

# DINÁMICA DEL PROTÓN EN MATERIA CONDENSADA: POLÍMEROS Y CRISTALES IÓNICOS

Rubén A. Vargas\*

## RESUMEN

Vargas, R. A. Dinámica del protón en materia condensada: polímeros y cristales iónicos. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 37 (142): 75-88, 2013. ISSN: 0370-3908.

Usando medidas de espectroscopia de impedancias en el rango de las radiofrecuencias en dos tipos de conductores protónicos con estructuras desordenadas, cristales iónicos con enlaces de hidrógeno desordenados ( $MH_2PO_4$ ,  $M = NH_4, K$ ) y polímeros sólidos basados en poli alcohol de vinilo (PVOH), se ha investigado la dinámica de protones. Se encuentra que obedecen a similares características en los espectros de la conductividad, permitividad y módulo eléctrico complejos. En efecto, muestran una activación térmica de la conductividad tipo Arrhenius; sus conductividades son descritas a altas frecuencias ( $\omega/2\pi$ ) por una ley de potencia  $\omega^n$ , donde  $n < 1$  (Jonscher) y el módulo eléctrico en el dominio del tiempo sigue una función de decaimiento exponencial  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación y  $\beta < 1$  indica el ralentamiento de los procesos de relajación como consecuencia del salto protónico.

**Palabras clave:** polímeros, cristales iónicos, dinámica protónica, relajación eléctrica, comportamiento universal.

## ABSTRACT

Using impedance spectroscopy measurements in the radio-frequency range in two types of proton conducting materials with disordered structure, ionic crystals with disordered hydrogen bonds ( $MH_2PO_4$ ,  $M = NH_4, K$ ) and solid polymers based on poly (vinyl alcohol) (PVOH), the proton dynamics have been investigated. They display similar characteristics of their complex conductivity, permittivity and electric modulus spectra. Both materials show an Arrhenius-type thermally activated conductivity; their conductivities are described at high frequencies ( $\omega/2\pi$ ) by a power-law dependency  $\omega^n$  (Jonscher's law) and the electric modulus spectra follows in the time domain an exponential decay function  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ , where  $\tau$  is the relaxation time and  $\beta < 1$  indicates the slowing down of the relaxation process as a result of proton hopping.

**Key words:** polymers, ionic crystals, proton dynamics, electrical relaxation, universal behavior.

\* Departamento de Física, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Cali, Colombia.

## 1. Introducción

La conductividad protónica juega un papel muy importante en procesos tan diversos como la fotosíntesis de las plantas y la producción de electricidad en una celda de combustible de hidrógeno. Por consiguiente, el transporte y los fenómenos de transferencia de protones requieren de amplios estudios fundamentales bajo diferentes enfoques investigativos.

afortunadamente, los datos disponibles, aunque abundantes, son bien heterogéneos, y el entendimiento acumulado hasta el presente de los pasos elementales subyacentes, incluyendo sus mutuas dependencias, estas aún en sus inicios.

Se encuentra más allá del propósito de este artículo relacionar los sistemas materiales para los cuales se tenga referencia del transporte protónico incluyendo sus colisiones a altas energías que tienen lugar en los colimadores atómicos para investigar la estructura de la materia. Nuestro propósito en este trabajo se basa, más bien, en presentar y analizar resultados que hemos obtenido del estudio de la dinámica de protones en materiales iónicos con estructuras desordenadas, principalmente basados en polímeros y ácidos sólidos con hidrógenos estructurales.

Materiales poliméricos que sean conductores iónicos en estado sólido son materiales atractivos para desarrollar separadores electrolíticos, puesto que su estructura y morfología puede variarse en amplios rangos y por ende adaptarse a

positivos, tales como baterías, ventanas electrónicas, sensores químicos, celdas de combustible y supercondensadores (Yuan *et al.* 2011, Peighambardoust *et al.* 2010, Smolinka 2009; Yang & Wu. 2009). En todas estas aplicaciones se necesitan altas conductividades iónicas para optimizar los electrolitos poliméricos y es por consiguiente, importante encontrar métodos para aumentar la conductividad iónica en la mezcla de diferentes tipos de precursores que intervienen en la síntesis del complejo polimérico. Además, los polímeros y los compósitos poliméricos han ganado una importancia cada vez más creciente en la tecnología que se requiere hoy para reducir la contaminación del medio ambiente y por ser considerados apropiados para desarrollar una electroquímica en estado sólido (Yang *et al.* 2008; Cheng *et al.* 2007).

Entre los materiales poliméricos que han llamado la atención para desarrollar membranas que reúnan las propiedades de estabilidad térmica, mecánica y electroquímica para ser usados como separadores electrolíticos en estado sólido están los polialcoholes como el polialcohol de vinilo (PVOH) que es un polímero sintético, no tóxico, hidrofílico y biodegradable. Debido a estas excelentes propiedades y a su bajo costo, ha sido usado en diferentes áreas de investigación,

desarrollo y producción que se extienden desde los campos de la técnica textil, empaques, celdas polares, cementos (Lee *et al.* 2009) hasta los de los biomateriales (Wan *et al.* 2010) y aplicaciones médicas (Jiang *et al.* 2011).

Nuestro programa de investigación en membranas poliméricas intercambiadoras de protones (PEMs) usando como polímero precursor macromoléculas de PVOH, se basa en la necesidad de proponer coordinar los grupos OH de las cadenas poliméricas con especies iónicas suministradas por sales y ácidos disueltos en la matriz polimérica con alto grado de hidrólisis (Vargas *et al.* 1999, 2000, 2001; Palacios *et al.* 2003; Zapata *et al.* 2007).

Las temperaturas de operación óptima de las membranas poliméricas hidratadas pueden incrementarse si materiales nanoestructurados como óxidos metálicos (esto es,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ), fosfatos metálicos (esto es,  $\text{ZrP}$ ,  $\text{TiP}$ ) o heteropolíácidos (HPA) se introducen en la estructura de la membrana (Yang. 2007). La naturaleza higroscópica de estos materiales o su porosidad, pueden ayudar a retener agua en la matriz, permitiendo así operaciones por encima de los  $100^\circ\text{C}$ , usualmente alrededor de  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ . Estas combinaciones pueden también suministrar mayor estabilidad mecánica a las membranas de composites poliméricos (Vargas *et al.* 2011).

Otros materiales orgánicos, tal como el poli-benzimidazole (PBI), pueden usar ácidos como transportador de protones, como el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en el caso del PBI, que permitan operar a más altas temperaturas que los hidratados, siendo este límite de aproximadamente  $180^\circ\text{C}$  para el PBI +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Goñi-Urtiaga *et al.* 2012).

