares y superiores a las de S5-S8, por lo que a partir de este momento el tipo de modificación de la nanocarga deja de tener importancia en los valores de conductividad. Así, los electrolitos pertenecientes al mismo grupo (grupo 3: S13-S16 y grupo 4: S17-S20) presentan también conductividades muy similares.

d) El aumento de conductividad se produce con el aumento de la concentración de LiTf y con la disminución de la cristalinidad producida precisamente por la mayor proporción de sal. Con el 20% en peso de EC se alcanza un *plateau* en la conductividad cuando la concentración de sal está entre la de S16 y la de S22

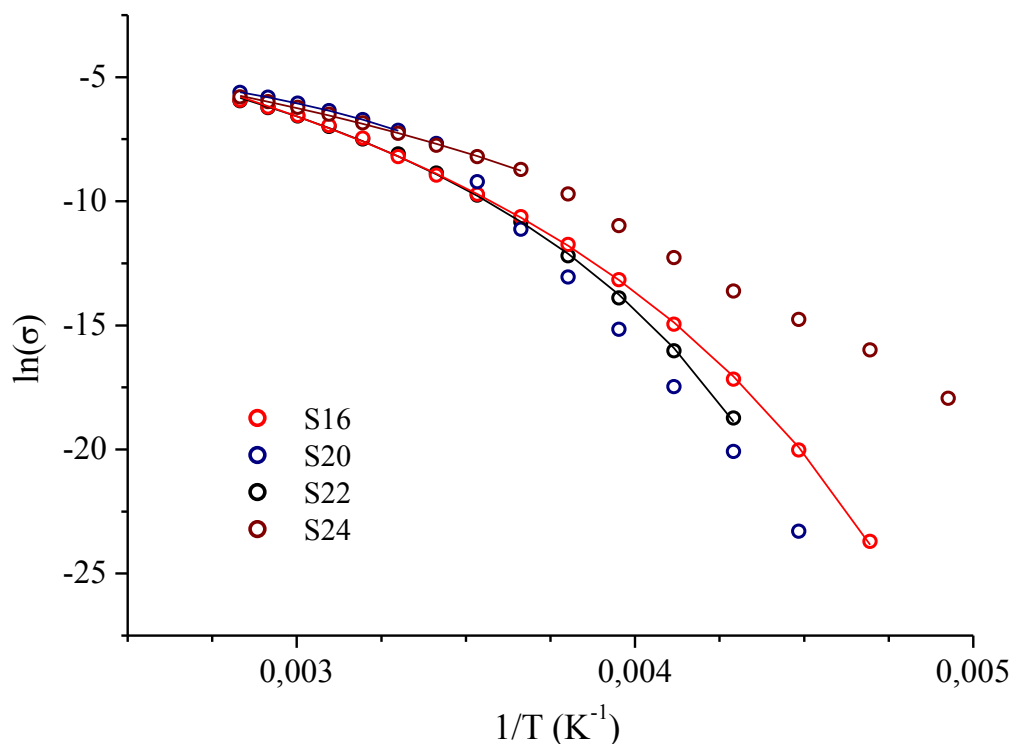
e) Pasando de un 20 a un 40% en peso de EC se consigue también el aumento de la conductividad, como ya ocurrió en b).

f) La sustitución de parte del EC por PC o el líquido iónico no mejora la conductividad a 30 °C, aunque como ya se ha comentado es posible mejorar la conductividad a baja temperatura si se evita la cristalización del EC, como en el caso de S24.

g) Un aumento aún mayor de la proporción de plastificante produce, lógicamente, un aumento de la conductividad, alcanzando el S25 una conductividad a 30 °C extremadamente cercana a la que se alcanza con los electrolitos líquidos.

Conviene recordar en este momento que todos los electrolitos que se muestran en la figura IV.23 son sólidos, tal y como se mostró en el capítulo anterior.

Respecto a la posibilidad de ajustar los valores de conductividad frente a la temperatura, se ha observado que ésta responde a la ecuación de VFT sólo a partir de ciertos valores de temperatura y sólo ha sido posible un ajuste excelente en un amplio intervalo de temperaturas, comprendido entre -40 y 80 °C, en los electrolitos S16 y S22, como se muestra en la figura IV.24, en la que también aparecen otros ESPs (S20 y S24) en los que el ajuste sólo es correcto desde temperaturas superiores, a partir de 20 y 0 °C respectivamente.



**Figura IV.24.** Variación del  $\ln$  de la conductividad ( $\sigma$ ) frente al inverso de la temperatura para algunos ESPs. Las líneas continuas representan el mejor ajuste según la ecuación de VFT.

### 3.C. Coeficientes de difusión, movilidad iónica y conductividad

Además de la determinación y el análisis de la conductividad en este capítulo se ha dedicado un gran esfuerzo a la determinación de los coeficientes de difusión del anión y del catión en los distintos electrolitos, tanto los sólidos que constituyen el cuerpo de esta tesis como los líquidos que se estudian como modelo y aproximación. Los coeficientes de difusión no sólo son necesarios para obtener los números de transporte de los iones, un dato fundamental a la hora de valorar el comportamiento como electrolito de cada material, sino que en sí mismos proporcionan información fundamental acerca de la naturaleza de cada electrolito. Para el cálculo de los coeficientes de difusión se ha usado la técnica de RMN, además de cálculos teóricos a partir de los resultados de conductividad obtenidos por EIS y alguna de las teorías semiempíricas que se describirán posteriormente.

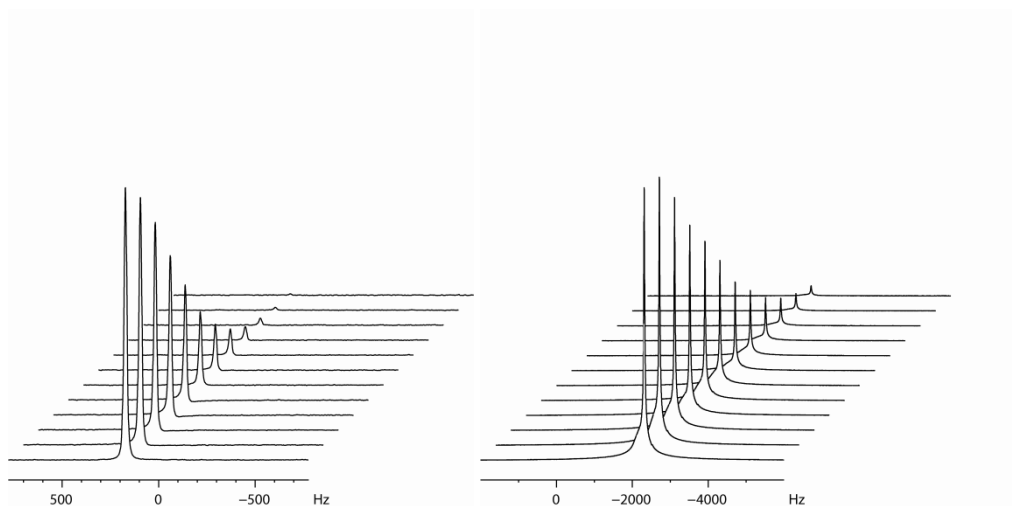
3.C.1. Coeficientes de difusión y número de transporte por RMN

Los estudios de difusión por RMN se fundamentan en el método propuesto por Stejskal-Tanner, que permite cuantificar mediante la ecuación IV.23 los coeficientes de difusión de los iones a partir de las intensidades de la señal de resonancia  $SI(g)$  y  $SI(0)$ , que son las amplitudes del eco en la presencia de un gradiente de pulso con amplitud  $g$  y  $0$ , respectivamente, siendo  $\gamma$  la relación giromagnética del núcleo en cuestión,  $\Delta$  el tiempo entre pulsos (tiempo de difusión) y  $\delta$  la duración del pulso.

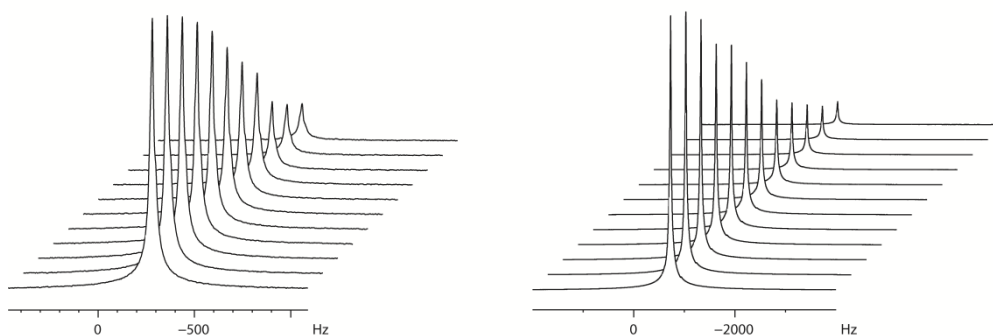
$$SI(g) = SI(0) \exp[-bD] \quad \text{Ecuación IV.23}$$

$$b = \gamma^2 g^2 \Delta - \delta/3 \quad \text{Ecuación IV.24}$$

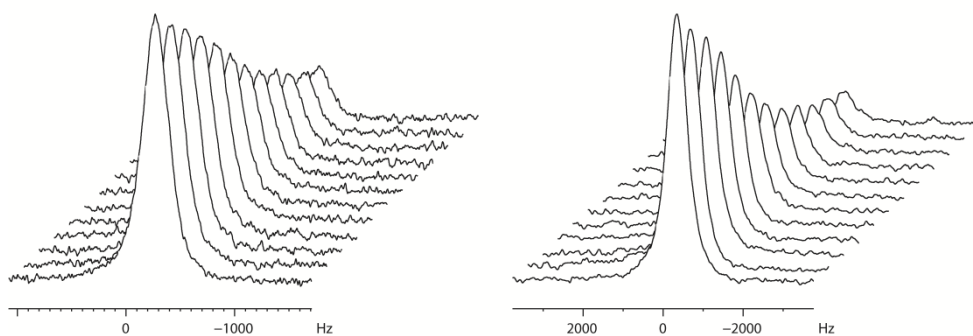
En esta investigación se ha utilizado la RMN de  $^7\text{Li}$  y de  $^{19}\text{F}$  que permite la obtención de los valores individuales de los coeficientes de difusión del catión  $D_{\text{Li}}$  y del anión  $D_{\text{F}}$ . Las figuras IV.25-IV.27 muestran los espectros de RMN de  $^7\text{Li}$  y  $^{19}\text{F}$  de electrolitos líquidos y el sólido S20, así como las correspondientes al electrolito sólido S20, donde se observa la diferencia de anchura de línea de las señales de resonancia en los electrolitos líquidos y el electrolito sólido.



**Figura IV.25.** Espectros de RMN de  $^7\text{Li}$  (izquierda) y  $^{19}\text{F}$  (derecha) correspondientes al electrolito EC0,5M a 25 °C y con valores crecientes de gradiente de campo magnético aplicado.

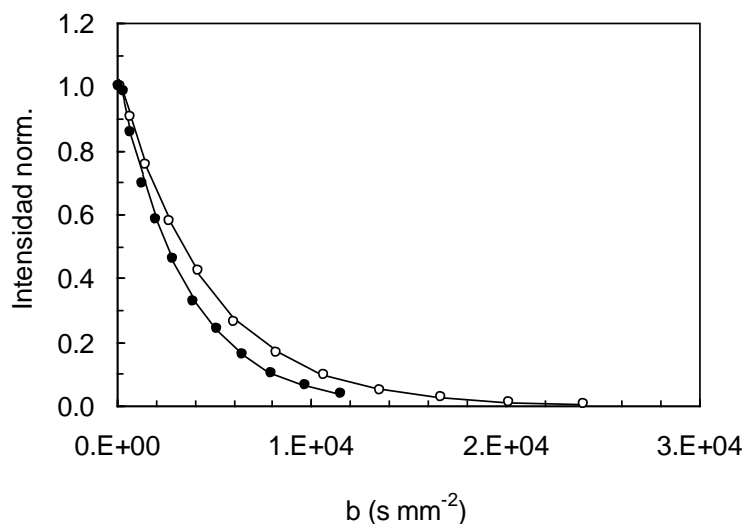


**Figura IV.26.** Espectros de RMN de  ${}^7\text{Li}$  (izquierda) y  ${}^{19}\text{F}$  (derecha) correspondientes al electrolito PC1M a 25 °C y con valores crecientes de gradiente de campo magnético aplicado.

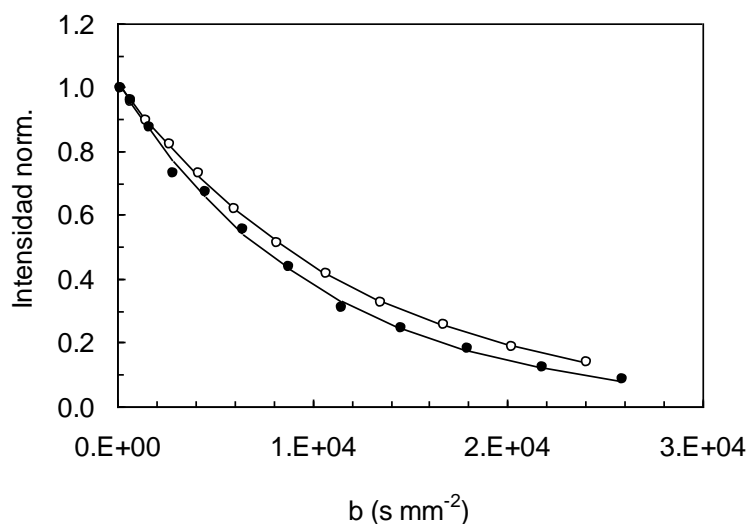


**Figura IV.27.** Espectros de RMN de  ${}^7\text{Li}$  (izquierda) y  ${}^{19}\text{F}$  (derecha) correspondientes al electrolito sólido S20 a 30 °C y con valores crecientes de gradiente de campo magnético aplicado.

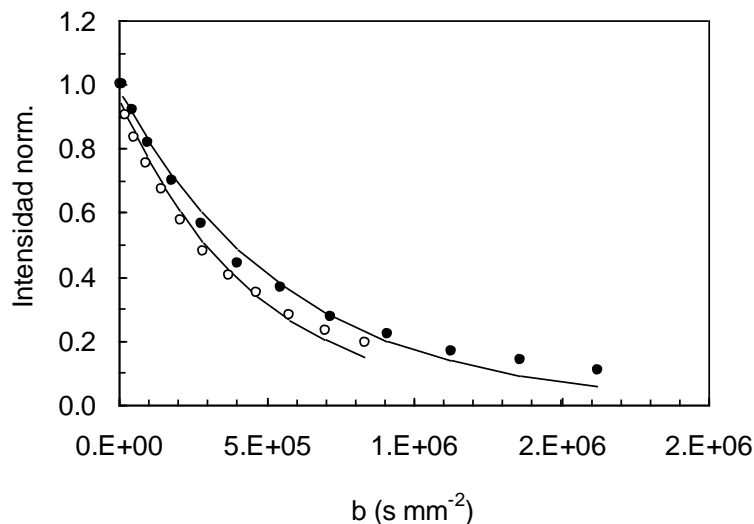
En las figuras siguientes IV.28-IV.30 se muestra la variación de la intensidad de los espectros anteriores como ejemplos de aplicación de la ecuación exponencial en forma normalizada, es decir,  $SI(g)/SI(0)$  frente a  $b$ , y su adecuación a los resultados experimentales tanto en los electrolitos líquidos como en los poliméricos.



**Figura IV.28.** Variación de la intensidad de la señal normalizada de  ${}^7\text{Li}$  (círculos vacíos) y  ${}^{19}\text{F}$  (círculos llenos) en función de  $b$  correspondiente al electrolito EC0,5M determinada a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales a una función mono-exponencial.



**Figura IV.29.** Variación de la intensidad de la señal normalizada de  ${}^7\text{Li}$  (círculos vacíos) y  ${}^7\text{Li}$  y  ${}^{19}\text{F}$  (círculos llenos) en función de  $b$  correspondiente al electrolito PC1M determinada a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales a una función mono-exponencial.

