

UCH - FC
MAG - Q
M 843
C.1



**“Efecto de la Adición de Nanocompositos de
Arcilla sobre la Conductividad Iónica y
Propiedades Mecánicas de Membranas
Compuestas”**

Tesis

Entregada a la Universidad de Chile

En cumplimiento Parcial de los Requisitos

Para Optar al Grado de

Magíster en Ciencias Químicas



Por

Mabel Andrea Moreno Araneda

Director de Tesis

Dr. Guillermo González Moraga

Santiago, Agosto 2010

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER EN CIENCIAS QUIMICAS

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la tesis de Magíster en Ciencias Químicas presentada por el candidato.

MABEL ANDREA MORENO ARANEDA

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 9 de Junio del 2010

Director de Tesis

Dr. Guillermo González M.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Víctor Manríquez

Dr. Raúl Quijada

Dra. María Teresa Garland.

[Handwritten signature]
.....
[Handwritten signature]
.....
[Handwritten signature]
.....




Dedicatoria

A mi primera esfera de coordinación, (mis padres y hermanos) por su incondicional, apoyo, amor y paciencia. Y también a mi segunda esfera de coordinación... a la familia Lara-Moreno.

Ahí en el fondo hay sitio de sobra.

R. Feynman



Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer a Dios y a la Virgen María, por darme la oportunidad de tener aun con vida a mi familia. Especialmente quiero agradecer a mis padres María Inés Araneda Riffo y Luis Moreno Rojas, por su gran amor y apoyo incondicional.

A mis Hermanos Roberto e Ivonne por su apoyo afectivo y material durante estos largos años, que hoy al fin culminan. A mis sobrinas Ángela y Sofía, por sus constantes risas y amor ilimitado.

A mi tía Raquel Moreno y a mi tío Alejandro por sus palabras sabias llenas de aliento. A todas mis primas, concuñados, tíos y sobrinos por toda su comprensión en mis ausencias, que hoy terminan.

A mis amigas Romina, Ingrid, Alejandra, Barbarita, Patricia, Sonia y tía Rosa por sus consejos, sonrisas y aventuras que permitieron hacer de estos largos años más llevaderos.

A mis compañeros de postgrado de la Universidad de Chile Daniela, Vivianne, Paola, Verónica y por sus orientaciones, debates, chistes y buenas vibras.

A María Inés técnico del Laboratorio de productos naturales, por su gran apoyo en la impresión de esta tesis, por su gran corazón y humildad, muchas gracias.



A los Docentes Guadalupe Pizarro y Oscar Marambio por darme la oportunidad de conocerlos y por facilitarme los equipos de FTIR y DSC.

A mi querido profesor Raúl Quijada y a todo su equipo de trabajo que conforma el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ingeniería, por su enorme hospitalidad y por darme la oportunidad de enriquecer mis conocimientos. Por su continuo apoyo muchísimas gracias!!!!

A la comisión que me han guiado en mi formación y por que gracias a sus orientaciones, mi crecimiento continúa cada día. Por sus correcciones y por entregar su tiempo a mi trabajo.

A los docentes que integran el Laboratorio de Síntesis Inorgánica y electroquímica por el gran amor de familia que me hicieron sentir durante toda esta etapa de tesis. Especialmente a la profesora Erika Lang por sus incontables conversaciones y debates científicos acompañados de un exquisito café. A Raúl técnico de este Laboratorio por que a través de sus gestos de humildad aprendí que la vida se puede disfrutar dependiendo de la manera en que la vivas.

A los proyectos Fondecyt 1050104 y 7050103 y a CONICYT "Financiamiento Basal para Centro Científicos y Tecnológicos de Excelencia" (CEDENNA)

A mis profesores guías Dra. Eglantina Benavente Espinosa y Dr. Guillermo González por darme la oportunidad de conocerlos, de proponer, desarrollar y crear nuevos conocimientos. Y principalmente por todo el conocimiento y sabiduría transferida, porque en mi hoy, se refleja una pequeña parte de ellos.

Hago extensivo este agradecimiento a la Universidad, a la facultad representada en todas las personas que conforman: profesores, funcionarios, y estudiantes por ser la compañía de estos años. Especialmente a la secretaria de Investigación Marisol y un especial reconocimiento a la secretaria de postgrado "Srta Inés" por su impaciencia que gracias a su constante apoyo hoy se hace realidad este sueño.

Y a todos quienes colaboraron para que este momento se hiciera realidad.....

Muchísimas GRACIAS!!!!!!





INDICE DE CONTENIDOS

Capitulo I

Introducción y alcances

I.1 Introducción	1
I.2 Antecedentes de la batería de ion Litio-polímero de uso comercial.	5
I.3 Nanocompositos.	14
I.4 Estado del arte de las investigaciones desarrolladas sobre los compositos electrolitos poliméricos basados en arcillas.	18
I.5 Hipótesis.	29
I.6 Objetivos.	29

Capitulo II

Materiales y Métodos

II.1 Abreviatura de términos.	30
II.2 Procedimiento experimental.	31
II.2.2 Determinación del <i>cec</i> en bentonita.	32
II.2.3 Síntesis del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).	33
II.2.4 Síntesis del nanocomposito Bentonita(Li-POE).	33
II.2.5 Síntesis de membranas de compositos de PAN utilizando el método convencional.	34



II.2.6 Síntesis de membranas de compositos de POE utilizando un mezclador discontinuo tipo Brabender.	35
II. 3 Técnicas de Caracterización.	36
II.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).	36
II.3.2 Impedancia Electroquímica.	36
II.3.3 Ensayos Tracción- Deformación.	37
II.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	38
II.3.5 Espectrofotometría de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR).	38
II.3.6 Análisis microelemental.	38
II.3.7 Calculo del porcentaje de Cristalinidad.	39

Capitulo III

Resultado y Discusión

III.1 Purificación y activación de bentonita natural con litio.	40
III. 1.1 Difracción de rayos X (DRX).	41
III.1.2 Espectroscopia de infrarojo (FTIR)	42
III.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	43
III.1.4 Análisis elemental.	44
III.1.5 Determinación directa de la capacidad de intercambio catiónico (<i>cec</i>) de en la bentonita.	45
III.2 Síntesis y caracterización de nanocompositos de arcilla.	46
III.2.1 Difracción de rayos X (DRX).	47
III.2.2 Análisis elemental.	49



III.2.3 Espectroscopia de Infrarojo con transformada de Fourier (FTIR).	50
III. 2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	52
III.2.5 Estudio geométrico.	54
III.3 Síntesis de membranas tipo nanocomposito de PAN utilizando el método convencional.	59
III.3.1 Difracción de rayos X (DRX).	60
III.3.2 Espectroscopia de Uv-Visible.	62
III.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	64
III.3.5 Impedancia electroquímica.	65
III.4 Síntesis de membranas tipo composito de POE utilizando un mezclador discontinuo tipo Bravender.	72
III.4.1 Difracción de rayos X (DRX).	73
III.4.2 Propiedades mecánicas.	74
III.4.3 Impedancia electroquímica.	80
III.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	81
III.4.5 Espectroscopia de Uv-visible.	82

Capitulo IV

Conclusiones	83
Referencias	85



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una batería de ion-litio. Electrodo negativo (grafito), electrodo positivo (LiCoO_2), separado por un electrolito no-acuoso.	7
Figura 2. Numerosas combinaciones de electrodo positivo/electrolito/electrodo negativo que se denominan en el mercado como "ion-litio" y "ion-litio-polímero"	8
Figura 3. Estructura laminar de la bentonita.	13
Figura 4. Forma de dispersión del polímero en la arcilla.	16
Figura 5. Esquema de polimerización del PEG y POE.	19
Figura 6. Estructura de $\text{PEO}_6\text{-LiAsF}_6$.	21
Figura 7. Esquema de síntesis de poliacrilonitrilo.	25
Figura 8. Interacción entre los grupos nitrilos en cadenas de PAN	27
Figura 9. Interacción entre las moléculas de propilén carbonato (PC) y los grupos nitrilos del PAN.	28
Figura 10. (a) Membrana tipo nanacomposito (polímero-nanocomposito de arcilla), (b) Membrana tipo composito (polímero-arcilla), polímeros (POE y PAN)	29
Figura 11. DRX de bentonita activada comparada con la bentonita natural.	41
Figura 12. FTIR de bentonita-Li comparada con su homólogo natural	42



Figura 13. Micrografía de la bentonita purificada y activada con Li ⁺ .	43
Figura 14. Esquema de síntesis de los nanocompositos Bentonita(Li-PAN) y Bentonita(Li-POE).	46
Figura 15. Difracción de rayos X de los nanocompositos Bent(Li-PAN).	48
Figura 16. Difracción de rayos X de los compositos Bent(Li-POE).	48
Figura 17. FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-POE).	50
Figura 18. FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).	51
Figura 19. DSC del nanocomposito B(Li-POE) con POE Mw: 600.000 y 4.000.000 comparado con su homologo puro POE.	52
Figura 20. DSC del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) comparado con su homologo puro PAN.	53
Figura 21. Modelo geométrico del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).	56
Figura 22. Modelo geométrico del nanocomposito Bentonita(Li-POE)	58
Figura 23. Esquema de síntesis de membranas tipo composito de PAN	59
Figura 24. Difracción de rayos X de las películas sintetizadas (a) con diferentes proporciones de nanocomposito B(Li ⁺ -PAN) (b) con diferentes proporciones de bentonita -Li (3, 5, 7%p/p filler). Bentonita(Li-PAN), 5%p/p Bentonita-Li y 85% de PC	60
Figura 25. Espectro de UV-Visible de las membranas de PAN con de 5%p/p	63
Figura 26. Fotografía de la membrana tipo composito de PAN conteniendo un 5%p/p Bentonita(Li ⁺ -PAN).	63
Figura 27. SEM de la membrana de PAN con un de 5%Bentonita(Li-PAN); a) corte longitudinal y b) corte transversal	64
Figura 28. Curva de Arrhenius comparativas de las membranas tipo	66



composito de PAN con diferentes porcentajes (3-7%p/p) del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) comparados con aquellas que contienen Bentonita-Li.

Figura 29. Efecto del contenido de fillers, Bentonita(Li+) y Bentonita (Li-PAN), en transporte iónico en membranas a base de PAN; (a) Conductividad (S/cm), (b) Energías de activación con la del POE puro 68

Figura 31. Síntesis de membranas tipo composito de POE con 3% de filler, utilizando un mezclador discontinuo tipo Bravender. 72

Figura 32. Difracción de rayos X de las películas sintetizadas (a) con diferentes proporciones de nanocomposito B(Li⁺-PAN) (b) con diferentes proporciones de bentonita -Li (3, 5, 7%p/p filler). 73

Figura 33. Curva tensión-deformación de membranas tipo composito de POE Mw: 600.000 con 3% p/p de Bentonita(Li-PAN)(azul) y Bentonita-Li (rojo) comparadas con la del POE puro. 77

Figura 34. Curva tensión-deformación de membranas tipo composito de POE Mw: 4.000.000 con 3% p/p de Bentonita(Li-PAN)(azul) y Bentonita-Li (rojo) comparadas con la del POE puro 79

Figura 35. Espectro de UV-Visible de las membranas de POE con de 3%p/p Bentonita(Li-POE), 3%p/p Bentonita-Li comparado con su homologo puro. 82



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición y denominación de membranas de compositos de PAN.	34
Tabla 2. Composición y denominación de membranas tipo composito de POE método Bravender.	36
Tabla 3 - Composición de los elementos presentes en la bentonita.	44
Tabla 4. Estequiometría de los nanocompositos sintetizados.	49
Tabla 5. Dimensión y área de los Monómeros utilizados	54
Tabla 6. Cristalinidad de membranas tipo composito de PAN con diferentes porcentajes de filler.	61
Tabla 7. Conductividad iónica a 25°C y energías de activación de las membranas tipo composito de PAN.	65
Tabla 8. Resumen de propiedades mecánicas extraídas de la curva de tensión deformación de las membranas de los compositos POE, Mw 4.000.000-arcilla y del POE puro.	77
Tabla 9. Conductividad iónica a 25°C de las membranas tipo composito de POE con Mw 600.000 y 4.000.000	80
Tabla 10. Cristalinidad de membranas tipo composito de POE con Mw 600.000 y 4.000.000 con diferentes porcentajes de filler.	81

ABREVIATURAS

- a) *cec* : Capacidad de intercambio catiónico
- b) PAN : Poliacrilonitrilo.
- c) POE : Polietilénóxido.
- d) PC : Propilén Carbonato.
- e) EC : Etilén Carbonato.

Resumen

Actualmente existe gran interés en la investigación de materiales compuestos, especialmente aquellos en que algunas de sus partes están meso o nanoestructuradas. Entre estos materiales están aquellos que combinan compuestos orgánicos e inorgánicos, que permiten sumar diversas funcionalidades y generar nuevas propiedades como consecuencia de la sinergia de los componentes. En este contexto se han explorado intensivamente la combinación de polímeros y compuestos inorgánicos de variadas naturalezas químicas y topologías. Especialmente interesante ha resultado ser la adición de pequeñas cantidades de compuestos inorgánicos sólidos, entre ellos aluminosilicatos bidimensionales (esmectitas y otros minerales arcillosos), a matrices poliméricas para producir materiales potencialmente utilizables como componentes de dispositivos electroquímicos.

En este trabajo se describe una investigación sobre el efecto sobre las propiedades de membranas de electrolitos poliméricos que produce la adición de nanocompositos de arcillas modificadas mediante la intercalación del mismo polímero en los espacios interlaminares del aluminosilicato. Específicamente nosotros investigamos la conductividad iónica, la cristalinidad, y las propiedades mecánicas de electrolitos poliméricos a base de los polímeros óxido de polietileno (POE) y poliacrilonitrilo (PAN)) con diferentes cantidades de los correspondientes nanocompositos de arcilla, utilizando LiPF_6 como fuente de

iones litio, y propilencarbonato como plastificante. Los resultados ratifican la hipótesis del trabajo en cuanto a que la adición de las arcillas intercaladas es capaz de modular y, en general, de disminuir la cristalinidad y de mejorar tanto la conductividad iónica como las propiedades mecánicas del polímero, no sólo en comparación con aquellas de los polímeros puros, sino que también con respecto a aquellas que contienen arcilla no modificada como aditivo.

Summary

There is currently great interest in research of composite materials, especially those in which some parts are meso-or nanostructured. Among these materials are those that combine organic and inorganic compounds, allowing to add different features and generate new property arising from the synergy of the components. In this context have been intensively explored the combination of polymers and inorganic compounds of various chemical natures and topologies. Especially interesting has proved to be the addition of small amounts of solid inorganic compounds, including two-dimensional aluminosilicates (smenctites and other clay minerals) in polymer matrices to produce materials potentially used as components of electrochemical devices.

This paper describes research on the effect on the properties of polymer electrolyte membranes produced by the addition of modified clay nanocomposites through intercalation of the polymer in the interlayer space of aluminosilicate. Specifically, we investigated the ionic conductivity, crystallinity, and mechanical properties of polymer electrolytes based on polyethylene oxide polymers (POE) and poliacrilonitrilo (PAN) whit different amounts of the corresponding clay nanocomposites, using as source of ions LiPF_6 Lithium and propylene carbonate plasticizer. The results confirm the working hypothesis in that the addition of the clays is able to modulate and, in general, to reduce crystallinity and improve both the ionic conductivity and mechanical properties of the polymer, not only compared with those pure

polymer but also with respect to those containing non-modified clay as an additive.

Capítulo I

I. Introducción y alcances

I.1 Introducción

Los recientes avances tecnológicos y el deseo de nuevas funcionalidades han generado una enorme demanda de nuevos materiales. Muchos de los materiales establecidos, tales como metales, materiales cerámicos o plásticos no pueden satisfacer todos los deseos tecnológicos para las nuevas aplicaciones. El descubrimiento de Toyota Central Research & Development Co. Inc, TCRD, en 1980 [2007, Suresh G. Advani], referente a que las mezclas de los materiales podían mostrar propiedades superiores en comparación con sus homólogos puros, significó un avance importante en el desarrollo de nuevos materiales [1999, Peter C. LeBaron and col]. Uno de los ejemplos más exitosos es el grupo de los compositos que son formados por la incorporación de un material estructural básico en una segunda sustancia, la matriz, o viceversa. Por lo general los sistemas incorporados (aditivos tipo "filler") están en forma de partículas, filamentos, fibras, láminas, o plantillas. La mayoría de los materiales resultantes muestran mejores propiedades mecánicas. Un ejemplo bien conocido es el de las fibras poliméricas reforzadas con materiales inorgánicos. Hoy en día esos materiales son usados regularmente para el desarrollo de materiales ligeros con propiedades mecánicas avanzadas, por ejemplo, en la construcción de vehículos de todo tipo o de equipos deportivos [2005 Y. C. Ke y 2008 B. L. Deopura].

Los materiales incorporados a la matriz polimérica son predominantemente de naturaleza inorgánica con estructuras en que a menudo presentan algunas de sus dimensiones en el rango de los nanómetros. Un ejemplo de ello es la dispersión de laminas de aluminosilicatos en matrices poliméricas que conducen a la formación de agregados dominados por la intercalación commensurada del polímero entre las laminas que obedece a interacciones específicas y que, por ello, constituyen una situación intermedia entre una mezcla (composito) y la existente en un compuesto, por lo que se les denomina "nanocompositos". Esta nueva clase de materiales revolucionó el mercado de los materiales compuestos o compositos en el sentido incorporado por TCRD mencionado arriba, a propósito de la exfoliación de arcillas (aluminosilicatos laminares) en una matriz de nylon-6, desarrollo que tuvo lugar entre finales de 1980 y comienzos de 1990 [2007, Suresh G. Advani]. La aplicación de ese concepto ha significado la obtención de logros significativos en el mejoramiento en un amplio rango de propiedades de diferentes tipos de polímero. Especialmente relevantes han sido, por ejemplo, el reforzamiento de polímeros mejorando sus propiedades mecánicas, módulo elástico y límite elástico, incrementando su resistencia al calor, disminuyendo su permeabilidad a los gases y su flamabilidad, así como incrementando la biodegradabilidad de polímeros biodegradables y aumentando la conductividad iónica en electrolitos poliméricos [2003 Supras Sinha Ray y 2008 S. Pavlidou].

En ese contexto y especialmente en el de los objetivos de este trabajo podemos destacar aquellos polímeros de ingeniería que tienen la capacidad de contribuir al transporte de iones litio, ya sea por directa interacción con el ion (e.g óxido polietileno) o de forma indirecta a través de un solvente (e.g poliacrilonitrilo). Este tipo de polímeros que son el componente esencial de los comúnmente

conocidos como electrolitos poliméricos se les encuentra en la última generación de baterías recargables de ion-litio comercializadas por varios fabricantes japoneses, entre otros, Sanyo Electric Co. Ltd y Yuasa Corporation [2002 Walter A. van Schaikwijk y Bruno Scrosati]. Existen dos tipos de baterías recargables de ion-litio basadas en polímero, denominadas comercialmente como batería de ion-litio-polímero. El primer tipo consiste en aquella en que el electrolito es una mezcla del polímero con un plastificante y una sal de litio para formar un electrolito polimérico gelificado. A este tipo de baterías se le denomina con la sigla LPBs (Lithium polymer batteries). Un segundo tipo es aquel que consiste en la formación de una membrana polimérica, ésta al igual que la anterior es el resultado de una mezcla del polímero con un plastificante y una sal de litio, pero en la que, a diferencia de la anterior, se le elimina el solvente por evaporación para formar una membrana, a este tipo de batería se le denomina con la sigla LPPBs (Lithium plastics polymer batteries).

Si bien, en la última década, la utilización LPBs permitió acceder a una gran variedad de dispositivos electrónicos portátiles que varían en funcionalidades, diseño y tamaño, el avance en la miniaturización de nuevos dispositivos electroquímicos portátiles se vio detenida durante mucho tiempo a causa del diseño de LPBs que contemplaba una carcasa metálica para evitar la fuga del plastificante y de otros componentes moleculares. Para superar esta restricción se creó un nuevo tipo de baterías denominadas LPPBs. A pesar de estos grandes avances muchos polímeros que inicialmente se usaban en las LPBs se vieron limitados en su uso para LPPBs debido a que las pobres propiedades mecánicas (e.g Modulo de Young de oxido de polietileno 0.6-60 MPa [2002 Huaizhi Geng, y 2007 S. Ramesh]) de las membranas. Para superar esta limitación-- así como otros problemas referente a la pérdida de conductividad y mala homogeneidad

de la membrana-- la comunidad científica propuso cuatro grandes soluciones. La primera fue formar una blenda entre el polímero que formaba el electrolito polimérico (e.g POE) y un polímero que tuviese mejores propiedades mecánicas (e.g PVP) [2005 Young-Wook Park]; la segunda fue utilizar como electrolito un polímero en bloque (eg: POE-b-PE) [2007 L. A. Guilherme]; la tercera consistió en usar copolímero como electrolito (eg: PEOPO, polioxido de etileno-co-oxido de propileno) [1997 Wolfgang H. Meyer]; y el cuarto, acogiéndose a la idea de la TCRD, fue la dispersión de pequeñas cantidades de un aditivo o "filler" en la membrana electrolítica polimérica para formar una "membrana tipo composito". La cual estaba conformada por la mezcla del polímero con el plastificante, la sal de litio y nanopartículas inorgánicas (e.g: SiO₂, Al₂O₃, aluminosilicatos tipo esmectita, etc) para formar un composito electrolito polimérico (CEP) [2002 Walter A. van Schaikwijk y Bruno Scrosati y 2006 A.M.Sthephan]. Este nuevo avance en el desarrollo de nuevas membranas para LPPBs ha permitido que hoy estén disponibles en el mercado materiales como el famoso papel electrónico y otros dispositivos electroquímicos de última generación [2008 P.G. Bruce, B. Scosati y 2009 Kazunori Ozawa].

La formulación del proyecto que originó este trabajo, cuyo objetivo ultimo es contribuir al conocimiento de síntesis y caracterización de membranas electrolíticas poliméricas, consideró entre otros, el gran impacto que ha tenido la dispersión de nanocompuestos en matrices poliméricas comerciales como polipropileno, polietileno, polivinilcloruro, y poliamidas sobre sus propiedades, así como la gran demanda actual de nuevo conocimiento en torno a polímeros que poseen funciones relevantes para el diseño de membranas conductoras iónicas a base de electrolitos como poliacrilonitrilo (PAN) y óxido de polietileno (POE). Específicamente, el objetivo del trabajo ha sido investigar el efecto que

tiene la adición de partículas de aluminosilicatos laminares (bentonita-Li) en membranas electrolíticas cuando el mismo polímero que conforma la membrana es intercalado en las partículas de bentonita en forma previa a la dispersión de las mismas en la matriz polimérica. Así, el aditivo inorgánico está constituido por laminas del aluminosilicato laminar en forma de un nanocomposito bentonita-Li-polímero. En este trabajo interesa especialmente investigar la influencia de esos intercalados sobre las propiedades electroquímicas y mecánicas de los productos. Particularmente se estudia la influencia de la dispersión de bentonita-Li y Bentonita-Li-polímero sobre propiedades de la membrana tales como su cristalinidad, conductividad iónica, comportamiento mecánico y transparencia.