Entre los materiales inorgánicos, que también son objeto de nuestro estudio y que son promisorios para desarrollar membranas intercambiadoras de protones, son los denominados ácidos sólidos (Norby. 1999), los cuales pueden operar a temperaturas intermedias ( $150\text{-}300^\circ\text{C}$ ). Estos materiales lo constituyen compuestos con hidrógenos estructurales, como los que pertenecen a la familia  $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)$ , ( $\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ), los heteropolíácidos y los pirofosfatos (Goñi-Urtiaga *et al.* 2012). Nuestro grupo de trabajo investiga los ácidos sólidos, en forma cristalina o forma amorfa, en las que se dispersan nanopartículas de óxido metálico, de los cuales presentaré en este artículo algunos ejemplos.

En el caso de los ácidos en soluciones acuosas como el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), se disocian de acuerdo con el siguiente mecanismo de disociación protónica  $\text{pK}_a$ , generando protones hidratos, lo que da lugar a la siguiente conductividad protónica sin embargo, los compuestos con hidrógenos estructurales como los arsenatos y pirofosfatos, exhiben en estado anhidro una alta conductividad protónica a

consisten usualmente de un metal alcalino (o  $\text{NH}_4$ ) y cadenas de oxianiones tetraédricas, enlazados entre sí por puentes de hidrógeno. La fórmula general es  $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)$ , ( $\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ). Estos materiales exhiben baja conducción protónica a temperatura ambiente pero por encima de ciertas temperaturas, la conducción protónica se crece por varias órdenes de magnitud.

En la Tabla 1 se ilustra la conductividad eléctrica de un número de materiales conductores de protones y otros iones y sus correspondientes temperaturas de operación, principalmente para su uso en celdas de combustible.

**Tabla 1.** Conductividad eléctrica de varios tipos de conductores iónicos para aplicaciones en celdas de combustible y sus correspondientes rangos de temperatura de operación óptima.

Electrolito	Nafon®, PVOH	Ácidos sólidos	PBI- H3PO4	Li2CO3/K2CO3 fundido	Óxido sólido ZrO2/Y2O3
Temperatura de operación	30 – 80°C	120 – 200°C	180 – 250°C	500-650°C	800-1000°C
Conductividad S cm-1	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-1}$
Carga móvil	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^-$	$\text{O}^-$

Aunque se ha estudiado el efecto de los grupos funcionales o de las nanopartículas inertes de óxidos cerámicos en las propiedades macroscópicas (bulto) de los composites poliméricos o cristalinos, es poco lo que se conoce de la dinámica, esto es, de las escalas de tiempo y longitud de los movimientos

estos materiales. Esta información es importante a medida que nuestro objetivo sea el uso de los conceptos de una física a nanoescala para explicar su comportamiento macroscópico.

El objetivo de nuestro estudio es analizar el efecto de las variables moleculares que incluyen el tipo, la concentración, la arquitectura de los los grupos funcionales o de las nanopartículas inertes, así como las características de la matriz polimérica o de la estructura cristalina del material hospedero en los aspectos dinámicos de las compositas resultantes. Para nuestro conocimiento, el uso de las técnicas de espectroscopia de relajación dieléctrica y de conducción iónica ha sido poco usada investigar del efecto de la arquitectura molecular de la fases que intervienen en una composita.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Permittividad, conductividad y pérdidas dieléctricas:

La respuesta eléctrica de un material se describe básicamente por las ecuaciones de Maxwell, en especial la relacionada con la densidad de corriente total dependiente del tiempo,  $\vec{J}(t)$ ,

$$\vec{J}(t) = \sigma_0 \vec{E}(t) + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1)$$

Resumiendo, los materiales que pueden usarse como conductores protónicos para desarrollar membranas intercambiadoras de protones (PEM) se dividen en dos grandes grupos principales: materiales orgánicos o inorgánicos. Sin embargo, se ha inferido de varios estudios (Matosa *et al.* 2011), que la mezcla de componentes inorgánico/orgánico ofrece una sinergia para combinar las ventajas técnicas de cada material con el objetivo de formar membranas híbridas o compositas nan o estructurados con propiedades mejoradas.

donde  $\vec{E}, \vec{D}$  son el campo eléctrico externo y el vector de desplazamiento eléctrico, respectivamente, relacionados por

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon^* \vec{E} \quad (2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío ( $=8.854 \times 10^{-12} \text{ Mm}^{-1}$ ) y  $\epsilon^*$  la permitividad relativa del material.

Tomando la transformada de Fourier de la Ec.(1), obtenemos:

$$\vec{J}(\omega) = \sigma_0 \vec{E}(\omega) + i\omega \vec{D}(\omega) \quad (3)$$

O en término de la susceptibilidad eléctrica,  $\chi^*$ , teniendo en cuenta que, la parte real y la parte imaginaria de la permitividad relativa,  $\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon''$ , son respectivamente,

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \chi'(\omega), \epsilon''(\omega) = \chi''(\omega) \quad (4)$$

Con lo cual, las Ecs. (2) y (3) se convierten en:

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] \vec{E}(\omega) \quad (5)$$

$$\vec{J}(\omega) = \{\sigma_0 + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) + i\epsilon_0 \omega [1 + \chi'(\omega)]\} \vec{E}(\omega) \quad (6)$$

En la Ec. (6), solamente el componente de  $\vec{J}$  en fase con  $\vec{E}$  contribuye a la pérdida de potencia debido al efecto Joule, de tal forma que nos referimos a  $\chi''$  como la pérdida dieléctrica. Además, por la ley de Ohm,  $\vec{J} = \sigma^* \vec{E}$ , donde  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$  es la conductividad compleja, obtenemos

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) + i\epsilon_0 \omega [1 + \chi'(\omega)] \quad (7)$$

O, en término de la permitividad eléctrica, Ec. (4),

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + i\varepsilon_0\omega\varepsilon^*(\omega) \quad (8)$$

Sin embargo, un impedancímetro mide la respuesta eléctrica (15),  $M$  [material iónico]  $M$  ( $M$ = electrodo metálico), la impedancia  $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$  se obtiene de la función respuesta

$$V(\omega) = Z^*(\omega)I(\omega) \quad (9)$$

donde  $V = Ed$  y  $I = JA$ . Además, la conductividad compleja se obtiene de la admitancia  $Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega)$ , que en término del espectro de impedancias llega a ser

$$\sigma^*(\omega) = \left(\frac{d}{A}\right) \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (10)$$

Además, usando la Ec. (8), la permitividad eléctrica relativa, se calcula de

donde  $C_0$ , capacitancia del condensador por vacío.

