

**ESTUDIO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL POLÍMERO ELECTROLÍTICO  
PEO/AgI+KI**

**ÁLVARO AVENDAÑO TROCHA**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN  
CIENCIAS FÍSICAS**

**DIRECTOR: ÁLVARO GARCÍA MURIEL, Ph.D.**



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA**

**Facultad de Ciencias Exactas y  
Naturales**



**SISTEMA DE UNIVERSIDADES  
ESTATALES DEL CARIBE**

**SUE-CARIBE**

**2014**

**ESTUDIO TÉRMICO Y ELÉCTRICO DEL POLÍMERO ELECTROLÍTICO  
PEO/AgI+KI**

**ÁLVARO AVENDAÑO TROCHA**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN  
CIENCIAS FÍSICAS**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**Cartagena de indias D. T. y C., 2014**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar mis más sinceros agradecimientos al profesor Álvaro García Muriel, director del **grupo de investigaciones en conductores iónicos sólidos (GICIS)** de la Universidad de Cartagena y director de este trabajo, por su confianza, apoyo y dedicación en estos años. Me siento privilegiado de haber trabajado a su lado y tenerle como maestro y amigo.

Quiero también expresar especial agradecimientos a los profesores Javier Trujillo Ocampo, Javier Montoya Martínez y Luis Eduardo Cortes Rodríguez, por sus enseñanzas en este estudio de maestría, que despertaron mi curiosidad científica hacia el estudio de los superconductores iónico. Grandes maestros.

Agradecimientos especiales al grupo de investigaciones de **Física de Materiales** de la Universidad del Atlántico, dirigido por el profesor Ever Ortiz quienes me acogieron como suyo, con la gran y desinteresada colaboración del profesor Ismael Piñeres compañero de interminables jornadas de medición de impedancia del electrolito sólido polimérico PEO/AgI +Ki. Gracias Profesor.

Quiero con cariño decirles a todos mis compañeros docentes del departamento de Física de la Universidad De Cartagena, gracias. Con su apoyo permanente, me dieron las fuerzas y determinación para culminar esta investigación. También agradezco a todos aquellos amigos que soportaron mi olvido durante este estudio y que de forma directa o indirecta colaboraron para la realización de este trabajo. A los técnicos de laboratorio y secretarías de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Cartagena Muchas gracias por su colaboración.

Dedico esta tesis: a la memoria de mi madre Adelaida Trocha, quien es mi inspiración, a mi padre José Avendaño Matamoros, mi ejemplo, a mi esposa Maryi Gracia Gil, mi apoyo moral y a mi hija Camila Avendaño Gracia, quien con los primeros latidos de su corazón cambio por completo mi vida. **TE AMO CAMILA**

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1 INTRODUCCIÓN .....	10
2 GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS Y LOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS .....	13
2.1 TRANSICIONES DE FASE.....	13
2.1.1 Transición Vítre.....	13
2.1.2 Temperatura de Fusión.....	14
2.2 POLÍMEROS ELECTROLÍTICOS .....	15
2.2.1 Interacción Ion-Ion.....	16
2.3 INTERPRETACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA Y MODELOS FENOMENOLÓGICOS.....	17
3 ANTECEDENTES .....	21
3.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	21
3.2 FENÓMENOS DE RELAJACIÓN BASADOS EN EL MODELO DE DEBYE .....	23
3.3 FENÓMENOS DE RELAJACIÓN EN CONDUCTORES IONICOS .....	30
3.3.1 El CM de K. L. Ngai (Coupling Model).....	33
3.3.2 El Modelo Concepto de Desajuste y Relajación de K. Funke .....	35
3.3.3 Proceso de Relajación en Electrolitos Sólidos.....	36
4 DATOS Y METODOLOGÍA.....	40
4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	40
4.2 TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS .....	41
4.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura .....	42
4.2.2 Método de Espectroscopia de Impedancia.....	48
5 ANÁLISIS Y RESULTADOS .....	54
5.1 ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO .....	54
5.2 ANÁLISIS DE IMPEDANCIA .....	59

6	CONCLUSIONES .....	79
7	REFERENCIAS.....	80

## LISTA DE TABLAS

Pág.

<b>Tabla 3.1</b> Relaciones de pesos y concentraciones para las muestras del sistema PEO/Agl + KI utilizadas.	41
---	----

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Evolución temporal de la magnitud del vector polarización bajo la acción de un campo electrostático.	24
Figura 3.2 Relajación en el modelo de Debye.	26
Figura 3.3 Diagrama de Argand para el modelo de Debye.	26
Figura 3.3 Líneas sólidas corresponden al relajación en el modelo Cole- Cole, las líneas punteadas el modelo de Debye.	29
Figura 3.4 Líneas sólidas corresponden al relajación en el modelo Cole-Davidson, las líneas punteadas el modelo de Debye.	30
Figura 3.5 Dependencia con el logaritmo del tiempo de varios tipos de funciones de relajación con el mismo tiempo característico $\tau = 1$ s. La línea sólida es una función exponencial, y las líneas discontinuas son funciones del tipo KWW con $\beta = 0.5, 0.7$ .	33
Figura 3.6 Ejemplo de una curva de dispersión de un material dieléctrico, con dos relajaciones y cuatro resonancias.	39
Figura 4.1 Temperatura modulada y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico.	42
Figura 4.2 Flujo de calor y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico.	43
Figura 4.3 Flujo de calor total, reversing y nonreversing correspondientes a un ensayo MTDSC con poli(tereftalato de etilenglicol) (PET).	45
Figura 4.4 Esquema de la la celda del MDSC Q2000 de TA Instruments.	46
Figura 4.5 Esquema eléctrico equivalente al funcionamiento de la celda del MDSC Q2000.	47
Figura 4.6 Gráfico de Nyquist negativo de la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real, R representa la resistencia de la conductividad dc y la flecha indica el sentido en que disminuye la frecuencia.	50
Figura 4.7 a) Esquema del montaje de la muestra de la celda electroquímica, b) Representación del montaje en forma de circuito equivalente.	52
Figura 4.8 Grafico de Nyquist de $Z''$ contra $Z'$ correspondiente al circuito equivalente de la figura 4.7 b.	52
Figura 5.1 Curva de flujo de calor para el compuesto con concentración 40:1 donde se observan las endotermas relacionadas con la fusión del PEO cristalino a una temperatura de 334.8 K, la fusión de la fase conductora a 352.7 K PE/AgI+KI y la transición $\alpha \rightarrow \beta$ -AgI a $T = 420.8$ K.	55