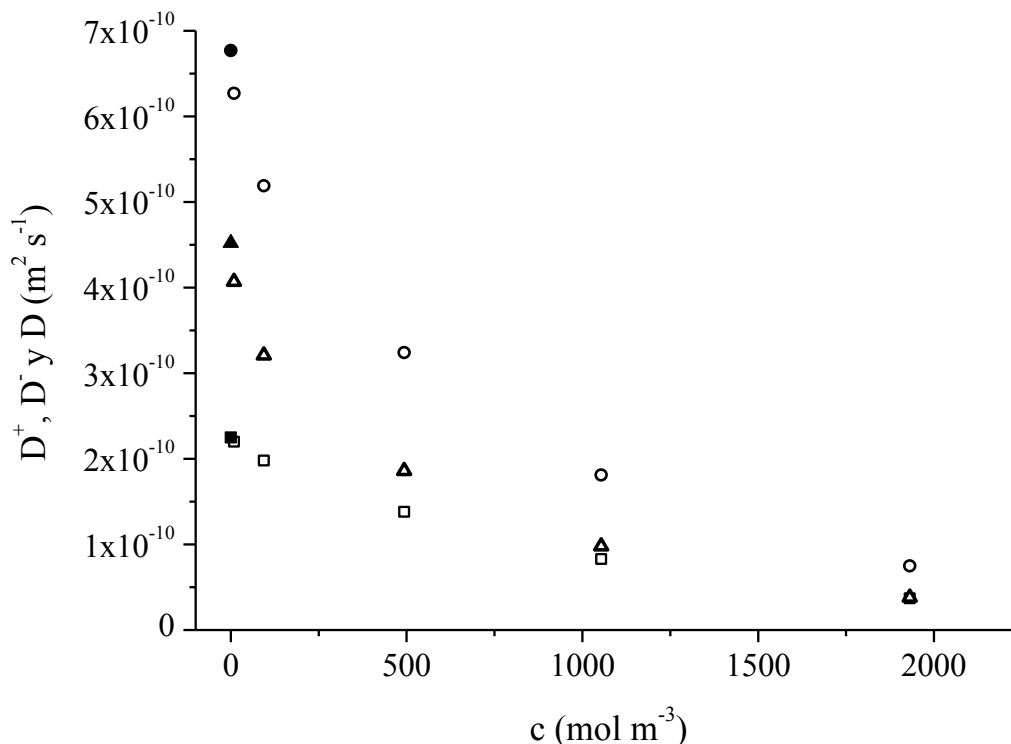


**Figura IV.30.** Variación de la intensidad de la señal normalizada de  ${}^7\text{Li}$  (círculos blancos) y  ${}^{19}\text{F}$  (círculos negros) en función de  $b$  correspondiente al electrolito sólido S20 determinada a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Las líneas continuas representan el ajuste de los datos experimentales a una función mono-exponencial.

Como puede observarse, en los electrolitos líquidos es posible ajustar la variación de SI (g) con una única exponencial en todo el intervalo de  $b$ , mientras que en el caso de los electrolitos sólidos a elevados valores de  $b$  se producen desviaciones de la exponencial, lo que hace sospechar la necesidad de emplear bien una suma de exponenciales, bien alguna función más compleja para representar la difusión de los iones en este caso. Esto está sin duda relacionado con la naturaleza anisótropa y heterogénea de estos electrolitos.

Los valores de  $D_{\text{Li}}$  y  $D_{\text{Tf}}$  obtenidos a partir de estos experimentos con las muestras estudiadas aparecen en las tablas IV.1 y IV.2 de electrolitos líquidos y sólidos respectivamente, junto con el coeficiente de difusión global  $D_{\text{RMN}}$  que es la suma de ambos. En la figura IV.31 se representa la variación de los coeficientes de difusión del catión y del anión en los electrolitos líquidos con PC así como el coeficiente total de difusión en función de la concentración de LiTf. Los valores a dilución infinita fueron calculados según la ecuación de Nernst-Einstein (ecuación IV.25) introduciendo los valores de conductividades límites para cada ion dadas en la literatura.

En la figura IV.31 se representa la variación de los coeficientes de difusión del catión y del anión en los electrolitos líquidos, así como el coeficiente total de difusión en función de la concentración de LiTf. Los valores a dilución infinita fueron calculados según la ecuación de Nernst-Einstein introduciendo los valores de conductividades límites para cada ion dadas en la literatura.



**Figura IV.31.** Variación de los coeficientes de difusión experimentales, determinados por RMN, del catión  $D^+$  (cuadrados), del anión  $D^-$  (triángulos) y totales  $D$  (círculos) en disoluciones de LiTf en PC.

En los resultados expuestos en la figura IV.31 se observa como los valores de  $D_{Li}$  y  $D_{Tf}$  disminuyen con la concentración, siendo más pronunciada la disminución en el anión que en el catión, alcanzándose valores prácticamente iguales para concentraciones próximas a 1 mol/litro. Se trata de un resultado esperable dado que el coeficiente de difusión depende inversamente de la viscosidad y, por tanto, de la concentración.

A partir de los coeficientes de difusión ha sido posible calcular el número de transporte, que se define como la relación entre el coeficiente de difusión de uno de los iones y el coeficiente de difusión global. Como se observa en la tabla IV.1 el número de transporte del  $Li^+$  varía con la concentración en el caso de los electrolitos líquidos, aumentando desde aproximadamente 0,3 a bajas concentraciones de sal, hasta cerca de 0,5 para concentraciones más elevadas. En el caso de los electrolitos sólidos se dispone únicamente de resultados a concentraciones medias y altas, y se observa que todos los electrolitos salvo S20 y S18 presentan valores del número de transporte comparables a los de las disoluciones de concentración semejante, es decir en torno a 0,5. Sin embargo, en S20 y S18 el número de transporte es de ~0,3, como en los electrolitos líquidos a concentraciones de sal bajas.



Las conductividades molares  $\Lambda$  de los electrolitos están relacionadas con los coeficientes de difusión del anión y del catión según la ecuación de Nernst-Einstein:

$$\Lambda = \frac{F^2}{RT} D_{Li} + D_{Tf} = \frac{F^2}{RT} D \quad \text{Ecuación IV.25}$$

donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases y T la temperatura en K. Si la ecuación de Nernst -Einstein se cumple, entonces a partir de los valores de los coeficientes de difusión es posible obtener la conductividad molar de un electrolito, y a la inversa, conociendo  $\Lambda$  sería posible obtener el coeficiente de difusión D. Esto siempre y cuando la sal estuviera completamente disociada, lo que en realidad es cierto solo a bajas concentraciones. Es posible comparar la conductividad experimental  $\sigma$  que aparece en las tablas IV.1 y IV.2 con la calculada a partir de  $D_{RMN}$  y la ecuación de Nernst-Einstein ( $\sigma_{N-E}$ ) y comprobar el grado de semejanza entre ambas. En la última columna de las tablas IV.1 y IV.2 aparecen recogidos los valores de  $\sigma/\sigma_{N-E}$  para todos los electrolitos. Realmente este cociente es equivalente al llamado producto Walden,  $\Lambda\eta/\Lambda_0\eta_0$ , donde,  $\eta$  y  $\eta_0$  son los valores de viscosidad de las disoluciones a una concentración dada y a dilución infinita, que representa el coeficiente de actividad de la sal iónica y que suele utilizarse en ausencia de teorías muy elaboradas sobre la conductividad de electrolitos a concentraciones de soluto relativamente elevadas.<sup>18, 19</sup> Por otra parte,  $\Lambda\eta/\Lambda_0\eta_0$  sería también igual a  $\Lambda D_0/\Lambda_0 D$  donde D y  $D_0$  serían los coeficientes de difusión totales a una determinada concentración y a dilución infinita ya que D varía de forma inversamente proporcional a la viscosidad del medio según la ecuación de Stokes-Einstein.<sup>20</sup>

El cociente  $\sigma/\sigma_{N-E}$  representaría, por tanto, el coeficiente de actividad de la sal iónica que suele utilizarse en ausencia de teorías muy elaboradas sobre la conductividad de electrolitos a concentraciones de soluto relativamente elevadas<sup>12, 13</sup> y corrige al menos en parte los efectos de movilidad debidos al incremento de viscosidad.

La comparación entre los valores obtenidos para los electrolitos líquidos y los sólidos indica las diferencias esenciales entre ambos en lo referente a la difusión iónica y a la conductividad. Como era lógico esperar los coeficientes de difusión de los iones en los electrolitos líquidos son uno e incluso dos órdenes de magnitud superiores y en general para todos ellos los valores de  $\sigma$  suelen ser menores que los que cabría esperar según la ecuación de Nernst-Einstein. Esto se aprecia en los valores de  $\sigma/\sigma_{N-E}$ , que en el caso de los electrolitos líquidos son siempre menores de 1. Esto es debido a la existencia de interacciones iónicas que son especialmente significativas a altas concentraciones debido a la presencia de pares iónicos que no contribuyen a la conductividad, pero sí a la difusión, es decir, debido al grado de

disociación de la sal.<sup>14</sup> Así, En estos electrolitos, pues, el cociente  $\sigma/\sigma_{N-E}$  representa el grado de disociación de la sal.

En el caso de los electrolitos sólidos ocurre exactamente lo contrario, y se observa que  $\sigma/\sigma_{N-E}$  es en muchos casos superior a 1. Por ejemplo, el  $D_{RMN}$  de S20 a 25°C es alrededor de 16 veces inferior al del electrolito líquido EC1M con aproximadamente igual molaridad de sal de litio y con el mismo diluyente EC. Sin embargo, esta diferencia no se manifiesta en el valor de su conductividad que es solamente 5 veces inferior. Un comportamiento similar se presenta también en otros electrolitos poliméricos. Mientras que es fácil explicar los valores inferiores a 1 en el caso de los electrolitos líquidos, no es tan fácil comprender el origen de estos valores superiores a uno, sin embargo es muy verosímil que la naturaleza de estos electrolitos sólidos sea la responsable. Hay que considerar que la estructura de estos materiales es anisótropa en el sentido de que determinadas direcciones de difusión están restringidas por la presencia de las nanofibras de sepiolita, a través de las cuales el transporte es imposible. Ello hace que el medio presente tortuosidad y la difusión esté restringida. Asimismo, se trata de sistemas multifásicos con propiedades fisicoquímicas muy diferentes, como la viscosidad o la actividad de la sal mencionada anteriormente, todos ellos factores que modifican los coeficientes de difusión. Podría ocurrir entonces que los  $D_{RMN}$  estuvieran subestimados respecto de los D reales, lo que explicaría valores del cociente  $\sigma/\sigma_{N-E}$  iguales o superiores a 1 a las concentraciones de sal a las que se han realizado los experimentos. Esta difusión restringida ha sido anteriormente descrita en la literatura<sup>21</sup> en sistemas complejos como el tejido neurológico, en el que la difusión por RMN ha sido ampliamente estudiada como parte fundamental de las técnicas de imagen.

En el caso del electrolito S20, su  $D_{RMN}$  a 25°C es alrededor de 16 veces inferior al del electrolito líquido EC1M con aproximadamente igual molaridad de sal de litio y con el mismo diluyente EC. Sin embargo, esta diferencia no se manifiesta en el valor de su conductividad que es solamente 5 veces inferior. Además, en este caso su  $\sigma/\sigma_{N-E}$  es muy próximo a 1. Este conjunto de resultados puede comprenderse en dos escenarios distintos. Se puede asumir que los  $D_{RMN}$  en el caso del electrolito heterogéneo y anisótropo S20 están subestimados y que realmente son muy parecidos a los del electrolito líquido; en este caso y según el grado de subestimación de  $D_{RMN}$  tendríamos que la sal no está 100% disociada, lo que es muy razonable a las concentraciones de sal a las que se está trabajando. En el otro escenario se asume que los  $D_{RMN}$  obtenidos son próximos a los reales y que verdaderamente la sal está muy disociada. Aunque esto parece poco probable, hay que tener en cuenta que en los electrolitos del grupo 4, los números de transporte que se obtienen se parecen mucho a los de disoluciones muy diluidas de sal, donde efectivamente esta está muy disociada. No se dispone en estos momentos de resultados que permitan inclinarse por una u otra interpretación, aunque lo que sí es claro es que

los electrolitos sólidos del Grupo 2 en adelante presentan en general conductividades más elevadas de lo que cabría esperar a partir de sus  $D_{RMN}$ , mientras que en los líquidos ocurre lo contrario.

3.C 2. Coeficientes de difusión por EIS

Existen numerosas aproximaciones que persiguen estimar los coeficientes de difusión  $D$  a partir de los datos de impedancia mediante la determinación de frecuencias características asociadas al movimiento iónico que origina la conductividad. Son los mismos experimentos a partir de los cuales se han obtenido las conductividades iónicas de los electrolitos en este trabajo, por lo que podría ocurrir que los coeficientes de difusión así obtenidos mostraran una mejor correlación con la conductividad mediante la ecuación de Nernst-Einstein. Básicamente los métodos para obtener coeficientes de difusión consisten en identificar la frecuencia a la que tiene lugar el paso de sub-difusión a difusión, que es una frecuencia próxima y mayor a aquella que el proceso de conducción se hace independiente de la frecuencia.

Desde la introducción del módulo dieléctrico por McCrum *et al.*<sup>22</sup> ha existido mucha controversia<sup>23</sup> respecto a su utilización para la interpretación y evaluación del comportamiento dieléctrico de materiales ya que unos autores consideran que no es una magnitud adecuada para el estudio del comportamiento dieléctrico,<sup>24-26</sup> mientras que otros opinan lo contrario.<sup>23</sup> Realmente el módulo dieléctrico es especialmente útil para analizar procesos de relajación donde existan fenómenos de polarización de electrodos u otros con importantes efectos capacitivos ya que la parte imaginaria del módulo no se ve afectada por la presencia, por ejemplo, de condensadores en serie. Por ello, se ha considerado conveniente analizar los resultados mediante esta magnitud que suministra una gran información sobre el movimiento iónico.

El módulo dieléctrico complejo ( $M^*$ ), que es el inverso de la permitividad dieléctrica compleja, se obtiene a partir de los datos de permitividad dieléctrica ( $\varepsilon$ ) registrados, y cuyas componentes real e imaginaria vienen dadas por:

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad \text{Ecuación IV.26}$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad \text{Ecuación IV.27}$$

que también pueden expresarse mediante las ecuaciones :

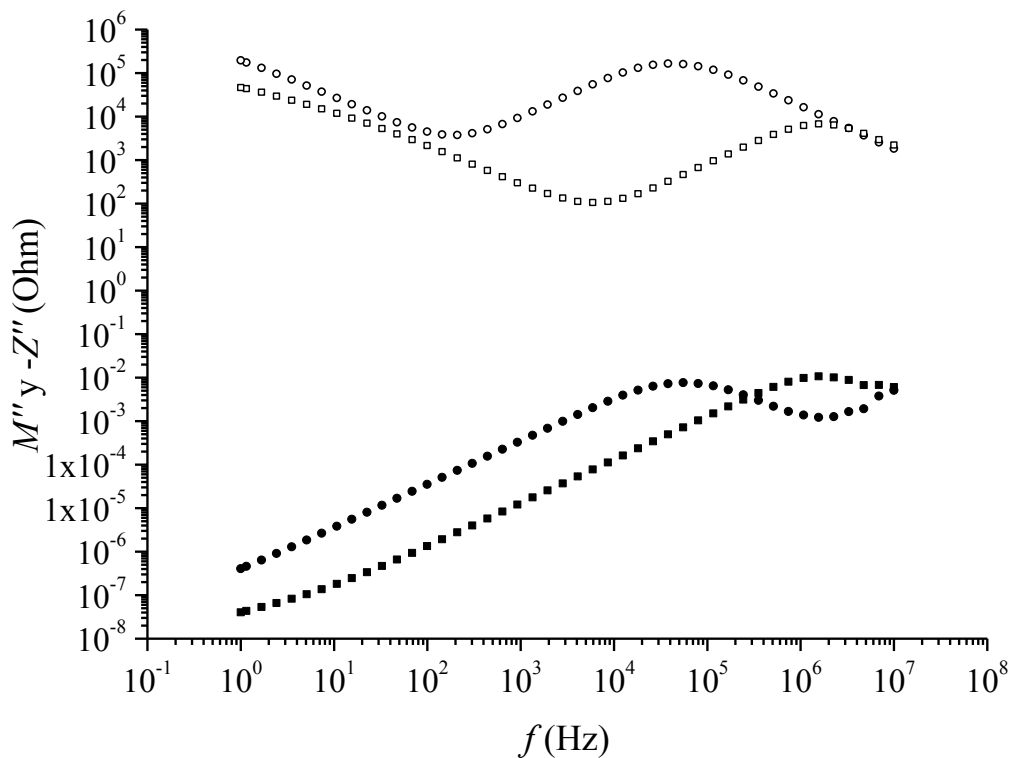
$$M' = Z'' \omega \varepsilon_0 \frac{A}{l} \quad \text{Ecuación IV.28}$$