## 2.2 Módulo eléctrico

Una imagen en el dominio de tiempo de los efectos de relajación en la relajación de la conductividad compleja puede obtenerse del formalismo del módulo eléctrico  $M^*(\omega)$  que describe la relajación del campo eléctrico  $E$  a un voltaje desplazamiento constante,  $\vec{D}$  (Rivera *et al.* 2001). Por otra parte, en el dominio de la frecuencia, el módulo eléctrico complejo,  $M^*(\omega)$  sea por  $\vec{E} = M^*(\omega)\vec{D}$  puede obtenerse de los datos de impedancia mediante la expresión:

El factor de pérdida,  $\tan\delta$

$$(13)$$

Los efectos de correlación en el salto de los iones, como respuesta a las señales eléctricas, se describen mediante una función de decaimiento del campo eléctrico  $\Phi(t)$ , la cual se obtiene del espectro del módulo (Ec. 12), ajustándolo a (Rivera *et al.* 2001):

$$(14)$$

donde  $M_\infty$  es el inverso de la permitividad eléctrica a altas frecuencias,  $\varepsilon(\omega \rightarrow \infty) = \varepsilon(\infty)$ . Funciones de decaimiento exponencial estiradas tipo Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), de la forma

se han obtenido mediante el ajuste de datos del módulo dependiente de la frecuencia a la ecuación (15)

tro exponencial de estiramiento  $\beta$  describe la disminución del proceso de relajación como resultado de la correlación en el salto de los iones, (Rivera *et al.* 2001), tal que uno espera que sea cercano a cero movimientos iónicos fuertemente correlacionados y uno para saltos aleatorios tipo Debye.

Para el caso no correlacionado de Debye, cuando los saltos iónicos no están correlacionados  $\beta=1$ , entonces la Ec. (15) es

$$, \quad t_D = \text{tiempo de relajación de Debye,}$$

Con lo cual, reemplazando en la Ec.(14), obtenemos

$$(16)$$

En la figura 1 se ilustra la variación con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico para varios valores del factor de Debye  $t_D$ .



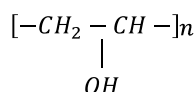
Esta ecuación muestra como en el caso de que la respuesta del campo eléctrico sea una exponencial pura, la parte real de la conductividad es independiente de la frecuencia y toma el valor:

$$\sigma' = \sigma_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\tau_D} \quad (18)$$

### 3. Métodos experimentales

#### 3.1. Características estructurales de los materiales

El PVOH consiste de unidades monoméricas con grado de polimerización  $n$ :



en las que la estereoregularidad del grupo OH a lo largo de la cadena principal genera diferentes combinaciones poliméricas (Ram & Mandal, 2004), esto es, cuando todos los grupos OH se ubican en el mismo lado del plano de las cadenas poliméricas (isotáctico); o alternándose (sindiotáctico); o en forma aleatoria (atáctico). Estudios previos (Ram & Mandal, 2004) presentan fuertes evidencias de que bajo condiciones favorables la distribución se hace de los grupos OH a cada lado de la cadena principal, lo que permite diseñar un polímero regulado en su estructura de cadenas.

La ausencia de la estereoregularidad de los importantes miembros de la familia de los polímeros de PVOH-H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O nos permite estudiar las propiedades nanométricas de estos materiales cuando se agregan un electrolito (H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) a la estructura. Este tipo de membranas, que han sido ampliamente usadas como PEM, el nuestro basado en PVOH, tiene una buena conducción protónica y buenas propiedades mecánicas.

de conducción protónica llamado "mecanismo vehicular" (Kreuer, 1996). El protón se difunde junto con un vehículo (como H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) donde la difusión opuesta de un vehículo no protonado (H<sub>2</sub>O) permite el transporte neto de protones. En este polímero, la trayectoria de conducción para protones se forma entre grupos ácidos laterales (esto es, -HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> Kreuer, 1996). Durante la absorción de agua, el grupo ácido se ioniza y atrae las moléculas de H<sub>2</sub>O para formar inicialmente cavidades rodeadas de grupos (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de dimensiones nanométricas donde se ubica el agua absorbida. El resto de

red polimérica formada por las columnas de la estructura de polímero. Cuando, después de la absorción de agua, el polímero llega a una densidad volumétrica crítica, estas regiones nanométricas comienzan a interactuar entre sí y forman una ruta continua para la conducción protónica y la difusión de las moléculas de H<sub>2</sub>O a través de la membrana (fenómeno denominado percolación). Una separación de fases nanoestructurada en las membranas

promedio del diámetro de los regiones entre 3 y 6 nm han sido validadas experimentalmente a través de varios métodos como por ejemplo dispersión con neutrones a pequeños y amplios ángulos (SANS), así como por rayos X (SAXS) Kusoglu et al. 2010. Aunque al respecto no existe un consenso entre los investigadores sobre el tamaño y forma de los canales que interconectan las regiones. Es claro, sin embargo, que se requiere, o bien una fase hidrofílica continua o que percola a través de la matriz polimérica, similar a una estructura porosa que facilite el mecanismo de transporte de carga asistido por la presencia de agua, que explique la conductividad iónica en las membranas PEM.

En las membranas basadas en polímeros de PVOH se forman regiones en la matriz polimérica coordinadas con sus grupos laterales que se segregan en las regiones líquidas ricas en agua y H<sub>2</sub>O que se interconectan para grandes cantidades de agua y ácido y explicar así el fenómeno de percolación a partir de una concentración crítica de estos componentes. Este tipo de membranas, que han sido ampliamente usadas como PEM, el nuestro basado en PVOH, tiene una buena conducción protónica y buenas propiedades mecánicas.

protónico en las membranas, también es el vehicular (Vargas et al. 1996).

Las temperaturas de operación óptima de las membranas poliméricas tratadas pueden incrementarse si materiales nanoestructurados como óxidos metálicos (esto es, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>), fosfatos metálicos (esto es, ZrP, TiP) o heteropoliaácidos (HPA) se introducen en la estructura de la membrana. La naturaleza higroscópica de estos materiales o su porosidad, pueden ayudar a retener agua en la matriz, permitiendo así operaciones por encima de los 100°C, usualmente alrededor de 120-130°C. Estas combinaciones pueden también suministrar mayor estabilidad mecánica a las membranas de compositos poliméricos (Matosa et al. 2011, Morita et al. 2006; Hasani-Sadrabadi et al. 2009).