I.2 Antecedentes de la batería de ion Litio-polímero de uso comercial.

El gran campo de aplicación que tienen las fuentes de energía portátiles sigue siendo uno de los motores más importantes en la investigación y desarrollo de sistemas avanzados de baterías. El contenido de energía extra y la portabilidad han sido variables muy importantes en el coste de los sistemas de almacenamiento energéticos, los cuales han evolucionado rápidamente gracias al continuo aporte de muchos científicos en esta área. Tal es el caso de la batería recargable de ion litio que en los últimos años se ha posicionando como el principal dispositivo de almacenamiento energético en el mercado de los sistemas portátiles [2009 Kazunori Ozawua]. En los últimos años, se ha incrementado enormemente la necesidad de energía portátil debido, entre otros, a la gran demanda en la miniaturización de aparatos electrónicos en los que, en

algunos casos, el sistema de baterías alcanza la mitad del peso y el volumen del dispositivo.

El litio, por ser el metal electropositivo más liviano, es capaz de proporcionar voltajes y densidades de energía mayores que el resto de los metales. La primera publicación promisoria en baterías de litio es el trabajo de Harris en 1958 [1973 A.K. Vijn], el cual originó el desarrollo y comercialización de una variedad de celdas de litio primarias durante la década de 70' [1987 P. G. Bruce y 2002 Walter A. van Schalkwijk y Bruno Scrosati].

En la década de los 80' se llevaron a cabo muchos experimentos tendientes a crear una batería de litio recargable. Estos esfuerzos fueron inhibidos entre otros por problemas de seguridad que surgían al recargar el ánodo metálico de litio (a menudo con desprendimiento de humo y llama) debido principalmente a la formación de dendritas y reactividad del litio metálico electrodepositado [1926 J. Frenkel, 1973 D.O. Raleigh y 1976 N.W. Ashcroft]. A pesar de que se desarrolló una gran variedad de celdas electroquímicas con diferentes tipos de solventes no acuosos de diferente naturaleza (éteres, ésteres, alquil carbonatos, y algunos de naturaleza inorgánica, entre otros) y de que se reemplazó el uso del litio metálico en el electrodo negativo por el grafito, sólo en la década de los 90' se produjo la comercialización de baterías recargables de ion-litio liderada por la *Compañía Sony* que desarrolló un sistema basado principalmente en el sistema C/electrolito no-acuoso/ LiCoO_2 [2008 P.G. Bruce] (ver figura 1). Esta celda provee un potencial de circuito abierto de 4,2 V y un voltaje operacional de 3,6 V.

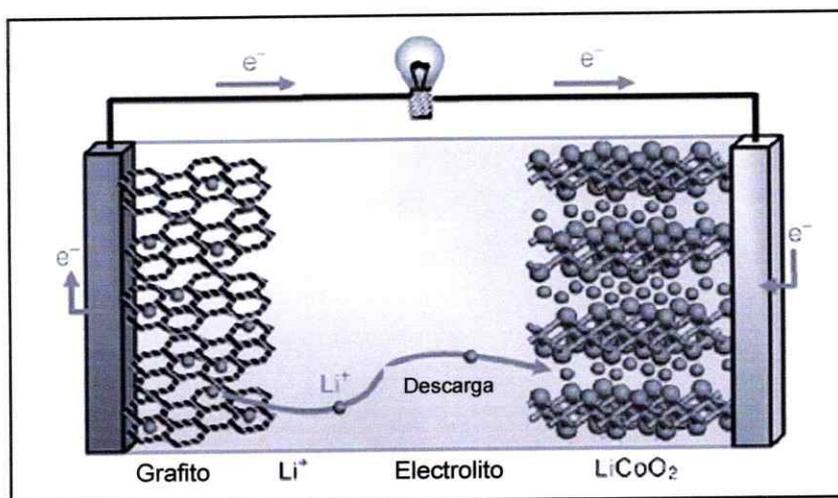


Figura 1. Representación esquemática de una batería de ion-litio. Electrodo negativo (grafito), electrodo positivo (LiCoO_2), separado por un electrolito no-acuoso.

Desde entonces, ha habido una extraordinaria cantidad de trabajos en todos los aspectos de la química del ion-litio para el diseño, la fabricación y aplicación de nuevos tipos de batería. En efecto, una batería de ion litio implica muchas químicas diferentes. Ello se puede apreciar en esquema de la figura ii. Numerosas combinaciones de cátodo/electrolito/ánodo, denominadas comercialmente como "ion-litio" e "ion-litio-polímero", originan en la actualidad más de veinte tipos de combinaciones disponibles en el mercado.

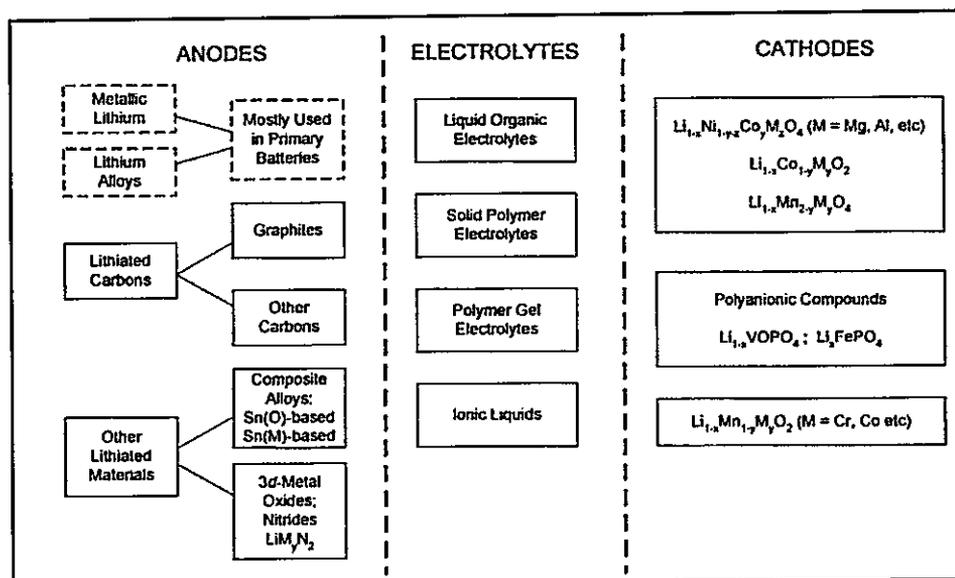


Figura 2. Numerosas combinaciones de electrodo positivo/electrolito/electrodo negativo que se denominan en el mercado como "ion-litio"y, "ion-litio-polímero" [2002 Walter A. vab Schaňkwijk y Bruno Scrosati].

Las baterías de ion-litio basadas en electrolitos poliméricos han ido desplazando paulatinamente a aquellas basadas en solventes líquidos no-acuosos; esto debido principalmente a las limitaciones que presentaban este tipo celda como lo son la fuga del solvente, la baja ciclabilidad y pérdida de capacidad de almacenamiento energético entre otros [2001 Takeshita y 2002 Walter A. vab Schaňkwijk y Bruno Scrosati]. A base de estas necesidades así como a la continua demanda en la miniaturización de los dispositivos electroquímicos portátiles se desarrollaron durante las dos ultimas décadas los dos tipos de baterías recargables de ion-litio-polímero de uso comercial ya comentados arriba, LPBs (Lithium polymer batteries) y LPPBs (Lithium plastics polymer batteries) [2002 Walter A. vab Schaňkwijk y Bruno Scrosati y 2008 P.G. Bruce]. La primera fue lanzada al mercado a fines de los 90 por Sanyo's Electric Co. Ltd [2002 Walter A. vab Schaňkwijk y Bruno Scrosati]. Esta contemplaba un

polímero mezclado con un plastificante y una sal de litio para formar un electrolito gelificado. Se desarrollaron dos líneas de producción a base de óxido de polietileno (POE) y poliácridonitrilo (PAN) respectivamente. De hecho en la última se logró una conductividad de $3 \cdot 10^{-3}$ S/cm para la mezcla PAN/EC-PC/LiPF₆. A esta incipiente producción de Sanyo le siguieron otras compañías japonesas incluyendo a Yuasa Corporation, Hitachi Maxell Ltd. y Mitsubishi Chemicals Corporation con líneas de producción que extendieron el uso de polímeros a otros como poli (metacrilato de metilo) (PMMA), poli (vinilideno fluoruro) (PVDF), óxido de polietileno (POE) como componente principal del electrolito [2005 A.M. Sthephan] . Avances científicos posteriores permitieron la creación a principios del año 2000 de nuevas celdas de litio nombradas bajo la sigla de LPPBs (Lithium plastics polymer batteries) ya mencionadas. En estos dispositivos la membrana tenía que poseer las siguientes características [2002 Walter A. van Schaikwijk y Bruno Scrosati]: i) buenas propiedades mecánicas (para asegurar la fácil la fabricación de la batería), ii) alta conductividad iónica (para asegurar la baja resistencia interna), iii) un alto transporte de iones litio (para evitar la polarización por concentración) iv) gran estabilidad electroquímica (para ser compatible con electrodos de alto voltaje), v) de bajo coste (a fin de englobar un gran mercado) y vi) una composición química inocua (que sea, además, ambientalmente compatible). Actualmente tanto las universidades como el área de I+D de las empresas siguen invirtiendo muchos recursos en investigaciones destinadas a la identificación de membranas LPPBs capaces de combinar las características recién descritas.

En los últimos años se han invertido tanto en para superar las limitaciones que tenían los dispositivos portátiles basados en LPBs desarrollándose de esta forma LPPBs, de hecho, ha sido y sigue siendo todo un desafío para los científicos

dedicados a esta área. De ahí que existan en la actualidad dos grandes familias de polímeros usados como electrolitos para LPPBs. La primera es aquella de polímeros capaces de formar una membrana porosa las cuales se sumergen, posteriormente a su síntesis, en un electrolito formado por la mezcla de un plastificante y una sal de litio. Un ejemplo de ellas es la membrana "Bellcore" de Telecordia Technologies U.S.A compuesta por un copolímero de difluoruro de vinilideno con hexafluoropropileno, PVDF-HFP, que se acondiciona previamente con un plastificante extraíble y un relleno de cerámica finamente disperso; de este modo se forma una membrana con poros llenos con una solución de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelta en una mezcla de etilén y dimetilén carbonato (EC/DMC) [1996 J.M. Tarascon y 1999 A. Du Pasquier], originando un electrolito polimérico en estado sólido (SEP). Una segunda familia de polímeros son aquellos como el poliacrilonitrilo (PAN), óxido de polietileno (POE) y el polimetil metacrilato (PMMA), que originan membranas naturalmente no porosas. Esas membranas se preparan mezclando el polímero con el plastificante y la sal de litio para formar un gel el cual es sometido a altas temperaturas para favorecer la ebullición del plastificante. La mezcla es posteriormente moldeada y presada para formar una membrana apta para ser usada en LPPBs. Un ejemplo de ella son las obtenidas a base de PAN como matriz polimérica (e.g $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}/\text{PAN}$) que exhiben una conductividad de $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ [2002 Walter A. van Schaňkwijk y Bruno Scrosati]. Sin embargo muchas de estas membranas y otras basadas en POE y PMMA no son aptas para ser usadas en LPPBs debido a que presentaban algunos problemas de estabilidad mecánica, mala homogeneidad (producto de la presencia de zonas cristalinas en la membrana), mala compatibilidad con los electrodos y pocos ciclos de descarga/carga. Con el propósito de superar estas dificultades se han propuesto cuatro tipos de soluciones. La primera es formar una blanda del

electrolito polímero (POE, PAN ó PMMA) y otro polímero con mejores propiedades mecánicas; un ejemplo de ello es la blenda de PEO/PVP (óxido de polietileno/poli-4 vinilpiridina) [2005 Young-Wook Park]. La segunda consiste en utilizar como electrolito un polímero en bloque (eg: POE-b-PE) [2007 L. A. Guilherme]. Una tercera aproximación fue usar como electrolito un copolímero (eg: PEOPO, polioxido de etileno-co-óxido de propileno) [1997 Wolfgang H. Meyer]. Y una cuarta, acogiéndose a la idea de TCRD, fue la dispersión de pequeñas cantidades de un aditivo inorgánico tipo "filler" a la mezcla del polímero, el plastificante y la sal de litio estableciéndose así las llamadas "membranas tipo composito" [2002 Walter A. van Schaikwijk y Bruno Scrosati].

Los primeros sistemas de membranas electrolíticas poliméricas basados en la formación de blendas y block de polímeros han exhibido hasta la fecha una baja conductividad iónica (10^{-8} - 10^{-7} S/cm). Ello se cree puede ser debido a la discontinuidad de los grupos de solvatación en la matriz [1983 C. Robitaille, J. Prudhomme y 2003 T. H. Epps]; sin embargo, aquellos sistemas basados en la formación de un copolímero como electrolito y la dispersión de nanopartículas inorgánicas en el electrolito polimérico para formar una membrana tipo composito han mejorado las propiedades mecánicas de las membranas, sin perjuicio de su conductividad y, en algunos casos, el mejoramiento de esta última. Un ejemplo de ello es la LPPBs comercializada por Bollore S.A. Avestor, Inc. en el 2007 en que el electrolito polimérico estaba basado en un copolímero de POE [batteryuniversity]. En cuanto a los sistemas basados en la formación de membranas tipo composito, los sistemas que han tendido mayor éxito son aquellos basados en la mezcla de nanopartículas ya sea iónicamente pasivas (e.g: SiO_2 , Al_2O_3) o activas (e.g: aluminosilicatos laminares tipo esmectita) formando compositos con POE, PAN ó PMMA [1998 F. Croce, 2002 S.Panero y

2006 A.M.Sthephan]. Un ejemplo de ello es aquella compuesta por (LiPF₆/DEC-EC/SiO₂/POE) con una conductividad iónica de 2.1*10⁻³ S/cm [2002 Y.Aihara].

Aluminosilicatos laminares tipo esmectitas (bentonitas), comúnmente conocidas como arcillas laminares, son bien conocidas como un aditivo para mejorar las propiedades de los polímeros. Las láminas inorgánicas de las esmectitas son naturalmente hidrofílicas. Estos aluminosilicatos están constituidos por dos láminas de sílice tetraédrico unidas a una lámina central de alúmina octaédrica. Estos productos debido a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica y tetraédrica tienen carga superficial neta negativa las cuales son compensadas por cationes (e.g Na⁺, Li⁺, Ca⁺², etc) que se alojan en el espaciado interlaminar y que son fácilmente intercambiables en una magnitud llamada capacidad de intercambio catiónico (*cec*). El *cec*, que varía entre 80-130, depende esencialmente del tipo de esmectita utilizada (bentonita, saponita), de sus correspondientes impurezas y de las sustituciones isomórficas (ver figura 3) [2006 F. Bergaya y B.K.G. Theng]. La capacidad de la bentonita de alojar iones Litio en el espaciado interlaminar de la arcilla, junto con la facilidad de intercambio y un alto *cec*, hace que este tipo de estructuras sea muy interesante como material para electrolitos en dispositivos para el almacenamiento de energía. De ahí se deriva la gran variedad de trabajos publicados sobre estudios de conductividad, magnetismo, modificación del espaciado interlaminar para formar nanocompositos, análisis estructural y como aditivos para matrices poliméricas de este tipo de materiales [2006 F. Bergaya y B.K.G. Theng, 1992 P. Aranda, E. y Ruiz-Hitzky -2007 Suresh G. Advani y 2003 Supras Sinha Ray, Massami Okamoto].

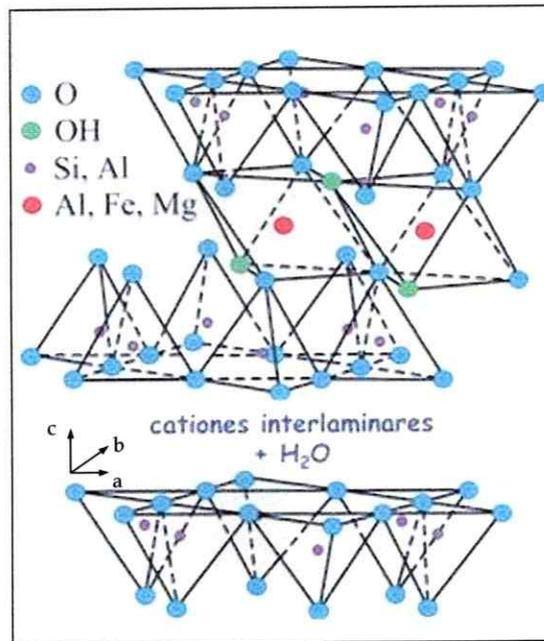


Figura 3. Estructura laminar de la bentonita.

En este contexto, el gran impacto que ha tenido el uso de esmectitas como aditivo para mejorar las propiedades mecánicas, de flamabilidad, y de permeabilidad de gases en los polímeros comerciales. Ello se debe a que las partículas de arcillas, que contienen entre 10 a 100 láminas de ~ 0.1 nm de espesor -unidas entre si por interacciones iónicas y de Van der Waals- pueden dispersarse en el polímero de tal forma que, con pequeñas cantidades del aditivo (1-7%), originan cambios significativos en las propiedades del composito. Un ejemplo de ello es el estudio de TCRD en la exfoliación de arcillas en una matriz de Nylon-6 a principio de 1990 [2007 Suresh G. Advani]. Este estudio reveló, no solo que pequeñas cantidades de arcilla podían producir cambios significativos en las propiedades de los polímeros, sino que además puso en evidencia que el tamaño de las partículas es también importante. Así, estructuras en las que algunas de sus dimensiones están en la escala de los nanómetros, son más efectivas que aquellas de mayor tamaño. De ahí el interés

en estudiar el efecto de un sinnúmero de aditivos con diversos tamaños y morfologías sobre las propiedades de esta clase de composites [2008 B. L. Deopura].

Las láminas de las esmectitas pueden ser fácilmente modificadas por inserción de moléculas de diferente origen en el espaciado interlaminar de la arcilla para formar un nanocomposito.

I.3 Nanocompositos.

Se denomina nanocompositos a materiales compuestos formados por dos o más componentes en los que se generan interfases que se extienden a lo menos en el rango de los nanómetros, en los cuales al componente que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina anfitrión y a los en menor porcentaje huéspedes [2007 Guido Kickelbick].

La matriz, así como el huésped, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompositos de matriz inorgánica (TiO_2 , Al_2O_2 , aluminosilicatos, etc), orgánica (polímeros, surfactantes) entre otras, y huésped de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompositos de anfitrión-huésped, inorgánico-orgánico u orgánico-inorgánico.

Las esmectitas, que se caracterizan por ser compuestos laminares, han sido extensamente estudiados durante muchos años. Ello especialmente por la posibilidad de intercalar múltiples moléculas orgánicas, lo que hace potencialmente posible su aplicación como catalizadores, elementos de baterías y lubricantes. Además, resulta atractiva la flexibilidad estructural de las láminas

que les permite adoptar una geometría apropiada para la especie huésped insertada.

Las fases laminares se caracterizan, en general, por estar unidas a través de interacciones electrostáticas débiles (por ejemplo, interacciones iónicas y/o de van der Waals). En ellas es posible ocupar parcial o completamente los sitios interlaminares por intercalación de diferentes moléculas, iones (Na^+ , Li^+ , Cu^{+2} , etc) o combinaciones de los mismos [2003 Mohan].

El proceso de intercalación consiste en la inserción reversible de especies huésped (átomos, moléculas o iones) en la red cristalina anfitriona que, a su vez, contiene sitios vacíos en la red de tamaño apropiado, siendo la reacción general:



La red estructural del anfitrión se conserva en el curso de las reacciones de intercalación, siendo este un *proceso topotáctico*. Ello no obstante, en este tipo de reacciones tanto el huésped como el anfitrión pueden experimentar cambios en su ambiente geométrico, químico, y electrónico dependiendo de sus características individuales y las interacciones entre ellas. Muchas veces, pero en general no en el caso de las arcillas, la presencia del huésped altera la estructura electrónica de la matriz cambiando sus propiedades ópticas y electrónicas. El sistema resultante es un sistema bifásico constituido por una fase rígida, el anfitrión, y una fase intercalada de mayor movilidad [2007 Guido Kickelbick].

La formación de un composito o de un nanocomposito depende esencialmente del grado de dispersión de las partículas de arcillas en la matriz polimérica. Así, si el polímero rodea la estructura de la arcilla se genera el estado tactoide o inmisible, si por otro lado el polímero tiene la posibilidad de difundirse entre

las láminas de la arcilla se genera un estado intercalado. En contraste, si el polímero difunde por las láminas con tal poder de cizalla que provoca la deslaminación de las partículas de arcilla a este tipo de estado se le denomina como exfoliado (ver figura 4). El grado de dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica depende esencialmente de la compatibilidad (hidrofilica ó hidrofóbica) que haya entre ambas especies y además, en algunos casos-- como la exfoliación de estas-- de la fuerza externa aplicada (e.g: aplicación de ultrasonido) [2003 Supras Sinha Ray y Massami Okamoto].

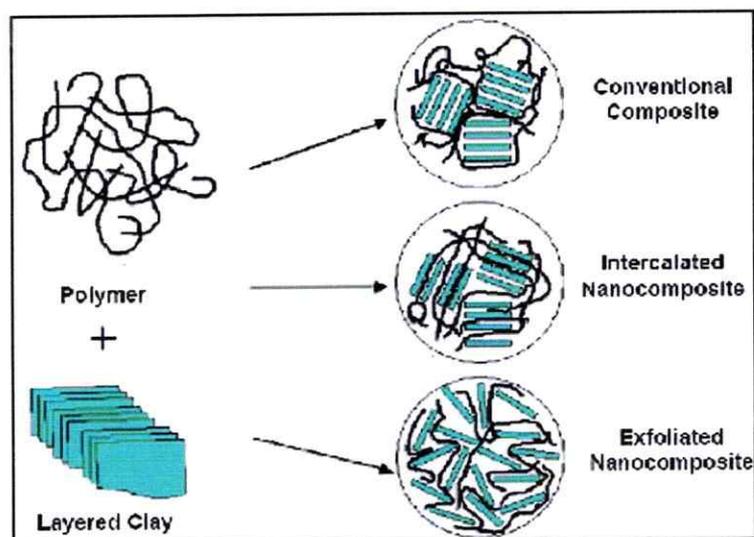


Figura 4. Forma de dispersión del polímero en la arcilla.

Puesto que solo dos polímeros (POE y PVA) cuando se encuentran fundidos pueden difundir en el espaciado interlaminar de la arcilla para formar un nanocomposito in situ [2003 Supras Sinha Ray y Massami Okamoto], fue necesario - para mejorar la compatibilidad de las partículas de arcilla con las matrices poliméricas--- modificar el espaciado interlaminar de la arcilla por inserción de especies anfífilicas de diferente naturaleza (catiónico ó neutro) para

formar un nanocomposito de organoarcilla conocido bajo el nombre comercial de cloisite, la mayor compatibilidad de estos nanocompuestos con matrices poliméricas como nylon, polipropileno, polietileno, poliestireno, polivinilcloruro, poliuretano, policarbonato, poliamida, ABS, polidimetilsiloxano, etc. Han y siguen revolucionando el mercado de los polímeros ya que mejora sustancialmente las propiedades mecánicas, de barreras, flamabilidad, entre otros [2008 S. Pavlidou y C.D. Papaspyrides].