Figura 5.2	Curvas de flujo de calor contra temperatura para las diferentes concentraciones preparadas, en las concentraciones 10:1 y 15:1 con visible corrimiento de las endotermas relacionadas con la fusión del PEO cristalino y la fase conductora a mayores temperaturas con el aumento de la concentración.	56
Figura 5.3	Diagrama de fase de la fase aglutinada del compuesto PEO/AgI+KI	57
Figura 5.4	Diagrama de fase de la fase no aglutinada del compuesto PEO/AgI+KI	58
Figura 5.5	Logaritmo de la conductividad contra $1000/T$ para las muestras representativas del electrolito PEO/ AgI+KI para muestras con dos fases de alta concentración 20:1 (●) y 25:1 (▲) y concentración media de 40:1, fase aglutinada (□) y dos fases (■)	59
Figura 5.6	Logaritmo de la conductividad contra $1000/\text{temperatura}$ para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 40:1, se observa un comportamiento de Arrhenius en el rango de temperatura de $T=348\text{ K}$ a $T=423\text{ K}$ .	60
Figura 5.7	Curvas de conductividad (arriba) y flujo calor (abajo) contra temperatura muestran la relación del ablandamiento del polímero, donde pasa a su fase amorfa, con el salto en la conductividad.	61
Figura 5.8.	Diagrama de Nyquist de la impedancia $Z^*$ para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 25:1 para frecuencias del Hz a 1MHz.	62
Figura 5.9	Logaritmo de la conductividad contra $1000/T$ para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1, se observa un comportamiento VTF en el rango de temperatura de $T=297\text{ K}$ a $T=318\text{ K}$ y Arrhenius para temperaturas entre $T=333\text{ K}$ a $T=366\text{ K}$ .	63
Figura 5.10	Isotermas de logaritmo de la componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.	64
Figura 5.11	Isotermas de la componente imaginaria del modulo contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.	65
Figura 5.12	Isotermas de la componente imaginaria de la permitividad contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.	66
Figura 5.13	Logaritmo de la conductividad contra $1000/\text{temperatura}$ para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 20:1, se observa un comportamiento de Arrhenius antes y después separado por la fusión del PEO a $T=325\text{ K}$ .	67
Figura 5.14	curvas de conductividad (arriba) y flujo calor (abajo) contra temperatura muestran la relación del ablandamiento del polímero, donde la fase cristalina cambia a su fase amorfa, correspondiente con un salto en la conductividad.	68
Figura 5.15	Diagrama de Nyquist de la impedancia $Z^*$ para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.	69
Figura 5.16.	Diagrama de Bode de la parte compleja de la impedancia para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.	70

Figura 5.17 $\text{Log}\sigma$ contra $1000/T$ para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.	70
Figura 5.18 Isotermas de componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia en el rango de temperatura de $T=303$ K a $T=395$ K para el electrolito PEO/AgI+KI para la concentración de 40:1.	71
Figura 5.19 Grafico de la componente imaginaria del modulo contra logaritmo de la frecuencia, la figura insertada corresponde a una ampliación.	72
Figura 5.20 Grafico de isotermas de la componente imaginaria del modulo contra frecuencia, en el rango de $T=303$ K a $T=315$ K para la concentración de 40:1 las líneas verdes sólidas corresponden a ajustes con el modelo de K. L. Ngai de los datos experimentales (puntos).	74
Figura 5.22 Grafico de isotermas de la componente imaginaria del modulo contra frecuencia, en el rango de temperatura de $T=331$ K a $T=371$ K para la concentración de 40:1 las líneas sólidas corresponden a ajustes con el modelo de K. L. Ngai de los datos experimentales (puntos).	75
Figura 5.23 Las líneas azules sólidas corresponden a ajustes de los datos experimentales de la componente real de la conductividad eléctrica $\text{Log}\sigma'(\omega)$ utilizando la expresión tipo KWW, donde $n$ se calculó a partir de los valores de $\beta$ del análisis en el dominio del tiempo.	76
Figura 5.24 Parámetros de correlación $\beta$ y $n$ en función de la temperatura del electrolito PEO/AgI+KI para la concentración de 40:1, los cuales describen la relajación iónica exponencial estirada o no Debye, las líneas que unen los puntos son un ayuda visual.	77
Figura 5.25 Conducta de Arrhnius de los tiempos de relajación del sistema PEO/AgI+KI para la concentración 40:1.	78

## RESUMEN

Se presenta el estudio de los sistemas poliméricos libres de solvente PEO/AgI+KI en variadas relaciones de unidades de oxido de etileno y plata EO: Ag. En la preparación de los sistemas se formaron dos fases una de ellas aglutinada, con mayor número de portadores de plata, y la fase no aglutinada con mayor número de portadores de potasio. Las fases se dejaron secar juntas y separadas donde el sistema con dos fases mostro los valores más altos de conductividad, particularmente las concentraciones 20:1 y 40:1, con valores de conductividad del orden de  $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  para temperaturas mayores a 321 K permitiendo ser considerado como un conductor superiónico.

Se utilizó el formalismo de la conductividad, en el dominio de la frecuencia, y del módulo eléctrico, en el dominio del tiempo, <sup>[1]</sup> para estudiar la dinámica del transporte de la fase aglutinada PEO/AgI+KI en la concentración 40:1 cuyas especies iónicas mayoritarias son cationes de plata. La espectroscopia de impedancias permitió hacer análisis de relajación iónica, en el rango de frecuencias de 40 Hz a 1 MHz donde se encontró concordancia entre los datos experimentales y los modelos teóricos propuestos. La dependencia potencial de la conductividad *ac* con la frecuencia observada, se interpreto como una característica de los efectos de interacción ión-ión durante el proceso de salto. El análisis de la dependencia en frecuencia del módulo eléctrico para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI en relación 40:1, mostro que la función de decaimiento en el tiempo para la relajación del campo eléctrico está bien descrita por una función exponencial “estirada” de la forma  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ . Se observo que conforme aumenta la temperatura, el exponente  $\beta$  tiende a 1 lo cual indica un continuo y lento decrecimiento de la correlación ión-ión.