Un nivel de desorden estructural diferente a las de los materiales poliméricos puede distinguirse en los materiales cristalinos. En un sólido iónico con ordenamiento cristalino perfecto, es imposible la difusión de carga. Sin embargo, existen cristales iónicos con subredes estructuralmente desordenadas

como el  $\alpha$ -AgI ( $T > 147^\circ\text{C}$ ) con alta conducción iónica en estado sólido (Funke & Banhatti, 2006). En nuestro grupo de trabajo desarrollamos un programa de investigación en los denominados ácidos sólidos, los cuales pueden operar como excelentes conductores protónicos sólidos a temperaturas intermedias ( $150\text{-}300^\circ\text{C}$ ). Estos materiales son perfectos, es imposible la difusión de carga. Sin embargo, existen cristales iónicos con subredes estructuralmente desordenadas como el  $\alpha$ -AgI ( $T > 147^\circ\text{C}$ ) con alta conducción iónica en estado sólido (Funke & Banhatti, 2006). En nuestro grupo de trabajo desarrollamos un programa de investigación en los denominados ácidos sólidos, los cuales pueden operar como excelentes conductores protónicos sólidos a temperaturas intermedias ( $150\text{-}300^\circ\text{C}$ ). Estos materiales son compuestos con hidrógenos estructurales como los hidrosulfatos y fosfatos, y consisten usualmente de un catión (o  $\text{NH}_4$ ) y cadenas de oxianiones tetraédricas, enlazados entre sí por puentes de hidrógeno. La fórmula general es  $\text{M}_x\text{H}_y\text{A}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$ ) [4]. Al contrario a lo que ocurre con los ácidos en soluciones acuosas como el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido clorhídrico ( $\text{HClO}_4$ ), los cuales se disocian en acuosos y su tasa de disociación  $p_{\text{Ka}}$ , generando protones hidratados, los ácidos sólidos exhiben en estado anhidro una conducción protónica a

Los compuestos cristalinos exhiben baja conducción protónica a temperatura ambiente, e incluso un ordenamiento polar a bajas temperaturas, pero por encima de ciertas temperaturas, la conducción protónica crece por varias órdenes de magnitud. Hay una disputa en la literatura con relación al mecanismo por el cual este cambio de conducción protónica. Nuestro grupo de trabajo (Ortiz *et al.* 1999; Ortiz *et al.* 2006; Jurado *et al.* 2012) y Lee (Lee, 1996), explicamos este aumento en la conducción por reacciones de deshidratación

de agua y luego se prolonga hacia su interior al aumentar la temperatura. El agua generada es responsable de la movilidad de protones a través del material electrolítico. El mecanismo que proponemos es el siguiente:



Otros autores, tales como Baranov (Baranov *et al.* 1982) atribuyen este aumento de la conductividad a un cambio de fase en el volumen del material. De acuerdo con este modelo, a temperaturas por encima de  $130^\circ\text{C}$  (dependiendo de su composición química), el material experimenta un cambio estructural a una fase estable a altas temperaturas. En esa fase

los átomos poseen grados de libertad rotacionales en la red cristalina. Esto conduce a un desorden en los enlaces de hidrógeno entre los grupos aniónicos, a causa de un nuevo arreglo de la red, permi-

tiendo más combinaciones de posibles enlaces de hidrógeno, lo que resulta en la formación de una ininterrumpida trayectoria para la migración de protones de sitios ocupados a otros desocupados (saltos de protones). Este mecanismo es fre-

cuente en este mecanismo se diferencia del vehicular en que la conducción se logra por saltos de protones entre oxianiones en lugar de una conducción por un solvente protónico

Con el uso de las membranas poliméricas, también se prepararon los compuestos nanoestructurados mediante la dispersión de nanopartículas cerámicas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ) en la matriz polimérica, observando, en general, que la concentración del dispersor y su naturaleza (morfología, tamaño) juegan un papel importante en la conductividad del compuesto (Vargas *et al.* 2011). Se estudió el efecto del tratamiento de las fases como función de la temperatura.

Una descripción detallada de la preparación de las muestras se presenta en las referencias (Vargas *et al.* 2011) para las membranas poliméricas y en las referencias (Jurado *et al.* 2012) para las cristalinas.

### 3.2. Técnicas experimentales

Las medidas de espectroscopía de impedancias han sido realizadas usando los medidores LCR (inductancia, capacitancia, resistencia) de alta precisión HP4284A y HP4285A, controlados automáticamente, en el rango de frecuencia entre 20 Hz y 20 MHz y para temperaturas por encima del ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$ . Las muestras fueron en forma de membranas circulares de 10 mm de diámetro y alrededor de 1-1.5 mm de espesor, en cuyas caras se depositaron electrodos. Las medidas fueron realizadas bajo una atmósfera de nitrógeno para asegurar un ambiente inerte. Más detalles de las medidas de impedancia en sistemas iónicos se discuten en la referencia (Jurado *et al.* 2012).

La caracterización térmica de las muestras se realizó con las técnicas usuales de calorimetría de barrido de modulación (MDSC) usando un equipo TA Instruments modelo Q1000 como de análisis termogravimétrico (TGA) (usando un equipo TA Instruments modelo 2050) para

caracterización estructurales se realizaron por difracción de rayos X, usando un difractómetro X'Pert de Panalytical con  $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ .

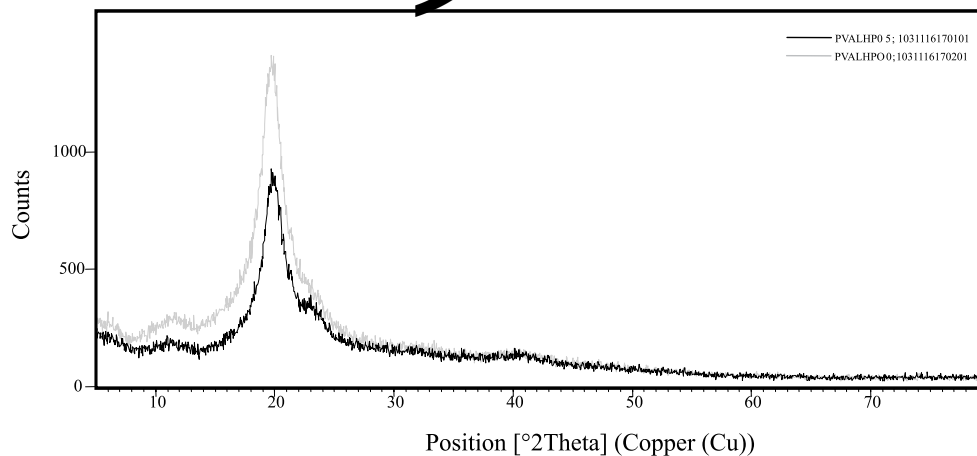
## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Membranas poliméricas basadas en PVOH.