A partir del párrafo anterior resulta interesante cuestionarse, y eventualmente estudiar, el efecto sobre las propiedades de matrices poliméricas (e.g POE ó PVA) que tienen la capacidad de formar nanocompositos "in situ". Así también el efecto de la adición de pequeñas cantidades de un nanocomposito bentonita-litio-polímero, preparado por la intercalación del polímero en el espaciado interlaminar de la arcilla en forma previa a su dispersión en la matriz polimérica. Más aun cuando la matriz laminar usada para la formulación del nanocomposito posee una doble funcionalidad; como fuente de almacenamiento de especies electroactivas y como reforzadora de matrices poliméricas.

De la misma forma resulta atractivo estudiar el efecto que tiene la adición de un nanocomposito bentonita-litio-polímero sobre propiedades de matrices poliméricas (e.g: PAN) que no tienen la capacidad de formar nanocompositos in situ con las laminas de bentonita-litio.

En este trabajo interesa especialmente investigar la influencia de esos intercalados sobre las propiedades electroquímicas y mecánicas de los productos. Particularmente se estudia la influencia de la dispersión de bentonita-Li y Bentonita-Li-polímero sobre propiedades de las membranas, tales

como su cristalinidad, conductividad iónica, comportamiento mecánico y transparencia.

A continuación se describe el estado del arte de las membranas tipo composito formuladas por adición de un nanocomposito. También se hace hincapié en estudios desarrollados para la determinación de la conductividad de los nanocomposito bentonita-litio-polímero, además de especificar las características y propiedades de los polímeros a estudiar.

I. 4 Estado del arte de las investigaciones desarrolladas sobre los compositos electrolitos poliméricos basados en arcillas.

El oxido de polietileno (POE) ó polietilenglicol (PEG) fue sintetizado inicialmente en el año 1853 Wurtz [1974 R. Quijada] en sus experimentos concernientes a la mezcla entre etilenglicol y agua a altas temperaturas. Sin embargo su producción a escala industrial fue posible sólo en 1939 por la Union Carbide Corporation en Alemania [1974 J.D. Roberts] con el fin para sustituir en forma rápida el consumo de aceite durante la segunda guerra mundial.

La diferencia entre el PEG y el POE, erradica en el peso molecular y con el ello la concentración relativa de los grupos terminales de las cadenas. Así el PEG típicamente comprende los pesos moleculares entre 100-20.000 g/mol y el POE sobre 20.000 g/mol típicamente hasta 8.000.000 g/mol. Las terminaciones de las cadenas con grupos hidroxilos pueden en la práctico ser determinados sólo hasta pesos moleculares de 25.000 gr/mol [1975 Fred W. Bill Meyer].

La síntesis del PEG es el producto de la interacción de óxido de etileno con el agua, etilén glicol o oligómeros de etilén glicol, siendo estos dos últimos

preferibles como material de partida en vez de agua, ya que permite la creación de polímeros con una baja polidispersidad (ver figura 5) [1974 J.D. Roberts y 1975 Fred W. Bill Meyer]. Dependiendo del peso molecular a sintetizar su mecanismo de polimerización puede ser catiónica o aniónica, en suspensión, ó coordinativa.

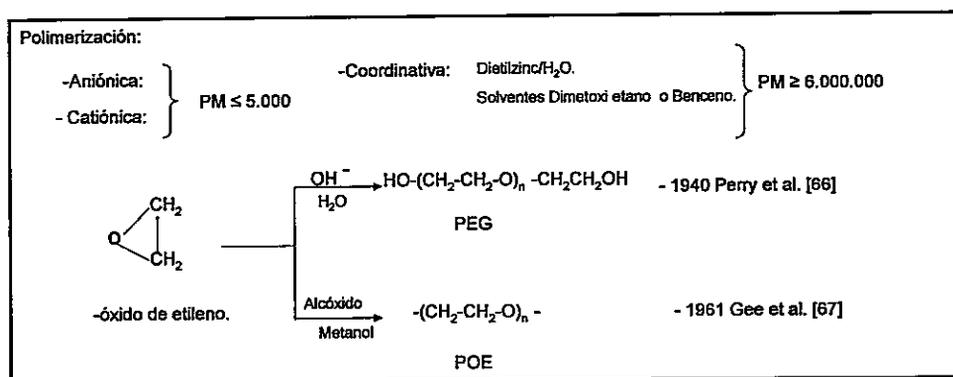


Figura 5. Esquema de polimerización del PEG y POE.

Comercialmente el PEG tiene múltiples aplicaciones, tales como plastificantes, preservante de reliquias, cromatografía reversa en fase estacionaria y en el área farmacéutica [1973 Kuixiong Gao]. Su Alto peso molecular, POE, corresponde a un plástico semicristalino y su uso es casi exclusivo como componente principal de las baterías de ion litio-polímero [2002 Huaizhi Geng]. La cristalinidad del POE surge de las interacciones de enlace secundarias, intermoleculares o de Van der Waals entre las cadenas de POE específicamente entre los átomos dadores de oxígeno y los átomos de hidrógeno de las cadenas adjuntas o de la misma cadena para formar una estructura cristalina (estructura de escaso movimiento). Aunque la morfología de los cristales en los polímeros semicristalinos es muy variada (e.g: laminillas, pliegues y ondulaciones para formar pirámides, esfirulitas), el POE exhibe preferentemente en sus zonas cristalinas un solo tipo de morfología conocida como esfirulitas [2004 Jingyu Xi]. La nucleación de estas

esfirulitas es favorecida alrededor del peso molecular 3.000 g/mol y decaen en nucleación a medida que aumenta el peso molecular del polímero, producto del enmarañamiento de las cadenas. Aunque los polímeros 100% cristalinos no existen, se considera este peso molecular como un máximo de cristalinidad (100% cristalino con un ΔH : 213.7 J/gr) [2005 Fred W. Bill Meyer].

El uso del POE como electrolito fue descubierto por Fenton y Wrigth en 1972 [1973 D.E Fenton] en sus experimentos de conductividad iónica, basados en sus experimentos previos concernientes a la conductividad iónica de macromoléculas de poliéteres como los éter corona. Ellos descubrieron que la mezcla entre POE y una sal de litio (LiX) exhibía una alta conductividad iónica, muy similar a los sistemas de éter corona, $\sigma = 10^{-4}$ S/cm [1973 D.E Fenton], con la diferencia que el POE solo presentaba buena conductividad cuando se encontraba en estado amorfo. [1973 D.E Fenton]. Este fue muy interesante desde el punto de vista de la química del estado sólido, ya que hasta ese entonces se creía que esta propiedad de solvatación y conducción de iones era casi exclusiva de moléculas pequeñas como por ejemplo los disolventes a base de alquil carbonatos como etilén y propilén carbonato. La estabilidad de las interacciones entre las unidades de oxido de etileno y el ion litio puede ser entendida por la teoría acido-base introducida por Pearson en 1963, en donde define al ion litio como un ácido duro y el oxido de etileno como una base dura. La teoría establece que la estabilidad de los complejos formado entre un dador (base) y un aceptor (acido) es favorecida por la interacción acido-base duro-duro o blando-blando [1973 R. G. Pearson].

Así, de forma general la estructura del complejo $P(EO-Li^+)$ puede describirse como una secuencia de cadenas de polímeros orientados en espiral alrededor de

lo iones litio, mientras que los aniones son de más escasa coordinación (ver figura 6) [2003 P.G. Bruce y col]. Debido a su disposición estructural, los iones litio pueden difundir a través de la membrana sólo si están coordinados por las cadenas de POE. Así, los iones son transportados rápidamente sólo cuando el componente POE está en un estado amorfo lo que sucede a temperaturas, en promedio, superiores a 70 ° C [2008 P.G. Bruce y B. Scosati].

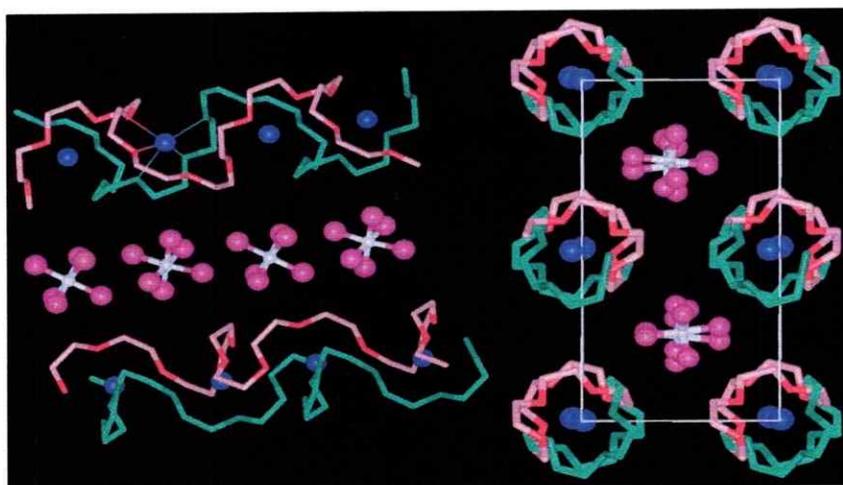


Figura 6. Estructura de $\text{PEO}_6\text{-LiAsF}_6$. Derecha: vista de la estructura de las cadenas a lo largo del eje, mostrando las filas de iones de litio perpendicular a la página. Izquierda: vista de la estructura que muestra la posición relativa de las cadenas y su conformación. Li (azul), As (blanco), F (púrpura), la cadena C_1 (verde), O de la cadena 1 (verde oscuro), la cadena de C_2 (rosa), O de la cadena 2 (rojo). Líneas delgadas indican el entorno a la coordinación de iones de litio [2008 P.G. Bruce y B. Scosati].

El que un polímero tenga una estructura cristalina o amorfa depende principalmente de dos factores: de su arquitectura molecular y del procesamiento [2005 Francisco López]. El primer factor ha sido abordado en materia de electrolitos poliméricos en la modificación de la arquitectura molecular del polímero (e.g : POE) ya sea para formar un copolímero (e.g PEOPO) ó para formar un polímero en block (e.g POE-b-PE) [2007 L. A. Guilherme]. El segundo factor depende del tipo de conformado (extrusión, colado, moldeo, termoconformado....). Durante las últimas tres décadas se ha establecido

experimentalmente que la cristalinidad de un electrolito polimérico puede ser modificado por adición de aditivos tales como plastificantes, "filler" u otro tipo de polímero, entre otros [2005 A.M. Sthephan, 2006 A.M. Sthephan, 1998 F. Croce y Scrosati, 1999 F. Croce y Scrosati], o por la mezcla de estos. Sin embargo en algunos casos se observa el deterioro de algunas propiedades del polímero, mecánicas, de conducción, etc.... De ahí que la dosificación de estos aditivos para lograr las propiedades deseadas en los electrolitos poliméricos sea importante.

La formación de un nanocomposito electrolito polimérico fue inicialmente estudiado por B. K. Theng en 1974 [1979 B. K. Theng], en la intercalación de POE en solución en una montmorillonita litio (MMT-Li) y en otros aluminosilicatos. Estas investigaciones revelaron que el polímero desplazaba las láminas de arcilla aproximadamente 8Å y que el polímero en el espaciado interlaminar no exhibía propiedades cristalinas. A pesar de las contribuciones de B.K Theng [1979 B. K. Theng], sólo en año 1990 Ruiz Hitzky y P. Aranda [1990 P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky y 1992 P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky] estudiaron las propiedades de conductividad iónica del nanocomposito MMT-Li-POE comparandolas con las de MMT-Li. Ellos observaron que la intercalación de POE Mw: 100.000 en el espaciado interlaminar de la arcilla bajaba la temperatura de funcionamiento con una conductividad de $\sigma = 10^{-5}$ S/cm desde 327°C a 127°C. Además propusieron ---producto de sus estudios de FTIR y acogiéndose a la idea de Fenton y Wright en 1972 [1992 P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky]--- que el POE se encontraría en forma helicoidal en el espaciado interlaminar de la arcilla, lo cual permitiría que los iones litio de la superficie de la lamina difundieran a través de el formando un complejo POE-Li-MMT. Sus estudios también revelaron que la conductividad iónica de estos aluminosilicatos dependía básicamente de la orientación que fuese hecha la

medida, así tres ordenes de magnitud mayor de conductividad iónica se observó para las mediciones hechas paralelamente a la superficie de la lamina [1992 P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky]. Los estudios realizados en esta área fueron ampliados por R. Vai y E. P. Giannelis en 1996 [1996 Shan Wong, R. Vaia, E. P. Giannelis] que estudiaron la dinámica del nanocomposito Bentonita-Li-POE por RMN, ellos observan que el POE no se encontraba en forma helicoidal en el espaciado interlaminar sino que mas bien eran cadenas desordenadas que se encontraban complejando al ion litio, idea que fue apoyada más tarde en el año 2000 por E. Hackett y E. P. Giannelis [2000 E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis] mediante estudios de simulación Molecular para los nanocompositos MMT-Li y MMT-Li-POE usando el programa Montecarlo y un amplio rango de temperatura. Ellos concluyeron que la conductividad iónica era favorecida por la presencia del polímero; sin embargo, el ion litio se encontraba en la superficie de la lamina preferentemente solvatado por moléculas de agua con las cuales forma un complejo octaédrico el cual favorecía el traspaso de iones litio desde la superficie de la lamina al corazón del espaciado interlaminar gobernado por las cadenas de oxido de polietileno.

A pesar de que ya en la década de los 90' se había revelado el descubrimiento de TCRD en cuanto a la exfoliación de arcillas en una matriz polimérica de Nylon-6, no fue hasta el año 2007 que Seok Kim y Soo-Jin Park [2007 Seok Kim y Soo-Jin Park] sintetizaron y estudiaron las propiedades de membranas tipo composito de producto de la dispersión de MMT-Li en POE para formar un nanocomposito MMT-Li-POE "in situ" por fusión del polímero. Las membranas compuestas por la mezcla entre POE Mw: 200.000, acrilonitrilo/etilencarbonato, LiClO₄ con diferentes proporciones de MMT-Li (2, 5, 7, 10, 15, 20 y 25 %wt) fueron caracterizadas por impedancia electroquímica y análisis térmico (DSC). Los resultados obtenidos por los autores muestran que

con un 20%wt de MMT-Li se puede obtener una conductividad de $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm con una disminución significativa de la cristalinidad, superior a un 10% comparada con el POE puro. Para las membranas con 2, 5, 7, 10, 15 %wt se observa una conductividad de 1, 2, 3 y $3.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm con cambios no significativos de un 2-4% de la cristalinidad. Los investigadores atribuyen la buena conductividad obtenida para la membrana con un 20%wt de MMT-Li a la disminución de la cristalinidad del polímero.

En este trabajo se estudia específicamente el efecto que tiene la dispersión de un 3%wt de un nanocomposito Bentonita(Li-POE) en una matriz polimérica de POE, obtenido por la intercalación de POE en la arcilla previa a su dispersión, sobre las propiedades de cristalinidad, propiedades mecánicas y conductividad de la membrana del composito resultante. Ello comparado cada vez con el producto de la adición de la correspondiente cantidad de Bentonita-Li. La preparación de las membranas tipo composito, preparadas por el método Bravender, constituyen la mezcla entre POE (M_w : 600.000 y 4.000.000) y la arcilla, las cuales son sumergidas en una solución de litio en PC por 24 hrs y lavadas con metanol.

Un segundo polímero usado en nuestro estudio es el poliacrilonitrilo (PAN). El poliacrilonitrilo es un polímero de vinilo, derivado de la familia del acrilato, el cual se sintetiza mediante la polimerización de vinilo vía radical libre del monómero acrilonitrilo como muestra la figura 7 [1997 Olagoke Olabisi y pslc.ws].

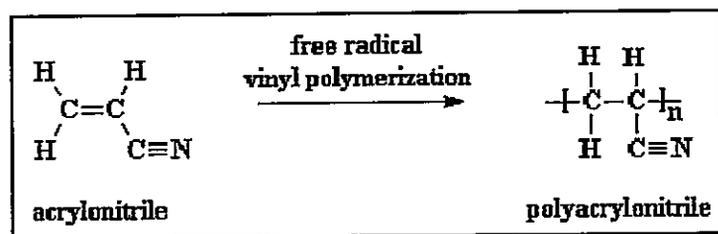


Figura 7. Esquema de síntesis de poliacrilonitrilo.

El poliacrilonitrilo en bruto se utiliza principalmente para hacer algunos productos, como fibra de carbono, membranas de ultrafiltración y de conducción iónica para electrolitos poliméricos [2006 Suzana Pereira y col, 1990 T. Usami]. Por lo general, el poliacrilonitrilo se copolimeriza con monómeros más hidrofílicos para mejorar la capacidad de procesamiento y disminuir su fragilidad. Así el monómero acrilonitrilo es el componente principal de muchos copolímeros como poli(acrilonitrilo-co-metil acrilato), poli(acrilonitrilo-co-vinil cloruro), poli(estireno-co-acrilonitrilo) (SAN) y poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno) (ABS), entre otros. Los cuales son utilizados como fibras en los sistemas de filtración de gas caliente, toldos exteriores, velas para embarcaciones, fibras para hacer prendas de vestir e incluso como material de refuerzo para el cemento, etc [1997 Olagoke Olabisi y 2002 S.Panero y col.].

El poliacrilonitrilo (PAN) es un polímero semicristalino. La característica principal del PAN y de los polímeros que contienen acrilonitrilo es que los grupos nitrilos son muy polares, por lo que se sienten atraídos entre ellos [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr] mediante estabilización de cargas opuestas en los grupos nitrilo como se ilustra en la figura 8.

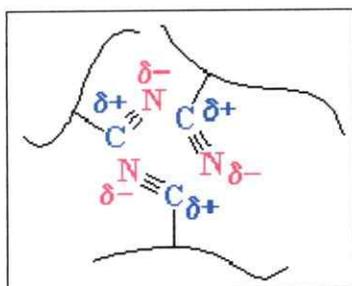


Figura 8. Interacción entre los grupos nitrilos en cadenas de PAN.

Esta fuerte atracción permite que las cadenas permanezcan juntas firmemente, haciendo que el material sea más fuerte y, en general poco soluble. Además, el alto momento dipolar del nitrilo causa una fuerte atracción o repulsión (dependiendo de la orientación) hacia otras moléculas que poseen también un momento dipolar alto (e.g propilén carbonato). Por otro lado, el par solitario del átomo de nitrógeno favorece la formación de enlaces con el hidrogeno (eg: el agua, ácidos de Lewis) para formar complejos electrón donador-aceptor [1997 Olagoke Olabisi]. Ejemplo de ello es el complejo formado por el PAN, propilén carbonato y el ion litio, reportados por Zahir Bashir y colaboradores [1990 T. Usami y col] en 1993, en el que el transporte del ion litio es favorecido por las interacciones bipolares entre el PAN y plastificantes como PC, EC y DMSO, entre otros (ver figura 9). Posteriormente se realizaron otros experimentos con polímeros derivados del acrilonitrilo como polimetil metacrilato (PMMA), así como experimentos concernientes a mezclas entre el PAN y varios plastificantes como PC, EC, DMF con diferentes tipos de sales para formar un electrolito polimérico gelificado con una conductividad del orden de 10^{-3} S/cm [1990 T. Usami y col, 1997 Olagoke Olabisi y 2002 S. Panero y col.]. La adición de aditivos tipo "filler" se observó en los experimentos de B. Scrosatti y colaboradores el 2002 [2002 S. Panero], concernientes a la dispersión de nanopartículas de Al_2O_3 en PAN/PC en $LiPF_6$ para formar un electrolito

polimérico gelificado con una conductividad del orden de 10^{-3} S/cm en un amplio rango de temperatura. Aun así, no existe aún evidencia bibliográfica de la dispersión de bentonita-Li en PAN para formar una membrana tipo composito ni tampoco de la dispersión de una arcilla modificada previamente con el polímero como un nanocomposito bentonita-Li-PAN.

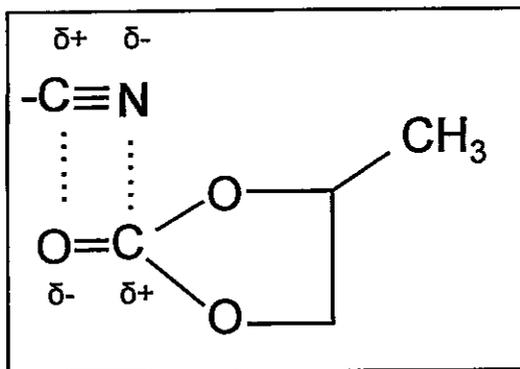


Figura 9. Interacción entre las moléculas de propilén carbonato (PC) y los grupos nitrilos del PAN.

En este proyecto se propone investigar el efecto que tiene la adición de partículas de aluminosilicatos laminares (bentonita-Li) en membranas electrolíticas cuando el polímero que compone la membrana es intercalado previamente al aluminosilicato en forma de nanocomposito (bentonita-Li-polímero) unívocamente caracterizado. Especialmente interesa investigar la influencia de esos nanocompositos que también contienen cointercalado el ion electroactivo Li^+ sobre las propiedades electroquímicas, ópticas y mecánicas, específicamente la conductividad iónica, el comportamiento mecánico de las membranas sintetizadas, y su posible influencia sobre la cristalinidad de la matriz polimérica y su transparencia.

La figura 10, representa en forma esquemática la composición de las membranas tipo composito que se pretende sintetizar en este trabajo.

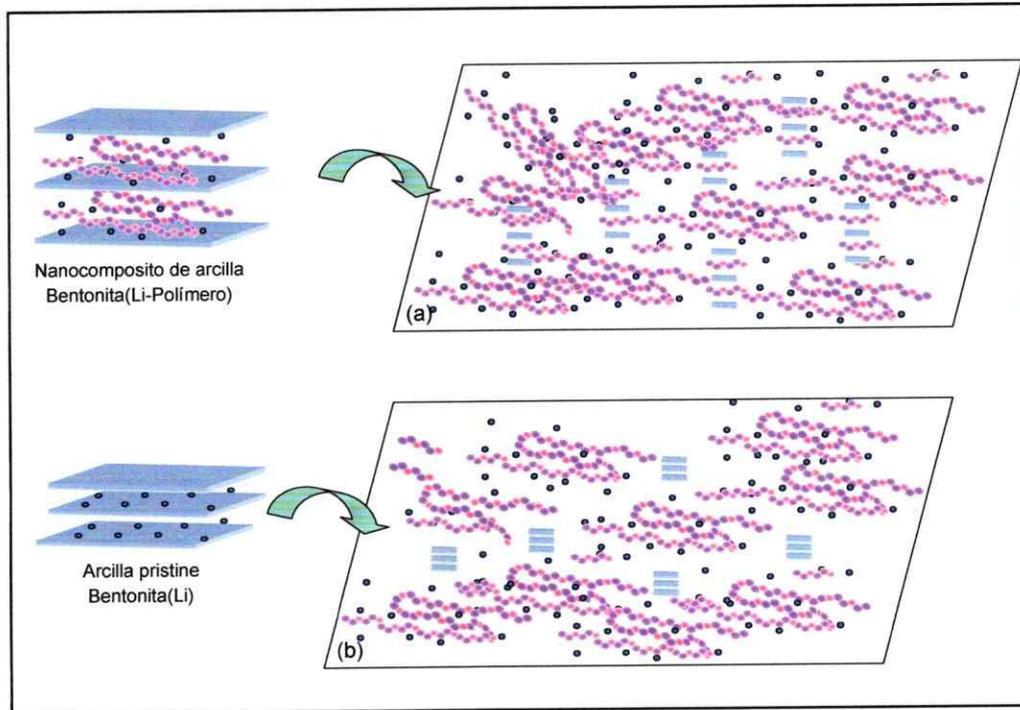


Figura 10. (a) Membrana tipo nanocomposito (polímero-nanocomposito de arcilla), (b) Membrana tipo composito (polímero-arcilla), polímeros (POE y PAN)

I.5 Hipótesis.