## ABSTRACT

The study of free solvent polymer systems PEO/AgI + KI appears in varied ratios of ethylene oxide units and silver EO: Ag. In the preparation two-phase systems are formed: one bonded with the largest number of carriers formed by silver ions, the other not bonded phase, with highest number of carriers of potassium. The phases were allowed to dry and separate boards where the two-phase system showed the highest conductivity values, particularly the concentrations 20:1 and 40:1, with conductivity values of about  $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  temperatures higher than 321 K allowing be considered an ionic superconductor.

Formalism of the conductivity in the frequency domain, and power module in the time domain, <sup>[1]</sup> was used to study the dynamics of transport bonded phase PEO/AgI + KI concentration 40:1 ionic species whose majority are silver cations. The impedance spectroscopy analysis allowed making ionic relaxation in the frequency range of 40 Hz to 1 MHz where agreement between experimental data and theoretical models was found. The potential of the ac conductivity with the observed frequency dependence was interpreted as a feature of the effects of ion-ion interaction during the jump. The analysis of the frequency dependence of the electrical module for the two PEO/AgI + KI 40:1 phases showed that the decay function at the time for relaxation of the electric field is well described by an exponential function of the form  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ . Was observed that as the temperature increases, the exponent  $\beta$  approaches to 1 indicating a slow continuous decrease of the ion-ion correlation.

# 1 INTRODUCCIÓN

Cuando los polímeros son sintetizados químicamente, están en su estado neutro, como aislante con conductividad del orden de  $10^{-17} \Omega\text{cm}^{-1}$ . Para transformar el polímero a su estado conductor es necesario la incorporación de una sal, la forma más común de preparación, es por disolución de los precursores (sal, polímero) en un solvente común, la conductividad de estos sistemas dependerá, del tipo de dopaje, grado de dopaje y tamaño del catión<sup>[2]</sup>. Los polímeros conductores tienen alta capacidad de almacenamiento de carga con porcentajes de dopado hasta del 40%. El dopado de los polímeros conductores puede ocasionar un cambio en el estado electrónico y óptico<sup>[3]</sup> del polímero, de aislante a conductor.

El trabajo pionero de Wright et al en 1973<sup>[4]</sup> origino múltiples investigaciones sobre electrolitos poliméricos. Los primeros trabajos experimentales se basaron en la síntesis de nuevos polímeros para formar electrolitos con propiedades eléctricas, mecánicas y químicas óptimas, mediante nuevas combinaciones polímero-sal, sistemas que involucran iones metálicos de transición y sistemas protónicos.<sup>[5,6]</sup> Posteriormente se estudian las interacciones básicas ion-polímero<sup>[7,8]</sup> ión-ión<sup>[9]</sup> y con ello la caracterización de los procesos de transporte y desarrollo de modelos para su descripción.<sup>[10]</sup>

Los trabajos más recientes en el campo de polímeros electrolitos, deben su interés, a su amplia aplicación en dispositivos electro-químicos de almacenamiento de energía, sensores, celdas combustibles, aplicaciones biomédicas entre otras. Esta tendencia conduce la investigación de estos materiales en dos direcciones, por un lado en la vertiente más industrial se estudian las características eléctricas<sup>[11,12,13]</sup> de un gran número de materiales buscando mejores prestaciones comparadas con los

materiales que se utilizan actualmente. Por otro lado, desde un punto de vista básico, el mecanismo de conducción iónica resulta ser un proceso complejo y desconocido en su mayor parte, por lo que se hacen grandes esfuerzos para entender la dinámica de carga <sup>[14]</sup> y desarrollar una teoría que describa adecuadamente la conducción iónica y los procesos de relajación <sup>[15]</sup> de electrolitos poliméricos.

El reporte de la utilidad de los electrolitos poliméricos en la elaboración de baterías sólidas recargables por M. B. Armand, J. M. Chabagno y M. Duclot en 1978.<sup>[16]</sup> hace que las investigaciones se centran en tópicos tales como: síntesis de nuevos complejos que sean sólidos a la temperatura ambiente y estables térmica y electroquímicamente<sup>[17]</sup>, aumento de su conductividad iónica a temperatura ambiente, relación de sus propiedades estructurales y mecánicas con la conductividad iónica<sup>[18,19,20]</sup>, determinación de los mecanismos de conducción <sup>[21,22,23]</sup>, medición de los números de transporte de carga, dependencia de la conductividad iónica con las concentraciones de los iones disueltos en la red polimérica y la temperatura.

En la literatura existen reportes donde se logra la complejación de AgI+PEO<sup>[24]</sup> disolviendo el AgNO<sub>3</sub> en ácido NaOH con agua destilada, además agregan KI para estabilizar la reacción electrodo electrolito y facilitar el proceso de carga y descarga,<sup>[25]</sup> con el inconveniente de utilización de agua y ácido, sin la posibilidad de extraer completamente estos solventes en el proceso, que forman grupos OH, 2KOH, AgOH, 1/2Ag<sub>2</sub>O y agua.

En este trabajo se complejara el conductor súper iónico AgI en la matriz polimérica PEO por la disolución de AgI en una solución de acetonitrilo con KI (en la relación Ag:K 1:1) para diferentes relaciones de unidades EO:Ag. Formando un electrolito polimérico libre de solvente.

Para caracterización térmica de los parámetros termodinámicos se utilizo la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para el análisis de cambios de fase.

Para la caracterización térmica de parámetros eléctricos se utilizó espectroscopia de impedancia (IS). En el estudio de relajación de la conductividad iónica, se aplicó el modelo de Kolrausch-William-Watts (KWW), con una función de distribución del tipo KWW donde se utilizan los exponentes calculados para comparar con la respuesta potencial en frecuencia de la conductividad, del modelo de Andrew Jonscher; y se interpreta la relación de las propiedades térmicas y eléctricas a través de los parámetros de relajación.