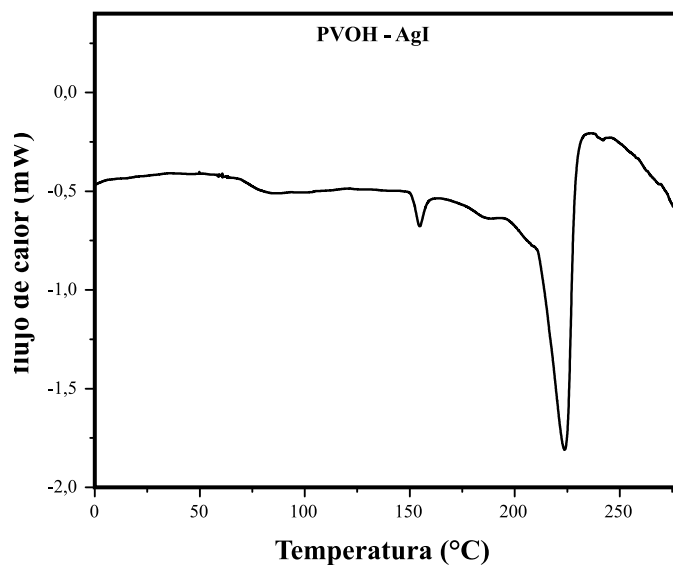
La figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X, tomado a temperatura ambiente, de una membrana preparada

de PVOH (espectro superior) y otra con PVOH- $H_3PO_2$  en la relación molar P/OH = 0.5 con contenidos de agua menor que el 10% en peso (espectro inferior). Se observa claramente el carácter amorfo de las membranas, siendo evidente solo un pico amplio alrededor de  $2\theta \approx 20^\circ$ , indicando cierto grado de cristalinidad en los polímeros. Sin embargo, la altura de este pico disminuye para la membrana con resultados de análisis térmico de una membrana basada en

(OH y AgI se muestra en **figura 3**, claramente un evento térmico en forma de escalón alrededor de  $70^\circ C$  asociado a la transición vítrea del polímero, seguida de un pequeño pico endotérmico cerca de  $150^\circ C$  atribuible a la transición estructural del AgI de la fase hexagonal a la fase cúbica. Finalmente, se observa un pico de fusión a  $200^\circ C$  debido a la fusión de la parte cristalina del polímero y discutido para membranas con composición similar en la referencia (**Fernández et al. 2005**).



**Figura 2** Patrones de difracción de rayos X de una membrana de PVOH puro (curva superior) y PVOH- $H_3PO_2$  (relación molar P/OH = 0.5) (curva inferior).



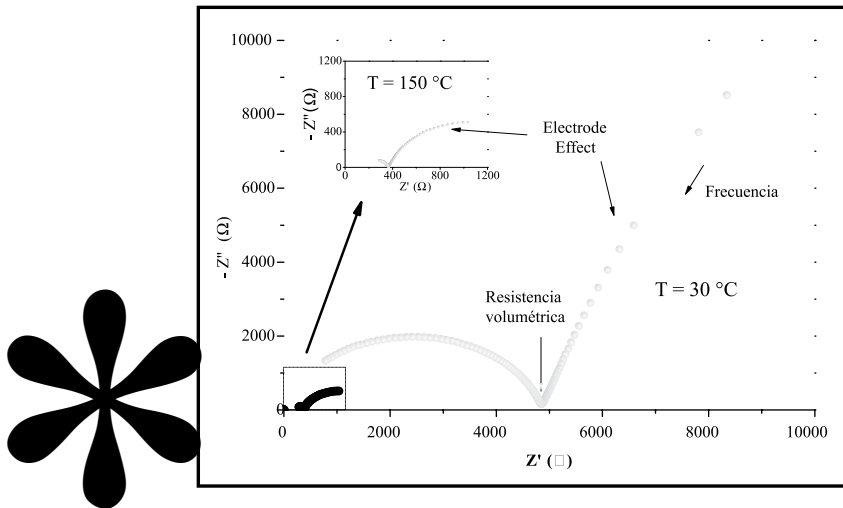
**Figura 3** Curva DSC de una membrana de PVOH dopada con AgI.

La **figura 4** muestra un espectro típico de impedancias,  $-Z'(\omega/2\pi)$  vs.  $Z''(\omega/2\pi)$  (diagrama de Nyquist) para una muestra de PVOH- $H_3PO_2$  con una fracción molar de P/OH = 0.10, registrado a 30 y a 150°C (recuadro), entre 10 Hz y 10 MHz. Nótese que el espectro tomado a 30°C muestra claramente una variación lineal a bajas frecuencias que decrece monótonicamente con el aumento de la frecuencia, seguido de un arco de circunferencia a altas frecuencias. Este es un comportamiento que frecuentemente se observa en la respuesta eléctrica en materiales iónicos con estructuras desordenadas, incluyendo cristales, vidrios y complejos poliméricos (Funke & Banhatti, 2006). La parte lineal del espectro a bajas frecuencias se debe a los

efectos de los electrodos (metal) con ambas caras de la muestra; mientras que el parte circular del espectro está

relacionada con los procesos de conducción en el volumen de la muestra. Es importante enfatizar que el incremento de la impedancia observado a bajas frecuencias cambia ligeramente cuando se usan electrodos de materiales diferentes (oro, platino, acero, plata, acero inoxidable) pero la respuesta eléctrica volumétrica de la muestra y su intersección con el eje real es esencialmente constante. La conductividad dc de la muestra se obtiene del intercepto del arco con el eje real, usando la Ec.(10) para  $Z'' = 0$ , esto es,  $\sigma_{dc} = (d/A)Z^{-1}$ .

En el espectro tomado a 150°C para la misma muestra, el intercepto con el eje real se reduce varios órdenes de magnitud, además de que predomina el efecto de los electrodos hasta frecuencias más altas, indicando el rápido incremento de la conductividad dc con la temperatura.



**Figura 4** Espectro típico de impedancias,  $-Z'(\omega/2\pi)$  vs.  $Z''(\omega/2\pi)$  (diagrama de Nyquist) para una muestra de PVOH- $H_3PO_2$ , con una fracción molar de P/OH = 0.10, registrado a 30 y a 150°C (recuadro), entre 10 Hz y 10 MHz.

En la **figura 5** se muestra la variación de la parte real de la conductividad como función de la frecuencia,  $f = \omega/2\pi$ , en una escala de logaritmo para la misma muestra P/OH = 0.10. Todas las

regiones que corresponden a los efectos de los electrodos, seguida por una región plana o poca dispersiva a frecuencias intermedias y, por último, una región con un crecimiento potencial de la conductividad con el aumento de la frecuencia.

Los diferentes cambios de regímenes de la variación de la conductividad con la frecuencia a medida que aumenta la temperatura de la muestra. La respuesta eléctrica en el volumen de la muestra (esto es, a frecuencias intermedias y altas, que

corresponden a las regiones planas y las dependientes como una ley de potencia, respectivamente) son frecuentemente descritas para materiales con estructuras desordenadas por la expresión fenomenológica de Jonscher (Jonscher, 1996):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} [1 + A(\omega/\omega_p)^n] \quad (20)$$