$$M'' = Z' \omega \epsilon_0 \frac{A}{l}$$

Ecuación IV.29

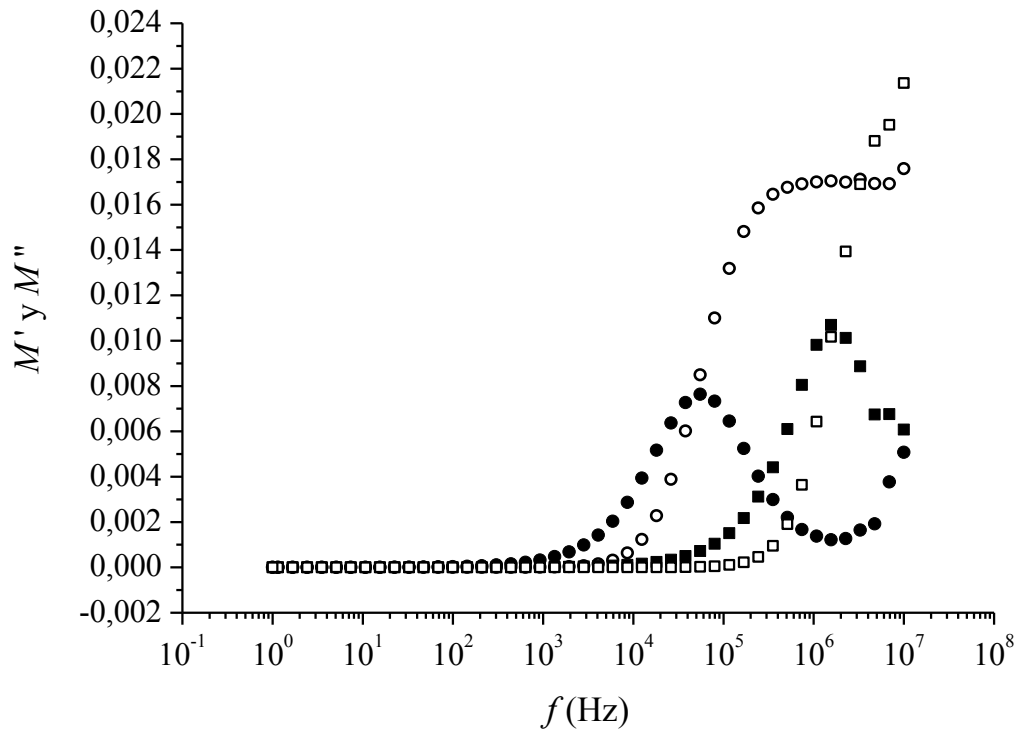
La variación de la parte imaginaria  $M''$  del módulo dieléctrico con la frecuencia a una temperatura determinada presenta generalmente un máximo a una frecuencia ( $\omega_c=2\pi f_c$ ) que representaría el inicio de la conducción en corriente alterna, es decir el valor por debajo del cual  $\sigma'$  es independiente de la frecuencia.

En este momento es conveniente recordar el significado de la frecuencia de relajación  $\omega_r$  y su relación con  $\omega_c$  ya que ambas frecuencias determinan, según ha sido indicado, las características más importantes de un electrolito en lo que respecta a su comportamiento eléctrico. En realidad, para un electrolito ideal, las dos frecuencias deberían ser idénticas de acuerdo con las ecuaciones anteriormente indicadas ya que el producto de  $Z'\omega$  que determina el valor de la parte imaginaria del módulo complejo será siempre máximo cuando  $-Z''$  tenga su máximo valor en el diagrama de Nyquist. En efecto, la figura IV.32 es una representación de  $-Z''$  y la parte imaginaria del módulo dieléctrico en función de la frecuencia para electrolito líquido PC0,01M a -20 y -70 °C y se observa claramente que los dos máximos aparecen a la misma frecuencia indicando que ambos representan una misma frecuencia de relajación.



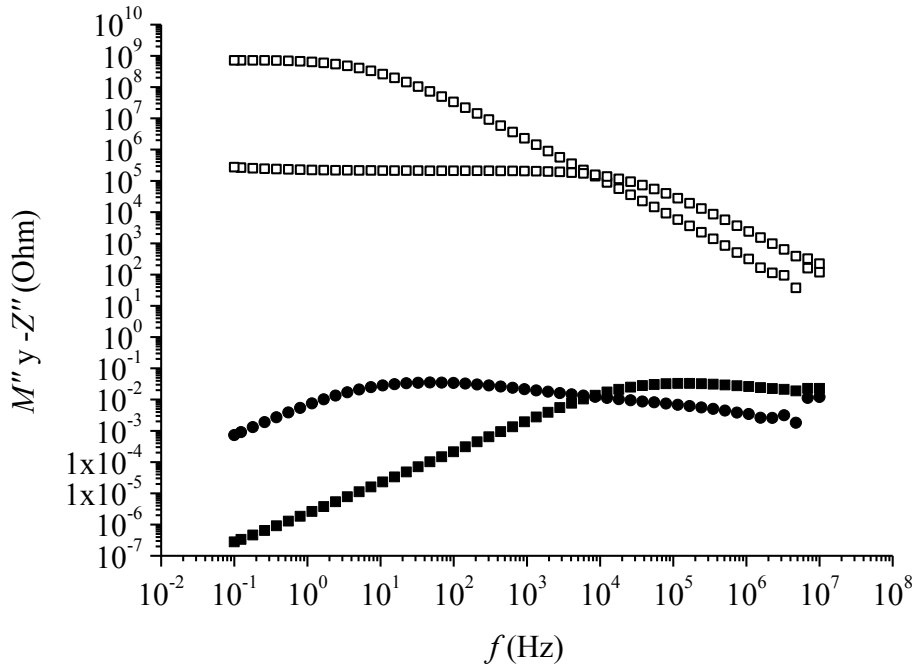
**Figura IV.32.** Representación gráfica de  $M''$  (símbolos llenos) y de  $-Z''$  (símbolos vacíos) en función de la frecuencia para el electrolito líquido PC0,01M a temperaturas de  $-70$  (círculos) y  $-20^{\circ}\text{C}$  (cuadrados).

Del mismo modo dicha frecuencia debe ser aquella en la que las partes real e imaginaria del módulo son iguales o, en otras palabras, donde el valor de la  $(\tan \delta)$  es igual a la unidad. La figura IV.33 muestra de forma inequívoca que en los electrolitos líquidos se cumple esta condición puesto que el punto de intersección de las dos curvas se encuentra exactamente en el máximo de  $M''$ .

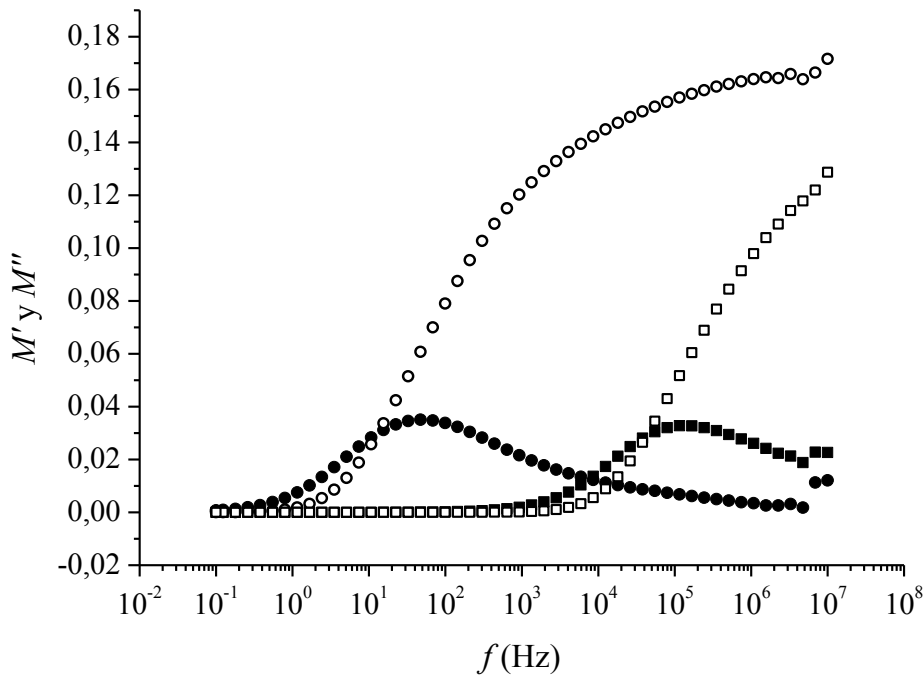


**Figura IV.33.** Representación gráfica de las partes real e imaginaria,  $M'$  (símbolos vacíos) y  $M''$  (símbolos llenos), del módulo dieléctrico en función de la frecuencia para el electrolito líquido PC0,01M a temperaturas de  $-70$  (círculos) y  $-20^{\circ}\text{C}$  (cuadrados).

Por el contrario, en el caso de los electrolitos sólidos basados en POE y sepiolita, dichos máximos no aparecen a exactamente las mismas frecuencias (figura IV.34) ni la intersección  $M'-M''$  se produce en el máximo de  $M''$  (figura IV.35). En cualquier caso, ambas frecuencias, que siempre difieren entre ellas ligeramente, podrían ser utilizadas indistintamente para estimar el coeficiente de difusión iónico como veremos seguidamente.



**Figura IV.34.** Representación gráfica de  $M''$  (símbolos llenos) y de  $-Z''$  (símbolos vacíos) en función de la frecuencia para el electrolito sólido S20 a temperaturas de  $-50$  (círculos) y  $-20^\circ\text{C}$  (cuadrados).



**Figura IV.35.** Representación gráfica de las partes real e imaginaria,  $M'$  (símbolos vacíos) y  $M''$  (símbolos llenos), del módulo dieléctrico en función de la frecuencia para el electrolito sólido S20 a temperaturas de  $-50$  (círculos) y  $-20^\circ\text{C}$  (cuadrados).

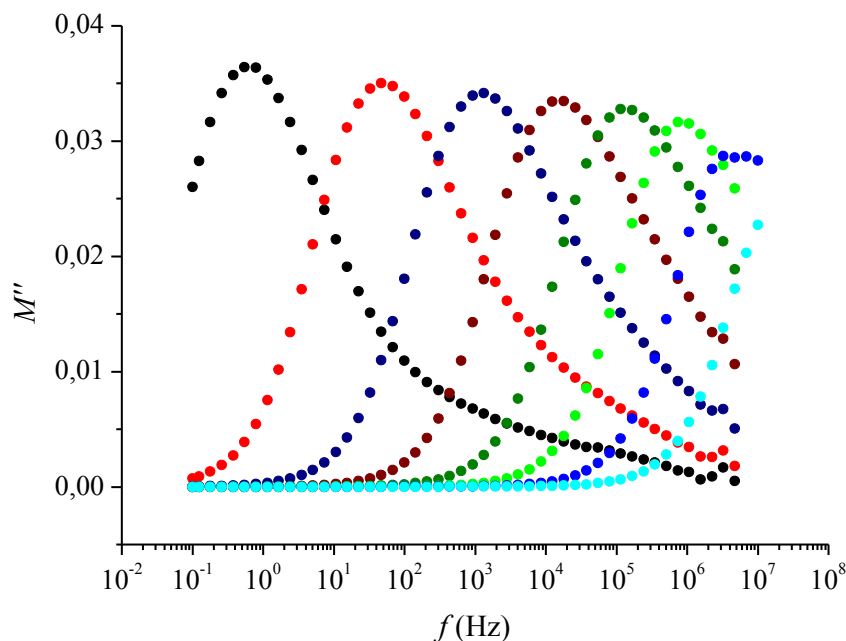
La frecuencia en que el  $M''$  presenta el máximo (frecuencia crítica,  $\omega_c$ ) se asocia<sup>27-29</sup> a la velocidad de salto del ion, cuya movilidad iónica  $\mu$  vendría dada por:

$$\mu = \frac{qD}{kT} = \frac{q}{kT} \frac{d^2 \omega_c}{6} \quad \text{Ecuación IV.30}$$

donde  $q$  es la carga eléctrica elemental,  $d$  es llamada distancia de salto,  $D$  es el coeficiente de difusión del ion,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en K. Al coeficiente de difusión calculado de este modo lo hemos llamado  $D_{M''}$ .

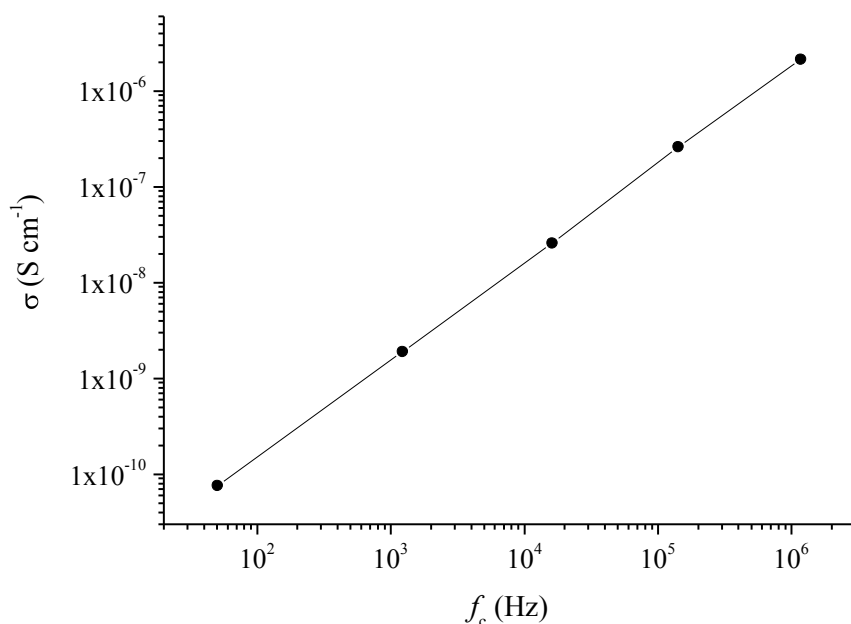
Existe una dificultad en la determinación experimental de  $\omega_c$  cuando la conductividad es elevada y también a altas temperaturas. En estas condiciones los valores de  $\omega_c$  son muy elevados y a no ser que se disponga de aparatos que puedan medir a frecuencias mayores o próximas a GHz, la determinación de  $\omega_c$  no se puede llevar a cabo. La misma figura anterior (figura IV.35) indica este comportamiento, ya que a temperaturas superiores a 0 °C los máximos de  $M''$  no se observan en el intervalo de frecuencias estudiado y por consiguiente no sería posible la determinación de las frecuencias críticas.

En la figura IV.36 se muestran los valores del módulo dieléctrico a diferentes temperaturas para el electrolito S20 donde se observan máximos a frecuencias tanto mayores cuanto mayor es la temperatura.



**Figura IV.36.** Gráficas de variación de la parte imaginaria del módulo con la frecuencia para el electrolito sólido S20 a temperaturas de -60 y 0°C (máximos de menor a mayor frecuencia a intervalos de 10 °C)

En aquellas muestras en las que no haya sido posible la obtención del valor de  $\omega_c$  a la temperatura deseada, aún es posible determinar un valor aproximado si se dispone de valores de  $\omega_c$  a otras temperaturas, puesto que las frecuencias críticas son directamente proporcionales a la movilidad iónica (ecuación IV.30) y a su vez a la conductividad ya que de electrodinámica se sabe que la conductividad viene definida como el producto de la movilidad por la carga eléctrica y por la concentración molecular. Esto será verdad siempre y cuando la muestra no sufra cambios de fase entre las temperaturas en las que se dispone de la frecuencia crítica y la temperatura a la que se quiere conocer la movilidad. Un ejemplo de esta proporcionalidad se muestra gráficamente en la figura IV.37.



**Figura IV.37.** Variación de la conductividad con la frecuencia crítica, determinada del máximo de la parte imaginaria del módulo dieléctrico, para el electrolito S20.

Una vez determinados los valores de  $\omega_c$  para los distintos electrolitos sólidos, se podría obtener el coeficiente de difusión global  $D_{M''}$  a varias temperaturas mediante la ecuación IV.30 siempre que se conozca la distancia de salto. De hecho, el verdadero inconveniente a la hora de determinar los coeficientes de difusión a partir de determinadas frecuencias asociadas al salto del ion, es la distancia del salto. En el caso de los sólidos desordenados esta distancia se asocia a la distancia de Pauling ( $d \approx 0,2\ nm$ ).<sup>30</sup> Asumiendo ese valor se han calculado los coeficientes de difusión que aparecen en la tabla IV.2 como  $D_{M''}$ . El acuerdo entre  $D_{RMN}$  y  $D_{M''}$  en los electrolitos sólidos plastificados y con concentraciones de sal próximas a 1 M es en general más



que aceptable. El acuerdo entre ambos coeficientes es peor entre los electrolitos no plastificados S5-S8 y, en general, en los plastificados con cantidades más elevadas de sal (S16-S22).