## **2 GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS Y LOS ELECTROLITOS POLIMÉRICOS**

Los electrolitos poliméricos tienen significativas ventajas sobre los electrolitos convencionales como materiales tecnológicos, en el área de baterías secundarias de alta densidad de energía. El concepto de una película electrolítica delgada, la cual podría actuar como electrodo separador, permitiría la fabricación de celdas con geometría variable con grandes áreas inter faciales electrodo/electrolito y a moderadas temperaturas de operación. Por otro lado es también un problema en las celdas de estado sólido el cambio de volumen en los ciclos de carga y descarga, lo cual da lugar a esfuerzos mecánicos y con el consecuente deterioro de la interfaces electrodo/electrolito. La habilidad del polímero para deformarse minimiza este problema. Además su facilidad de formar complejos con un gran número de sales los hace útiles en sensores y celdas combustibles. Los procesos de conducción y las características de estos sistemas son claramente dependientes de la matriz polimérica, lo que hace necesaria una revisión sucinta de sus propiedades que facilitarán el entendimiento en su aplicación como electrolito polimérico.

### **2.1 TRANSICIONES DE FASE**

#### **2.1.1 Transición Vítreo**

Conforme disminuye la temperatura, el polímero se contrae porque las cadenas pierden movilidad y aumentan la atracción entre ellas. O sea que, a medida que va disminuyendo el volumen libre; el material se torna rígido y en esas condiciones se vuelve vítreo, y por lo tanto frágil, y aunque sus cadenas vibren, ellas no pueden girar para cambiar su posición, y no tienen manera de amortiguar los impactos. A

esta restricción del movimiento molecular también contribuye la falta de energía cinética a bajas temperaturas. Por debajo de  $T_g$ , las propiedades físicas como densidad, viscosidad y difusión son menos sensibles al cambio de temperatura, pero, por encima de  $T_g$ , las propiedades que dependen del movimiento molecular cambian más rápidamente.

$T_g$  es más una transición de segundo orden que de primer orden <sup>[22]</sup>, en la clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase. Es posible que no se presente una discontinuidad en la entropía, entalpía o volumen en la temperatura de transición, pero sí ocurre un cambio en propiedades tales como la capacidad calorífica,  $C_p$ , y la compresibilidad.

El valor de  $T_g$  depende fuertemente de la naturaleza de las unidades estructurales repetitivas, y evidentemente el estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a diferentes temperaturas. Los que son más flexibles, con menos grupos voluminosos o con hetero átomos en las cadenas, podrían girar y permanecer flexibles a temperaturas menores que los otros; por ejemplo, los silicones, el polietileno, el hule natural y el PEO tienen  $T_g$  de  $T_g=150$  K,  $T_g=153$  K,  $T_g=200$  K, y  $T_g=233$  K respectivamente, en cambio, polímeros con grupos grandes o grupos muy polarizables, tienen tan baja movilidad molecular que son vítreos a temperatura ambiente y para reblandecerlos se requieren grandes temperaturas. Por ejemplo, policloruro de vinilo (PVC), poliestireno y poliacrilonitrilo tienen temperaturas de transición vítrea de  $T_g=360$  K,  $T_g=373$  K, y  $T_g=403$  K, respectivamente.

### **2.1.2 Temperatura de Fusión**

Otra propiedad física característica de los polímeros de alto peso molecular es que no presentan un punto de fusión definido, sino una zona de reblandecimiento, lo que se debe a su formación por moléculas de diferentes tamaños y por presentar diversos tipos de fuerzas secundarias de enlace (fuerzas de Van Der Waals); como por ejemplo, fuerzas de dispersión, de inducción, dipolares, de puentes de Hidrogeno, que producen interacciones complejas entre las moléculas del polímero,

y originan un comportamiento térmico especial <sup>[24]</sup>. A partir de ese reblandecimiento las cadenas están constantemente en movimiento, cambiando su forma y deslizándose unas sobre las otras. Al igual que con T<sub>g</sub>, diferentes polímeros presentan diferentes temperaturas de fusión: poliisopreno, poli(óxido de etileno), polietileno, polipropileno tienen temperaturas de fusión de T=300 K, T=338 K, T=410 K, T=459 K, respectivamente; en general, el grado de cristalinidad del polímero influye en el punto de fusión: entre más cristalino, más alto el punto de fusión.

## 2.2 POLÍMEROS ELECTROLÍTICOS

Un polímero, para ser considerado como una buena matriz de un electrolito polimérico, debe presentar las siguientes características: ser capaz de disolver sales y, contener átomos, o grupos, que sean capaces de interactuar con iones (por medio de enlaces coordinados), y tener una estructura que permita tener centros de coordinación formando parte de una cadena altamente flexible para facilitar el transporte iónico. En otras palabras, propiedades macroscópicas, mecánicas y físicas del electrolito polimérico, dependen en gran medida de la arquitectura del polímero. El PEO, polímero receptor más ampliamente usado, forma cristales tanto puro como dopado con sales, siendo estos cristales responsables de la reducción en la conductividad.

Un ión puede interactuar simultáneamente con grupos coordinados de dos moléculas del polímero (o con dos sitios lejanos de la misma cadena del polímero); en cuyo caso podrían formarse ínter e intra cruzamientos moleculares momentáneos, los cuales afectan el movimiento segmental de las cadenas del polímero y, consecuentemente, la movilidad de los iones <sup>[13]</sup>.

Una característica común en complejos basados en PEO y otros polímeros es mostrar a través de análisis térmicos y mecánicos ser un sistema multi fásico, donde la fase amorfa aumenta con el aumento de la concentración de sal como resultado de las fuertes interacciones polímero-sal. Se conoce que cationes monovalentes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) bajan el grado de cristalinidad del polímero puro con incremento del

tamaño del catión (hasta alcanzar un máximo para un tamaño de 4 Å), debido a que aumenta las distancias de interacción entre las cadenas dándoles mayor flexibilidad, consecuentemente aumentando la conducción [4, 5, 32]. Pero se presenta un efecto opuesto debido al poder de polarización de las moléculas de sales alcalinas, coordinadas con los oxígenos de las cadenas cercanas, aumentando las fuerzas intermoleculares y favoreciendo la formación de fases cristalinas polímero sal. Esto se refleja en un aumento del Tg conforme aumenta la concentración de sal [33].