La dispersión de un nanocomposito de arcilla en una matriz polimérica constituye una situación favorable tanto en cuanto a aumentar las propiedades de conductividad iónica como las mecánicas con respecto a cuando se usan arcillas no modificadas.

I.6 Objetivos.

Objetivo general: Contribuir al conocimiento del efecto de los aditivos inorgánicos en las propiedades de conductividad iónica y mecánicas de membranas tipo composito estudiando la influencia de la intercalación de la misma matriz polimérica en un aditivo inorgánico laminar.

Objetivos específicos:

1. Preparación de nanocompositos de arcillas (bentonita intercalada con polímero).
2. Estudio comparativo del efecto de la concentración de arcilla pura y modificada en compositos electrolitos poliméricos sobre la conductividad iónica medida por impedancia electroquímica.
3. Estudio de transparencia, propiedad mecánica y conductividad iónica de las películas preparadas.

Capítulo II

Materiales y Métodos

II.1 Abreviatura de términos.

- a) *cec* : Capacidad de intercambio catiónico
- b) PAN : Poliacrilonitrilo.
- c) POE : Polietilénóxido.
- d) PC : Propilén Carbonato.
- e) EC : Etilén Carbonato.

II.2 Procedimiento experimental.

II.2.1 Síntesis de Bentonita-Li. Purificación y activación de bentonita Sigma.

Se disuelven 5g de Bentonita Sigma Aldrich en 100 ml de 0.1M LiCl Aldrich 99.9% pureza por agitación durante 3 días; transcurrido este tiempo, la mezcla se centrifuga para descartar el sobrenadante (exceso de LiCl). El sólido es lavado con agua destilada 3 veces para luego ser trasvasiado a dos matraces de 100 ml que se sumergen en un baño de ultrasonido marca Ultrasonic NDI-28H durante 8 horas para aumentar la cantidad de partículas de menor tamaño. La solución coloidal es dializada usando una membrana celulose Sigma 9402 para extraer los cloruros, los cuales son detectados en la solución de diálisis por precipitación de cloruro de plata (blanco), utilizando AgNO_3 Merck 99% de pureza como reactivo precipitante. La arcilla dializada, bentonita-Li, se separa en 2 matraces de 250 ml que se aforan con agua destilada; los matraces se someten al ultrasonido por 8 horas, tras lo cual se dejan en reposo por 24 horas con el objeto de decantar las partículas de mayor tamaño. El sobrenadante, rico en partículas de pequeño tamaño, es trasvasiado a un cristizador de 250 ml para luego ser secado a 100°C por 24 hrs [2006 M. Moreno y col.]

II.2.2 Determinación del *cec* en bentonita.

Se disuelven aproximadamente 0.1g de Bentonita-Li (masada en una balanza analítica marca Chyo JL-200) en 20ml de solución de $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{+2}$ 0.0104 M por agitación durante 20 minutos; la mezcla es filtrada y a la solución obtenida se le agregan 2-3 gotas de H_2SO_4 obtenido de la empresa (Winkler, 99,7%), 2ml de H_3PO_4 85% p/p (Winkler, 98,2%) y 4g de KI; la mezcla de color púrpura es homogenizada por agitación durante 2 minutos para luego ser valorada con una solución de 0.01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Merck con un 99.9%) hasta cambio de color a amarillo pálido. Posteriormente se adicionan a la solución amarillo pálido 5ml de solución de almidón (2% p/p), la solución resultante de color azul oscuro se valora nuevamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.01 M hasta que torna a azul pálido. Finalmente, se agregan 2g de KSCN y se valora hasta la pérdida del color. La diferencia entre los moles iniciales y finales de Cu(II) en la solución titulada, corresponde a la carga intercambiada en el espaciado interlamilar, denominada capacidad de intercambio catiónico *cec* [1997 F. Bergaya y M. Vayer].

II.2.3 Síntesis del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).

Se disuelven 0.057 g poliacrilonitrilo (PAN) en 10 ml de una mezcla propilén carbonato (PC)/etilén carbonato (EC) 1:1 (v/v) por agitación y en un baño de aceite a 80°C por 3 hrs, transcurrido ese tiempo se añaden 0.5 gr de bentonita-Li manteniendo la agitación durante 72 horas, seguidas por irradiación ultrasónica por 8 hrs, el producto es separado por centrifugación y lavado 3 veces con la mezcla PPC/EC (1:1 v/v) para extraer el PAN en exceso, seguido de dos lavados con metanol para extraer el exceso de PPC/EC. El producto, Bentonita(Li-PAN) se seca al vacío durante 3 días a temperatura ambiente. Los reactivos son adquiridos de la empresa Aldrich con una pureza de 99% para el PAN, PC y EC.

II.2.4 Síntesis del nanocomposito Bentonita(Li-POE).

Se suspenden 5g de Bentonita-Li en 500 ml de solución 0.1M de POE (M.w: 600.000 ó 4.000.000 Aldrich, 97% y 98% respectivamente) por agitación durante 3 días; transcurrido ese tiempo, la solución es sonicada durante 8 horas y el producto sólido separado centrifugación. El sólido extraído, Bentonita(Li-POE), es lavado 6 veces con agua destilada para extraer el exceso de POE para luego ser secado en una línea de vacío durante 3 días a temperatura ambiente.

II.2.5 Síntesis de membranas de compositos de PAN utilizando el método convencional.

El método convencional consiste en mezcla del polímero fundido con el "filler" y el plastificante mediante agitación magnética (agitador Lab Tech LMS-100 con barra magnética de 0.5 cm de largo en un tubo de ensayo de vidrio de 15 ml, a de 500 rpm).

Las membranas de compositos de PAN se preparan por el calentamiento del PAN a 75 °C (temperatura Tg) con diferentes proporciones de PC y "filler", Bentonita-Li ó Bentonita(Li-PAN), durante 15 minutos en un tubo de 15 ml de vidrio el cual se encuentra sumergido en un baño de aceite a 75°C. La mezcla obtenida es dispersada en una placa Patrick en un ángulo de 45 °C y secada al vacío por 30 minutos hasta la formación de una membrana del composito; esta última tras ser sumergida en una solución de 0.1 M de LiPF₆ (Aldrich 99%) en PC por 24 horas, se lava con metanol 3 veces y se seca al vacío por 24 horas. La composición de las membranas y su denominación se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición y denominación de membranas de compositos de PAN.

Denominación	Composición
3%Bentonita(Li-PAN)	15%PAN/3%Bentonita(Li-PAN)/82%PC
5%Bentonita(Li-PAN)	15%PAN/5%Bentonita(Li-PAN)/80%PC
7%Bentonita(Li-PAN)	15%PAN/7%Bentonita(Li-PAN)/78%PC
3%Bentonita-Li	15%PAN/3% Bentonita-Li /82%PC
5% Bentonita-Li	15%PAN/ 5%Bentonita-Li /80%PC
7% Bentonita-Li	15%PAN/7% Bentonita-Li /78%PC

Cabe hacer notar que tanto Bentonita(Li-PAN) como Bentonita-Li, en forma previa a su dispersión en el polímero fundido, se suspenden, mediante 24 hrs de sonicación, en la mitad de las cantidades de PC indicadas en las formulaciones.

II.2.6 Síntesis de membranas de compositos de POE utilizando un mezclador discontinuo tipo Brabender.

Las membranas de compositos de POE sintetizadas por el método Bravender se obtuvieron mediante mezclado de POE (M_w : 600.000 ó 4.000.000) con un 3% wt de "filler" Bentonita(Li-POE) ó Bentonita-Li. El polímero se funde en un mezclador discontinuo tipo Brabender a 130 °C a una velocidad de 75 rpm durante 8 minutos; posteriormente se dispersa un 3% wt de filler — disuelto previamente en 10 ml de agua destilada e irradiado durante 24 hrs en ultrasonido— en el POE fundido durante 7 minutos.

La mezcla obtenida, triturada y depositada un molde de acero inoxidable de 10x10 cm y ~ 200 μ m de espesor, es prensada a 130 °C por aproximadamente 3 minutos tras lo cual se libera la presión y se enfría con agua fría por 3,5 minutos. Las membranas obtenidas se sumergen en una solución de LiPF_6 0.1 M en PC por 24 horas para luego ser lavadas con metanol 3 veces y secadas al vacío durante 24 horas. La composición de las membranas y su denominación se indican en la tabla 3.

Tabla 3. Composición y denominación de membranas tipo composito de POE método Bravender.

Denominación	Composición
3%Bentonita(Li-POE) con POE Mw: 600.000	97%POE/3%Bentonita(Li-POE) con POE Mw: 600.000
3%Bentonita-Li con POE Mw: 600.000	97%POE/3%Bentonita-Li con POE Mw: 600.000
3%Bentonita(Li-POE) con POE Mw: 4.000.000	97%POE/3%Bentonita(Li-POE) con POE Mw: 4.000.000
3%Bentonita-Li con POE Mw: 4.000.000	97%POE/3%Bentonita-Li con POE Mw: 4.000.000

II. 3 Técnicas de Caracterización.

II.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Para la caracterización de la bentonita-Li, así como la morfología de los nanocompositos y membranas, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X de polvo en un equipo Siemens D5000 con Cu $\lambda=1.54$ Å. La distancia interlamina (d) en los nanocompositos sintetizados se determinan mediante la ecuación de Bragg, la cual relaciona el ángulo de difracción (θ) con d.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

II.3.2 Impedancia Electroquímica.

La conductividad iónica de las membranas sintetizadas se determina por impedancia electroquímica utilizando una muestras de la membranas circulares de 0.4 cm de diámetro, la cual es presionada entre dos electrodos de oro. Las medidas de impedancia fueron realizadas en un equipo Auto Lab

Potenciostato/Galvanostato_12 y FRA 2, en un rango de frecuencia 0.1 mHz-1MHz, a temperaturas entre 17°C y 35°C. La conductividad iónica es calculada a partir de la ecuación 2, siendo R la resistencia en Ohm, obtenida a partir del diagrama de Nyquist, l el espesor en cm, y A el área en cm² de la película seleccionada.

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (2)$$

Los valores de las energías de activación (E_a) son obtenidos utilizando la ecuación de Arrhenius, 3, mediante la regresión lineal.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

II.3.3 Ensayos Tracción- Deformación.

Las propiedades mecánicas de las membranas de composites de POE sintetizadas por el metodo Bravender, con POE de Mw: 600.000 y Mw: 4.000.000, POE/Bentonita-Li y POE/Bentonita-Li-POE, se determinaron mediante ensayos de tracción-deformación en un dinamómetro HP Instron D-500 a una velocidad de 50 mm/min a 27 °C. Las probetas fueron cortadas con un molde de acero de 80 mm x 5 mm con un espesor de 0.2 mm. Las muestras se moldearon a presión a 50 bares a 25 °C sobre la temperatura de fusión del material por 3 min; luego se liberó la presión y se enfrió con agua. Para cada material se midió un mínimo de tres probetas, reportándose el valor promedio.

II.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis térmico fue realizado en un equipo DSC 822-E Mettler Toledo. Las curvas calorimétricas fueron registradas a una velocidad de 10 °C/min. Este análisis permitió determinar la temperatura de fusión y entalpías respectivas de las membranas sintetizadas.

II.3.5 Espectrofotometría de infrarojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros infrarrojos se registran en un espectrofotómetro FTIR Bruker modelo Vector 22 acoplado a un computador con el programa OPUS para el procesamiento de datos. Los compositos se evalúan directamente empleando el porta muestra para pastillas. Para ello se preparan pastillas de KBr con una concentración de ~3% (p/p) de la muestra. Los espectros se obtienen en un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

II.3.6 Análisis microelemental.

Los análisis elementales se realizaron por combustión completa de la muestra en un analizador elemental (CE Instruments, modelo EA 1108) configurado para realizar la determinación simultanea del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

III.3.7 Calculo del porcentaje de Cristalinidad.

El porcentaje de cristalinidad (IC) del PAN ha sido determinado usando la técnica, de difracción de rayos X, establecida por Bell y Dumbleton [1971 J.P. Bell y col]:

$$C.I(\%) = \left(\frac{A_c}{A_a + A_c} \right) * 100 \quad (4)$$

donde A_c es el área integral de la zona cristalina en los patrones de difracción de rayos X alrededor de $2\theta = 17^\circ$, y A_a es el área integral de la zona amorfa. A_c ha sido calculado utilizando segmentos de línea recta desde $2\theta = 11^\circ$ a $2\theta = 21^\circ$ de la línea de base, mientras que el área integral total de la zona A ($A = A_a + A_c$) ha sido calculado utilizando segmentos de línea recta desde $2\theta = 11^\circ$ a $2\theta = 32^\circ$ [2008 Ya-qi Zhao y col]

El índice de cristalinidad del POE ha sido calculado a partir de las entalpías obtenidas a partir del análisis colorimétrico (DSC) de las membranas sintetizadas utilizando la siguiente ecuación [2004 Jingyu Xi y col]:

$$C.I(\%) = \left(\frac{\Delta H_{\text{Muestra}}}{213.7 \text{ J/g}} \right) * 100 \quad (5)$$

Capítulo III

Resultado y Discusión

III.1 Purificación y activación de bentonita natural con litio.

Para garantizar la reproducibilidad de los experimentos así como la optimización de muchas de las propiedades de los productos se requiere partir de una arcilla limpia, con un tamaño de grano pequeño ($\leq 0.2 \mu\text{m}$) y distribución estrecha, y con un *cec* homogéneo y relativamente alto (≥ 90 meq). Por ello la bentonita natural debe ser previamente sometida a procesos de purificación y de activación. La purificación consiste principalmente en la eliminación de impurezas tales como feldespatos, cuarzo y cristobalita, la que generalmente se realiza simultáneamente con la activación del producto mediante la homogenización del contenido iónico intercambiable, generalmente iones alcalinos. En nuestro caso esto se realiza tratando la arcilla con un exceso de una sal de litio bajo irradiación ultrasónica prologada. Después de dializar la suspensión, para eliminar el exceso de sal, las partículas de arcilla se separan por decantación (tamaño de partícula $\leq 0.2 \mu\text{m}$), para finalmente ser secadas a 100°C durante 24 horas.

La bentonita purificada y activada, Bentonita-Li, se caracteriza mediante análisis elemental, espectrometría de emisión atómica de plasma (ICP), difracción de rayos X, espectroscopía de infrarojo (FTIR), y microscopía electrónica de barrido (SEM).

III. 1.1 Difracción de rayos X (DRX).

En la figura 11 se compara el patrón de difracción de rayos X de la bentonita-Li con aquel de la bentonita natural. El difractograma de esta última muestra el pico característico de las montmorillonitas cercano a 9° (2θ), que corresponde a una distancia interplanar cercana a 9.6 \AA , que es asignable a un arreglo paralelo de lamina del aluminosilicato con cationes intercambiables en el espacio interlaminar.

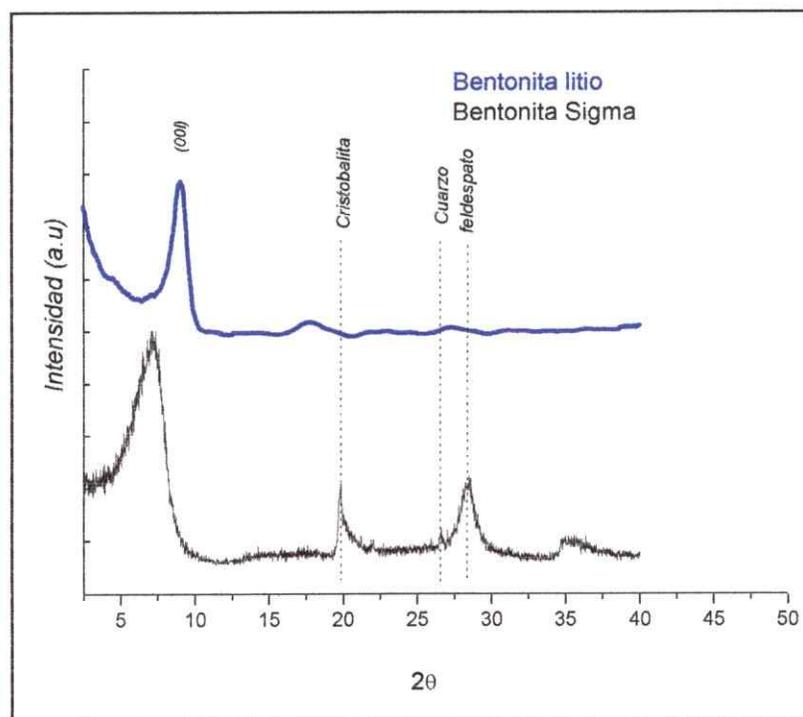


Figura 11. DRX de bentonita activada comparada con la bentonita natural.

El difractograma de las muestras de bentonita-Li representado en la figura 11 muestra una distancia interlaminar de $\sim 10 \text{ \AA}$ indicando la presencia de una o dos capas de agua [1997 F. Bergaya y col.] que se encontrarían hidratando los cationes alojados entre las láminas aniónicas. La ausencia de los

picos característicos de feldespato 28° , cuarzo 26.6° y cristobalita 21.9° [2000 M. Sidnei Quezada y col], junto a picos mas angostos e intensos, en la arcilla litiada obtenida demuestra la efectividad del proceso de purificación/activación, el que induce la formación de fases laminares puras ordenadas bidimensionalmente.

III.1.2 Espectroscopia de infrarojo (FTIR)

La Figura 12 muestra el espectro de infrarojo de la bentonita activada en la región de las vibraciones de tensión del silicio y aluminio.

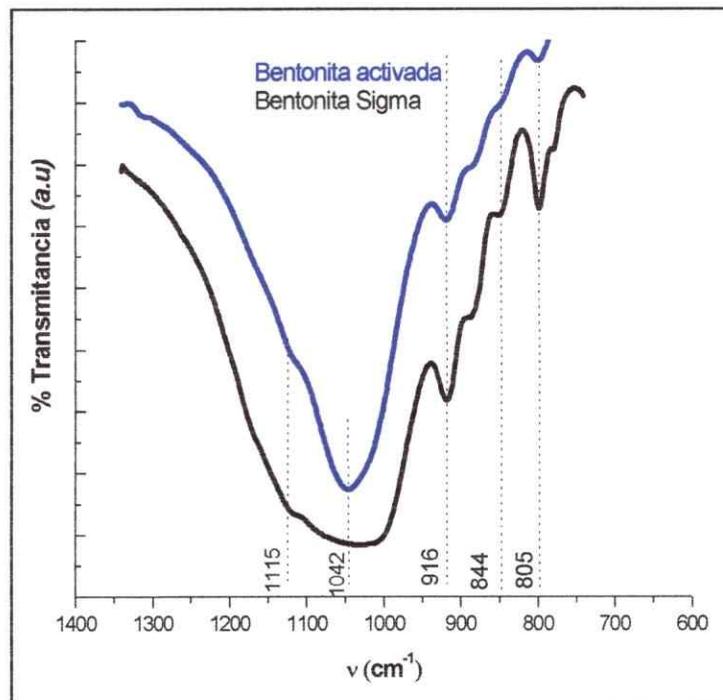


Figura 12. FTIR de bentonita-Li comparada con su homologo natural.

La banda de tensión $\nu(\text{Si-O-}, 1042 \text{ cm}^{-1})$ del silicio en la lámina de arcilla aparece como una banda ancha parcialmente solapada por la banda de oxido de silicio amorfo ubicada a 1115 cm^{-1} en la bentonita natural. La ausencia de esa banda,

junto con la disminución de la intensidad de la banda de tensión del cuarzo ubicada a 805 cm^{-1} , corrobora la efectividad del proceso de purificación. Las bandas de Al_2OH y AlMgOH , ubicadas a 916 cm^{-1} y 844 cm^{-1} respectivamente, no presentan mayores modificaciones en el proceso de purificación. Así como las bandas de tensión $\nu(\text{H-O-H}, 3430\text{ cm}^{-1})$ y de flexión $\delta(\text{H-O-H}, 1637\text{ cm}^{-1})$ del agua absorbida y la banda de vibración de tensión $\nu(\text{O-H}, 3630\text{ cm}^{-1})$, que corresponden a los enlaces del hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales [2005 E. G. Tuesta] en la bentonita

III.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La micrografía observada en la figura 13 muestra escalones y fracturas que corroboran la naturaleza laminar de la bentonita activada-Li.

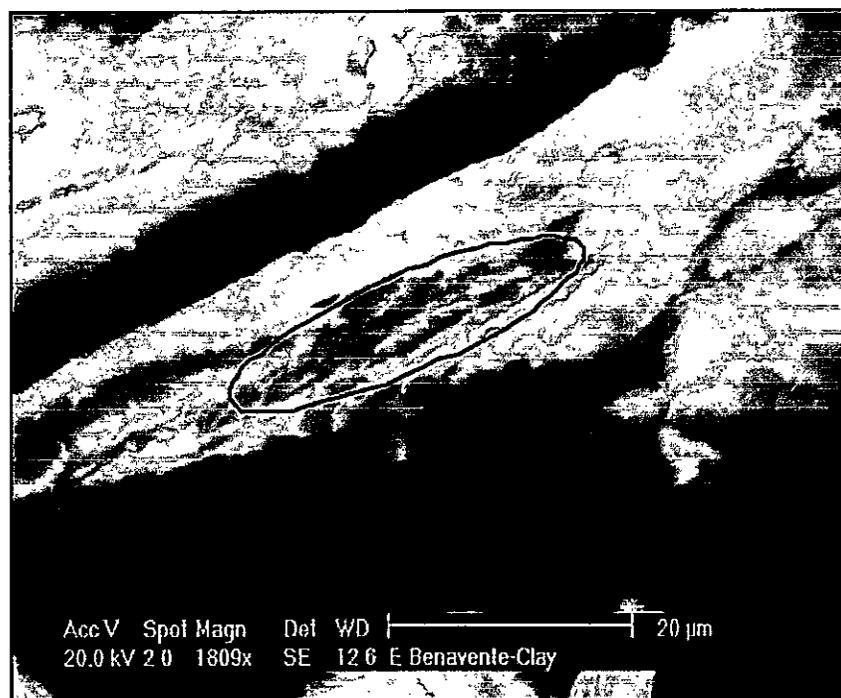


Figura 13. Micrografía de la bentonita purificada y activada con Li^+ .