En los electrolitos líquidos y en geles, la distancia de Pauling es desconocida. En el caso de los electrolitos líquidos de la tabla IV.1, si se asume la distancia de Pauling para calcular los coeficientes de difusión a partir de las frecuencias de relajación, se encuentran valores muy inferiores a los valores experimentales determinados por RMN, incluso dos órdenes de magnitud inferiores. Esto representa que, o bien las frecuencias de salto deberían ser mucho más elevadas, es decir tiempos de desplazamiento iónico menores, o bien la distancia del salto debe ser mayor. Si consideramos que es esta última la que debe variar, podemos calcular esa distancia a partir de los valores experimentales de  $D_{\text{RMN}}$  y de  $\omega_c$  y se comprueba que el valor de  $d$  disminuye desde 26 nm hasta 0,34 nm para concentraciones entre 9,3 y 1931 moles  $\text{m}^{-3}$ , es decir que en los electrolitos líquidos la distancia del salto se aproximaría a elevadas concentraciones a la distancia de Pauling. La distancia del salto que se presenta en la tabla IV.2 en los electrolitos sólidos se ha calculado utilizando la  $D$  que se calcula con la ecuación de Nernst-Einstein (ecuación IV.25) a partir de los datos de conductividad obtenidos por EIS. El cuadrado de la distancia así obtenida ( $d_{\text{EIS}}$ ) y la que se obtendría utilizando  $D_{\text{RMN}}$  tendrían la misma relación que el cociente de conductividades descrito anteriormente  $(d_{\text{EIS}}/d)^2 = \sigma/\sigma_{\text{N-E}}$ , como puede deducirse de la ecuación IV.30.

Como se ha dicho anteriormente existen numerosas aproximaciones a la obtención de la velocidad del salto del ion, por ejemplo  $\tau_h$  de la Teoría de Dyre<sup>31, 32</sup> o  $\omega_j$  de la función potencial de Jonscher<sup>33-35</sup> y universalmente utilizadas por los investigadores hasta la época actual.<sup>36, 37</sup> Sin embargo en todas ellas es necesario conocer o suponer la distancia de salto, lo que limita de forma importante su aplicación general. T.M.W.J. Bandara y B.-E. Mellander<sup>38</sup> han desarrollado nuevas aproximaciones teóricas para determinar la movilidad iónica y la concentración de cargas móviles en electrolitos de muy diversa naturaleza. Este procedimiento presenta interesantes ventajas respecto a otras aproximaciones y sería necesario explorar en el futuro la obtención de los coeficientes de difusión mediante dicho método ya que no es necesario suponer la longitud del salto iónico para su cálculo. Las ecuaciones finales tanto para para la determinación del coeficiente de difusión como de la fracción de moléculas transportadoras de carga incorporan solamente el valor del espesor de la membrana líquida o sólida y las dos frecuencias de relajación del diagrama de Nyquist. Sin embargo, con los datos experimentales de impedancias y permitividades dieléctricas obtenidos en esta tesis, hemos tratado de obtener resultados que correlacionaran adecuadamente la conductividad experimental con la movilidad iónica determinada por los métodos de Bandara y Mellander, pero los resultados obtenidos no han sido satisfactorios debido probablemente a que las magnitudes de interés son funciones

potenciales con exponente 4 de las frecuencias de relajación y ello requiere una precisión extrema en las medidas.

### 4. Resumen y Conclusiones

Se han estudiado la conductividad y movilidad iónica de los electrolitos sólidos preparados durante esta tesis y de electrolitos líquidos que se han preparado con el fin de utilizarlos como modelos de electrolitos que contienen LiTf. Para ello se han empleado las técnicas de EIS y RMN y el estudio de diversas teorías que permiten relacionar los datos obtenidos con ambas técnicas. El análisis de estos resultados permite establecer las siguientes conclusiones:

- Los estudios de espectroscopía de impedancias en los electrolitos líquidos indican un comportamiento ideal en lo que se refiere a la respuesta a campos eléctricos alternos incluso a elevadas concentraciones de sal iónica. La respuesta del electrolito a la acción de un campo eléctrico alternante puede considerarse como equivalente a la de un circuito formado por una resistencia y un condensador en paralelo y sólo a bajas frecuencias se presentan efectos de polarización de electrodos.

- Se ha relacionado la conductividad iónica de los electrolitos poliméricos con la estructura caracterizada en capítulos anteriores, encontrándose efectos claros sobre la conductividad de: la tortuosidad del medio, la fracción cristalina de PEO, la concentración de LiTf hasta valores comprendidos entre 8 y 23 % en peso de LiTf y la proporción de plastificante. La conductividad de los electrolitos altamente plastificados es muy elevada y próxima a la de electrolitos líquidos con concentraciones de sal semejantes.

- La influencia de la modificación orgánica y su naturaleza sobre los valores de conductividad es importante en electrolitos no plastificados, pero mínima cuando se plastifican con EC.

- La determinación de la movilidad iónica mediante el análisis de frecuencias de relajación características en los electrolitos poliméricos es más compleja debido a un comportamiento no ideal, pero de estudios similares a los llevados a cabo con electrolitos líquidos se deduce que presentan conductividades más elevadas que las que cabría esperar a partir de sus movilidades iónicas.

- La conjunción de la espectroscopía de impedancias, junto con el estudio dinámico por RMN de la movilidad de cada uno de los iones posibilita la determinación no solamente de las

conductividades molares de cada ion a diferentes concentraciones, sino también del grado de disociación iónica y de los números de transporte en los electrolitos líquidos y poliméricos.

- Los electrolitos líquidos presentan números de transporte de litio entre  $\sim 0,5$  y  $\sim 0,3$ , reduciéndose conforme disminuye la concentración de sal o, lo que es lo mismo, conforme aumenta el grado de disociación de estos.

- Los electrolitos sólidos también presentan números de transporte de litio entre  $\sim 0,5$  y  $\sim 0,3$ . Aunque en este caso la disminución hasta  $\sim 0,3$  se produce únicamente en aquellos que presentan conductividades cercanas a la de los líquidos (S18 y S20) a pesar de su concentración de sal.

- La elevada conductividad del electrolito polimérico S20, así como su comportamiento reológico, facultan a este material como candidato para su utilización como electrolito sólido en pilas de litio.

## REFERENCIAS

1. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
2. K. Xu, *Chemical reviews*, 2004, **104**, 4303-4417.
3. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952-5964.
4. M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less and A. M. Sastry, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 7904-7929.
5. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 587-603.
6. M. Yang and J. Hou, *Membranes*, 2012, **2**, 367-383.
7. E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *The Journal of chemical physics*, 1965, **42**, 288-292.
8. G. Herlem, B. Fahys, M. Herlem and J.-F. Penneau, *Journal of Solution Chemistry*, 1999, **28**, 223-235.
9. M. Ue, *Journal of The Electrochemical Society*, 1994, **141**, 3336-3342.
10. X. He, W. Pu, J. Han, J. Chen, J. Lu, C. Jiang and C. Wan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 23141-23144.
11. A. Chandra and B. Bagchi, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **112**, 1876-1886.
12. A. Chandra and B. Bagchi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 9067-9080.
13. A. Chandra and B. Bagchi, *The Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, 10024-10034.
14. S. Chowdhuri and A. Chandra, *Journal of Chemical Physics*, 2001, **115**, 3732-3741.
15. H. Z. Vogel, *Z. Phys.*, 1921, **22**, 645.
16. G. S. J. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **8**, 339.
17. G. Tammann and W. Z. Hesse, *Anorg. Allg. Chem.*, 1926, **156**, 245.
18. H. Weingärtner, V. C. Weiss and W. Schröer, *Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 762-770.
19. D. R. Schreiber, M. C. P. De Lima and K. S. Pitzer, *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, **91**, 4087-4091.
20. K. R. Harris, *The Journal of chemical physics*, 2009, **131**, 054503.
21. J. Hrabe, G. Kaur and D. N. Guilfoyle, *Journal of Medical Physics*, 2007, **32**, 34-42.
22. N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, *Wiley: New York and London*, 1967, **xv**, 617.
23. I. M. Hodge, K. L. Ngai and C. T. Moynihan, *Journal of Non-crystalline Solids*, 2005, **351**, 104-115.
24. J. C. Dyre, *Journal of Non-Crystalline Solids* **135**, 219 (1991), 1991, **135**.
25. B. Roling, *Solid State Ionics*, 1998, **105**, 185-193.
26. D. L. Sidebottom, B. Roling and K. Funke, *Physical Review B*, 2000, **63**, 024301.
27. J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa and F. Kremer, *Physical Review E*, 2008, **77**.
28. J. Sangoro, C. Iacob, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner and F. Kremer, *Journal of Chemical Physics*, 2008, **128**.
29. C. Iacob, J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, Y. Korth, J. Kärger, C. Friedrich and F. Kremer, *Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**.
30. L. Pauling, *Cornell University Press*, 1960.
31. G. E. Murch and J. C. Dyre, *Solid State Ionics*, 1986, **20**, 203-207.
32. J. C. Dyre and G. E. Murch, *Solid State Ionics*, 1986, **21**, 139-142.
33. A. K. Jonscher, *Nature*, 1977, **267**, 673-679.
34. A. K. Jonscher, *Chelsea Dielectrics Press*, 1983.
35. A. K. Jonscher, *Chelsea Dielectric Press*, 1996.
36. C. D. Jeppe, M. Philipp, R. Bernhard and L. S. David, *Reports on Progress in Physics*, 2009, **72**, 046501.
37. Z. Wojnarowska, A. Swiety-Pospiech, K. Grzybowska, L. Hawelek, M. Paluch and K. L. Ngai, *Journal of Chemical Physics*, 2012, **136**.
38. T. M. W. J. Bandara and B.-E. Mellander, *Ed. Alexander Kokorin, InTech*, 2011, 383-406.

## CAPÍTULO V

---

### PREPARACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA CON ESP



# PREPARACIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA CON ESP

## 1. Introducción

Desde que en los años 90 comenzase la comercialización de las primeras baterías recargables de litio<sup>1</sup> esta tecnología tomó tal importancia que la investigación y el desarrollo de nuevas y mejores prestaciones continua hasta el día de hoy. Sin embargo, los avances obtenidos en este aspecto no siguen la estela del espectacular desarrollo de las nuevas tecnologías que necesitan de estas baterías.<sup>2</sup> Por ejemplo, las prestaciones del electrolito que se emplea en estas baterías presentan mucho margen de mejora. La posibilidad de utilizar un electrolito sólido polimérico puede traer consigo mejoras en la seguridad (pudiéndose incluso utilizar litio metálico como ánodo), la reducción del espesor del electrolito, la elaboración de un empaquetado más ligero y flexible y el aumento de la densidad de energía.<sup>3,4</sup>

Además, el electrolito no sólo ha de ser un conductor iónico, sino que también debe comportarse como aislante eléctrico entre los electrodos, impidiendo los cortocircuitos y obligando al transporte eléctrico a través del circuito externo. Por tanto, en el rango de voltajes a los que se somete el electrolito durante la carga y descarga de una batería, éste debe evitar el paso de corriente eléctrica y permanecer electroquímicamente estable. La estabilidad electroquímica del electrolito para baterías de litio se evalúa habitualmente hasta no más de 5 V, utilizando litio metálico como electrodo de referencia en una semicelda anódica.<sup>5-7</sup> La semicelda anódica consiste en una celda en la que se utiliza como cátodo un material que no participe en el proceso redox. Durante un ensayo de voltamperometría de barrido lineal los procesos degradativos o de oxidación-reducción que se producen en la superficie de contacto entre el ánodo y el electrolito se ponen de manifiesto por un aumento abrupto del paso de corriente a través de éste.<sup>8</sup>

No fue sino hasta muy avanzada esta tesis doctoral que, habida cuenta de los excelentes resultados en cuanto a estabilidad mecánica y conductividad iónica de algunos de los electrolitos desarrollados, pareció verdaderamente relevante ensayar sus prestaciones en condiciones reales de funcionamiento en una celda electroquímica. Dado que el Grupo de Investigación no dispone de los medios ni de la experiencia para ello se decidió establecer contacto con el CIC EnergiGUNE con este fin. Es allí donde, entre los meses de mayo y julio de 2013, y bajo la supervisión y dirección del Dr. Shanmukaraj Devaraj, se ha realizado el trabajo que se presenta en este capítulo.

Para la construcción de la celda electroquímica en este trabajo se ha utilizado Li metal como ánodo. El Li metal sería el ánodo ideal si sólo tuviéramos en cuenta su potencial de reducción, su densidad de energía (capacidad) y su coste. Sin embargo por motivos de seguridad, no es conveniente su uso en baterías comerciales, ya que es altamente inflamable en atmósfera de aire y reacciona de manera violenta con agua.<sup>2, 9, 10</sup> Además se ha registrado la eventual formación de dendritas, que puede dar lugar a cortocircuitos.<sup>11</sup> A pesar de ello, por su menor costo y fácil preparación sigue empleándose como referencia en las pruebas que se realizan a la hora de evaluar electrolitos o cátodos.

Como cátodo para la preparación de la celda electroquímica se ha utilizado LiFePO<sub>4</sub> (LFP). La elección de LFP se ha fundamentado en el progresivo auge que está teniendo como material para la fabricación de baterías de Li-ion. Aunque algo más pesado y con menor voltaje nominal ( $E = 3,4$  V en una celda de litio metal) que el proporcionado por otros cátodos, el LFP presenta ventajas sobre el resto como una vida útil más prolongada y una mayor seguridad frente a sobrecargas, sobredescargas e incendios.<sup>12, 13</sup> Además, una vez oxidado, permite cargas más rápidas, de hasta cuatro veces su capacidad nominal (4C), lo que lo convierte en un excelente candidato para su utilización, por ejemplo, en vehículos eléctricos.<sup>14, 15</sup> Su capacidad nominal o teórica (C) se obtiene directamente de la constante de Faraday ( $F \approx 96485$  C mol<sup>-1</sup>  $\approx 26,8$  Ah mol<sup>-1</sup>) y el peso molecular del LFP, resultando  $C=170$  mAh g<sup>-1</sup>.

Respecto al electrolito, que es el objeto de estudio de este capítulo, existe cierta dificultad a la hora de establecer comparativas entre los desarrollados en esta tesis doctoral y los presentados en la literatura, ya que la mayor parte de las celdas estudiadas contienen electrolitos líquidos o en gel. Takahasi *et al.* estudiaron las características electroquímicas del electrodo de LFP utilizando una celda con un ánodo de Li metal y un electrolito líquido estándar consistente en una disolución 1M de LiPF<sub>6</sub> en EC/dimetil carbonato (1:1 en volumen). Esta celda Li metal/electrolito/LFP alcanza una capacidad inicial de carga de 155 mAh g<sup>-1</sup> a 80 °C, 145 mAh g<sup>-1</sup> a 60 °C y cae hasta 115 mAh g<sup>-1</sup> a 20 °C.<sup>16</sup>

En cuanto al uso de electrolitos sólidos existen contados éxitos recientes en la preparación de celdas con electrolitos sólidos poliméricos.<sup>17, 18</sup> Chen *et al.*<sup>17</sup> desarrollaron una celda usando LFP y Li metal como electrodos y un electrolito sólido basado en poliacrilonitrilo y LiClO<sub>4</sub> preparado por colada. A una velocidad de C/2, lo que significa que cada carga o descarga completa debería durar 2 h en caso de utilizar el máximo de su capacidad teórica ( $C=170$  mAh g<sup>-1</sup>), se consigue una capacidad de descarga de 120 mAh g<sup>-1</sup> a temperatura ambiente, con mínimas pérdidas de capacidad durante los 20 primeros ciclos y una eficiencia coulombica, definida como la fracción de carga eléctrica almacenada que es recuperable durante la descarga, de más del 90%. Con electrodos similares y un electrolito basado en polisiloxano,



polifluoruro de vinilideno y LiTFSI, Lin *et al.*<sup>18</sup> han preparado una celda con una capacidad de descarga, a C/5, de 144 mAh g<sup>-1</sup> a 25 °C, con mínimas pérdidas de capacidad tras más de 100 ciclos de carga-descarga y con unas prestaciones incluso superiores a 60 °C. Sin embargo, la membrana, de 800 µm, ha sido preparada por colada evaporando el disolvente directamente en la celda y no ha sido manipulada posteriormente a su preparación por lo que se desconoce si en ausencia del soporte mantendría una cierta integridad. No aparecen descritas ni las propiedades mecánicas ni la estabilidad dimensional de la membrana, sin embargo y a juzgar por las cantidades de sal de litio y de las matrices poliméricas usadas no deben ser muy elevadas.