### 2.2.1 Interacción Ion-Ion

La interacción electrostática en una solución salina depende fuertemente de la polaridad del solvente y la concentración de iones. En soluciones diluidas, las posibles distancias entre iones son grandes; así que los efectos de fuerzas inter iónicas electrostáticas son pequeñas, pero cuando las distancias se reducen, las fuerzas de atracción y repulsión son más significativas, siendo notable la asociación de pares iónicos, donde la estabilización electrostática mutua de iones cargados opuestamente, excede la energía de las colisiones térmicas. Esto ocurre a altas concentraciones, en solventes que tienen pequeños valores de permitividad relativa. A medida que se incrementa la concentración de sal en un solvente de baja polaridad, además, se forman grandes grupos iónicos-tripletes, cuartetos, entre otros. Puesto que las permitividades relativas de los poliéter, en los cuales se basa la mayoría de los electrolitos poliméricos, es baja ( $\epsilon_r = 7,7$ ), se puede por lo tanto predecir significativos procesos de asociación iónica.

A bajas concentraciones, la movilidad relativa de los iones no está afectada por la concentración ya que la densidad promedio de entrecruzamientos pasajeros es baja. En este caso, la conductividad molar, es decir, la conductividad normalizada con respecto a la concentración total de sal, puede ser controlada principalmente por el número relativo de portadores de carga presentes. Para electrolitos poliméricos, el rango de bajas concentraciones comprende relaciones EO/sal con unidades de óxido de etileno mayores que 50, donde la posible separación inter iónica es relativamente grande. Por tanto, en esta región la conductividad aumenta con el aumento de la concentración.

A altas concentraciones, se forman múltiples agregados iónicos inmóviles, correspondiendo altas concentraciones a relaciones EO/sal con unidades de oxido de etileno menores que 40, cuando puede considerarse que los iones forman un solo continuo o fluido de Coulomb, el cual puede relacionarse mejor con una sal fundida que con una solución acuosa. Aún cuando en una simple sal fundida, el campo eléctrico que rodea los iones es cuasi esférico y central, (así que los pares iónicos no existen porque las fuerzas electrostáticas de los iones que los rodean son iguales), la sustitución de uno de los iones cercanos, por un solvente, degrada la simetría del campo y como resultado una tendencia a la estabilización del par iónico, además de la falta de homogeneidad en la distribución de sal promoviendo la existencia de zonas cristalinas <sup>[9,34]</sup>.

## 2.3 INTERPRETACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA Y MODELOS FENOMENOLÓGICOS

La mayoría de las medidas de la dependencia de la conductividad con la temperatura y los procesos de relajación, indican que la relación entre la conductividad y la relajación mecánica es directamente proporcional, constituyendo una de las más sobresalientes evidencias para la dependencia de la conductividad iónica del movimiento de las cadenas lo cual se interpreta mediante la constante de desacople R.

Los electrolitos sólidos poliméricos son pobres conductores cerca o debajo de la temperatura  $T_g$ , en cambio por encima de  $T_g$  el movimiento local de las cadenas poliméricas es rápido como en un líquido. Angell <sup>[77,78]</sup> y colaboradores hacen una sugerencia muy útil comparando los tiempos correspondientes a la relajación estructural y transporte que puede caracterizar los mecanismos de transporte en sólidos iónicos definiendo un índice de desacople R como.

$$R = \frac{\tau_s}{\tau_\sigma} \quad (2.1)$$

Donde  $\tau_s$  es un tiempo de relajación estructural y  $\tau_\sigma$  ( $\cong \epsilon_0 \epsilon_\infty / \sigma_{dc}$ , donde  $\epsilon_\infty$  es la constante dieléctrica óptica) es un tiempo de relajación eléctrico, o de conductividad.

La relación de Nernst Einstein entre la conductividad y la difusión, de la forma

$$\sigma = \frac{nq^2}{K_B T} D \quad (2.2)$$

Siendo  $n$  densidad de carga de portadores,  $q$  la carga,  $K_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura, sugiere que  $R$  es directamente proporcional al producto de Walden <sup>[63]</sup>  $\eta \cdot D$ ; donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $\eta$  la viscosidad. Para electrolitos vítreos, los cuales pueden ser usados a temperaturas menores a  $T_g$ ,  $R$  puede ser del orden de  $10^{13}$  (ya que  $\tau_s$  puede ser del orden de 200 s a  $T_g$ ). Para los electrolitos poliméricos por encima de  $T_g$ ,  $R$  puede ser cercano o menor que la unidad, lo cual podría indicar que el movimiento iónico y la relajación estructural ocurren a la misma escala de tiempo. Angell <sup>[35, 36]</sup> ha encontrado que para electrolitos poliméricos sólidos,  $R \cong 10^{-3}$  (siendo substancialmente menor que la unidad), lo cual implica fuerte acople residual ión-ión, como resultado una reducción en la conducción. Sin embargo, el aspecto más interesante del índice de desacople para electrolitos poliméricos sólidos, es más cercano a la unidad que para complejos vítreos, indicando una estrecha relación entre los procesos de relajación estructural (debido al movimiento de las cadenas y reflejado en  $\tau_s$ ) y la conductividad (inversamente proporcional a  $\tau_\sigma$ ).

Los cambios substanciales en el valor de  $R$ , (de  $\cong 10^{13}$  en vítreos y cercanos a la unidad para electrolitos poliméricos blandos), puede ser en parte debido a las bajas frecuencias y grandes amplitudes asociados con el movimiento segmental de las cadenas del polímero en la fase elastomérica sobre  $T_g$  <sup>[33]</sup>. Se puede concluir que tanto en un conductor iónico vítreo, como en cristales covalentes, se presentan pequeños cambios en la geometría local, generalmente asociados con el movimiento iónico a una vacancia, en contraste con los materiales poliméricos, donde se provocan cambios muy grandes en la geometría local alrededor de la complejación del catión. Para el movimiento de un catión, los segmentos complejados deben

primero cambiar los átomos de coordinación iniciales, y tales movimientos requieren movilidad segmental.