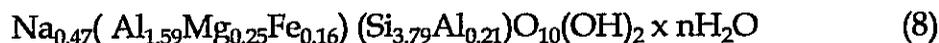
III.1.4 Análisis elemental.

La composición elemental de la bentonita-Na utilizada como producto de partida se determinó por espectrometría de emisión atómica de plasma (ICP). El resultado se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 - Composición de los elementos presentes en la bentonita.

Elemento	ppm	Relación Molar
Al	512	1.801
Si	1120	3.785
Ca	16.30	0.039
Na	145	0.465
K	3.68	0.012
Fe	96	0.163
Mg	64	0.250
Ti	3.1	0.006

La composición elemental obtenida, considerando los ajustes de carga de los componentes, corresponde a la fórmula general de la bentonita, $Al_2Si_4(OH)_2 \times nH_2O$, de acuerdo a la siguiente relación estequiométrica:



Por similar procedimiento se analizó también la bentonita-Li, observándose que el intercambio de sodio por litio ocurre en un 86%.

III.1.5 Determinación directa de la capacidad de intercambio catiónico (*cec*) de en la bentonita.

La capacidad de intercambio catiónico de la bentonita-Na utilizada, *cec*, se determinó midiendo el número de equivalentes de cobre (II) que se intercambian por los iones sodio mediante valoración yodométrica [1997 F. Bergaya y col]. Utilizando el mismo procedimiento se determinó el *cec* de la arcilla utilizada que corresponde a 94.3 meq Na/100g de arcilla (0.401 moles de Na⁺/mol de bentonita). El proceso de purificación/activación permitió obtener una arcilla con una morfología y cristalinidad (difracción de rayos X) óptimos.

III.2 Síntesis y caracterización de nanocompositos de arcilla.

Una de las características más importantes de los sistemas compuestos anfitrión-huésped es que ambos componentes pueden experimentar cambios en su ambiente geométrico, químico, y/o electrónico dependiendo de las características individuales de cada componente así como de la naturaleza y magnitud de la interacción que se establece entre los mismos. En la intercalación de polímeros en una matriz laminar como la Bentonita resulta interesante analizar el efecto del confinamiento sobre las propiedades físicas del polímero cuando éste está ocluido en el espaciado interlaminar de la arcilla. Por ello, en esta sección nos interesa particularmente analizar las propiedades cristalinas, térmicas, y espectroscópicas del sistema bifásico resultante. Ello tiene además el propósito de correlacionar esas propiedades con aquellas de las membranas sintetizadas utilizando esos nanocompositos como aditivo.

La figura 14 muestra en forma esquemática el proceso de intercalación topotáctica de los polímeros en la matriz de arcilla que lleva a la formación de los nanocompositos Bentonita(Li-PAN) y Bentonita(Li-POE) referidos en este estudio.

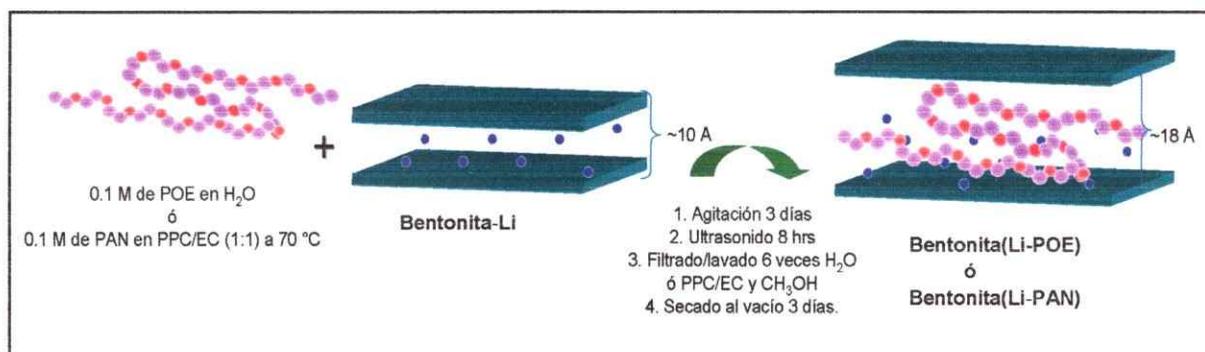


Figura 14. Esquema de síntesis de los nanocompositos Bentonita(Li-PAN) y Bentonita(Li-POE).

A continuación se describe y discute los resultados de la caracterización de los nanocompositos obtenidos utilizando técnicas de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de infrarojo (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Elemental.

III.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Las figuras 15 y 16 muestran los difractogramas de los nanocompositos bentonita(Li-PAN) y bentonita(Li-POE) comparándolos con los de sus respectivos componentes, PAN o POE y Bentonita-Li. Los difractogramas muestran un desplazamiento del ángulo de difracción (2θ) a valores menores. Ello indica un incremento de la distancia entre las laminas de arcilla (Δc) producto de la intercalación del polímero que alcanza valores de 17.3 y 18.7 Å tras la inserción de PAN y POE respectivamente. La ausencia en los patrones de difracción de los nanocompositos del pico en 16.8° , típico del PAN en volumen, y de los picos en 18.87° y 23.03° , característicos del POE puro, indica que las macromoléculas conforman una fase amorfa en el espacio interlamilar de la arcilla. Los difractogramas muestran además que los productos constituyen fases laminares puras ordenadas bidimensionalmente.

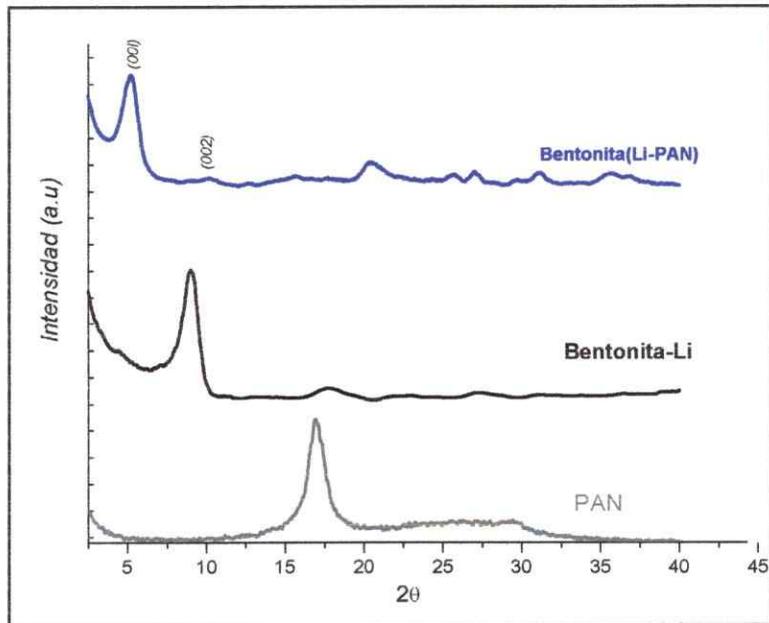


Figura 15. Difracción de rayos X de los nanocompositos Bent(Li-PAN).

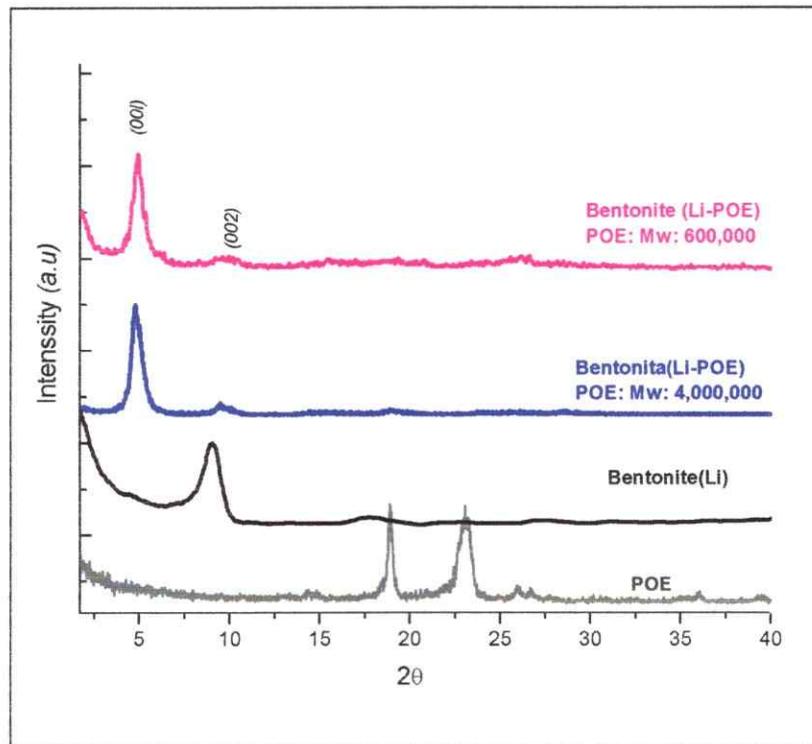


Figura 16. Difracción de rayos X de los compositos Bent(Li-POE).

III.2.2 Análisis elemental.

Los resultados del análisis elemental de los nanocompositos sintetizados se informan en la tabla 4. Los resultados experimentales concuerdan con los valores teóricos calculados para las estequiométricas de los nanocompositos Bentonita(Li-PAN) y Bentonita(Li-POE), con POE de Mw: 600.000 y Mw: 4.000.000 que se indican en la misma tabla.

Tabla 4. Estequiometría de los nanocompositos sintetizados.

Nanocomposito	Estequiometría	Resultados		
		Exp	Calc	
Bent (Li-PAN)	$Bent_1(Li)_{0.4}(PAN)_{1.6}(PC)_{0.1}(EC)_{0.1} \cdot 0.3H_2O$	N	C	H
		3.67 (3.69)	11.07 (11.09)	2.18 (2.18)
Bent (Li-POE) Mw: 600.000	$Bent_1(Li)_{0.4}(POE)_1 \cdot 1.2H_2O$	—	7.53 (7.53)	1.77 (1.77)
Bent (Li-POE) Mw: 4.000.000	$Bent_1(Li)_{0.4}(POE)_{1.4} \cdot 0.4H_2O$	—	10.71 (10.8)	1.87 (1.87)

III.2.3 Espectroscopia de Infrarojo con transformada de Fourier (FTIR).

La figura 17 muestra el FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-POE) comparado con su homologo para el POE puro. En el espectro del híbrido se observa el desplazamiento de algunas bandas características del polímero. El cambio más significativo corresponde a las bandas de vibración de tensión de los grupos metilenos. POE puro exhibe una banda de tensión simétrica larga y ancha entre 2940 y 2840 cm^{-1} la cual se observa desdoblada en el híbrido ($\nu_s\text{CH}_2$: 2923 y 2875 cm^{-1}). El desdoblamiento de esta banda, junto con el desplazamiento de otras bandas de tensión de grupo metilo, e.g. desde 1342 cm^{-1} a 1354 cm^{-1} en el intercalado, sugieren la presencia del polímero en una conformación "gauche", asociada al desorden de las cadenas de POE en el espaciado interlaminar de la arcilla [1992 P. Aranda y E. Ruiz-Hitzky].

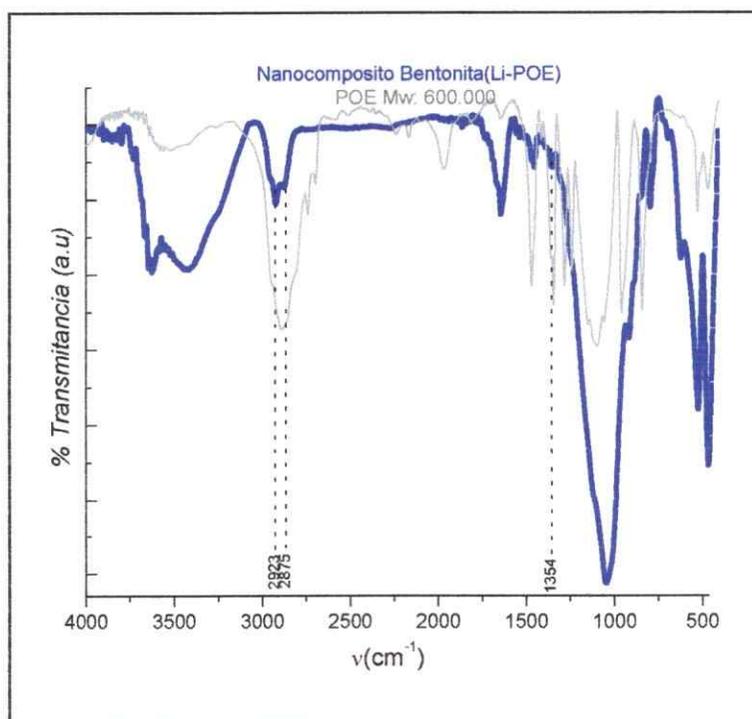


Figura 17. FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-POE).

La figura 18 muestra el FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) comparado con su homologo para el PAN puro. La ausencia de algunas bandas características del PAN (3878, 3813, 3776, 3718, 3742, 3626, 3542, 2941, 1766, 1727, 1710, 1659, 1652, 1632, 1548, 1560, 1531, 1514, 540, 411 cm^{-1}), de otras de EC (3566, 2997, 2932, 2775, 2702, 2659, 2550, 2488, 2329, 2049, 1942, 1801, 1774, 1551, 1482, 774, 717, 527 cm^{-1}) y de algunas de PC como (3663, 2989, 2925, 2306, 1790, 1556, 1485, 1454, 1389, 1354, 1188, 1052, 956, 849, 777, 712, 537 cm^{-1}) en el nanocomposito Bentonita(Li-PAN-PC-EC), denominado en este trabajo como Bentonita(Li-PAN), junto con el desplazamiento de la banda de vibración de tensión del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2241 cm^{-1}) del PAN hacia energías mayores ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2247 cm^{-1}) en el nanocomposito, sugieren que el grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ podría estar formando un complejo con el PC-EC y el ion litio [2001 S. Rajendran y col. y 1993 Z. Bashir].

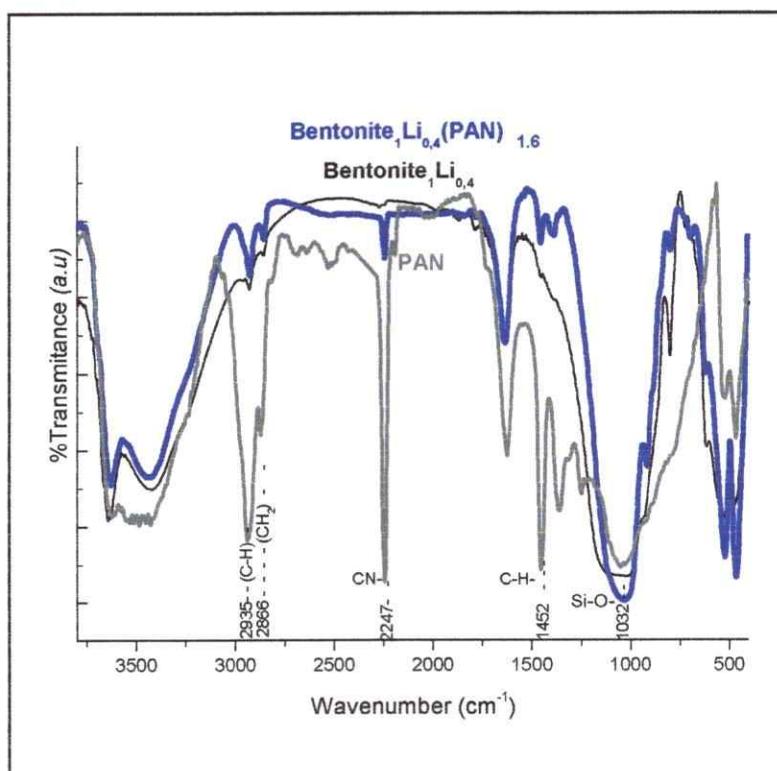


Figura 18. FTIR del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).

III. 2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La figura 19 muestra los DSC de los nanocompositos Bentonita(Li-POE) con POE Mw: 600.000 y 4.000.000 comparado aquellos del POE puro. La ausencia en los nanocompositos del pico de fusión característico del POE puro, ubicado alrededor de los 68°C, confirma que el POE se encontraría en fase amorfa en el espacio interlaminar de la arcilla.

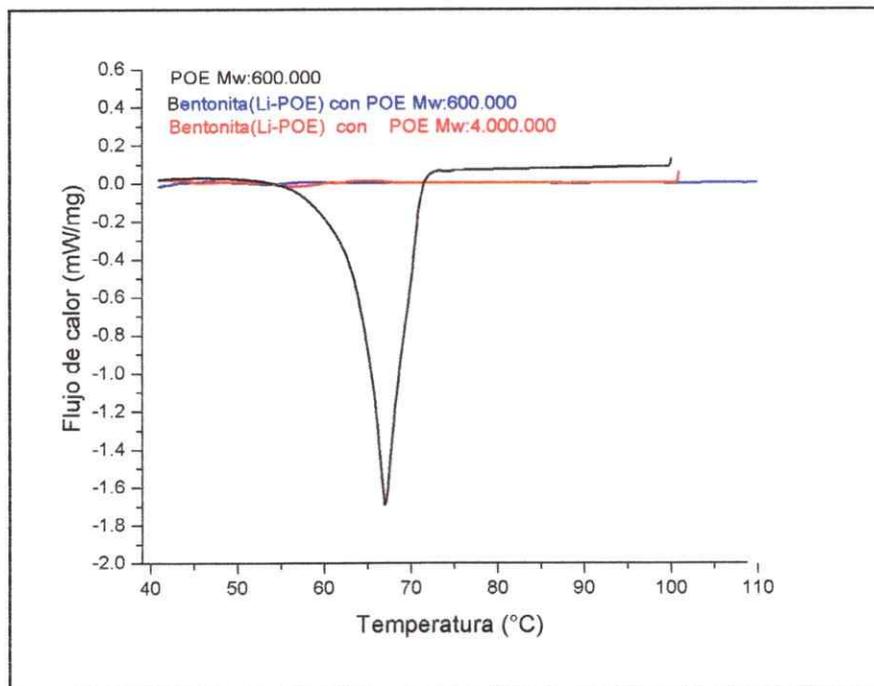


Figura 19. DSC del nanocomposito B(Li-POE) con POE Mw: 600.000 y 4.000.000 comparado con su homologo puro POE.

La figura 20 muestra el DSC del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) junto al del polímero puro. Se observa que el pico exotérmico característico de ciclación del PAN, ubicado alrededor de los 285°C, se encuentra desplazado en las muestras PAN-PC y nanocomposito Bentonita(Li-PAN) a 315 y 330°C respectivamente. Esto sugiere que las interacciones de los grupos nitrilos del PAN con el PC/EC

así como con la superficie de la lámina del aluminosilicato son lo suficientemente fuertes para retardar la ciclación del PAN [2008 K. I. Suresh y col.]. .

Sobre los 150 °C el PAN comienza a reaccionar de diferentes maneras, entre ellas la más importante es la polimerización de los grupos nitrilo que ocurre alrededor de los 200-300°C originando un polímero de escalera llamado poliimina. Fibras de carbono de alto rendimiento puede ser de hecho fabricadas por la degradación controlada a altas temperaturas de fibras de PAN [1997 Olagoke Olabisi]. Estos procesos se ven también afectados en los compositos con PC y bentonita retardando la temperatura de polimerización

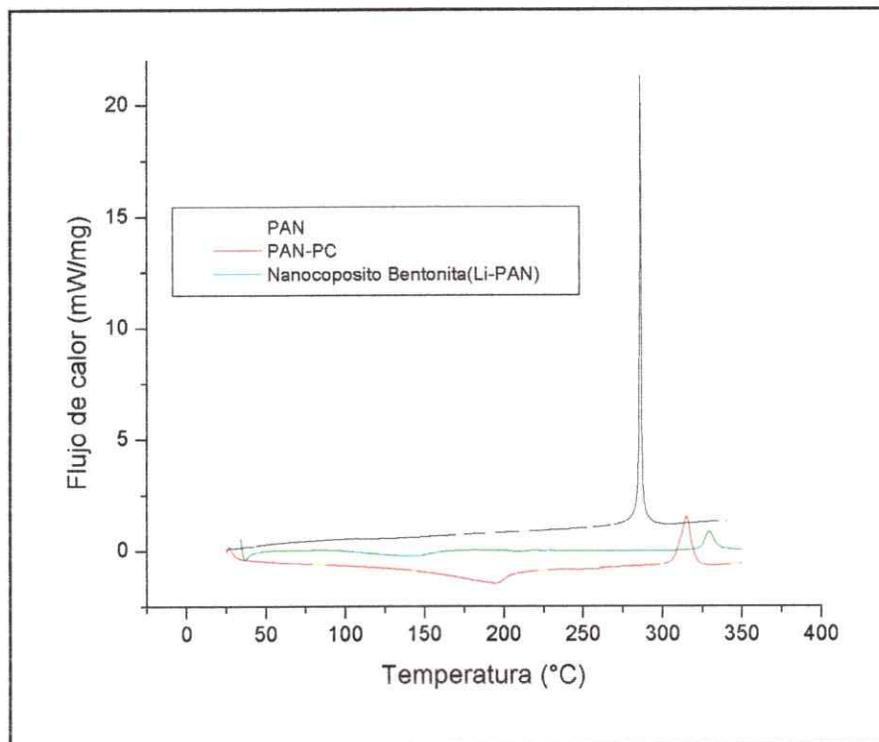


Figura 20. DSC del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) comparado con su homolog puro PAN.

III.2.5 Estudio geométrico.

Se realizó un análisis de la relación existente entre las dimensiones del huésped y la entre las láminas distancia determinada experimentalmente así como de la superficie disponible en el espacio interlaminar en la arcilla, considerando la estructura de la misma. Para ello, modelos moleculares que consideran los radios de Van der Waals de los polímeros intercalados (tabla 5) se contrastaron con la distancia interlaminar, obtenida por difracción de rayos X, y la estequiometría, determinada por análisis elemental, de los nanocompositos.

Tabla 5. Dimensión y área de los Monómeros utilizados.

Polímero	Unidad básica	Dimensiones (Å)			Área (Å) ² Cara (a,b)
		c	b	a	
PAN		3.8	2.6	2	5,2
POE		3.1	4.2	2	8.4

Tanto las dimensiones de los monómeros de los polímeros utilizados, como la superficie disponible, considerando para ello el área superficial de una celda con 4 átomos de silicio (26.3 Å²), se determinaron usando el programa Alchemy. Considerando la distancia interlaminar evaluada del difractograma de rayos X del nanocomposito bentonita(Li-PAN), 17.3 Å, y el espesor de una lámina de bentonita de 9.6 Å [2000 E. Hackett], se obtiene un espacio interlaminar con una

altura de 7.7Å. Comparando ese valor con el ancho de la cadena de PAN, 3.8 Å (Tabla 5), se puede estimar que el espacio interlaminar de la arcilla podría contener hasta dos cadenas poliméricas. Como ya se mencionara, una de las principales características del poliacrilonitrilo (PAN) es su alta polaridad causada por la presencia de los grupos nitrilo, por ello, es altamente probable que esas subunidades se encuentren interactuando con su entorno por ejemplo formando complejos con los iones litio solvatados, PC-EC-Li, o fijos a la superficie de la lamina, tal como lo sugieren los análisis de FTIR discutidos anteriormente.