En cualquier caso, ninguno de estos electrolitos ha sido preparado por extrusión, como en el caso que ocupa a esta tesis. Con la extrusión se evita la utilización de disolventes y además, a nivel industrial, que es el fin último de la elaboración de un electrolito sólido para baterías de litio, la extrusión permite la preparación de mezclas (electrolitos poliméricos en este caso) de una forma más fácil, eficiente y competitiva que por colada.

Finalmente, hay que reseñar que este trabajo ha constituido la primera toma de contacto del Grupo de Investigación con el CIC EnergiGUNE y una de las primeras tentativas del Dr. Shanmukaraj Devaraj en la preparación de celdas electroquímicas empleando electrolitos sólidos poliméricos termoplásticos altamente plastificados, por lo que algunos aspectos experimentales y, especialmente, la preparación de las celdas han requerido una gran cantidad de ensayos y de tiempo. Aun así, los resultados obtenidos han sido lo suficientemente completos y concluyentes como para merecer un capítulo dedicado a ellos en esta tesis doctoral.

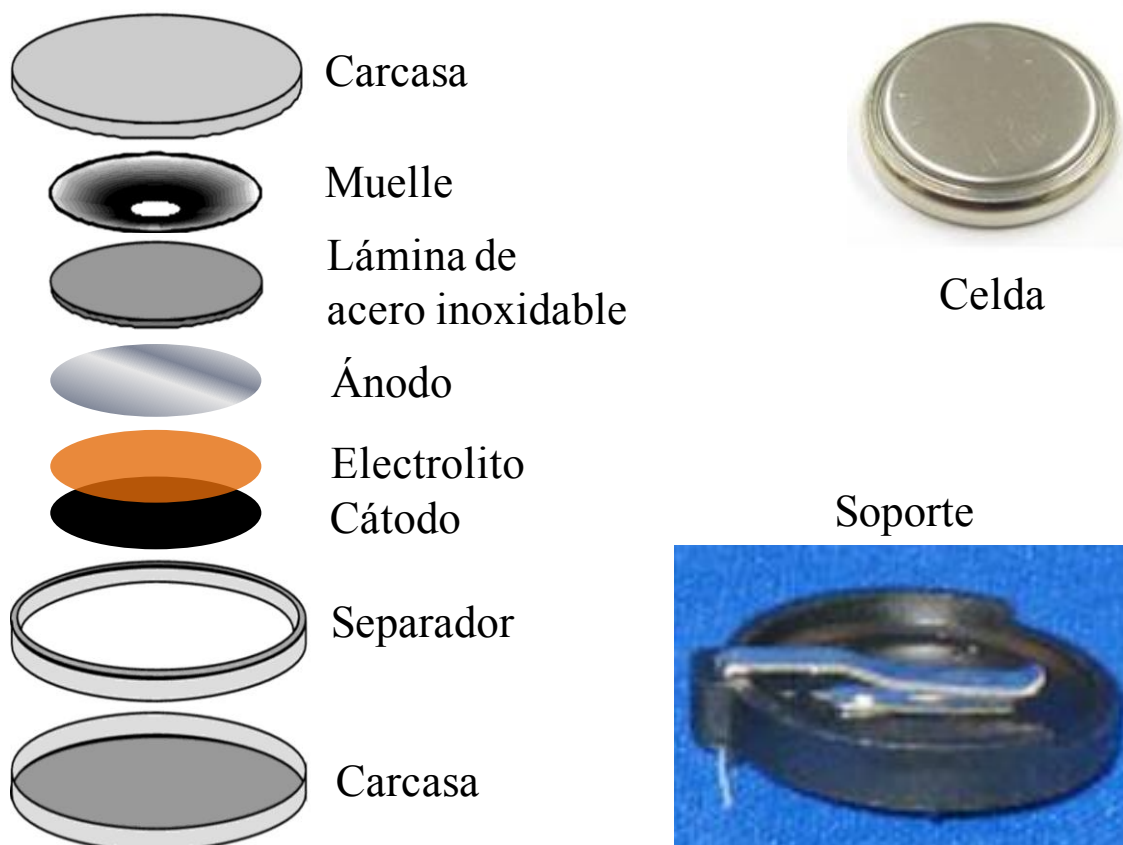
## **2. Materiales y preparación**

### 2.1. Preparación de las celdas

Debido a la elevada reactividad del Li metal y a la necesidad de eliminar la humedad de todos los elementos que componen la celda, estos permanecen durante días en una cámara de argón antes de preparar y sellar la celda.

La configuración de una celda se describe gráficamente en la figura V.1. A la carcasa inferior (de menor tamaño que la superior) se le encaja un separador plástico de polipropileno en forma de anillo con una ranura que permite la introducción del borde de la carcasa. En su interior se colocan, en este orden, cátodo, electrolito y ánodo. Encima se coloca una lámina de acero inoxidable y un muelle para conseguir un contacto adecuado cátodo-electrolito-ánodo. Finalmente se coloca la carcasa superior y la celda se sella herméticamente en una prensa ideada

a tal efecto. Para llevar a cabo las medidas es necesario colocar la celda en un soporte como el que se muestra en la figura V.1.



**Figura V.1.** Elementos y configuración de una celda electroquímica. Imagen de la celda ya ensamblada y del soporte usado para las medidas electroquímicas.

### 2.2. Preparación de las semiceldas

Para la preparación de las semiceldas se emplea el mismo procedimiento pero utilizando una lámina de acero inoxidable en lugar del cátodo. En una semicelda como esta, el ánodo es conocido como electrodo de referencia y el cátodo como electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo bloquea el flujo de carga al no producirse la reacción electroquímica.

### 2.3. Ánodo

El Li metal, suministrado por Aldrich en forma de lámina enrollada, es maleable y sólo se necesita troquelarlo en el tamaño adecuado para poder utilizarlo como ánodo. En todo momento ha de mantenerse en atmósfera de argón, ausencia de aire y humedad.

### 2.4 Cátodo

Como cátodo se ha preparado un material plástico basado en LFP, como material activo. Su preparación es la siguiente: El LFP, en una proporción en peso 10:1 se mezcla en un mortero con *SUPER P® Conductive Carbon Black* (carbón SP) suministrado por TIMCAL, un aditivo utilizado para mejorar la conductividad del cátodo. A dicho mortero se le añaden 0,152 g de Poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropano) (PVDF-HFP), suministrado por Aldrich, por cada gramo de LFP, donde se mezclan, para posteriormente depositarlo todo en un vial. El PVDF-HFP actúa como aglutinante para proporcionar las propiedades mecánicas suficientes para manejar el material sin quebrarlo. Al vial con la mezcla de LFP, carbón SP y PVDF-HFP se le añaden 0,284 g de ftalato de dibutilo (DBP) por cada gramo de LFP, se cubre con suficiente cantidad de acetona y se deja, cerrado, agitando magnéticamente durante al menos 30 minutos. La mezcla se extiende sobre vidrio con ayuda de una cuchilla de acero convenientemente separada del vidrio para permitir el control del espesor. Una vez evaporada la acetona, la película se troquea y se lava por dos veces con dietil éter para eliminar el DBP y conseguir un material poroso. El electrodo “plástico” queda con un espesor de 25  $\mu\text{m}$  y el material activo (LFP) supone el 80% en peso de la membrana.

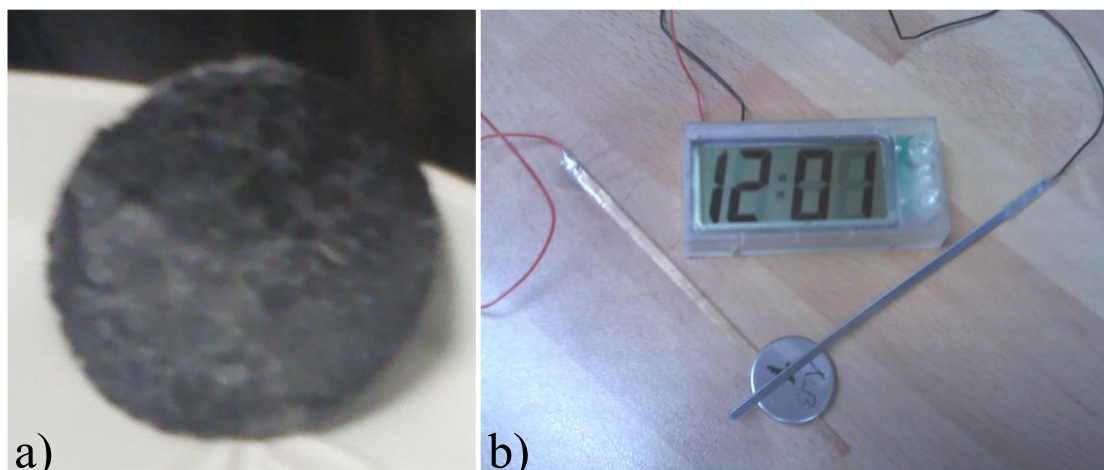
### 2.5. Electrolitos

Se han preparado membranas de 100  $\mu\text{m}$  de espesor por prensado en fundido a 75 °C con algunos de los diferentes electrolitos poliméricos desarrollados a lo largo de los capítulos anteriores y presentados en la tabla V.1. Por su elevada conductividad, los electrolitos S17- S25 son los que tienen interés real en la preparación de celdas, mientras que los electrolitos S5 y S8 sólo se han empleado en la preparación de semiceldas para evaluar la estabilidad electroquímica de electrolitos no plastificados.

**Tabla V.1.** Electrolitos basados en POE utilizados para preparar las celdas y/o semiceldas en los que se muestran sus composiciones y conductividades a 30 °C y 70 °C obtenidas de los ensayos dieléctricos. \* Mezcla 4/1 en peso de EC y PC.

Muestra	LiTf (% en peso)	EC (% en peso)	S (% en peso)	PEG-7 (% en peso)	TPGS-7 (% en peso)	$\sigma$ a 30 °C ( $10^{-6}$ S $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma$ a 70 °C ( $10^{-6}$ S $\text{cm}^{-1}$ )
S5	9	-	-	-	-	2.4	494
S8	8.5	-	-	-	5	3.2	447
S17	13.7	40	-	-	-	902	2245
S18	13	38	5	-	-	1215	4418
S19	13	38	-	5	-	986	
S20	13	38	-	-	5	785	3002
S23	12.3	36	-	-	10	569	1527
S25	10.8	47,5*	-	-	5	1733	4693

Con el fin de conseguir un contacto íntimo entre el electrolito y el cátodo para la preparación de las celdas, inmediatamente después de prensar cada uno de los electrolitos S17-S25, todavía fundidos, se pegó a su superficie el LFP plástico ya troquelado y se volvieron a prensar juntos manteniendo la temperatura pero sin apenas presión. Se obtiene así una membrana electrolito-cátodo en contacto íntimo con un espesor de tan sólo 100  $\mu\text{m}$  que puede ser troquelada en las dimensiones deseadas. Aunque poco clara, en la figura V.2 se muestra una fotografía de una membrana ya troquelada preparada por este método (a) y una celda terminada que alimenta un reloj digital (b), que deja patente que se produce el paso de corriente en la pila



**Figura V.2.** a) Membrana electrolito (S20)-cátodo de 100  $\mu\text{m}$  de espesor y 16 mm de diámetro y b) celda preparada con ésta haciendo funcionar un reloj.

La manipulación de las membranas de los electrolitos S17, S18 y S25 resultó extremadamente difícil e incluso imposible en el caso del S19, especialmente en el interior de la cámara seca. Por un lado fue imposible montar una celda con estas membranas sin que se produjera cortocircuito. Por otro lado, la correcta preparación de las semiceldas sólo fue posible tras plegar las membranas duplicando así su espesor. Por este motivo y por los resultados relativos a la estabilidad electroquímica que se presentarán a continuación, tan solo se evaluó con éxito la celda con el electrolito S20.

### 3. Resultados y discusión

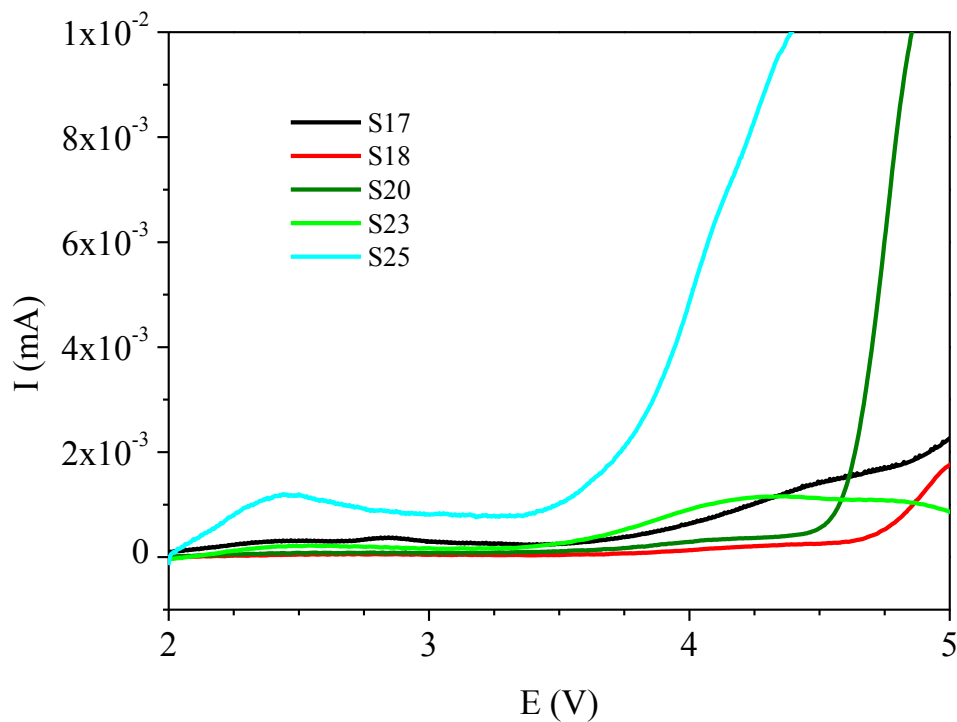
#### 3.1. Estabilidad electroquímica

La estabilidad electroquímica de los electrolitos se determinó mediante voltamperometría de barrido lineal a temperatura ambiente utilizando para las medidas semiceldas Li/electrolito/acero inoxidable. Los barridos se realizaron a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  desde 1 V hasta 6 V. A medida que aumenta el voltaje, se produce un incremento gradual y pequeño de la corriente, hasta cierto límite ( $E_{\text{máx}}$ ) a partir del cual la corriente crece bruscamente debido a procesos de descomposición del electrolito y de oxidación-reducción en la superficie de contacto electrolito-Li.

El interés fundamental del estudio fueron los compuestos altamente plastificados (S17-S25). A pesar de las diferencias en el espesor de las membranas, ya comentadas en el apartado de la preparación, no se espera que éstas sean un factor clave, ya que el proceso de degradación del electrolito que se identifica en estos experimentos tiene lugar en la superficie de contacto electrolito-Li.