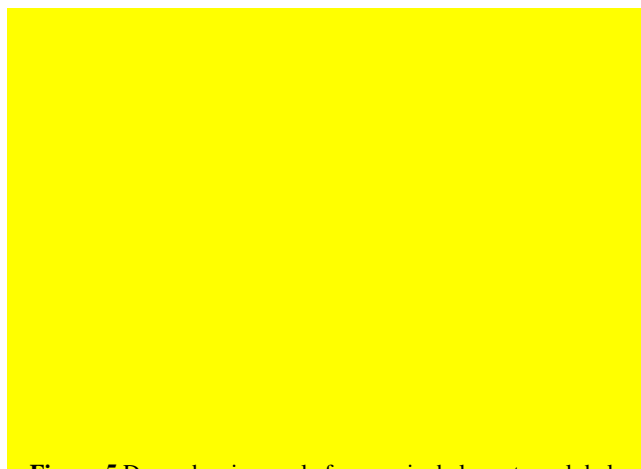
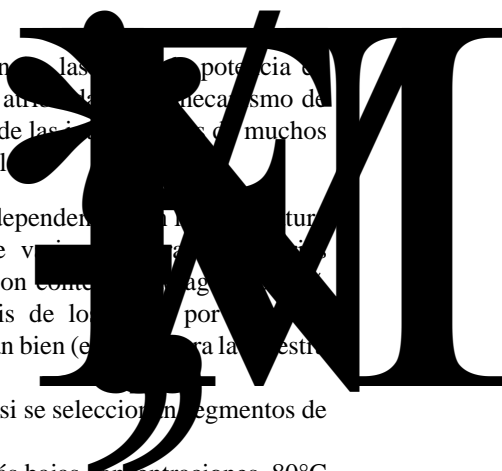
El exponente n varía entre 0.0 y 1.0 y está relacionado con el parámetro exponencial de estiramiento  $\beta = 1-n$  (Ec. 14), cuyo valor indica el grado de correlación de los saltos iónicos;  $\omega_p$  es una frecuencia característica que marca el cruce a la región potencial;  $\sigma_{dc}$  es la conductividad dc de la muestra, y A un parámetro de ajuste del orden de 1 que varía poco con

la temperatura. En consecuencia, las potencias de la conductividad ac han sido atribuidas al mecanismo de salto no aleatorio que resulta de las interacciones de muchos cuerpos entre las cargas móviles.

En la **figura 6** se presenta la dependencia de la conductividad dc de varias temperaturas, concentraciones de ácido y con contenido de agua en peso. Basados en análisis de los datos por cuadrados, líneas rectas ajustan bien (e

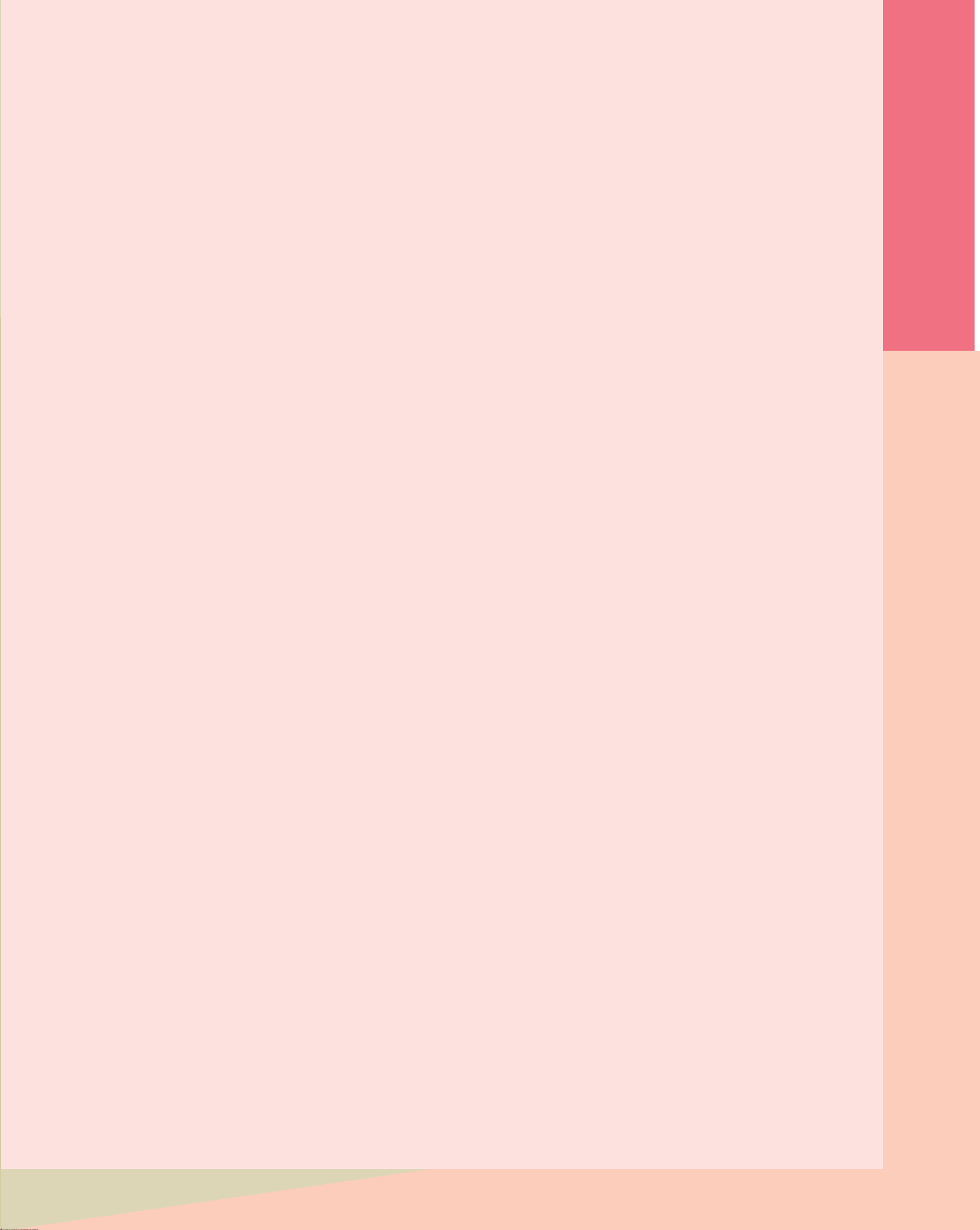
Arrhenius,  $\log \sigma_{dc}$  vs  $1000/T$ , si se seleccionan segmentos de

alrededor de  $70^\circ\text{C}$  para las más bajas concentraciones,  $80^\circ\text{C}$  para la de  $P/OH = 2.25$  y  $100^\circ\text{C}$  para la de  $P/OH = 3.0$ ). Las energías de activación,  $E_a$ , calculada del ajuste de los datos a



**Figura 5** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad en escala doble logarítmica a varias isoterms entre  $30$  y  $100^\circ\text{C}$  para  $P/OH = 0.10$ .

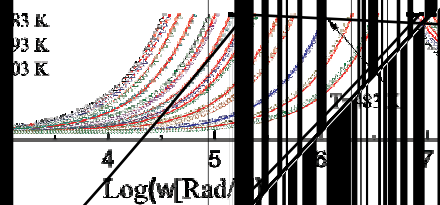
**Figura 6.** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc para  $P/OH = 0.10$  con un contenido de agua del  $10\%$  en peso. Las líneas sólidas son ajustes a la ecuación de Arrhenius  $\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/T$  (ver texto).