Comparando el área calculada para una unidad monomérica de PAN en los ejes a,b, 5.2Å², y el área de una unidad de aluminosilicato $Al_2Si_4(OH)_2 \cdot nH_2O$, 26.3 Å², la cantidad máxima de monómeros por unidad de aluminosilicato, i.e. considerando un empaquetamiento bidimensionalmente compacto, es de 5.05 moles por unidad de arcilla (26.3/5.2). Como se observa este valor es mayor que el de las estequiometrias de los productos. Ello indica no sólo la factibilidad del proceso de intercalación sino que también la posibilidad de acoger en ese espacio varias moléculas de solvente, PC y EC. La figura 21 ilustra el modelo geométrico utilizado.

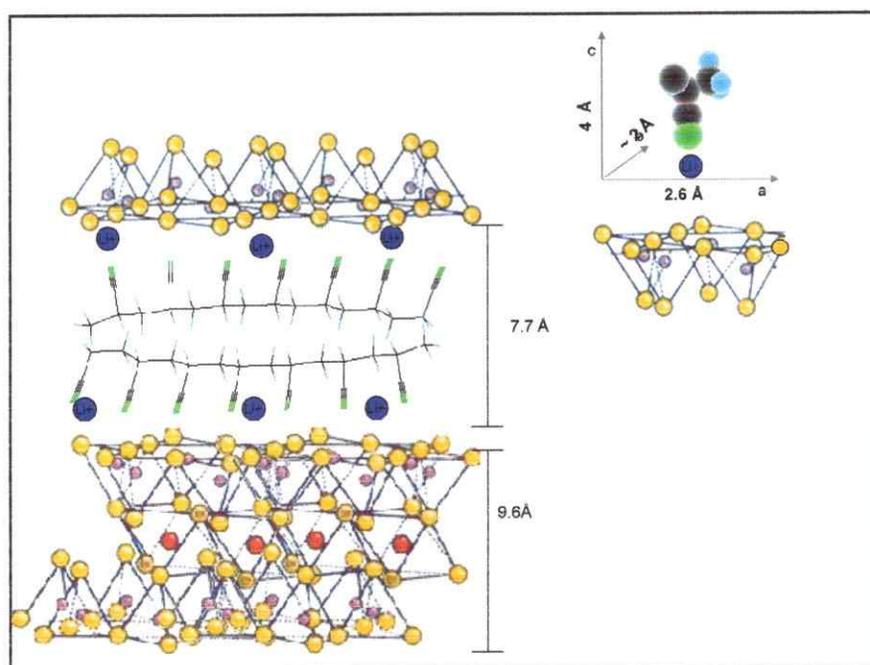


Figura 21. Modelo geométrico del nanocomposito Bentonita(Li-PAN).

Similarmente, la distancia interlaminar evaluada del difractograma del nanocomposito bentonita(Li-POE), 18.7\AA y el espesor de las láminas de bentonita, indican una separación de 9.1\AA entre las mismas. Contrastando ese valor con el ancho calculado para una hebra POE, 3.1\AA (Tabla 5), se estima que en ese espacio cabrían tres cadenas de polímero. Como se mencionara anteriormente el oxido de polietileno (POE) es un polieter cuyos grupos funcionales tienen una gran afinidad por el ion Litio. Este polímero, a diferencia del PAN, presenta una escasa actividad solventes como solventes como PC y EC.

El área calculada para una unidad monoméricas de POE en los ejes a,b es de 8.4\AA^2 . De ello que la cantidad máxima de monómero por unidad de aluminosilicato $\text{Al}_2\text{Si}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en este caso es de 3.13 moles ($26.3/3.13$). Este valor es mayor que las estequiométricas de los nanocompositos sintetizados, tal como se esperaba para este proceso de intercalación. La figura 22 ilustra el

modelo geométrico utilizado para analizar los nanocompositos bentonita(Li-POE).

De la misma forma, considerando el área del monomero de PAN y POE en los nanocompositos bentonita(Li-POE) y bentonita(Li-PAN) estimados como 5.2 y 8.4 Å² con estequiometrías de Bent₁(Li)_{0.4}(PAN)_{1.6}*(PC)_{0.1}*(EC)_{0.1}*0.3H₂O y Bent₁(Li)_{0.4}(POE)₁*1.2H₂O es posible estimar el grado de ocupación de la unidad polimérica en una celda de 4 silicios (26.3 Å²). El grado de ocupación de una unidad de PAN en el nanocomposito Bentonita(Li-PAN) ha sido calculado considerando el área de una unidad de PAN en los planos (a,b) 5.2 Å² multiplicada por las moléculas de PAN designadas en la estequiometria del nanocomposito (8.32Å² = 5.2 Å²* 1.6) así se obtiene un grado de ocupación de ~31.2% . De la misma forma para el nanocomposito Bentonita(Li-POE) el grado de ocupación es de ~32%.

Considerando las áreas disponibles y la gran cantidad de grupos polares capaces de solvatar a los iones litio en el corazón del espaciado interlaminar de los nanocompositos sintetizados, resulta interesante estudiar el efecto que tiene estos intercalados sobre las propiedades de matrices poliméricas usadas como electrolito como PAN y POE comparadas con aquellas arcillas sin modificar como Bentonita- Li.

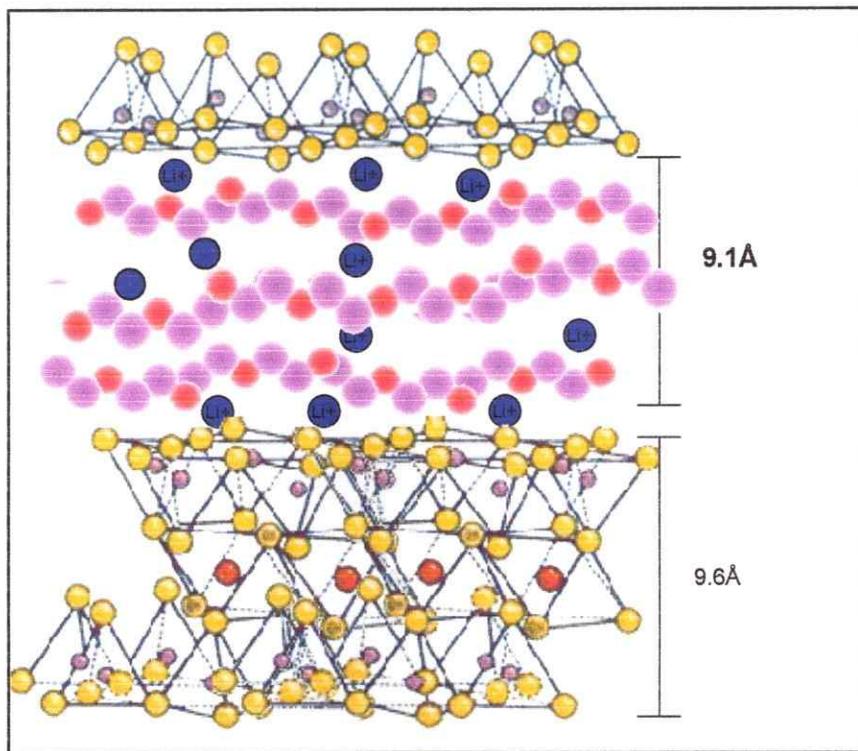


Figura 22. Modelo geométrico del nanocomposito Bentonita(Li-POE)

III.3 Síntesis de membranas tipo nanocomposito de PAN utilizando el método convencional.

Como se ha descrito en páginas precedentes el método convencional utilizado en este trabajo consiste en la mezcla del polímero fundido con los correspondientes aditivos (arcilla, plastificante) bajo agitación controlada, utilizando una barra magnética en un tubo de ensayo de vidrio, a una velocidad aproximada de 500 rpm. Las películas obtenidas por dispersión de la mezcla sobre una placa de Petri, se sumerge en una solución 1M de LiPF_6 durante 24 h para, luego, ser lavada con metanol y secada al vacío por 24 h. La figura 23 muestra un resumen esquemático del proceso de obtención de las membranas sintetizadas. La tabla 1 muestra la designación de las membranas sintetizadas así como su contenido.

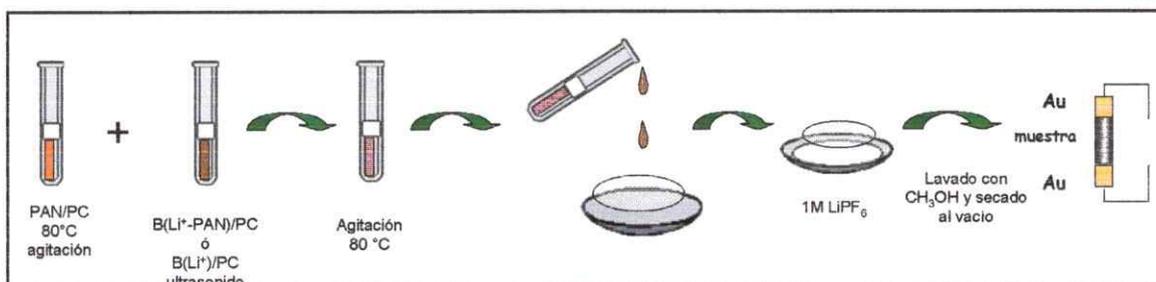


Figura 23. Esquema de síntesis de membranas tipo composito de PAN.

Las membranas se caracterizan por impedancia electroquímica, difracción de rayos X, espectroscopia de UV-Visible y SEM.

III.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 24 muestra los difractogramas de las membranas de PAN producto de la dispersión de Bentonita(Li-PAN) y Bentonita-Li (3, 5, 7 %p/p) junto a los de sus componentes puros, figura 24a y 24b, respectivamente. Se puede observar que en todas las membranas sintetizadas se conserva la bidimensionalidad y orden de las fases laminares de las partículas de arcilla.

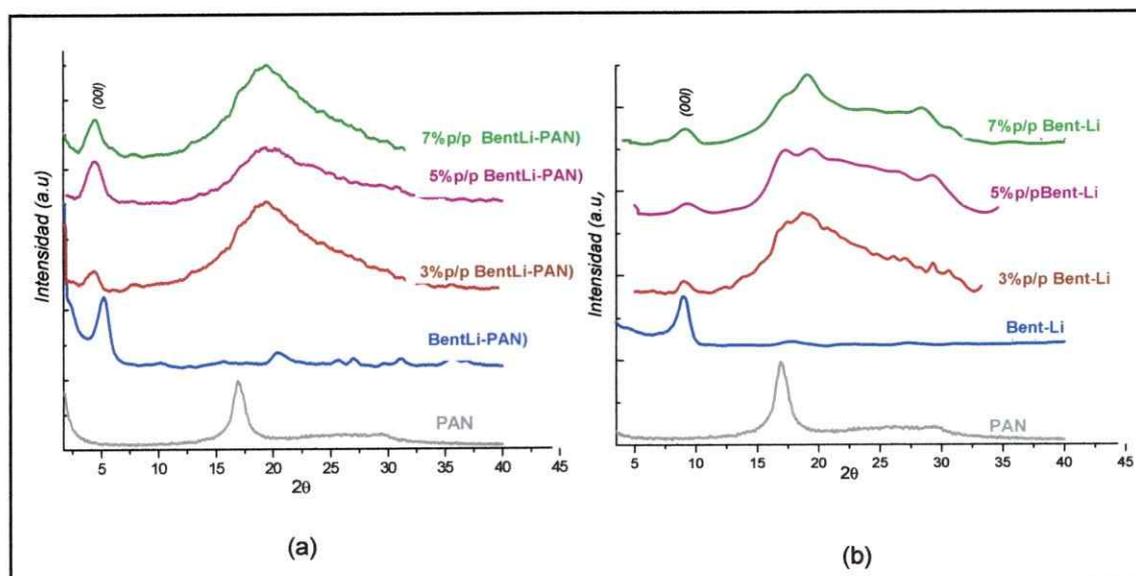


Figura 24. Difracción de rayos X de las películas sintetizadas (a) con diferentes proporciones de nanocomposito B(Li⁺-PAN) (b) con diferentes proporciones de bentonita -Li (3, 5, 7%p/p filler).

En la figura 24 a se observa un desplazamiento del ángulo de difracción a valores más bajos en aquellas membranas que contienen un 3, 5, 7 %p/p de nanocomposito Bentonita(Li-PAN). Esto indica una distancia entre los planos de las laminas de arcilla (Δc) de 2.3Å (19.6-17.3), lo que puede atribuirse a la difusión de moléculas de PAN en el espaciado interlamilar de la arcilla que, a su vez, había sido previamente modificado con el mismo polímero,

Bentonita(Li-PAN). De esta manera, se puede decir que se tiene un estado de las láminas de arcilla intercaladas por la matriz polimérica. Ese no es el caso de las membranas sintetizadas por la dispersión de las mismas cantidades, 3, 5, y 7 %, de Bentonita-Li en PAN, donde el ángulo de difracción se mantiene en 5.1° (17.3 \AA). Esto último indicaría que el polímero se encuentra rodeando las partículas de arcilla formando un estado tactoide o inmisible. Cabe destacar que todas las membranas sintetizadas con "filler" exhiben, como se observa en la figura 24 y en tabla 6, una perturbación en el pico de difracción (16.8°) característico del PAN semicristalino [2003 Ya-qi Zhao]. La tabla 6 muestra, además, los % de la cristalinidad de la matriz polimérica calculada a partir de la ecuación 4. La cristalinidad de las membranas de PAN con arcilla muestra una variación significativa respecto de aquellos del polímero sin "filler". Esta variación puede ser entendida considerando la interacción entre la superficie de la lámina de arcilla y el polímero, la cual perturba las interacciones de enlace secundario entre las cadenas de PAN. La disminución en la cristalinidad, que en estos polímeros se asocia generalmente a un aumento de su transparencia, puede ser observada en la Figura 26.

Tabla 6. Cristalinidad de membranas tipo composito de PAN con diferentes porcentajes de filler.

x% p/p filler	% Cristalinidad membranas con x% wt Bentonita(Li-PAN)	% Cristalinidad membranas con x% wt Bentonita-Li
0 ^a	61.6	61.6
0 ^b	56.0	56.0
3	54.2	54, 4
5	42.1	45.0
7	51.1	49.0%

(a) PAN pura

(b) PAN/PC (15/85 % p/p)

III.3.2 Espectroscopia de Uv-Visible.

Uno de los principales parámetros de la apariencia de un material transparente (uno que no dispersa la luz) es su transmitancia, esto es, la relación entre las intensidades de la luz transmitida y la luz incidente. De forma similar, la apariencia de un material opaco (aquel que puede reflejar la luz, pero que no la trasmite) se caracteriza por su reflectancia, relación de las intensidades de luz reflejada y e incidente. Una sustancia translúcida es aquella que transmite al menos una parte de la luz que incide sobre ella. La transmitancia y la reflectancia son una función de la longitud de onda de la luz utilizada, pudiendo esto medirse cuantitativamente en un espectrofotómetro [1975 Fred W. Bill Meyer], como lo ilustran los espectros ilustrados en la figura 25. En la figura 26 se muestra, a modo de ejemplo, una fotografía de la membrana de PAN con un 5%p/p de Bentonita(Li-PAN).

En general todas las muestras analizadas originan membranas homogéneas y flexibles, pero que difieren en su transparencia como se muestra en la figura 25 que muestra los espectros de transmitancia en el rango UV-Vis de la membrana 5%wt de Bentonita(Li-PAN), 5% p/p de Bentonita-Li, así como del polímero sin "filler". La mayor transparencia se observa para la membrana compuesta por 5% p/p de Bentonita(Li-PAN), seguida de aquella sin "filler" y finalmente la con un 5% p/p de Bentonita-Li. La menor dispersión de la luz en esta última puede ser atribuida no sólo a la disminución de la cristalinidad, sino también al grado de dispersión (tactoide o intercalado) y orientación de las partículas de arcilla en la matriz polimérica de PAN.

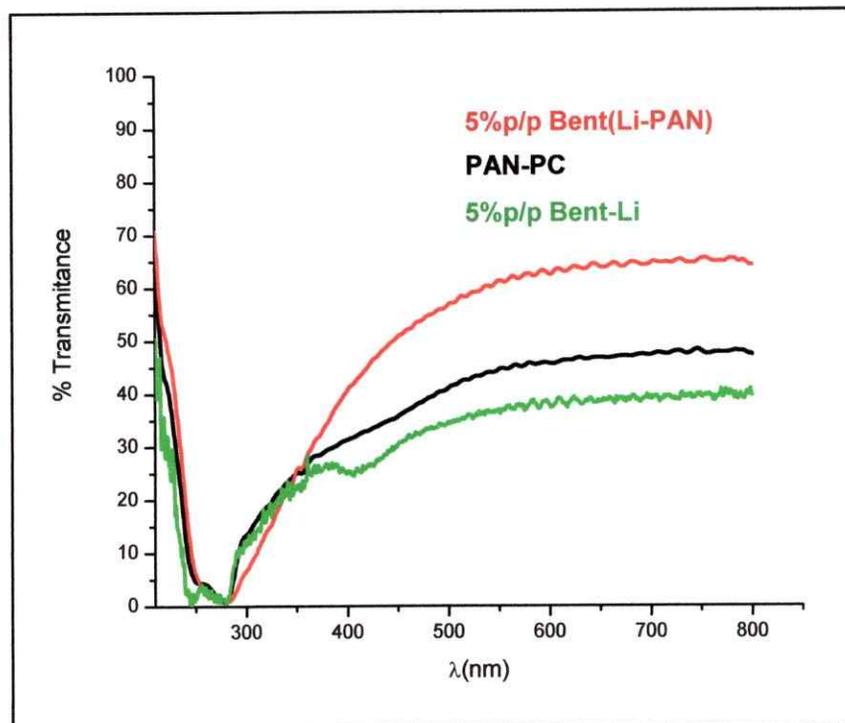


Figura 25. Espectro de UV-Visible de las membranas de PAN con de 5%p/p Bentonita(Li-PAN), 5%p/p Bentonita-Li y 85% de PC

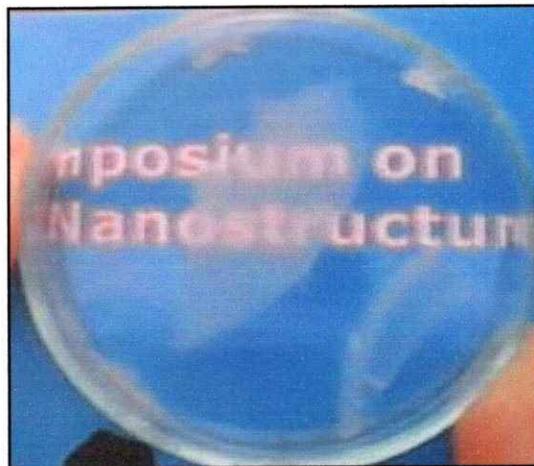


Figura 26. Fotografía de la membrana tipo oposito de PAN conteniendo un 5%p/p Bentonita(Li⁺-PAN).

III.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la figura 27 se observan imágenes que muestran la homogeneidad de la membrana con un 5%p/p Bentonita(Li-PAN); 27a una vista longitudinal y 27b una vista transversal. En ambas imágenes se puede observar la homogeneidad de la muestra así como la formación de pequeñas cavidades y poros.



Figura 27. SEM de la membrana de PAN con un de 5%Bentonita(Li-PAN); a) corte longitudinal y b) corte transversal

III.3.5 Impedancia electroquímica.

La conductividad iónica de las membranas sintetizadas se determinó en el rango de temperatura 17 – 35 °C.. Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 8. El efecto de la intercalación del polímero en el “filler” previa a su dispersión en la matriz polimérica puede ser observado claramente en la tabla 7 y la figura 28.

Tabla 7. Conductividad iónica a 25°C y energías de activación de las membranas tipo composito de PAN.

Membranas de PAN con X% p/p de filler	σ (S/cm)	E_a (KJ/mol)	E_a (e.v)
3%p/p Bentonita(Li-PAN)	$4.80 \cdot 10^{-7}$	57.2	0.59
5%p/p Bentonita(Li-PAN)	$4.20 \cdot 10^{-6}$	17.3	0.18
7%p/p Bentonita(Li-PAN)	$1.23 \cdot 10^{-6}$	48.0	0.49
3%p/p Bentonita-Li	$9.12 \cdot 10^{-8}$	32.9	0.34
5%p/p Bentonita-Li	$2.33 \cdot 10^{-7}$	48.7	0.51
7%p/p Bentonita-Li	$1.97 \cdot 10^{-7}$	31.2	0.32

La conductividad de los compuestos descritos aquí están en el rango 10^{-8} - 10^{-6} S / cm. Las membranas preparadas por dispersión del nanocomposito Bentonita(Li-PAN), a pesar de su modesta conductividad, son apropiados para nuestro propósito. Ellos permiten de hecho observar la importancia de la intercalación del polímero en el “filler” sin interferencia de otras especies generalmente existentes en aquellas preparadas a nivel industrial (e.i: mezclas de grandes cantidades de sales y plastificantes) [2002 Walter A. vab Schaňkwijk y Bruno Scrosati, 2005 A.M. Sthephan y 2006 A.M. Sthephan]. Así, mientras que las muestras que contienen bentonita-Li como “filler” exhiben una conductividad

en el rango 10^{-7} - 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente, las muestras que contienen Bentonita(Li-PAN) muestran conductividades un orden de magnitud mayor. La figura 28 muestra las curvas de Arrhenius para la serie de membranas de PAN con diferentes cantidades de filler (3, 5, 7%p/p) estudiadas. Todas las muestras detentan una dependencia similar en la temperatura, sugiriendo un proceso determinado térmicamente. De acuerdo a ello. El transporte iónico en el electrolito polimérico ocurre probablemente por el saltos de los iones entre los sitios de coordinación disponibles [2002 E. Benavente y col.]; disponibilidad que sería mayor en aquellos electrolitos poliméricos que utilizan Bentonita(Li-PAN) como "filler".

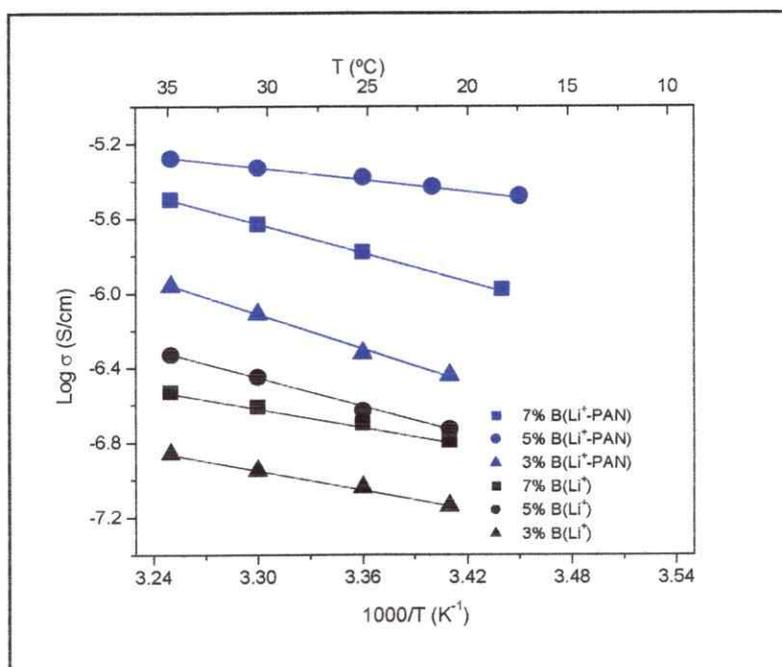


Figura 28. Curva de Arrhenius comparativas de las membranas tipo composito de PAN con diferentes porcentajes (3-7%p/p) del nanocomposito Bentonita(Li-PAN) comparados con aquellas que contienen Bentonita-Li.