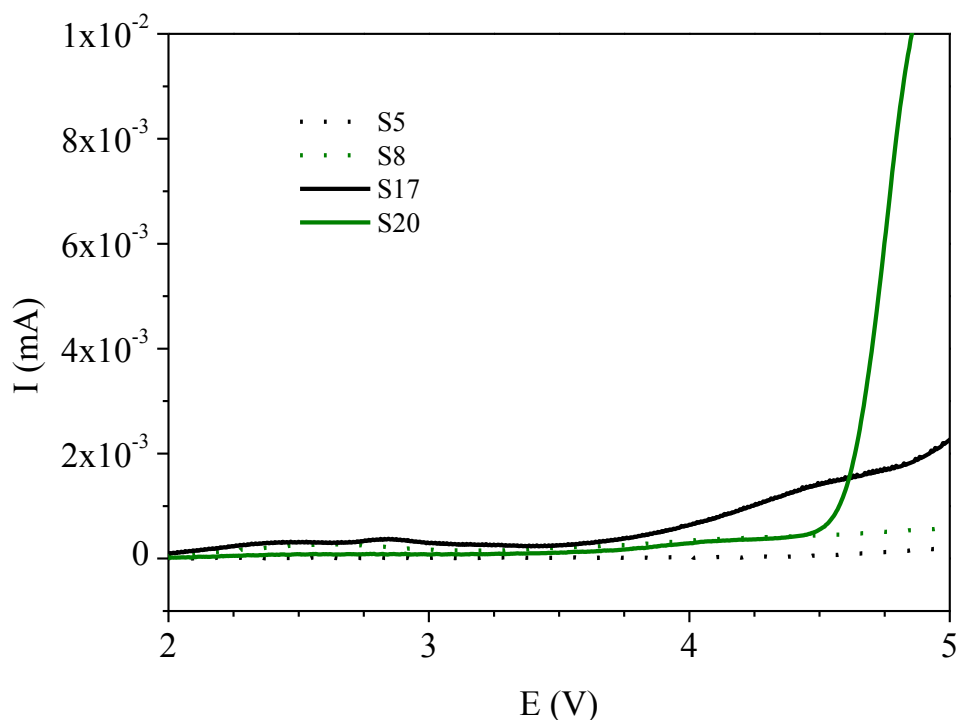
En la figura V.3 se presentan los resultados de la voltamperometría obtenidos en estos electrolitos. El compuesto sin sepiolita (S17) exhibe estabilidad electroquímica hasta unos 3,8 V. La adición de cargas es una estrategia utilizada a menudo para mejorar la estabilidad electroquímica de los electrolitos.<sup>8, 13</sup> En este caso, con la adición de un 5% en peso de sepiolita pura (S18) se consigue aumentar la estabilidad hasta 4,7 V. Por otro lado, si se añade un 5% en peso de TPGS-7 (compuesto S20) la estabilidad electroquímica se sitúa en torno a 4,5 V. Por tanto, la presencia del 5% en peso de ambas sepiolitas consigue mejorar la estabilidad electroquímica. Sin embargo, la estabilidad electroquímica de S23, con 10% en peso de TPGS-7, es bastante similar a la del electrolito no cargado S17, es decir, inferior a la de S20, que contiene sólo el 5% en peso.

El electrolito S25, que contiene un 47,5% en peso de plastificante (una mezcla EC/PC) presenta claramente una estabilidad electroquímica muy inferior a la del resto de compuestos que contienen menor cantidad de plastificante, a pesar de contener un 5% en peso de TPGS-7.



**Figura V.3.** Voltamperometría de barrido lineal de los electrolitos basados en POE altamente plastificados S17, S18, S20, S23 y S25.

En la figura V.4 se muestran los resultados de la voltamperometría realizada sobre los electrolitos S5 y S8, que no contienen EC, junto a los altamente plastificados y mostrados anteriormente S17 y S20. Como puede observarse, en ausencia de plastificante los electrolitos basados en POE S5 y S8 permanecen electroquímicamente estables hasta al menos 5 V, sin embargo su conductividad es demasiado baja como para contemplar la posibilidad de usarlos en una batería de litio.



**Figura V.4.** Voltamperometría de barrido lineal de los electrolitos basados en POE sin plastificar S5 y S8 y de los altamente plastificados S17 y S20.

De estos resultados y de la comparación de los obtenidos con S25 y S20 parece evidente que la estabilidad electroquímica disminuye con la adición de EC o PC. Además, conociendo las conductividades iónicas de los electrolitos, los más adecuados para soportar ciclos de carga y descarga y, por tanto, para preparar una celda completa son los S18 y S20. Sin embargo, como ya se ha comentado, el compuesto S18 no presenta comportamiento pseudo sólido y resulta imposible la preparación de una membrana fina, de 100  $\mu\text{m}$ , dimensionalmente estable y pegada al cátodo de LFP plástico del tipo de la presentada en la figura V.2a). Por tanto, el compuesto S20 es el que resulta más adecuado para realizar el test de carga y descarga.

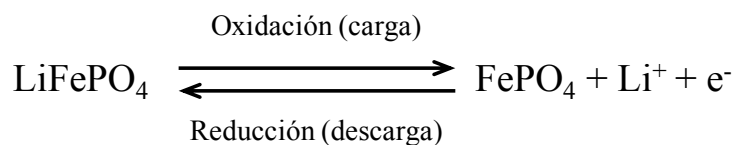
### 3.2. Test de carga/descarga

La celda preparada para realizar el test de carga y descarga con el electrolito S20 presenta una tensión en circuito abierto ( $E_{oc}$ ) de 3,4 V a temperatura ambiente. Esta es una medida simple que se realiza con un voltímetro. El resultado, que coincide con el voltaje nominal de una celda LFP/electrolito/Li metal, confirma la correcta preparación de la celda.

La capacidad de carga/descarga de la celda se evaluó a 70 °C y una velocidad de C/20. Se eligieron una temperatura superior a la  $T_m$  del POE y una baja velocidad de carga y descarga buscando condiciones favorables para el test de ciclabilidad. A 70 °C la conductividad de S20 es

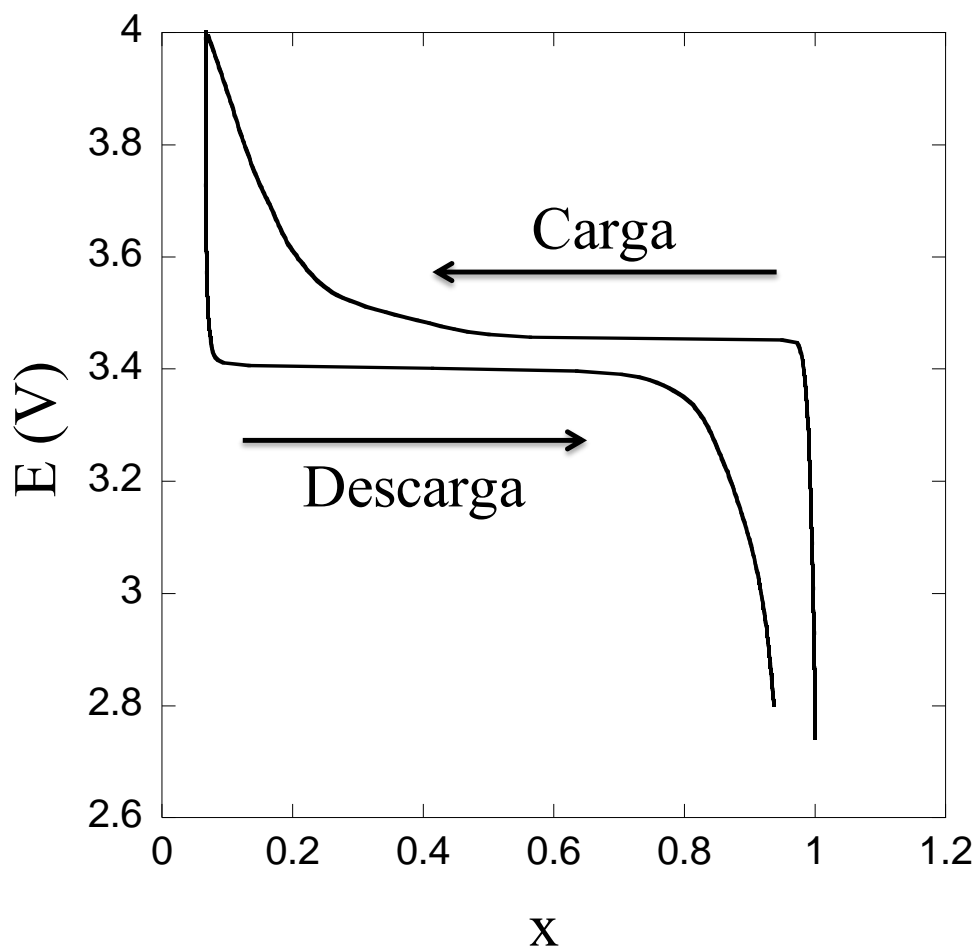
4 veces mayor que a temperatura ambiente y se puede asegurar un contacto adecuado con el ánodo, como el conseguido con el cátodo. Dadas las dificultades encontradas en la preparación de la celda y la falta de tiempo se optó por asegurar la obtención de estos datos antes que arriesgar y malograr la celda a temperatura ambiente

La reacción electroquímica reversible que ocurre en el cátodo se representa habitualmente como:



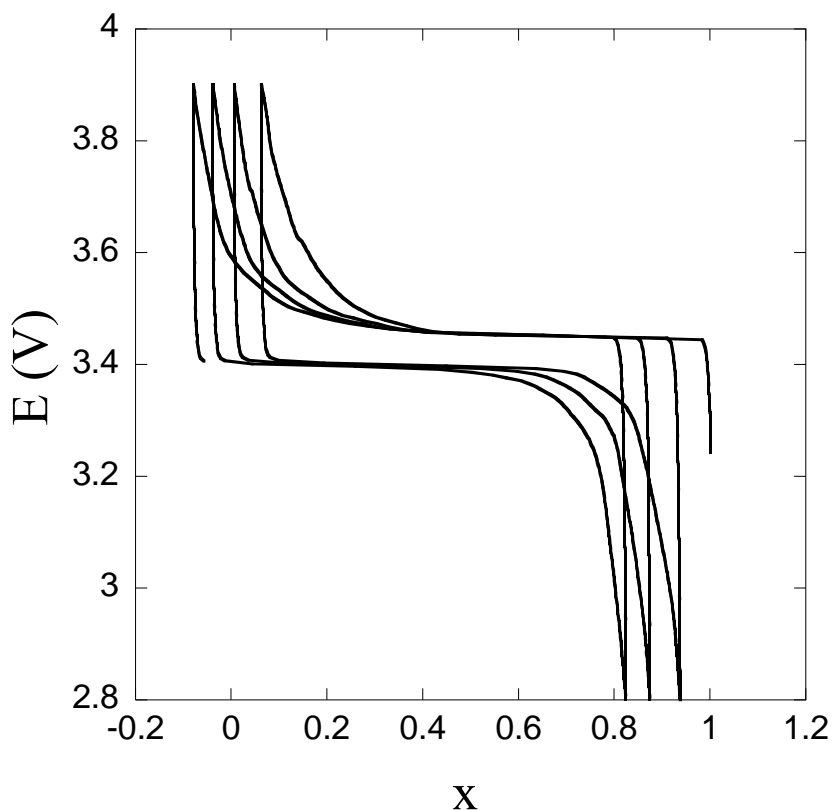
Teniendo en cuenta que se parte de una celda en la que el cátodo preparado contiene una fracción de  $\text{Li}^+$  de  $x=1$ , el ciclo ha de comenzar con la carga de la batería, o lo que es lo mismo, la oxidación del cátodo, extrayendo el  $\text{Li}^+$  del LFP plástico. En la figura V.5 se muestra el primer ciclo realizado utilizando como intervalo de tensión 2,8-4 V, dentro de la ventana electroquímica en que S20 es estable a temperatura ambiente. En la figura V.5 se representa la tensión en ese intervalo en función de la fracción de  $\text{Li}^+$  en el cátodo, que se conoce por la intensidad de corriente suministrada “a” o “por” la celda. Se observa que inicialmente la extracción del  $\text{Li}^+$  alcanza rápidamente un *plateau* a 3,45 V y, conforme se reduce la fracción de  $\text{Li}^+$  en el cátodo es necesario un mayor voltaje para mantener la velocidad de carga (oxidación del LFP). Aplicando un voltaje máximo de 4 V se consigue extraer hasta un 95% del  $\text{Li}^+$  del cátodo a la velocidad de carga especificada (C/20). La descarga se produce proporcionando un voltaje de 3,40 V durante la mayor parte de la descarga.





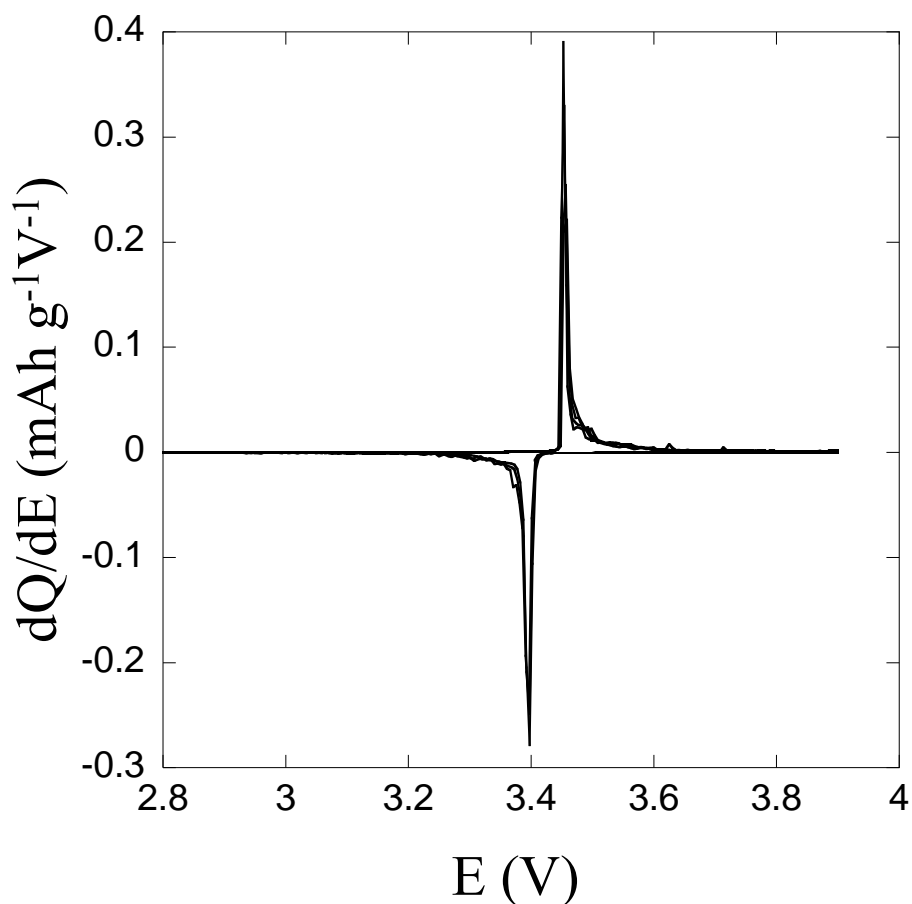
**Figura V.5.** Primer ciclo de carga y descarga de la celda Li/S20/LFP plástico a una velocidad de  $C/20$  y  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el intervalo 2,8-4 V.

Aunque no puede apreciarse en la figura V.5, se observaron ciertas fluctuaciones en los valores de  $E$  entre 3,9 V y 4 V, probablemente debidos a cierta inestabilidad electroquímica del electrolito en estas condiciones. En la figura V.4, ya se aprecia un ligero aumento de la corriente cuando el voltaje alcanza los 4 V, por ello se decidió realizar el resto de ciclos en un intervalo de tensión 2,8-3,9 V. En la figura V.6 se muestran los datos obtenidos para los 4 primeros ciclos en estas condiciones, en los que no se observó ya ningún tipo de inestabilidad. Aunque en la figura V.6 se muestren valores negativos de  $x$ , estos no son reales, es tan solo la manera en que el equipo de medida muestra los datos, partiendo cada ciclo de carga desde el valor de  $x$  en que finalizó el ciclo de descarga inmediatamente anterior, lo que no es cierto, ya que habría que sumar a la fracción de  $\text{Li}^+$  que se ha devuelto al cátodo la fracción de  $\text{Li}^+$  que no se había extraído.