#### 4.2. Compuestos cristalinos con iones hidrogenados

En la **figura 11** se muestra el espectro de impedancias  $Z''$  tomados a varias temperaturas entre 2.7 y 4.5 K. Las líneas continuas corresponden a ajustes a los datos experimentalmente mostrados en una escala doble logarítmica, la parte real de la conductividad como función de la frecuencia, a varias isothermas en el mismo rango de temperatura. Las líneas continuas son ajustes, usando los modelos de circuitos equivalentes que describen los espectros de impedancias mostrados en la **figura 11**. En la **figuras 13** y **14** se muestran las partes real e

imaginaria del módulo eléctrico como función de la frecuencia en una escala logarítmica, a varias isothermas. Se observan picos de relajación atribuibles a las correlaciones de los saltos iónicos durante el transporte de carga. Las líneas sólidas representan los ajustes a los datos experimentales utilizando la expresión tipo KWW de las ecuaciones (14) y (15). En la **figura 15** se comparan los diferentes picos de relajación observables en  $M''$  al escalar los datos a  $M''/M''_{\max}$  contra  $\omega/\omega_{\max}$  la temperatura asociada a la transición de fase del material cerca de 180°C (**Jurado et al.** 2000).



Las curvas de dispersión de la respuesta dieléctrica de los hidrogenados cristalinos, también las hemos obtenidas en trabajos previos (Diosa *et al.* 2004, 2005, 2006, 2009) como picos en la parte imaginaria de la



## 5. Conclusiones

En este trabajo hemos investigado la existencia e importancia de los efectos de correlación protón-protón y protón-red en la relajación de la conductividad eléctrica en dos tipos de materiales con diferentes niveles de desorden estructural, esto es, en conductores poliméricos basados en PVOH y en cristales iónicos basados en sales hidrogenadas del tipo  $MH_2PO_4$  ( $M = NH_4, K$ ). Las fases sólidas presentes en los materiales como función de la temperatura fueron caracterizadas por análisis térmico y estructural. Los análisis de los resultados relacionados con la respuesta eléctrica de ambas clases de conductores protónicos muestran características similares en sus espectros de impedancias, cuando se analizan en la representación más apropiada según el comportamiento eléctrico predominante: conductividad, permitividad o módulo eléctrico complejos. Al analizar el transporte protónico de largo alcance (conductividad dc), ambos grupos de materiales muestran similares energías de activación siguiendo un modelo de Arrhenius (menores que 1.0 eV). Análogamente, sus conductividades ac se caracterizan a altas frecuencias por una dependencia como una ley de potencia,  $\omega^n$ , con un exponente fraccionario  $0 \leq n \leq 1.0$ , el cual se asocia con el grado de correlación de los saltos protónicos. El paso de una amplia región no dispersiva en frecuencia (conductividad dc) a la región con dispersión potencial, determina una frecuencia característica de relajación,  $\omega_p$ . Esta frecuencia de corte resulta activada térmicamente como la conductividad dc, con energías de activación del mismo orden, indicando mecanismos similares en los procesos de transporte protónico de largo y corto alcance en ambos materiales, esto es, saltos del protón. En el dominio del tiempo, usando la representación del módulo eléctrico, se obtiene una función de decaimiento del campo eléctrico, que para ambos sistemas llega a ser de la forma  $\exp[-(t/\tau^*)^\beta]$ , siendo  $\beta=1-n$ , y  $\tau^*$  un tiempo de relajación medio, también activado térmicamente. Se encuentra de igual forma que variaciones de estos parámetros en función de la temperatura se asocian a cambios de fases en los materiales estudiados. En resumen, se ha

eléctrica asociada al salto de los protones en dos tipos de conductores diferentes, lo que sugiere fuertemente que la activación térmica de su conducción protónica tanto de largo como de corto alcance obedece al mismo tipo de correlaciones protón-protón y protón-red (cadenas poliméricas).

## Referencias

- Baranov A.I., Shuvalou L.A., Schagina N.M. (1982). Superionic conductivity and phase transitions in  $CsHSO_4$  and  $CsHSeO_4$ . *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **36**:459-462.
- Castillo J., Chacón M., Castillo R., Vargas R. A., Bueno P. R., Varela J. A. 2009. Dielectric relaxation and dc conductivity of poly( $CF_3COONH_4$ )<sub>x</sub>. *Solid State Ionics* **180**: 537-544.
- Castillo R. 2012. Efectos de la correlación dieléctrica en cristales mixtos de  $(NH_4)_{1-x}K_xH_2PO_4$ . Tesis de grado en Ciencias-Física, Universidad del Valle.
- Checa O., Diosa J. E., Vargas R. A., Santare M. H. 2009. Dielectric relaxation of  $CsHSO_4$  above room temperature. *Solid State Ionics* **180**: 673-676.
- Cheng X., Shi Z., Wang N., Zhang L., Zhang J., Song D., Liu Z.-S., Wang H., Sun J. 2007. A review of PEM hydrogen fuel cell components. *Power Sources* **165**: 739-756.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E. 2004. Dielectric relaxation in single crystal  $NH_4H_2PO_4$  in the high-temperature regime. *Solid State Communications* **132**: 55-58.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E. 2005. Dielectric relaxation of  $KHSO_4$  above room temperature. *Solid State Ionics* **176**: 2913-2916.
- Diosa J. E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B. E. 2006. Dielectric relaxation in  $NH_4HSO_4$  above room temperature. *Solid State Ionics* **177**:1107-1110.
- Fernández M.E., Delgado I., Diosa J.E., Vargas R.A. 2005. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte base donpoly(vinyl alcohol)-LiOH-H<sub>2</sub>O. *phys. stat sol. (c)* **2**: 3738-3741.
- Funke K., Banhatti R.D. 2006. Ionic motion in materials with disordered structure. *Solid State Ionics* **177**: 1551-1557.
- Goñi-Urtiaga A., Presvytes D., Scott K. (2012). Solids acids as electrolytes materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**: 3358-3372.
- Hasani-Sadrabadi M. M., Ghaffarian S. R., Mokarram-Dorri N., Dasth Moghadama E., Majedi F. S. 2009. Characterization of  $NH_4HSO_4$ . *Solid State Ionics* **180**: 1497-1504.
- Jiang S., Lin S., Feng W. (2011). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **4**:1228-1233.
- Jonscher A. K. (1966). *Universal Relaxation Law*. Elsevier Dialectric Press, London.
- Jurado J.F., García A., Vargas R.A. 2000. High temperature phase transition in  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ . *Solid State Ionics* **132**: 985-989.
- Kreuer K.-D. 1996. Proton conductivity: Materials and applications. *Chemistry of Materials* **8**:610-641.
- Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M. H. 2005. Dielectric relaxation relationship in ionomer membranes. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)* **46**: 157-158.
- Lee B.Y., Kim J.H., Kim J.S., Kim Y.S. 2009. Characterization of  $NH_4HSO_4$  by impedance spectroscopy. *Ceram. and Interact. Composites* **40**: 66-71.
- Lee K.-S. (1995). Hydrogen ion conductivity and phase transition in crystals of  $KH_2PO_4$  type. *Journal of Solid State Chemistry* **10**: 33-38.
- Matosa J., Sainza J., Rivas J., Fdez. J., Vargas R.A.S., Travieso E., García M. In sequential proton exchange membrane fuel cells for power sources. *Power Sources* **196**: 1061-1066.
- Morita M., Noborio H., Yoshimori T., Ishikawa M. 2006. Protonic conductance of composite electrolytes based on network polymer with ceramic. *Solid State Ionics* **177**: 529-530.