En la figura 29 muestra en forma gráfica la variación tanto de la conductividad a 25°C (fig. 29 a) como de la energía de activación (fig. 29 b) (calculada a partir de la ecuación 3) en función del contenido de "filler" en las membranas. Al aumentar el porcentaje de "filler" en la membrana, aumenta la conductividad iónica del sistema. Siendo esto favorecido, en ambas familias, por la adición de hasta un 5% de "filler", valor al cual se observa la mayor conductividad, $4.20 \cdot 10^{-6}$ S/cm para la muestra con un 5% p/p de nanocomposito Bentonita(Li-PAN). A valores más altos de "filler" la conductividad disminuye. Para explicar este comportamiento no lineal es conveniente hacer un análisis de las variables más importantes que intervienen en estos sistemas.

Ciertamente existen numerosos factores que pueden intervenir en el efecto de los rellenos de cerámica en la conductividad de los electrolitos poliméricos, Sin embargo se espera que la mayoría de ellos surjan de las interacciones electrostáticas y ácido-base entre los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de las partículas de cerámica y los componentes del electrolito polimérico [2003 H.J.Walls y col.]. Entre las formas como estas interacciones afectan la conductividad hay al menos dos que deben ser siempre considerados: (i) los cambios de cristalinidad y los movimientos segmentados de las cadenas de los polímeros y (ii) los cambios en la actividad del transportador iónico.

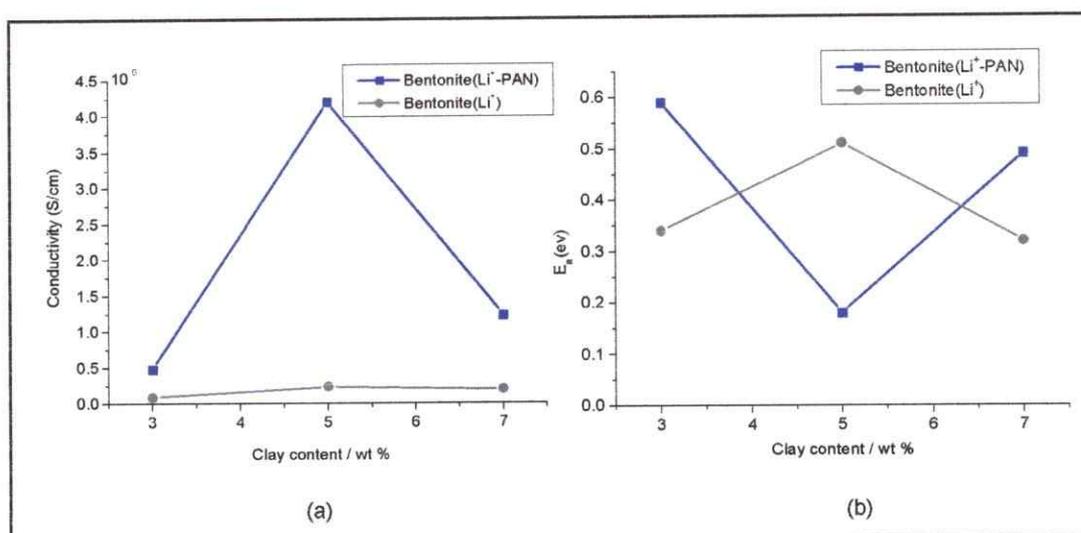


Figura 29. Efecto del contenido de fillers, Bentonita(Li⁺) y Bentonita (Li-PAN), en transporte iónico en membranas a base de PAN; (a) Conductividad (S/cm), (b) Energías de activación.

Para un polímero dado, la magnitud y la dirección de estos efectos dependen de ambos, la naturaleza química y el área superficial del relleno. La interacción directa del relleno con el polímero, por ejemplo mediante enlaces de hidrógeno, podría alterar las interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas reduciendo la cristalinidad de la macromolécula, mejorando así el movimiento de la cadena y, por ende, aumentando la conductividad del sistema. Por otra parte, los sitios base de Lewis en el relleno competirán en su afinidad con el catión transportador, tanto con los centros nucleofílicos en el polímero, como con el contraión de la sal, alterando la actividad iónica y, por tanto, la conductividad del sistema. Estos efectos contrapuestos explicarían la no linealidad de la conductividad (figura 29a).

La energía de activación del proceso de difusión iónica (fig. 29b) depende esencialmente de tres factores (i) la disponibilidad de sitios de base de Lewis, (ii) de la fuerza de interacción entre el ion litio y sitios nucleofílicos disponibles (superficie de la lamina, grupos funcionales del polímero, del plastificante y de

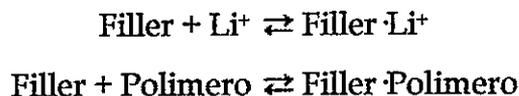
su contra-ion) y (iii) de la trayectoria efectiva, caminos (cavidades, canales, poros..), entre los electrodos [2006 P. Aranda].

La disponibilidad de sitios de transporte iónico se ve favorecida por; (a) la disminución de la cristalinidad del polímero, que conlleva un aumento en la disponibilidad de grupos nitrilos capaces de interactuar con otras especies, entre ellas el ion litio (interacción ácido-base de Lewis) para formar un complejo electrón donador-aceptor, (b) por la presencia de cadenas de PAN en el espaciado interlaminar de la arcilla suministrando al entramado inorgánico un corazón conductor iónico con una doble función, la de facilitar el movimiento de los iones litio desde la superficie polianiónica al corazón del espacio interlaminar, y como un canal para transportar iones litios externos al espacio interlaminar.

La fuerza de interacción entre el ion litio y su entorno puede ser modificada, en lo posible debilitándola, para así mejorar la conducción. En el caso de la lámina inorgánica, el movimiento de los iones es favorecido por la inserción de especies polares como los grupos nitrilos del PAN o grupos carbonilo de los alquil carbonatos. En el caso del polímero disminuyendo su cristalinidad. En el caso de los contraiones, usando una sal de litio con un contra-ion de gran tamaño como PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- [2002 Walter A. van Schaikwijk y Bruno Scrosati]

La trayectoria efectiva puede ser favorecida por la formación de caminos mas cortos entre cada electrodo ---poros, cavidades, canales--- que por supuesto, deben estar formados por sitios de base de Lewis. Trayectoria que en nuestro caso depende, además, del grado de dispersión (tactoide o intercalado) y de orientación de las partículas de arcilla en la matriz polimérica.

Considerando los factores antes descritos, hemos tratado de hacer un análisis de las tendencias de la energía de activación (E_a) observadas en la figura 29b teniendo en cuenta los siguientes equilibrios:



Un incremento en la afinidad entre el Li^+ y el filler podría ser responsable del aumento de la energía de activación y, simultáneamente, producir un decrecimiento de la actividad del transportador libre, lo cual conlleva a la disminución de la conductividad iónica de la película. Por otra parte, se espera que la fuerte interacción entre la superficie de la lámina y el polímero reduzca la cristalinidad del polímero y por lo tanto reduzca la energía de activación e incremente la conductividad.

Dada la naturaleza polianiónica de la bentonita, puede esperarse una interacción mucho más fuerte entre el ion litio y el filler que el ion litio con el PAN. Interacción que se ve debilitada por la presencia de moléculas de PAN a la superficie de la lámina. Ambos equilibrios compiten en una extensión que resulta ser dependiente del porcentaje del filler en la membrana.

Así, se observa a bajas concentraciones de filler un aumento de la energía de activación, así como un ligero incremento de la conductividad. Sin embargo, se observan en mayor concentración del filler una disminución tanto de E_a como de la conductividad (7% p/p bentonita-Li). Este comportamiento aparentemente anómalo puede ser explicado en términos del mismo equilibrio suponiendo que

el efecto de la conductividad iónica de la membrana, producto de la dispersión del filler en el polímero, sufra algún tipo de saturación.

La energía de activación de las membranas que contienen como filler el nanocomposito Bentonita-Li⁺-PAN, puede ser asociada a una mayor actividad del filler producto de la interacción con el polímero y los iones de litio. En nuestro caso, los datos se ilustran en la figura 29b pueden explicarse teniendo en cuenta los mismos equilibrios descritos anteriormente. Teniendo en cuenta que los sitios activos en la lámina de arcilla son de alguna manera pasivados con el polímero, se espera que su interacción con el ion-litio sean relativamente menos importantes. Que coincide con la disminución de E_a , junto con el incremento de la conductividad con cantidades crecientes del nanocomposito bentonita-Li⁺-PAN observado en las concentraciones bajas de estos últimos. Sin embargo, en concentraciones más altas del filler, se observa un aumento de la energía de activación, mientras que se reduce la conductividad. El efecto de saturación del filler sobre la conductividad iónica del PAN, junto con el efecto de la interacción entre el polímero con el filler, también podría ser una explicación plausible para estos resultados.

III.4 Síntesis de membranas tipo compuesto de POE utilizando un mezclador discontinuo tipo Bravender.

Las membranas tipo compuesto de POE se prepararon por mezclado de los componentes en un mezclador discontinuo de tipo Bravender. La mezcla obtenida es triturada y dispuesta en un molde que es sometido a presión (50 bares) en una prensa HP a 130°C por 3 min y enfriada liberando la presión con agua fría. A la membrana obtenida, de ~ 0.2 mm de espesor, se le extraen con un molde 4-5 probetas, las cuales son sometidas a ensayos de tensión-deformación en un dinamómetro. La figura 31 muestra los procedimientos empleados para la síntesis de las membranas tipo compuesto de POE utilizando un mezclador tipo Bravender. Las membranas obtenidas son caracterizadas por Difracción de rayos X, Propiedades Mecánicas, Impedancia Electroquímica, Espectroscopia de Uv-visible, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

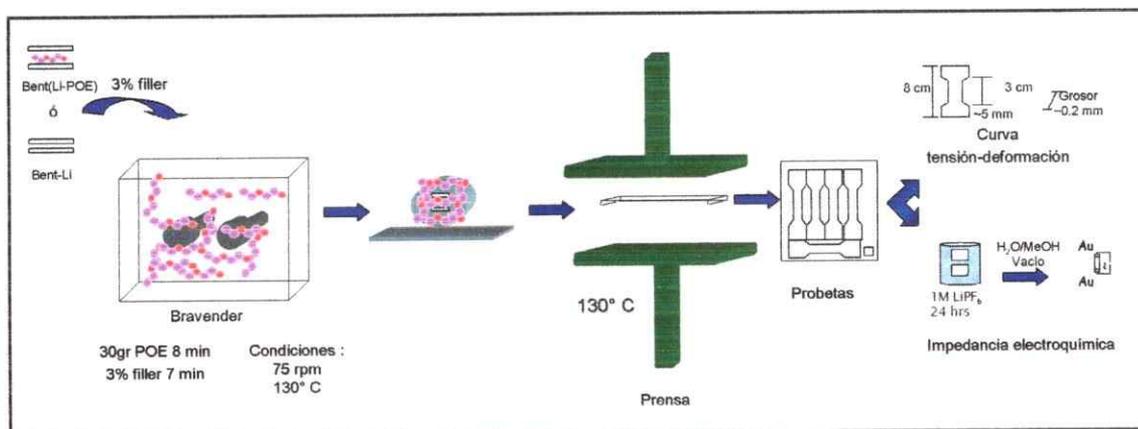


Figura 31. Síntesis de membranas tipo compuesto de POE con 3% de filler, utilizando un mezclador discontinuo tipo Bravender.

III.4.1 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 32 muestra los difractogramas de las membranas de POE producto de la dispersión de 3%p/p Bentonita(Li-POE) y 3%p/p Bentonita-Li en POE con Mw: 600.000 y Mw: 4.000.00 comparado con sus componentes puros, figuras 32a y 32b, respectivamente. En todas las membranas sintetizadas se conserva la bidimensionalidad y estructura laminar de las partículas de arcilla, con distancias interplanares que corresponden al producto de intercalación del polímero en la arcilla.

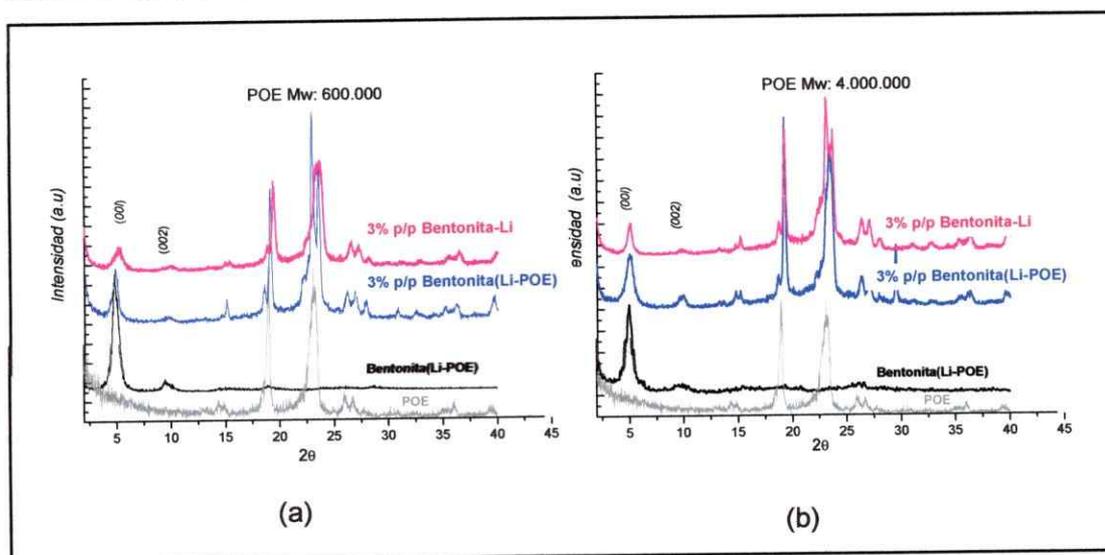


Figura 32. Difracción de rayos X de las películas sintetizadas (a) con diferentes proporciones de nanocomposito B(Li⁺-PAN) (b) con diferentes proporciones de bentonita -Li (3, 5, 7%p/p filler).

La figura 32a muestra las membranas de POE Mw: 600.000 sintetizadas por dispersión de 3%p/p del nanocomposito Bentonita(Li-POE) y 3%p/p de Bentonita-Li. Se observa para este ultimo un aumento de la distancia interlamina desde 9.6Å en la bentonita-Li a ~18,7Å en el producto. Ello indicaría que este proceso conlleva la difusión del polímero en el espaciado

interlaminar de la arcilla, obteniéndose siempre los mismos productos, independientemente que la arcilla haya sido intercalada previamente o no.

III.4.2 Propiedades mecánicas.

Una de las características más importante de los materiales, en general, son aquellas relacionadas con su uso final [1975 Fred W. Bill Meyer]. En este sentido el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues éstas a menudo restringen la aplicación específica de un material. En tal contexto, la medición que suministra más información es la determinación de la curva tensión-deformación [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher]. Esta se realiza, generalmente, midiendo la variación de la fuerza que se desarrolla a medida que la muestra es extendida a velocidad constante. Propiedades tales como el Modulo de Young, Limite Elástico, Elongación a la Ruptura y Tenacidad pueden ser obtenidas de la curva tensión-deformación. La figura 33 muestra las curvas de tensión-deformación para las membranas de los compositos POE *Mw* 600.000 sintetizados en un mezclador discontinuo tipo Bravender. Los valores extraídos de esas curvas se consignan en la Tabla 7.

El Módulo de Young también conocido como Módulo de elasticidad ó Módulo de tracción es el cuociente entre el esfuerzo aplicado (Pa) a una muestra y su correspondiente deformación (mm/mm). Este parámetro, que está relacionado con la rigidez, puede ser definido como la capacidad de un material de resistir al alargamiento [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher]. Los valores del Módulo de Young para las muestras estudiadas pueden ser determinados de la pendiente en la parte inicial de las curvas esfuerzo-deformación que se muestran en la figura 34a y, en forma ampliada, en la figura

33b. En esos valores se observa claramente el efecto que tiene la adición de un nanocomposito de arcilla, bentonita(Li-POE), formado por la intercalación previa del mismo polímero en el espaciado interlaminar de la bentonita, que es 4.6 veces mayor que aquél del polímero puro (POE *Mw* 600.000). El impacto que tiene la adición de este nanocomposito en esta matriz polimérica, se extiende a otras propiedades como el límite elástico, elongación a la rotura y tenacidad.

El límite elástico puede ser entendido como el esfuerzo (MPa) necesario para producir un cambio permanente en la forma del material; es decir, el límite entre la deformación elástica (reversible) y la deformación plástica (no reversible), conocido también como el punto de fluencia [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher]. Ese límite puede ser observado en la cima de cada curva esfuerzo-deformación (figura 33a). Esta propiedad en la membrana con 3%p/p Bentonita(Li-POE) resulta ser 11 veces mejor que aquella en una membrana con 3%p/p de Bentonita-Li que, a su vez es 4 veces mayor que la del mismo polímero puro.

Por otro lado, la elongación a la rotura, la cual indica la deformación máxima ---en relación a su dimensión original--- que puede soportar un material sometido a un esfuerzo constante, sin romperse [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher], también mejora, tanto para las membranas con "filler" como con "filler" modificado, respecto al polímero puro (figura 33a, líneas punteadas).

Las membranas sintetizadas con "filler" también exhiben muestran mejores valores de tenacidad. En general, el termino tenacidad, que se emplea habitualmente para representar la resistencia del material al impacto, puede ser definido como la energía total que absorbe un material antes de alcanzar el punto de ruptura [1975 Fred W. Bill Meyer]. De esta forma, una membrana de POE que posee partículas de láminas de arcilla dispersas en su matriz es mucho

más tenaz, resistente al impacto, que aquella que no las posee. Además esa tenacidad es mucho mayor cuando las partículas de arcillas han sido modificadas previamente con el mismo polímero antes de su dispersión.

El mejoramiento de propiedades como el Modulo de Young, el limite elástico, la elongación a la rotura y la tenacidad de las membranas a base de POE mediante dispersión de un "filler" puede ser entendido en general por un reforzamiento producto de las interacciones que se producen entre el aditivo y el polímero. En el caso de una arcilla laminar como las aquí descritas tal reforzamiento sería intensificado por las interacciones acido base de Lewis entre el ion litio y los grupos oxido de etileno de la cadena polimérica en el espaciado interlaminar que se generan en el estado intercalado del polímero en la arcilla. Para el caso de la membrana compuesta por un "filler" modificado, las mejores propiedades mecánicas observadas pueden ser atribuidas a una mayor afinidad y una mejor orientación del nanocomposito bentonita(Li-POE) en la matriz polimérica.

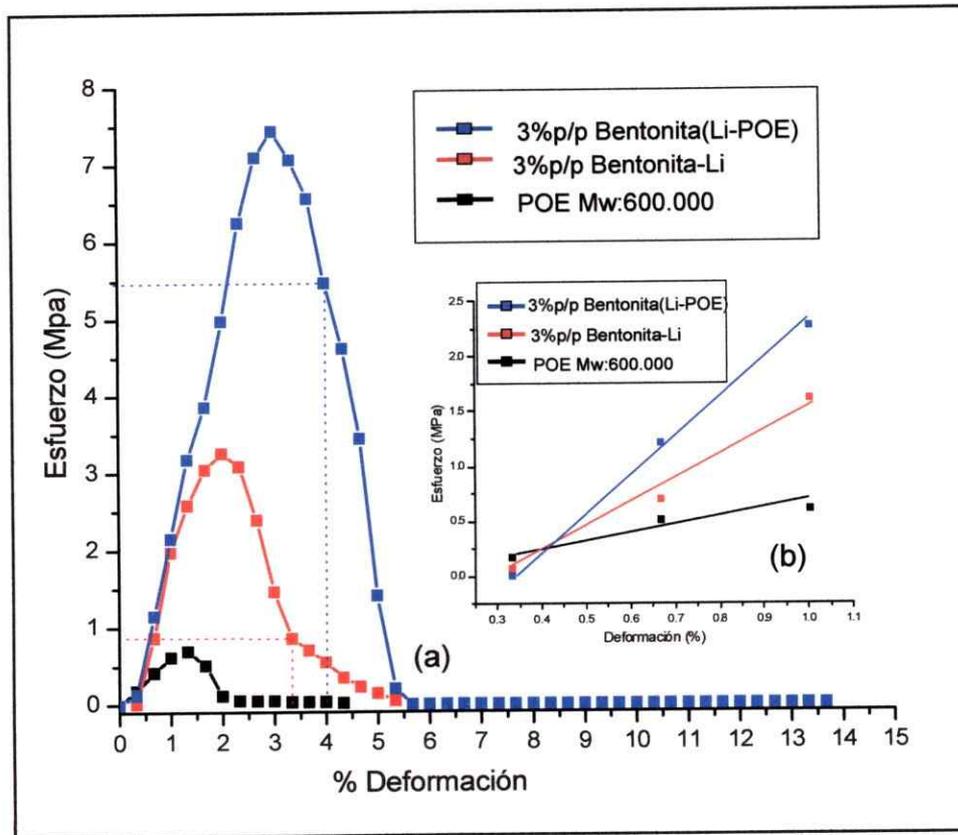


Figura 33. Curva tensión-deformación de membranas tipo compuesto de POE Mw: 600.000 con 3% p/p de Bentonita(Li-PAN)(azul) y Bentonita-Li (rojo) comparadas con la del POE puro.

Tabla 7. Resumen de propiedades mecánicas extraídas de la curva de tensión deformación de las membranas de los composites POE, Mw 600.000-arcilla y del POE puro.

Muestra	Modulo de Young's (MPa)	Limite elástico (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad MPa
POE Mw: 600.000	70 ± 7	0.7± 0.07	1.7± 0.17	0.75± 0.075
POE+3%B(Li ⁺)	247± 24.7	2.9± 0.29	3.4± 0.3	6.3± 0.63
POE+3%B (Li ⁺ -POE)	325± 32.5	7.5± 0.75	4.2± 0.42	21.3± 2.1

Dado que las propiedades mecánicas de los polímeros en general aumentan a medida que aumenta el peso molecular y disminuye la cristalinidad [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher], hemos querido estudiar el efecto

que tiene la adición del "filler" en un POE de alto peso molecular, en un POE de $Mw: 4.000.000$.