### **Modelos Fenomenológicos VTF Y WLF**

Como se ha mencionado anteriormente los polímeros electrolíticos pueden tener diferentes grados de cristalinidad y una variedad de morfologías. Este comportamiento multifásico influye fuertemente en el transporte de iones, reduciendo la conducción y presentando efectos de histéresis al variar la temperatura.

Se ha observado en resultados experimentales previos <sup>[33]</sup> que la alta conductividad ocurre en la fase amorfa. Por tanto por simplicidad en los modelos se considera un complejo polímero-sal completamente amorfo y homogéneo para la descripción de los mecanismos del movimiento iónico.

La conductividad  $\sigma$  de estos materiales puede ser expresada en términos de la movilidad, por la ecuación.

$$\sigma = \sum \mu_i n_i q_i \quad (2.5)$$

Donde  $\mu_i$  es la movilidad,  $n_i$  la concentración, y  $q_i$  la carga de los portadores. Resultados experimentales muestran que la conductividad electrónica de estos materiales es muy pobre o despreciable, sin embargo, el aporte debido tanto a aniones como cationes es apreciable.

Por otro lado la dependencia de la conductividad iónica con la temperatura en los polímeros electrolíticos indican procesos activados, de tal forma que la conductividad crece con el incremento de la temperatura, siendo para algunos compuestos poliméricos un comportamiento de Arrhenius (ecuación 2.6), excepto en el caso que se presenten cambios en la curvatura y en la pendiente de  $\log \sigma$  vs  $10^3/T$  y/o un cambio brusco alrededor de un punto de transición del complejo polímero-sal. El comportamiento de Arrhenius es:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \text{Exp} \left[ -\frac{E_a}{KT} \right] \quad (2.6)$$

$E_a$  es la energía de activación,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura.

Históricamente, la ecuación VTF reemplaza la Ec (2.6) en regiones con curvatura (Vogel, Tamman, Fulcher) <sup>[39]</sup>, fue desarrollada independientemente de acuerdo con las propiedades de viscosidad de líquidos súper enfriados, y se escribió como una relación empírica para la viscosidad, en la forma

$$\eta = C \text{Exp} \left[ \frac{B}{K(T - T_0)} \right] \quad (2.7)$$

Donde  $C$ ,  $B$  y  $T_0$  son constantes de ajuste.

Esto, combinando con las relaciones de Stokes-Einstein y Nernst-Einstein

$$D = \frac{KT}{6\pi r_i \eta}, \quad \sigma = \frac{DNq^2}{KT} \quad (2.8)$$

Donde  $K$  es la constante de Boltzmann, y  $r_i$  es el radio de difusión de las partículas, suponiendo que estas son esféricas, de las ecuaciones 2.7 y 2.8 se tiene

$$\sigma(T) = \sigma_0 \text{Exp} \left[ \frac{-B}{K(T - T_0)} \right] \quad (2.9)$$

Esta ecuación (2,9) es de la forma VTF <sup>[40]</sup>, donde  $T_0$  es un parámetro empírico de ajuste y  $B$  una constante que, aun cuando tiene unidades de energía no es una energía de activación como en la expresión de Arrhenius. En la ecuación (2.8), utilizada para relacionar la viscosidad y la difusión de partículas, se considera el movimiento de esferas en un medio continuo y no necesariamente el de portadores cargados en coordinación con un solvente inhomogéneo, caracterizado por una amplia distribución de tiempos de relajación.

## 3 ANTECEDENTES

### 3.1 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En un electrolito polimérico sólido el polímero anfitrión tiene dos papeles esenciales: El primero proporcionar una fuente de electrones capaz de facilitar la separación iónica por solvatación, en un ambiente de alta densidad catiónica y el segundo funcionar como una matriz dinámicamente móvil, <sup>[26]</sup> por tanto es ventajoso reducir la cristalinidad creando un sistema amorfo, que permanezca en este estado en todo el rango de temperatura de interés, dado por un movimiento segmental de las cadenas del polímero de gran amplitud. Este movimiento macro molecular está representado por la flexibilidad de la cadena del polímero anfitrión en la cual los iones móviles se sujetan reversiblemente.

En la búsqueda de nuevas sales que complejen con los polímeros son de gran interés los sistemas con AgI <sup>[27,28]</sup> el cual es un semiconductor a temperatura ambiente donde usualmente es una mezcla de fases  $\beta$ -AgI hexagonal Warsita y  $\gamma$ -AgI una estructura cúbica simple. Por arriba de 420 K tiene una estructura cubica centrada en la cuerpo (bcc)  $\alpha$ -AgI con comportamiento súper iónico, con conductividad del orden de  $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  <sup>[29]</sup> Esta alta conductividad está gobernada principalmente por la gran movilidad de los iones de Plata,  $\text{Ag}^+$ , con radio iónico (1.26Å), que saltan de un sitio a otro del cristal vía defectos Frenkel, <sup>[30]</sup> por esta razón es deseable la incorporación de  $\text{Ag}^+$  en un electrolito polimérico.

Los compuestos basados en PEO,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ , son los electrolitos poliméricos sólidos, EPS, más reportados en la literatura, <sup>[31,32,33]</sup> puesto que el PEO puede fácilmente solvatar cationes. Los EPS muestran alta conductividad iónica del orden

de  $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$  a temperatura ambiente, a pesar de la coexistencia de la fase cristalina, a partir de su temperatura de fusión a 333 K se encuentra el complejo completamente en su fase amorfa como consecuencia se incrementa la conductividad hasta en dos órdenes de magnitud.