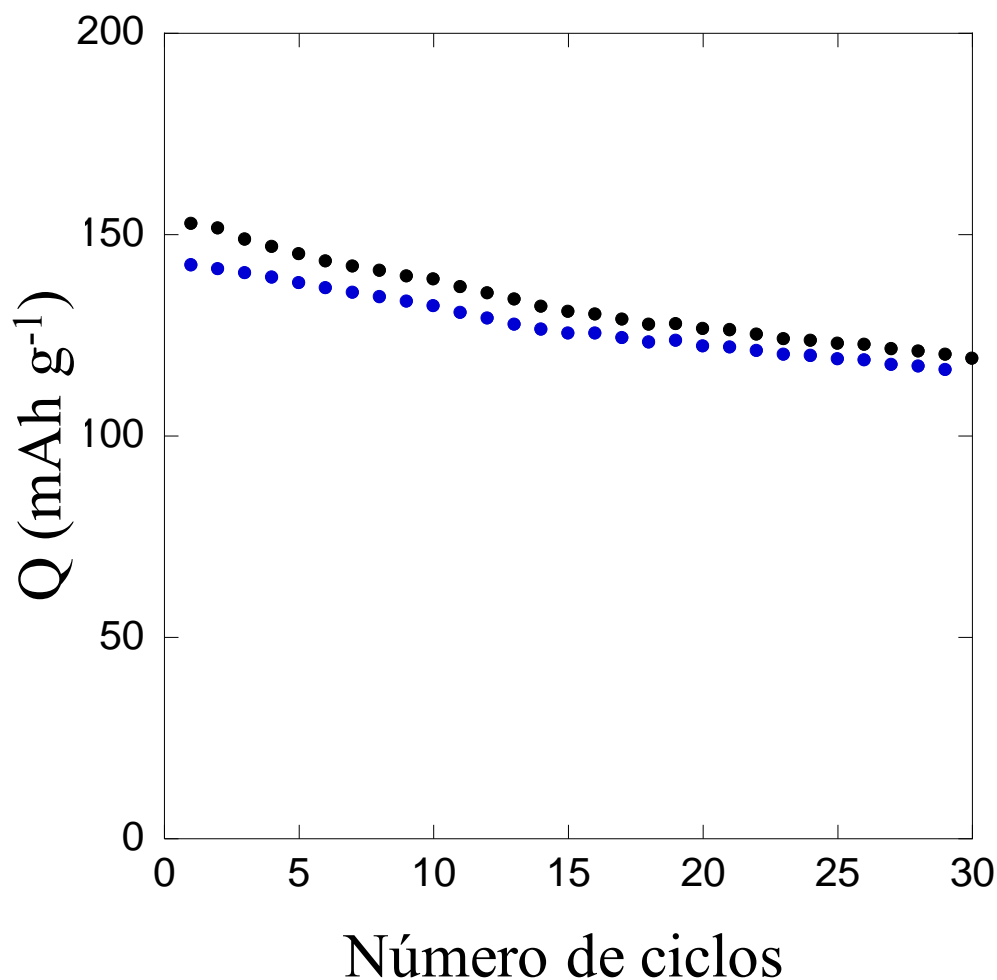
**Figura V.6.** Primeros ciclos de carga /descarga de la celda Li/S20/LFP plástico a una velocidad de C/20 y 70 °C en el intervalo 2,8-3,9 V.

La figura V.7 muestra las curvas superpuestas de los 4 primeros ciclos de la derivada de la capacidad efectiva (Q) frente al voltaje. Estas curvas diferenciales permiten un análisis gráfico sencillo de los potenciales a los que tiene lugar la reacción electroquímica. La reducción del cátodo presenta un único pico a 3,40 V, siendo ésta la tensión de descarga de la batería. Por su parte, la oxidación también presenta un único pico, en este caso a 3,45 V, que es el voltaje necesario para producir la carga de la celda a la velocidad establecida en el experimento. La diferencia de potencial entre ambos es representativa de la resistencia interna de la celda y de la reversibilidad del proceso de oxidación-reducción que tiene lugar en el cátodo. Y por tanto, un valor tan bajo de  $E_{\text{carga}} - E_{\text{descarga}} = 0,05 \text{ V}$  evidencia la baja resistencia interna que ofrece el electrolito S20 en las condiciones estudiadas.



**Figura V.7.** Curvas  $dQ/dE$  frente al voltaje en los 4 primeros ciclos de carga/descarga de la celda Li/S20/LFP plástico a una velocidad de C/20 y 70 °C.

Por otro lado, la repetitividad de las curvas de los ciclos de carga y descarga de la figura V.6, que podrían superponerse perfectamente, y de la derivada de  $Q$  de la figura V.7 son representativas de la estabilidad de los procesos de carga y descarga. Se ha continuado haciendo ciclos hasta llegar a 30 y se ha observado que la estabilidad se mantiene a lo largo de todo este periodo de tiempo, que supone un mes y medio de funcionamiento ininterrumpido. En la figura V.8 se ha representado la capacidad efectiva de la celda durante estos 30 ciclos. Inicialmente se obtuvieron unos valores de  $Q_{\text{carga}}=152 \text{ mAh g}^{-1}$  y la  $Q_{\text{descarga}}=142 \text{ mAh g}^{-1}$ , lo que supone un 89% de la capacidad de carga teórica y un 93% de eficiencia coulombica. Tras los 30 ciclos de carga y descarga, la capacidad inicial de carga se redujo en un 21%, tendiendo a un *plateau* alrededor de  $115 \text{ mAh g}^{-1}$ . La eficiencia coulombica media durante los 30 primeros ciclos es del 95%.



**Figura V.8.** Capacidad efectiva de la celda durante los ciclos de carga (●) y descarga (●).

En comparación con los resultados que pueden encontrarse en la literatura y que se han explicado previamente en la introducción, hasta donde alcanza este estudio, los valores obtenidos están en el mismo orden que los obtenidos con un electrolito líquido<sup>10, 16</sup> y algunos de los electrolitos sólidos que mejores resultados ofrecen.<sup>17, 18</sup> Si bien sería conveniente realizar un mayor número de experimentos a distintas temperaturas, como a temperatura ambiente, y a distintas velocidades de carga/descarga para evaluar por completo la utilidad del electrolito en otras condiciones,<sup>19, 20</sup> estos resultados suponen unas prestaciones más que aceptables del electrolito S20 para su utilización en una batería de Li-ion en las condiciones estudiadas. Por estos resultados y por el hecho de tratarse de un material termoplástico, que puede procesarse y reprocesarse por extrusión, el electrolito S20 es un candidato real a ser utilizado como electrolito sólido en baterías recargables de Li-ion.

Un hecho relevante es que el estudio de carga y descarga se ha realizado en continuo durante un mes y medio a 70 °C sin que la celda haya presentado fallos por inestabilidad o cortocircuitos, cuando generalmente no se recomienda utilizar ni almacenar una batería de Li-ion a más de 40-50 °C durante largos periodos, lo que supone que el electrolito se mantiene térmica y dimensionalmente estable durante largos periodos de tiempo a pesar de contener un 40% en peso de EC y estar por encima de la  $T_m$  del POE.

Los resultados de este último capítulo, unidos a los de los dos capítulos precedentes, demuestran que la estrategia desarrollada en esta tesis doctoral para obtener materiales basados en POE que se comporten macroscópicamente como sólidos y localmente como líquidos es un éxito, y que puede proporcionar electrolitos sólidos excelentes que se procesen como termoplásticos. Pero no sólo eso, sino que además cabe esperar que esta estrategia (o metodología) pueda aplicarse a la obtención de materiales sólido/líquidos con otras propiedades o aplicaciones (por ejemplo transporte molecular) seleccionando otro conjunto de nanocarga modificada/compuesto de bajo peso molecular, o incluso nanocarga modificada/polímero/compuesto de bajo peso molecular.

#### **4. Resumen y conclusiones**

Se ha llevado a cabo la preparación de una celda electroquímica utilizando uno de los electrolitos altamente plastificados basados en POE desarrollados a lo largo de esta tesis.

La preparación de las celdas y semiceldas con membranas finas de los electrolitos poliméricos altamente plastificados es compleja, pero se facilita considerablemente con los electrolitos que mostraron propiedades pseudo sólidas en el capítulo III.

El estudio de la estabilidad electroquímica de los electrolitos en una semicelda permite la elección del más adecuado de todos ellos para la preparación de una celda electroquímica.

De los estudios de estabilidad electroquímica y de carga/descarga se puede concluir que:

- La estabilidad electroquímica de los electrolitos basados en POE en ausencia de plastificantes es excelente, pero cuando poseen en su formulación un 40% en peso de EC la ventana electroquímica de los compuestos se reduce, siendo mayor para los compuestos que tienen un 5% en peso de S o TPGS-7 que para el compuesto libre de cargas. Sin embargo, el aumento de la carga hasta un 10% en peso de TPGS-7 no mejora la estabilidad electroquímica de éste.

· El electrolito S25, con un 47.5% en peso de una mezcla de EC y PC presenta una reducción drástica de la ventana electroquímica del compuesto, mostrando inestabilidad por encima de 3,5 V.

· El electrolito S20 es sin duda el más adecuado de los preparados en esta tesis para la realización de pruebas de carga y descarga presenta alta conductividad iónica, carácter pseudo sólido y estabilidad electroquímica frente al Li de hasta ~4 V. A 70 °C y a una velocidad de carga/descarga de C/20 muestra excelentes características, del orden de las presentadas por electrolitos líquidos. Su capacidad de carga inicial es del 89% de la capacidad teórica y tras 30 ciclos pierde un 20% de su capacidad inicial tendiendo a un *plateau* alrededor de 115 mAh g<sup>-1</sup> y manteniendo una eficiencia coulombica del ~95%.

· Es posible preparar una celda electroquímica recargable de Litio que funcione correctamente utilizando como electrolito una membrana de espesor menor de 100 μm del compuesto S20.

## REFERENCIAS

1. T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in batteries and solar cells*, 1990, **9**, 209.
2. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652-657.
3. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 587-603.
4. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952-5964.
5. C. A. C. Sequeira, J. M. North and A. Hooper, *Solid State Ionics*, 1984, **13**, 175-179.
6. K. M. Abraham, Z. Jiang and B. Carroll, *Chemistry of Materials*, 1997, **9**, 1978-1988.
7. J. Zhang, X. Huang, H. Wei, J. Fu, Y. Huang and X. Tang, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, **16**, 101-107.
8. D. Shanmukaraj, G. X. Wang, R. Murugan and H. K. Liu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**, 243-248.
9. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. Prem Kumar, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 401-414.
10. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
11. D. Lisbona and T. Snee, *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, **89**, 434-442.
12. M. Takahashi, S.-i. Tobishima, K. Takei and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 283-289.
13. L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang and J. B. Goodenough, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 269-284.
14. A. Dinger, R. Martin, X. Mosquet, M. Rabl, D. Rizoulis, M. Russo and G. Sticher, *The Boston Consulting Group*, 2010.
15. N. Omar, M. Daowd, P. v. d. Bossche, O. Hegazy, J. Smekens, T. Coosemans and J. v. Mierlo, *Energies*, 2012, **5**, 2952-2988.
16. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei and Y. Sakurai, *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**, 508-511.
17. Y. T. Chen, Y. C. Chuang, J. H. Su, H. C. Yu and Y. W. Chen-Yang, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 2802-2809.
18. Y. Lin, J. Li, Y. Lai, C. Yuan, Y. Cheng and J. Liu, *RSC Advances*, 2013, **3**, 10722.
19. S.-L. Chou, J.-Z. Wang, J.-Z. Sun, D. Wexler, M. Forsyth, H.-K. Liu, D. R. MacFarlane and S.-X. Dou, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 7044-7051.





# CONCLUSIONES

---



### CONCLUSIONES

Aunque ya se han expuesto las conclusiones relativas a cada capítulo, a continuación se detallan las conclusiones generales más importantes que pueden extraerse de esta tesis:

- Es posible obtener electrolitos sólidos basados en POE y triflato de litio que presenten conductividades iónicas cercanas a las de un electrolito líquido tomado como modelo de comparación. Además, estos electrolitos sólidos se comportan de forma semejante a un polímero termoplástico, pudiendo prepararse por extrusión. Estos electrolitos sólidos están compuestos típicamente por una fracción de plastificante (carbonato de etileno o mezclas de carbonato de etileno y carbonato de propileno) del 38% en peso del total del material, un 13% de LiTf, un 44% de POE y un 5% de sepiolita modificada superficialmente con TPGS en una proporción determinada. Se ha comprobado que la proporción de plastificante puede llegar a ser próxima al 50%, manteniéndose el carácter de sólido macroscópico del electrolito.

- La elevada conductividad del electrolito y su carácter de sólido termoplástico demuestran que es posible obtener a partir de POE y nanocargas inorgánicas un material que se comporte a escala microscópica como un líquido y a escala macroscópica como un sólido (termoplástico) si se emplea una estrategia apropiada en el diseño del material. En esta tesis se ensayaron dos estrategias. La primera, que se presenta en el capítulo II de esta tesis, se apoya en la posibilidad de destruir la cristalinidad del POE por incorporación de una proporción suficiente de nanosepiolita con o sin modificación química superficial. Esta estrategia resultó infructuosa debido a la capacidad del POE de cristalizar incluso en ambientes altamente desfavorables. La segunda, que se presenta en el capítulo III de esta tesis, se basa en la posibilidad de introducir proporciones muy elevadas de plastificantes y emplear una nanosepiolita adecuadamente modificada para producir una red transitoria de POE que confiera carácter macroscópico de sólido al electrolito. Esta última ha resultado un éxito.

- El éxito de esta segunda estrategia se deriva del apropiado diseño de la modificación superficial de la nanosepiolita empleada en la preparación de los electrolitos, la que se ha llamado TPGS-7, y que se presenta en el capítulo I de esta tesis. En la fase inicial de los trabajos de la tesis se consideraron varias estructuras superficiales de la nanosepiolita como interesantes: la propia sepiolita sin modificar, puesto que su superficie interacciona fuertemente con el POE, la sepiolita modificada con PEG, puesto que se trata de un compuesto análogo químicamente al POE, y finalmente la sepiolita modificada con TPGS, compuesto anfílico que por una parte se compone de cadenas de PEG y por otra del antioxidante D- $\alpha$ -tocoferol. Esta última debía cumplir la doble función de estabilizar la degradación del POE durante la extrusión y

compatibilizar la nanosepiolita con la matriz polimérica. Para escoger la más adecuada se prepararon dos familias de organosepiolitas, con distintos grados de modificación con PEG y con TPGS, y se ensayaron sus propiedades.

- Parece que la sepiolita TPGS-7, debido a la composición química del modificante TPGS y a su estructura micelar en el medio de modificación (agua), es capaz de estabilizar microdominios del plastificante EC, así como proporcionar sitios de interacción entre ella misma y el POE en medios altamente plastificados. Esta interacción da lugar a una red transitoria 3D que proporciona el carácter de sólido termoplástico al electrolito, siendo este a escala microscópica más bien de carácter líquido, por la elevada fracción de POE amorfo, plastificante y sal disuelta (>70% en peso) en el electrolito.

- Los números de transporte obtenidos a partir de los coeficientes de difusión de anión y catión en los electrolitos sólidos tipo S20 son de  $\sim 0,7$  y  $\sim 0,3$  respectivamente a concentraciones medias de sal. Son los mismos que se obtienen en los electrolitos líquidos modelo de esta tesis a bajas concentraciones de sal y los que presentan los electrolitos líquidos que se emplean habitualmente en baterías de litio.

- Los estudios de difusión iónica del capítulo IV muestran que la difusividad iónica en los electrolitos sólidos tipo S20 es aproximadamente un orden de magnitud menor que en los electrolitos líquidos escogidos como modelo, es decir, que existe una diferencia mucho mayor entre la difusividad de los electrolitos líquidos y sólidos tipo S20 que en su conductividad. Se plantean distintas hipótesis que expliquen esta diferencia, básicamente asumir que efectivamente la difusividad es un orden de magnitud más baja en los electrolitos tipo S20 que en los líquidos y que entonces la disociación de la sal es mucho mayor en los primeros que en los segundos, o asumir que la tortuosidad (anisotropía) y el carácter multifásico (heterogeneidad) de los electrolitos sólidos tipo S20 condicionan el valor de los coeficiente de difusión obtenidos por RMN, que en este caso estarían subestimados.

- Habida cuenta de que los electrolitos tipo S20 reúnen todas las características básicas de un electrolito funcional (propiedades mecánicas, valor de la conductividad iónica y número de transporte) se ha procedido a construir una batería. La batería preparada con el electrolito S20, un ánodo de litio metálico y un cátodo basado en LFP presenta un funcionamiento correcto a 70 °C durante ciclos de carga y descarga (entre 3,9 y 2,4 V) realizados continuamente a lo largo de un mes y medio. De los datos de la evolución de la conductividad con la temperatura que se ha observado en este electrolito cabría esperar un funcionamiento óptimo a partir de temperaturas superiores a 0 °C.

# APÉNDICE

---

## EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES



## EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 1. Preparación de organosepiolitas y nanocompuestos

La preparación de las organosepiolitas y los nanocompuestos presentados en esta Tesis ha requerido del uso de, además del clásico material de laboratorio, algunos equipos menos habituales que se detallan a continuación:

- Para la modificación orgánica de la sepiolita se ha utilizado un agitador-homogeneizador mecánico (Dispermat® LC2) en las condiciones descritas en el capítulo I.

- Los compuestos poliméricos se procesaron con una extrusora de doble husillo Haake MiniLab de Thermo Scientific™ utilizada en modo contrarrotante. Las diferentes condiciones de procesado se describen en los capítulos II y III.