La figura 34 muestra las curvas de tensión-deformación de las membranas (compuestas de POE $Mw: 4.000.000$ y 3% de "filler" y de "filler" modificado. La tabla 8 muestra los valores de las propiedades mecánicas de esos sistemas. Los resultados indican que en esta última situación no se observan grandes cambios en las propiedades mecánicas en presencia de los aditivos. Posiblemente, esto se debe al gran tamaño de las cadenas de POE así como al mayor enmarañamiento de las cadenas que origina organización diferente a aquella en el POE de $Mw.600.000$. Lo anterior originaría una dinámica diferente entre el polímero y las partículas de arcilla.

Un hecho interesante resulta al comparar el valor del modulo de Young de la membrana de POE $Mw: 600.000$ con un 3%p/p de bentonita(Li-POE), 325MPa, con aquel del POE $Mw: 4.000.000$, 231MPa. Dado, que los polímeros con altos pesos moleculares son muchas veces útiles por sus altas propiedades mecánicas como modulo de elasticidad y resistencia al impacto (e.g polietileno peso molecular ultra alto, UHMPE) [1995 Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher], el mejoramiento de las propiedades mecánicas con un aditivo, como es el caso del POE $Mw: 600.000$ con un 3% de bentonita(Li-POE), podría ser una vía para utilizar para los mismos fines polímero de pesos moleculares medios (e.g: POE 600.000) y, de esta forma, disminuir el coste energético adicional que significa trabajar con polímeros de pesos moleculares extremadamente altos.

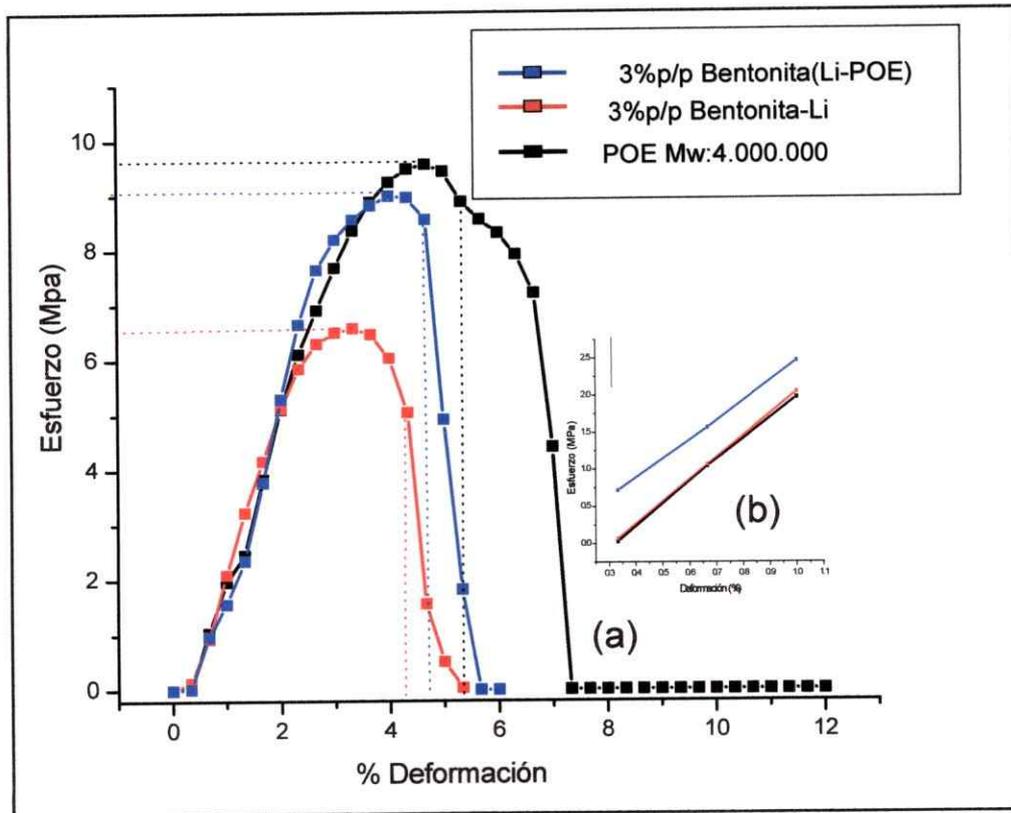


Figura 34. Curva tensión-deformación de membranas tipo composito de POE Mw: 4.000.000 con 3% p/p de Bentonita(Li-PAN)(azul) y Bentonita-Li (rojo) comparadas con la del POE puro

Tabla 8. Resumen de propiedades mecánicas extraídas de la curva de tensión deformación de las membranas de los compositos POE, Mw 4.000.000-arcilla y del POE puro.

Muestra	Modulo de Young's (MPa)	Limite elástico (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tenacidad (MPa)
POE Mw: 4.000.000	231± 23.1	9.4± 0.94	6.2± 0.62	37.5± 3.75
3%Bentonita-Li	285± 28.5	7.5± 0.75	4.1± 0.41	18.2± 1.82
3%Bentonita(Li-POE)	252± 25.2	8.5± 0.85	4.6± 0.46	24.5± 2.45

III.4.3 Impedancia electroquímica.

La tabla 9 muestra los resultados de la conductividad iónica de las membranas sintetizadas. El mejoramiento de la conductividad iónica en membranas con un 3%p/p de bentonita(Li-POE), comparado con aquel obtenido con Bentonita-Li, confirma el efecto positivo que tiene utilizar aditivos previamente modificados. , Ello, independientemente del estado intercalado que ambos tipos de partículas formen en la matriz polimérica.

Tabla 9. Conductividad iónica a 25°C de las membranas tipo composito de POE con Mw 600.000 y 4.000.000

Membranas de POE de Mw: 600.000 y 4.000.000 con X% p/p de filler	σ (S/cm) a 25°C
POE Mw:600.000 puro	$1.23 \cdot 10^{-9}$
3%Bentonita-Li en POE 600.000	$3.89 \cdot 10^{-8}$
3%Bentonita(Li-POE) en POE 600.000	$1.81 \cdot 10^{-7}$
POE Mw: 4.000.000	$2.45 \cdot 10^{-9}$
3%Bentonita-Li en POE 4.000.000	$1.79 \cdot 10^{-8}$
3%Bentonita(Li-POE) en POE 4.000.000	$2.48 \cdot 10^{-8}$

Aunque la conductividad de estas membranas son bastante pobres, la metodología de síntesis aquí realizada permite evaluar el efecto de la intercalación del polímero en el "filler" sin interferencia de otras especies presentes en materiales utilizados a nivel industrial (e.i: mezclas de grandes cantidades de sales y plastificantes) [2005 A.M. Sthephan, 2002 Walter A. vab Schañkwijk y Bruno Scrosati y 2006 A.M.Sthephan]. Así, mientras que las muestras que contienen bentonita-Li como "filler" exhiben una conductividad de 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente, las muestras que contienen Bentonita(Li-

POE) muestran conductividades que son un orden de magnitud mayor. Cabe destacar que el efecto del peso molecular también se hace presente en estas propiedades, siendo conocida la disminución de la conductividad en extremadamente altos pesos moleculares [2008 P.G Bruce y B. Scosati].

III.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La tabla 10 muestra los resultados de ΔH (J/g) obtenidos de las curvas de DSC de las membranas de POE sintetizadas, así como información sobre la cristalinidad de las mismas obtenida por extrapolación de los datos a partir de la ecuación 5. Se observa claramente una variación en la cristalinidad de las membranas con "filler" modificado, la cual es mucho mayor en aquellas con "filler" sin modificar. El aumento de la cristalinidad en estas últimas podría deberse a la organización de los segmentos de las cadenas de POE que emergen del espaciado interlaminar, los cuales podrían ser causantes también de la baja conductividad observada en la tabla 9.

Tabla 10. Cristalinidad de membranas tipo composito de POE con Mw 600.000 y 4.000.000 con diferentes porcentajes de filler.

Muestra	T _i (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidad ^(a)
POE Mw:600.000 puro	68.29	127.2	59.5
3%Bentonita-Li en POE 600.000	66.3	147.2	68.9
3%Bentonita(Li-POE) en POE 600.000	65.41	141.2	66
POE Mw: 4.000.000	68.78	117.8	54.3
3%Bentonita-Li en POE 4.000.000	69.19	138.9	65
3%Bentonita(Li-POE) en POE 4.000.000	65.15	105.4	49.3

(a) $\%X = (\Delta H_{\text{muestra}} / 213.7) * 100$ [142]

III.4.5 Espectroscopia de Uv-visible.

En general todas las muestras analizadas llevan a membranas homogéneas y flexibles, pero que difieren en su transparencia como se muestra en la figura 35. Se observa una transparencia mayor para la membrana compuesta por 3%p/p de Bentonita-Li respecto a aquella sin filler y con un 3%p/p de Bentonita(Li-POE).

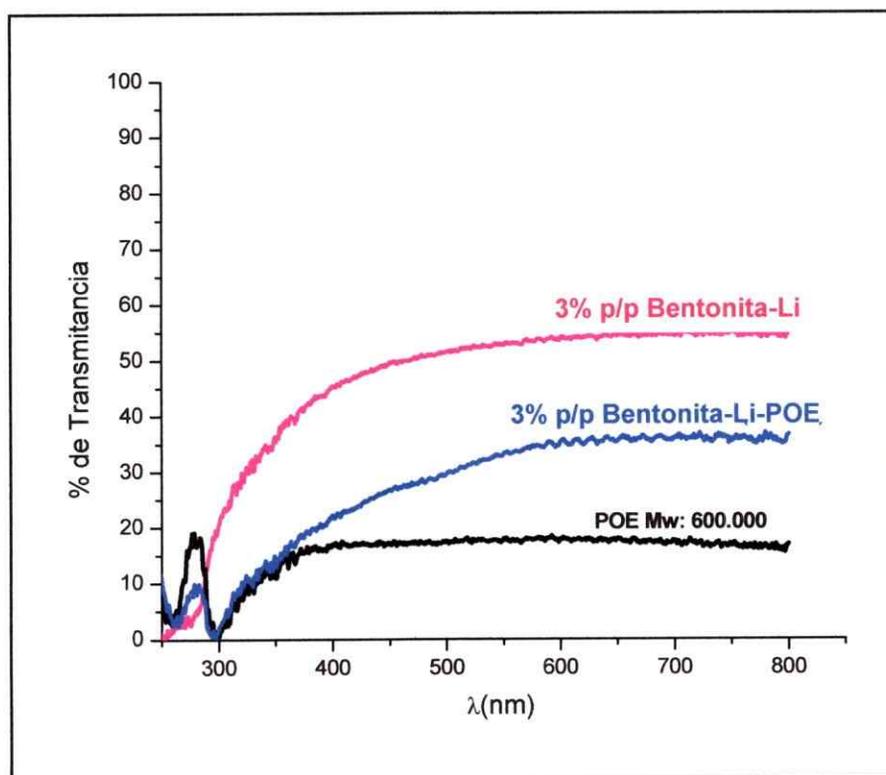


Figura 35. Espectro de UV-Visible de las membranas de POE con de 3%p/p Bentonita(Li-POE), 3%p/p Bentonita-Li comparado con su homologo puro.

Capitulo IV

Conclusiones

- La formación de los nanocompositos Bentonita(Li-PAN) y Bentonita(Li-POE), producto de la intercalación de electrolitos poliméricos (PAN y POE) en el espaciado interlaminar de la bentonita, origina sólidos laminares, estables, ordenados bidimensionalmente y con estequiometrías definidas.
- La inserción de electrolitos poliméricos en la superficie interna de la lámina de arcilla proporciona una vía para cambiar las propiedades cristalinas, térmicas y ópticas de los polímeros modificados con esas arcillas como filler aquí estudiados.
- La intercalación de polímeros (PAN, POE) en solución en el filler provee una ruta para convertir el espacio interlaminar de la arcilla en un espacio conductor iónico capaz de permitir la migración iónica desde la superficie de la lamina hacia el centro del espaciado interlaminar, mejorando también la conducción de iones externos.
- En todas las membranas sintetizadas se conserva la bidimensionalidad y orden de las fases laminares del filler dispersado, mejorandose las propiedades de conducción y transparencia, especialmente para la membrana con un 5%wt de bentonita(Li-PAN), la que alcanza un valor conductividad de $4.2 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

- La dispersión de 3%wt del nanocomposito Bentonita(Li-POE) en POE Mw.600.000 permite mejorar hasta 10 veces las propiedades mecánicas aquí descritas, lográndose propiedades similares a las del POE Mw. 4.000.000 puro.

- El efecto positivo de los nanocompositos Bentonita(Li-Polímero) sobre las propiedades de los polímeros (PAN y POE) utilizados en este estudio puede ser comprendido considerando las interacciones electroestáticas y ácido-base de Lewis entre el polímero y su anfitrión laminar mejorando en ambos su actividad de portador de especies electroactivas, así como la compatibilidad del filler con el polímero y la orientación del nanocomposito en la matriz polimérica

- La dispersión de nanocompositos laminares tipo Bentonita-Li-polímero en una matriz polimérica en estado sólido permite obtener materiales versatilidades de gran potencialidad para ser utilizados como aditivos para mejorar el diseño, fabricación y aplicaciones que van desde el diseño de nuevos absorbentes hasta elementos constituyentes de dispositivos electroquímicos.

Referencias

A. Du Pasquier, P.C.Warren, D.Culver, A.S. Gozdz, G.G. Amatucci and J.M. Tarascon, Meeting of the Electrochem. Soc., Hawaii, October 17-2, 1999, Abstr. No. 116.

A.M. Sthephan, 2005, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *European Polymer Journal* 42, 21-42.

A.M.Sthephan, 2006, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* 47, 5952-5964

A.K. Vijh, "Electrochemistry of Metals and Semiconductors: The Application of Solid State Science to Electrochemical Phenomena," Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. 1973, J.W. Diggle, A.K. Vijh, Editors "The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series: Oxides and Oxide Films," Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y. 1976. Vol. 4.

B. L. Deopura, R. Alaguirusami, M. Joshi and B. Gupta, 2008, Polyesters and polyamides, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, pp 42-58, pp 354-432.

B. K. Theng, 1979, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, Elsevier Scientific Publishing Company, pp 37-49.

C. Robitaille, J. Prudhomme, 1983, *Macromolecules* 16, pp 665.

D.E Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, 1973, Complexes of alkalis metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* 14, 589

D.O. Ralegh, in "Electroanalytical Chemistry," A.J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc., N.Y., 6, 1973.

E. Benavente, M.A. Santa Ana, G. González, *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 87.

E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis, 2000, Computer Simulations Studies op PEO/Layar Silicate Nanocomposites, *Chem mater*, Vol 12, pp 2161-2167.

E. G. Tuesta , M. Vivas, *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, N° 1, (26-36)

F. Croce, Scrosati, 1999, Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes, *J. Phys. Chem* 103, 10632-10638.

F. Croce, B. Scrosati, G.B. Apetecchi, L. Perci, 1998, nanocomposites polymer electrolyte for lithium batteries, *Nature* 394, 456-458.

F. Bergaya, M. Vayer, 1997, *Applied Clay Science*, vol. 12, pp 275-280

Fred W. Bill Meyer, 1975, *Ciencia de los polímeros*, Editorial Reverté S.A, pp 129-136.

F. Croce, B. Scrosati, G.B. Apetecchi, L. Perci, 1998, nanocomposites polymer electrolyte for lithium batteries, *Nature* 394, 456-458.

Fred W. Bill Meyer, 1975, *Ciencia de los polímeros*, Editorial Reverté S.A, pp 63, 143.

Francisco Lopez Carrasquero, 2005, *Fundamentos de Polímeros, Derechos reservados* © 2004, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: escueladequimica@hotmail.com, pp 42-44

F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, 2006, *Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd. All rights reserved, pp 16.

Guido Kickelbick, 2007, *Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp 3.

Huaizhi Geng, Rachel Rosen, Bo Zheng, 2002, Fabrication and properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and functionalized Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*, Vol 14, N°14, pp 1387-1390.

H. J. Walls, M. W. Riley, R.R. Singhal, R.J. Spontak, P.S. Ferkiw, S.A. Khan, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 710.

H. Takeshita, Intl. Seminar Exhibit on Primary Secondary Cells, Fort Lauderdale, Fla, March 2001

J. Frenkel, *Z. Physik* 35, 652, 1926.

J.D. Roberts, 1974, Química orgánica de metano a macromoléculas.

Jingyu Xi, Xiaozhen Tang, 2004, Nanocomposite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) and solid super acid for lithium polymer battery, Chemical Phys Letters, vol 393, pp 271-276.

J.P. Bell, J.H. Dumbleton, Text. Res. J. 41 (1971) 196.

J.M. Tarascon, G.C. Amatucci, C.N. Schmutz, A.S. Gozdz, P.C. Warren and F.K. Shokoohi, IMLB-8, Nagoya, Japan, June 1996, abstr. I-C-I.

Kazunori Ozawua, 2009, Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications, WHILLEY VCH, pp 1-3, 211.

Kuixiong Gao, 1993, Polyethylene glycol as an embedment for microscopy and histochemistry, CRC press INC. pp 20-45

K. I. Suresh^{1*}, K. Saji Thomas¹, B. S. Rao.¹ and C. P. Reghunadhan Nair, 2008, Viscoelastic properties of polyacrylonitrile terpolymers during thermo-oxidative stabilization (cyclization), Polym. Adv. Technol, vol 19, pp 831-837

L. A. Guilherme, R. S. Borges, E. Mara S. Moraes, G. Silva, 2007, Ionic Conductivity in Polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/Lithium Perchlorate solid polymer electrolytes, Electrochimica Acta, Vol 53, pp 1503-1511.

M. Moreno, E. Benavente, G. González, V. Lavayen, C. Sotomayor, 2006, Mol. Cryst. Liq. Cryst, Vol. 448, pp. 123/[725]-131/[733].

M. Sidney Quezada, R.A. San Gil, Quimica Nova, 23(3) (2000)

Mohan, S.; Dattaguru, B. Gopalakrishnan, 2003, Smart Materials, Structures, and Systems. S. Proceedings of the SPIE, Volume 5062, pp. 629-636 (2003).

N.W. Ashcroft, and N.D. Mermin, "Solid State Physics," 1976, Ch. 30, Saunders Co., USA, p. 616.

Olagoke Olabisi, 1997, Handbook of thermoplastics, Marcell Dekker INC, pp 177-200.

- Peter C. Le Baron, Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia, 1999, Polymer-Layered silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, Vol 15, pp 11-29.
- P.G. Bruce, B. Scosati, 2008, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem* 47, 2930-2946.
- P. G. Bruce, 1987, Polymer electrolyte reviews I, Eds J. R. Mac Callum and C. A. Vincentt, Elsevier Applied Science London, pp 237
- P. G. Bruce, Zlalta Stoeva, Yuri G. Andreev, 2003, Ionic Conductivity in the Crystalline Polymer Electrolytes PEO₆:LiXF₆, X= P, As, Sb., *J. AM. CHEM SOC*, Vol 125, pp 4619-4626.
- P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, 1990, Polymer-Salt Intercalation Complexes in Layer Silicates, *Advanced Materials*, Vol 2 N°11, pp 545-547.
- P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, 1992, Poly(Ethylene oxide)-silicate intercalation materials, *Chem. Mater* 4, 1395-1403.
- P. Aranda, M. Darder, R. Fernández-Saavedra, M. López-Blanco, E. Ruiz-Hitzky, 2006, *Thin Solid Films*, vol 495, 104.
- R. G. Pearson, 1973, Hard and soft acid and basic, Downen, Hutchinson Roff, I. NC. Pennsylvania, pp 53-59
- R. Quijada, 1974, Stereo regular polymerization of epoxides catalysed by "poly-u-oxo-zinc ethyl, University of Manchester, England, pp 5; 39-50.
- Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr. 1995, *Introducción a la Química de los Polímeros*, Reverté, S.A, pp 322, pp 92-94, 122-153
- S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, 2008, A Review on Polymer-Layered Silicate nanocomposites, *Progress in polymer science* 33, pp 1119-1198.
- Suresh G. Advani, *Processing and Properties of Nanocomposites*, Copyright © 2007 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., pp 247-347.
- S. Ramesh, Tan Winie, A.K. Arof, 2007, Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride-polyethylene oxide (PVC-PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells, *European Polymer Journal*, Vol 43, pp 1963-1968.

Supras Sinha Ray, Massami Okamoto, 2003, Polymer/Layered silicate nanocomposites: a Review from preparation to processing, Progress in Polymer Science, Vol 28, pp 1539-1641.

S. Rajendran, R. Kannan and O. Mahendran, 2001, AC Impedance, FTIR and XRD Investigations of Polyacrylonitrile Complexed with LiCF_3SO_3 , Ionics, Vol 7, pp 126-129.

Shan Wong, R. Vaia, E. P. Giannelis, 1996, Dynamics in a Poly(ethylene oxide)-based nanocomposites polymer electrolyte probed by solid state RMN, Solid State Ionics 86-88, pp 547-557.

Seok Kim, Soo-Jin Park, 2007, Preparation and ion-conducting behaviors of poly(ethylene oxide)-composite electrolyte containing lithium montmorillonite, Solid State Ionics, vol 178, pp 973-979.

Suzana Pereira Nunes and Klaus-Viktor Peinemann, 2006, Membrane Technology in the Chemical Industry, Second, Revised and Extended Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 22-50

S. Panero, D. Satolli and B. Scrosati. 2002. High voltage lithium polymer cells using a PAN-Based composite electrolyte. ECS 149. A414-A417.

T. H. Epps, T. S. Bailey, R. Waletzko, 2003, Macromolecules 36, pp 2873.

T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, and S. Tsuge, 1990, Structural Study of Polyacrylonitrile Fibers during Oxidative Thermal Degradation by Pyrolysis-Gas Chromatography, Solid-state IBC Nuclear Magnetic Resonance, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Macromolecules, Vol 23, pp 2460-2465

Walter A. vab Schaňkwijk, Bruno Scrosati, 2002, Advanced in Lithium Ion Batteries, Kluwer Academic Publishers, pp 1, pp 3, pp 233, pp 253, pp 252-253, pp 234-265, 252-347.

Wolfgang H. Meyer, 1997, Polymer electrolytes for Lithium Ion Battery, Advanced Materials.

Y. C. Ke, P. Stroeve, 2005, Polymer-Layered silicate and Silica Nanocomposites, Elsevier B.V. All rights reserved, PP 333-350.

Y. Aihara, G.B. Appetecchi and B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., in press

Young-Wook Park, Dong-Sung Lee, 2005, The fabrications and properties of solid polymer electrolytes based on PEO/PVP blends, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 351, pp 144-148.

Ya-qi Zhao a, Cheng-guo Wang , Yu-jun Bai, 2008, Property changes of powdery polyacrylonitrile synthesized by aqueous suspension polymerization during heat-treatment process under air atmosphere, *Journal of Colloid and Interface Science*, doi:10.1016/j.jcis.2008.09.055

Z. Bashir: S.P. Church and D.M. Price, 1993, The formation of polymer-solvent complexes of polyacrylonitrile from organic solvents containing carbonyl groups, *Acta Polymer*, Vol 44, p p 211-218

[.http://www.technologyreview.com/energy/22351/#afteradbody](http://www.technologyreview.com/energy/22351/#afteradbody)

<http://www.batteryuniversity.com/>

<http://pslc.ws/macrogcss/pan.html>

En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.

Lee Smolin.