Esto conduce a la propuesta de sintetizar el sistema PEO/AgI+KI, buscando obtener un electrolito con buena estabilidad térmica y alta conductividad iónica, debido a la gran movilidad de los iones de plata en sistemas vítreos y cristalinos e interpretar los procesos de relajación asociados a la dependencia en frecuencia de la conductividad y los parámetros dieléctricos de los electrolitos PEO/AgI+KI (amorfos) observados en las medidas de impedancia compleja.<sup>[34]</sup>

En la literatura se reportan trabajos donde se logra la complejación de  $\text{MAg}_4\text{I}_5+\text{PEO}$ ,<sup>[35]</sup> con M Rb, Li o K calentando pastillas comprimidas o disolviendo el  $\text{AgNO}_3$  en ácido NaOH con agua destilada, además agregan KI para estabilizar la reacción electrodo electrolito y facilitar el proceso de carga y descarga,<sup>[36]</sup> con el inconveniente de utilización de agua y ácido. En el proceso se forman grupos OH, 2KOH y AgOH que reducen los sitios de coordinación,  $1/2\text{Ag}_2\text{O}$  y agua que induce altos valores de conductividad, puesto que a través de ella se realiza el transporte de carga y no en la matriz polimérica. Trabajos recientes, con la misma técnica, reportan la complejación de la plata con otros polímeros.<sup>[37,38]</sup>

En el año 1949 Vonnegut propuso el  $\text{NH}_4\text{I}$  como un agente disolvente para el AgI en acetona y solo hasta 1973 se comprobó que el AgI se disolvía en acetona aumentando su polaridad con  $\text{NH}_4\text{I}$ , de igual manera se comprobó que el AgI se disolvía en acetona aumentando la polaridad del solvente con KI.[39]

Para la formación de los electrolitos poliméricos PEO/AgI+KI, el AgI se disuelve en una solución de acetonitrilo y KI en una relación molar de Ag:K 1:1, que aumenta la polaridad del solvente y permite la disolución del AgI, una vez alcanzada la disolución completa se adiciona el polímero, previamente disuelto en acetonitrilo, de esta forma se preparan los sistemas, libres de solvente, con diferentes relaciones de EO:Ag.

Se reportan los procesos de relajación estructural para los sistemas con diferentes relaciones EO:Ag, describiéndose detalladamente sus transiciones de fase para diferentes concentraciones. El análisis de relajación iónica se realiza a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente donde se reportan los exponentes  $\beta$  y  $n$ , para una concentración particular, que son el resultado de la desviación al comportamiento de Debye, desviación que se interpreta en términos de la interacción de los iones móviles y que conducen al aumento del tiempo de relajación, además se reportan altos valores de conductividad dc para sistemas con alta concentración de portadores.

### 3.2 FENÓMENOS DE RELAJACIÓN BASADOS EN EL MODELO DE DEBYE

Supongamos que tenemos una mezcla binaria constituida por moléculas polares, con momento dipolar permanente y por moléculas no polares. En este caso tendremos dos contribuciones a la polarización: la debida a los dipolos y la asociada a la polarización electrónica, que consideraremos que tiene una respuesta instantánea, de modo que se denotará por  $P'_{\infty}$ . Supongamos que en el instante  $t = 0$  se aplica un campo constante, de manera que el campo eléctrico se puede expresar como una función escalón en función del tiempo [2]:

$$E' = E'_0 \Gamma(t) \quad (3.1)$$

Donde

$$\Gamma(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases}, \text{ es la función Escalón Normalizada}$$

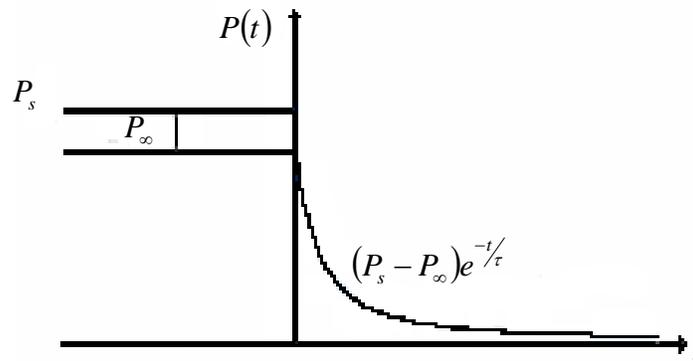
Entonces, suponiendo que la polarización del medio tiene una respuesta descrita por una ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \frac{\vec{P}_s - \vec{P}}{\tau} \quad (3.2)$$

Donde  $P_s$  es la amplitud de la polarización en estado estacionario. La polarización total en función del tiempo será:

$$P'(t) = \left| P'_\infty + (P'_s - P'_\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \right| \Gamma(t) \quad (3.3)$$

El vector polarización tiene dos términos: el instantáneo, y el retardado, que corresponden con las dos contribuciones comentadas anteriormente. En la figura 2.1 se muestra una gráfica donde se representa el módulo del vector polarización frente al tiempo.



**Figura 3.1** Evolución temporal de la magnitud del vector polarización bajo la acción de un campo electrostático.

$\tau$  es el tiempo de relajación cuya dependencia con la temperatura, viene dada por la ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{W/KT} \quad (3.4)$$

Donde  $W$  es la energía de activación necesaria para alcanzar la orientación del campo,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $\tau_0$  el valor al que tiende el tiempo de relajación a altas temperaturas.