- La preparación de membranas de espesor uniforme con los compuestos poliméricos se realizó con una prensa hidráulica manual Specac equipada con un sistema de control de temperatura y arandelas para fijar el espesor en un intervalo de 15 a 500  $\mu\text{m}$ . Las membranas de 1000  $\mu\text{m}$  utilizadas para los ensayos reológicos se obtuvieron prensando los nanocompuestos en una prensa Collin P200P. Con cualquiera de estos equipos las muestras se prensaron durante 5 minutos a 75 °C y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. La prensa Specac indica la presión en toneladas, ya que la superficie de aplicación de ésta es siempre la misma, habiéndose aplicado 2 Ton. Por su parte el equipo Collin controla la presión en bares, puesto que la superficie de contacto depende del separador utilizado. En este caso la presión utilizada fue de ~20 bar durante el primer minuto y de ~300 bar hasta completar los 5 min totales.

Seguidamente se presentan las distintas técnicas experimentales utilizadas durante la elaboración de esta Tesis. Para algunas de ellas en este apéndice se realiza una descripción somera del tratamiento previo de la muestra. Aun así, cuando ha sido necesario, en cada uno de los capítulos se han indicado las particularidades que han presentado las diversas preparaciones y métodos experimentales.

## 2. Técnicas de caracterización y estudio de propiedades

### Análisis elemental

El porcentaje de carbono que contienen las organosepiolitas preparadas se obtuvo mediante un microanalizador elemental LECO CHNS-932. El grado de modificación de las sepiolitas se ha calculado a partir de este dato y partiendo de los datos iniciales de 0% en peso de C en la sepiolita pura, 54,54% en peso de C en los PEGs y 61,5% en peso de C en el TPGS.

### Superficie específica BET ( $S_{BET}$ )

Las medidas de superficie específica BET de las sepiolitas fueron realizadas por el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales por adsorción de  $N_2$  en un solo punto utilizando un equipo Micromeritics Flowsorb 2300. Los datos que se han tenido en cuenta para el análisis del recubrimiento de las muestras son los obtenidos durante la de adsorción de  $N_2$ .

### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para las medidas de FTIR se empleó el módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) acoplado a un Spectrum One FT-IR Spectrometer de Perkin Elmer Instruments utilizando una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  y 4 barridos. Se realizaron espectros de todas las muestras en el intervalo de números de onda de  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , y se corrigió la deriva usando el software Spectrum v5.3.1.

### Microscopía electrónica: de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

Para el análisis morfológico de los nanocompuestos y las organosepiolitas así como de la dispersión de las sepiolitas en los nanocompuestos se utilizaron un SEM Philips XL, un SEM Hitachi SU-800030 y un TEM JEOL JEM-2100.

Para el análisis de las membranas por SEM éstas se congelaron y fracturaron en  $N_2$  líquido. Para el análisis con el SEM Philips XL la superficie de la fractura que se estudia se metalizó con una aleación de Au/Pd (80/20) con un Polaron SC7640 sputter coater. En el caso de la visualización con el modelo Hitachi no es necesaria la metalización de la muestra.

Para el análisis de las membranas por TEM se seccionaron películas ultrafinas de  $\sim 50$  nm de espesor con un ultracriomicrotomo Leica Ultracut EM UC6 con el accesorio Leica EM FC6 para seccionado a baja temperatura ( $\sim -50\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Para el análisis de las fibras por TEM fue necesario dispersarlas en agua o  $CH_2Cl_2$ , depositar una gota en la rejilla y dejar evaporar el líquido.



### Análisis termogravimétrico (TGA)

La pérdida de agua y estabilidad térmica de las sepiolitas y los nanocompuestos se estudió mediante el empleo de una termobalanza Q500 de TA Instruments, operando en atmósfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. El peso inicial de las muestras estudiadas se encontraba en el intervalo 5-10 mg.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las medidas de DSC se realizaron en un DSC7 de Perkin Elmer sobre muestras encapsuladas de 5-10 mg.

En general se realizaron dos barridos de fusión a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> desde 0 hasta 90 °C. Tras el primer barrido se mantuvo la muestra a 90 °C durante 5 min, se enfrió rápidamente hasta 0 °C manteniéndola así 5 min y procediendo a realizar el segundo barrido de fusión.

Para el estudio de la cristalización de los nanocompuestos se analizaron las muestras a distintas velocidades de enfriamiento (10, 15, 20 y 30 °C min<sup>-1</sup>) tras permanecer a 120 °C durante 10 min con el objetivo de eliminar la historia térmica de las muestras.

El  $\chi_c$  se determinó a partir de la entalpía de fusión del POE 100% cristalino  $\Delta H_m=197 \text{ J g}^{-1}$ .

Sobre algunas muestras se han aplicado condiciones distintas a las descritas aquí y que ya han sido comentadas en los capítulos correspondientes.

### Microscopía de luz polarizada (PLM)

Aprovechando las características birrefringentes de los polímeros semicristalinos se utilizó un Microscopio Amplival con un objetivo 6,3x y un compensador de onda  $\lambda$  para visualizar y estudiar el crecimiento esferulítico del POE. La preparación se realizó con membranas finas de menos de 50  $\mu\text{m}$ , que se soportan sobre un porta de vidrio y se presionan con un cubre también de vidrio. La preparación más detallada y las historias térmicas de las muestras se han explicado en cada capítulo correspondiente (II y III).

### Difracción de rayos X (XRD)

El estudio de la cristalinidad de los compuestos mediante XRD se ha realizado a temperatura ambiente sobre membranas prensadas de 100  $\mu\text{m}$  con un difractor Bruker D8 Advance dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre, espejo de Göbel (haz paralelo), un detector Vantec y una radiación monocromática de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ).

Los ensayos se realizaron en el intervalo de ángulos  $2\theta=5-40^\circ$  a una velocidad de barrido de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### Análisis termomecanodinámico (DMTA)

El equipo utilizado para las medidas de DMTA es un Mettler Toledo DMA861. Las medidas se realizaron con . Las medidas se realizaron en un intervalo de temperaturas desde  $-120^\circ\text{C}$  hasta  $50^\circ\text{C}$  a cuatro frecuencias (1, 5, 10 y 30 Hz) y a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , empleando membranas de  $\sim 100\ \mu\text{m}$  troqueladas en tiras de 5 mm de ancho por más de 20 mm de largo, que es la distancia entre mordazas.

### Espectroscopia UV-Visible

La transmitancia de las membranas de  $\sim 100\ \mu\text{m}$  de los nanocompuestos se evaluó en la región visible del espectro de luz con un espectrofotómetro UV-visible Varian Cary 3Bio en barridos desde 900 a 300 nm de longitud de onda.

### Medidas de difusión de gases

El equipo de permeación de gases ha sido construido en el laboratorio. Consiste en una célula de gases desmontable en cuyo centro se dispone la membrana. Esta membrana separa la cámara de alta presión de la de baja. Para poder aplicar las ecuaciones simplificadas que relacionan el flujo de gas a través de la membrana con los coeficientes de transporte (ecuación 2 del capítulo II), es necesario que la cámara de baja presión se mantenga a una presión muy baja, despreciable en comparación con la de alta presión, lo que se consigue evacuando la cámara de baja presión utilizando una bomba turbomolecular Edwards. El incremento de presión en la cámara evacuada se mide utilizando un transductor MKS Baratron tipo 627B (rango 1 torr to  $10^{-4}$  torr) mientras que en la cámara de alta presión se emplea un detector Gometrics para determinar la presión a la que se realiza el experimento. El Baratron se conecta al PC, lo que permite registrar el incremento de presión a intervalos regulares de tiempo. Todo el sistema está termostatzado. Los estudios se llevaron a cabo a  $30^\circ\text{C}$  sobre membranas de  $\sim 100\ \mu\text{m}$  utilizando diferentes gases:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

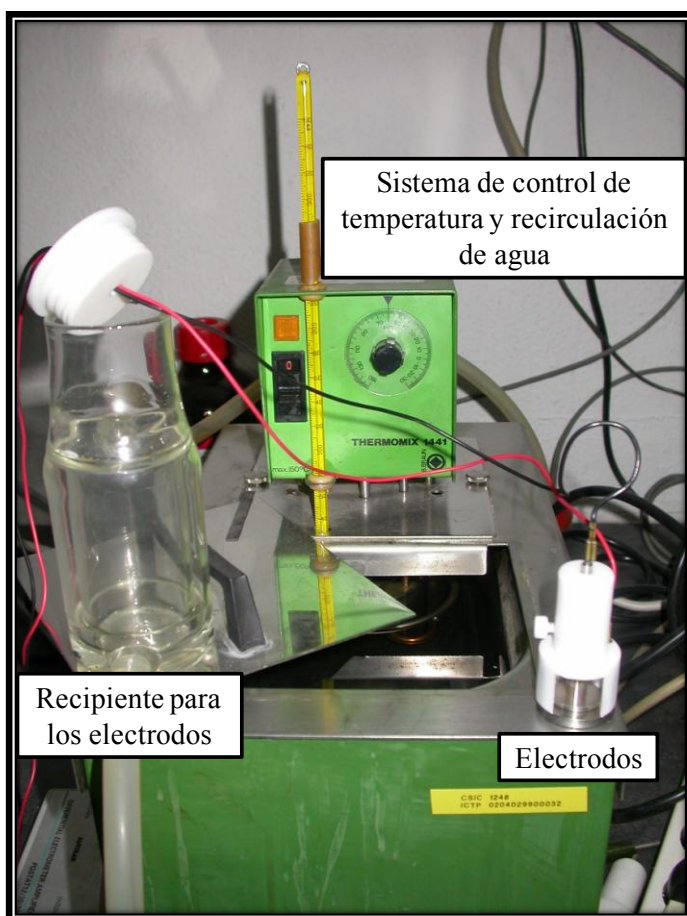
### Reología

Los ensayos reológicos se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa con dos reómetros distintos: un AR2000 utilizando un plato rugoso de acero de 25 mm de diámetro y un AR-G2 con un plato rugoso de acero de 20 mm de diámetro. La reproducibilidad de los resultados con ambos reómetros se verificó con la repetición de las medidas de varias muestras. Las membranas analizadas tenían un espesor  $1000\ \mu\text{m}$  y antes de

realizar las medidas permanecieron fundidas a la temperatura de extrusión del material durante 10 min y estabilizadas a la temperatura del experimento durante 5 min. En el capítulo III se han detallado las condiciones de los experimentos realizados.

### Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para las medidas de impedancia de los nanocompuestos se prepararon películas de 2 cm de diámetro y un espesor variable comprendido entre 100 y 400  $\mu\text{m}$  que fueron introducidas en un dispositivo fabricado en nuestro laboratorio que incorpora electrodos de acero inoxidable y un control termostático entre 20 y 80  $^{\circ}\text{C}$ . En la figura 1 se presenta una fotografía en la que se muestran el sistema de control termostático y los electrodos de acero. Para las medidas de impedancia se utilizó un analizador de impedancias Autolab AUT30FRA2 ECO-CHEMIE en el intervalo de frecuencias comprendido entre  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz con una amplitud de voltaje de 20 mV.



**Figura 1.** Sistema de control de temperaturas desde ambiente hasta 80  $^{\circ}\text{C}$  utilizado con el aparato Autolab.

También, usando los mismos compuestos, se realizaron medidas de impedancia mediante un aparato NOVOCONTROL GmbH Concept 40 broadband dielectric spectrometer en el intervalo de frecuencias de  $10^{-1}$ - $10^7$  Hz a temperaturas comprendidas entre -80 y 80 °C. En este caso se utilizaron electrodos de oro y los experimentos se programaron en tiempo y temperatura de tal modo que se obtuvo una adecuada reproducibilidad de los resultados en las diferentes medidas isotérmicas.

Las medidas realizadas con los dos aparatos mostraron una aceptable concordancia por lo que los resultados que se han indicado en esta Tesis son los proporcionados por el aparato de Novocontrol que además permite la realización de medidas en estado líquido, que también ha sido preciso llevar a cabo, sin necesidad de diseñar y preparar una nueva célula de medida para el aparato Autolab.

### Resonancia magnética (RMN)

Las medidas de RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance™ 400, equipado con un imán superconductor vertical de boca ancha (89 mm de diámetro) operando a 9,4 T (frecuencias de Larmor del  $^{19}\text{F}$  and  $^7\text{Li}$  de 376.51 y 155.51 MHz, respectivamente).

Los coeficientes de difusión de  $^7\text{Li}$  y  $^{19}\text{F}$  fueron obtenidos a  $25 \pm 0.2$  °C con sondas de difusión Bruker, Diff60 y utilizando pulsos de radiofrecuencia (rf) de 90° con una duración de 11  $\mu\text{s}$ . Además, se empleó una secuencia de espín eco estimulado con gradientes de campo pulsado (“pulsed field gradient, PFG”).<sup>1</sup> El tiempo entre los dos primeros pulsos de rf de 90° (tiempo de eco),  $\tau_1$ , fue de 3,12 ms. Los coeficientes de difusión aparentes de  $^7\text{Li}$ ,  $D_{Li}$ , fueron medidos variando la amplitud de los pulsos de gradiente de campo entre 0 y 150 G  $\text{cm}^{-1}$ . El tiempo de difusión,  $\Delta$ , y la duración de los pulsos de gradiente,  $\delta$ , fueron de 60 y 2 ms respectivamente. El tiempo de repetición de la secuencia de pulsos fue siempre igual a cinco veces el tiempo de relajación longitudinal (spin-lattice)  $T_1$  del núcleo observado. En estos experimentos, el tiempo total de adquisición varió entre 1 y 8 horas. La reducción de la amplitud del eco en función de la amplitud de gradiente empleada fue registrada hasta, al menos, un 50% de su valor inicial y el coeficiente de difusión fue calculado mediante un ajuste de estos resultados a una función mono-exponencial decreciente. Previamente, el gradiente de campo magnético fue calibrado según se describen Garrido *et al.* en la referencia <sup>2</sup>.

Los espectros de RMN de  $^7\text{Li}$  y  $^{19}\text{F}$  correspondientes a membranas completamente hidratadas fueron obtenidos con sondas de sólidos estándar Bruker (“cross-polarization-magic angle spinning” CP/MAS), de canal doble para rotores de 4 mm de diámetro. Se empleó una secuencia de un solo pulso de rf, cuya duración varió entre 2.0 y 3.0  $\mu\text{s}$ , y el tiempo de repetición fue de 10 s. Las muestras se alojaron en un rotor de 4 mm de zirconita y fueron

rotadas, en ángulo mágico, a una frecuencia de 3 kHz. Los espectros de  $^7\text{Li}$  fueron referenciados externamente a una disolución acuosa de cloruro de litio 1M.

La determinación de los tiempos de relajación longitudinales del  $^7\text{Li}$  en las membranas se llevó a cabo utilizando una secuencia de pulsos denominada de inversión-recuperación ( $\pi - t_i - \pi/2$ ).

### Medidas coulombimétricas y voltamperimétricas

Las medidas coulombimétricas y voltamperométricas se realizaron con un potenciostato VMP3 Biologic.

Las medidas de estabilidad electroquímica se realizaron mediante voltamperometría lineal de barrido, que consiste en la aplicación de una diferencia de potencial creciente sobre sobre una semicelda a  $10 \text{ mV min}^{-1}$ , desde 1 V hasta 6 V, y la medida de la corriente que pasa a través de la celda conforme aumenta el voltaje.

Las medidas de ciclabilidad se realizaron mediante ciclos de carga y descarga, que consisten en la aplicación de una intensidad de corriente fija desde el cátodo hasta el ánodo para producir la carga (u oxidación del cátodo) hasta que el voltaje alcance un valor determinado y entonces comience la descarga, que igualmente se produce proporcionando una intensidad de corriente fija controlada por el equipo hasta que el potencial de descarga alcance otro valor determinado.

La corriente de carga y descarga se ha fijado en función de la cantidad de carga que es capaz de almacenar y suministrar la celda, que se calcula a partir de la capacidad y masa del material activo del cátodo, el LFP. El experimento se ha realizado a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y se han fijado valores de intensidad de corriente de tal manera que un ciclo completo de carga o descarga con un rendimiento del 100% dure 20 h. Como límites de voltaje, atendiendo al intervalo de estabilidad electroquímica del electrolito, se han establecido 3,9 V para la carga y 2,8 V para la descarga.

**REFERENCIAS**

1. E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *The Journal of chemical physics*, 1965, **42**, 288-292.
2. L. Garrido, M. Lopez-Gonzalez, E. Saiz and E. Riande, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 4253-4260.