Norby T. (1999). Solid-state proton conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* **125**: 1-11.

Palacios I., Castillo R., Vargas R. A. 2003. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol) and  $H_2O$ . *Electrochimica Acta* **48**: 2195-2199.

Peighambaroust S.J., Rowshanzadeh S., Arjandi M. 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**: 923-932.

Ram S., Mandal T. K. 2004. Photoluminescence in syndiotactic and syndiotactic PVA polymer molecules in water. *Journal of Molecular Physics* **303**: 121-128.

Rivera A. Santamaría J. and Martín C. (2011). Electrochemical studies on... *Journal of Electroanalytical Chemistry* **78**: 610-612.

Smolinka T. 2009. Encyclopaedia of Electrochemistry. Wiley-VCH, Weinheim, Germany: Institut für Solare Energie Systeme, pp. 1-10.

Vargas M. A., Vargas R. A., Mellander B.-E. 1998. Conducting Membranes based on PVAL and  $H_2O$ . *Journal of Electroanalytical Chemistry* **44**: 4227-4232.

Vargas M. A., Vargas R. A., Mellander B.-E. 1999. Studies on... *Journal of Electroanalytical Chemistry* **46**: 1399-1403.

Vargas R. A., Zapata V.H., Matala S. and Vargas M. A. 2001. Thermal studies on the PVAL and  $H_2O$  solid polymer electrolyte. *Electrochimica Acta* **46**: 1399-1403.

Vargas R.A., Bedoya F., Castillo R., and Vargas M.A. 2011. Mechanical Relaxation of a Polymer Electrolyte based on PVOH- $H_3PO_4$ . *Journal of Electroanalytical Chemistry and Nanocomposites* **6/3**: 87-92.

Wan X., Yucel T., Lu Q., Hu X., Kang S.-K. (2008). Studies on... *Journal of Electroanalytical Chemistry* **31**: 1025-1035.

Yang C.-C., Wu G.M. 2009. Study of microporous... *Journal of Chemistry and Physics* **114**: 948-955.

Yang C.-C. 2007. Synthesis and characterization of... *Membrane Science* **288**: 51-60.

Yang C.-C., Lin C.-T., Chiu S.-J. 2008. Preparation... *Journal of Membrane Science* **233** (2008) 137-146.

Yang C.-C. (2006). Study of alkaline nanocomponent polymer electrolytes based on PVA-ZrO<sub>2</sub>-KOH. *Materials Science and Engineering B* **131**: 256-262.

Yang C.-C. (2007). Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> composite polymer membrane for alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science* **288**: 51-60.

Yuan X.-Z., Li H., Zhang S., Martin J., Wang H. 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of Power Sources* **196**: 9107-9116.

Zapata V.H., Castro W.A., Vargas R.A., Mellander B.-E. 2007. More studies on the PVOH-LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> polymer system. *Electrochimica Acta* **53**: 1476-1480.

## Ilustración de las figuras

**Figura 1.** Parte imaginaria del módulo eléctrico,  $M''$  vs.  $\text{Log}(\omega\tau_0)$ , donde  $\tau_0$  es el tiempo de relajación, calculada por integración de la ecuación (1) para varios valores de b.

**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X de una membrana de PVOH dopada con  $H_3PO_4$  (curva superior) y PVOH- $H_3PO_4$  (relación molar P/OH = 0.5) (curva inferior).

**Figura 3.** Curva DSC de una membrana de PVOH dopada con AgI.

**Figura 4.** Espectro típico de impedancias, (diagrama de Nyquist) para una muestra de PVOH- $H_3PO_4$ , con una fracción molar de P/OH = 0.10, medido a 30 y a 150°C (recuadro), entre 10 Hz y 10 MHz.

**Figura 5.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad en escala doble logarítmica a varias isotermas entre 30 y 100°C para P/OH = 0.10.

**Figura 6.** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc para P/OH = 0.10 con un contenido de agua del 10 % en peso. Las líneas sólidas son ajustes a la ecuación de Arrhenius (ver texto).

**Figura 7.** Variación de la conductividad dc (escala logarítmica) con la concentración del ácido para muestras frescas y con tratamiento térmico previo (muestras deshidratadas), a una temperatura de 30°C.

**Figura 8.** Dependencia con la frecuencia del polímero conductor protónico PVOH- $H_3PO_4$  (P/OH= 0.075) a varias isotermas en el rango de temperatura entre 300 y 100°C.

**Figura 9.** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc, s, y de la frecuencia característica de relajación,  $\omega_p$ , en la representación de Arrhenius.

**Figura 10.** Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la conductividad a temperatura ambiente (27°C).

**Figura 11.** Diagramas de Nyquist representados del cristal mixto  $(NH_4)_{0.925}K_{0.075}H_2PO_4$ , a temperaturas entre 313 K (40°C) y 513 K (240°C), en el ciclo de calentamiento. Las líneas sólidas representan el ajuste al modelo del circuito equivalente mostrado en el recuadro superior izquierdo.

**Figura 12.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad en escala doble logarítmica a varias isotermas para  $(NH_4)_{0.925}K_{0.075}H_2PO_4$ . Las líneas sólidas son el ajuste a circuitos...

**Figura 13.** Dependencia con la frecuencia (escala logarítmica) de la parte real del módulo eléctrico a varias isotermas para  $(NH_4)_{0.925}K_{0.075}H_2PO_4$ . Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).

**Figura 14.** Dependencia con la frecuencia (escala logarítmica) de la parte imaginaria del módulo eléctrico a varias isotermas para  $(NH_4)_{0.925}K_{0.075}H_2PO_4$ . Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).

**Figura 15.** Curvas normalizadas de la parte imaginaria del módulo eléctrico  $M''_{max}$  vs.  $\log(\omega/\omega_{max})$  para  $(NH_4)_{0.925}K_{0.075}H_2PO_4$ . Las líneas sólidas son el ajuste al modelo KWW (ecuaciones 14 y 15).

Recibido: 16 de noviembre de 2012

Aceptado para publicación: 28 de febrero de 2013