Los dos términos de la polarización pueden expresarse en función del campo aplicado, de manera que:

$$P'(t) = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E'_0 + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - e^{-t/\tau})E'_0 = P'_t + P'_0 \quad (3.5)$$

Donde  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_\infty$  es la permitividad del estado estacionario (bajas frecuencias) y permitividad inducida respectivamente (altas frecuencias). Teniendo en cuenta esa expresión para  $P'$ , el desplazamiento eléctrico se puede escribir como:

$$D'(t) = \varepsilon_0 \Gamma(t) E_0' + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (1 - e^{-t/\tau}) E_0' \quad (3.6)$$

y derivando con respecto al tiempo, se obtiene la corriente de desplazamiento:

$$\frac{\partial D'}{\partial t}(t) = \varepsilon_0 E_0' \delta(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left( \frac{1}{t} e^{-t/\tau} \right) E_0' \quad (3.7)$$

Dado que la expresión de la permitividad en función de la frecuencia es:

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(t) e^{-j\omega t} dt \quad (3.8)$$

Podemos identificar la función respuesta como  $\Phi(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$  y se obtiene la siguiente expresión para la permitividad:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.9)$$

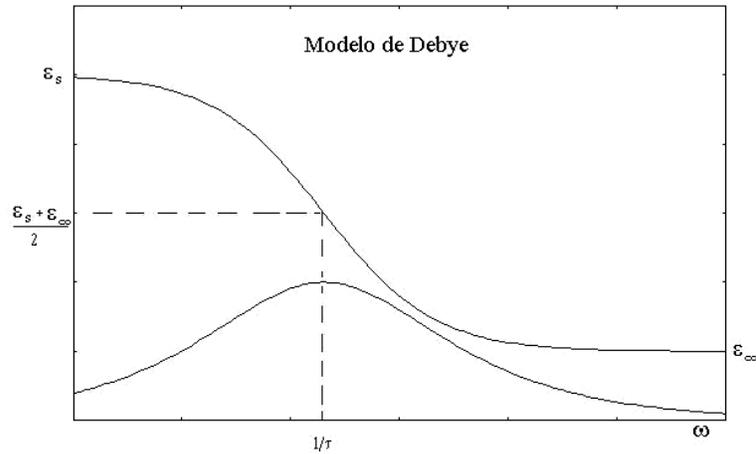
que es la expresión de Debye.

Despejando la parte real e imaginaria, se obtiene:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.10)$$

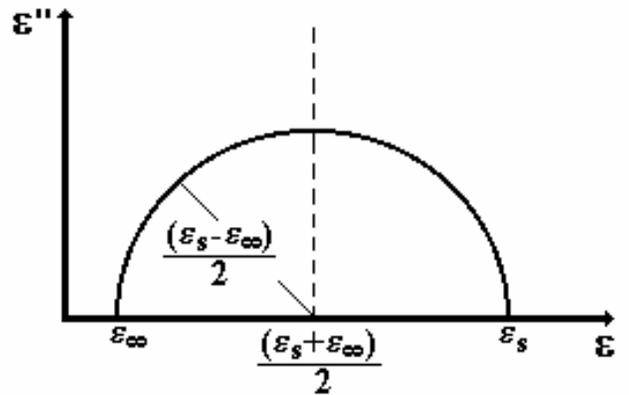
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (3.11)$$

La figura 2.2 muestra la permitividad relativa frente a  $\omega$  para un proceso de relajación según el modelo de Debye [2, 3].



**Figura 3.2** Relajación en el modelo de Debye.

Si representamos la permitividad en el plano complejo, es decir, la parte imaginaria en el eje de ordenadas y la parte real en el de abscisas, obtenemos el llamado diagrama de Argand ó de Cole-Cole (Figura 2.3):



**Figura 3.3** Diagrama de Argand para el modelo de Debye.

Que para el modelo de Debye es una semicircunferencia de radio  $\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}$  con centro en el punto:

$$(\epsilon', \epsilon'') = \left( \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}, 0 \right) \tag{3.12}$$

El máximo de  $\varepsilon''$  se obtiene en:

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau} \quad (3.13)$$

que es la frecuencia de relajación [15]. Se despeja en las ecuaciones (3.10 y 3.11) el factor:

$$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.14)$$

y tras igualar los resultados, se obtiene:

$$\omega \tau = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} \quad (3.15)$$

Sustituyendo esta expresión en (3.11), llegamos a la ecuación de una circunferencia que se representa en el Diagrama de Argand ó de Cole-Cole.

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)(1 + \omega^2 \tau^2) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$$

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) + \frac{\varepsilon''^2}{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)} = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$$

$$\varepsilon''^2 = (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)(\varepsilon_s - \varepsilon')$$

$$\varepsilon''^2 + \left( \varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (3.16)$$

Entonces, si se representa en el plano complejo los valores medidos de la permitividad de un dieléctrico, podremos comprobar geoméricamente cuanto se aproxima su comportamiento al modelo de Debye [2].

Otra posibilidad a la hora de representar la permitividad compleja, son los diagramas lineales de Cole, que nos permiten calcular la permitividad estática e infinita, y el tiempo de relajación. Despejando  $\varepsilon'$  de la expresión (3.15):

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \left( \frac{\varepsilon''}{\omega} \right) \frac{1}{\tau} \quad (3.17)$$

y representando  $\varepsilon'$  frente a  $\left(\frac{\varepsilon''}{\omega}\right)$  se obtiene la ecuación de una recta de pendiente

$\frac{1}{\tau}$  y ordenada en el origen  $\varepsilon_\infty$ . Este es el llamado diagrama lineal de Cole para permitividad en alta frecuencia ó Cole infinita.

Si ahora se despeja  $\varepsilon_\infty$  de la ecuación (3.10), y se sustituye en (3.11), se obtiene la ecuación de otra recta, tomando como variable independiente  $\omega\varepsilon''$ , y como variable dependiente  $\varepsilon'$ :

$$\varepsilon_\infty = \frac{(1 + \omega^2 \tau^2) \varepsilon' - \varepsilon_s}{\omega^2 \tau^2} \quad (3.18)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_s - \tau(\omega\varepsilon'')$$

Este es el llamado diagrama lineal de Cole para permitividad estática.

Entonces si representamos los valores experimentales de  $\varepsilon'$  frente a  $\omega\varepsilon''$ , podemos ajustar estos puntos a una recta, cuya pendiente, nos dará el valor del tiempo de relajación y la ordenada en el origen el valor de la permitividad estática. Cuanto más se ajusten los puntos experimentales a estos diagramas lineales, más se aproximará el modelo de Debye al proceso de relajación medido.

No todos los medios dieléctricos siguen un comportamiento que se pueda describir con el modelo de Debye. La causa puede ser la existencia de una distribución continua ó discreta de tiempos de relajación <sup>[51]</sup>. Esto sucede cuando la frecuencia de relajación depende del eje de rotación en moléculas que carecen de simetría esférica.

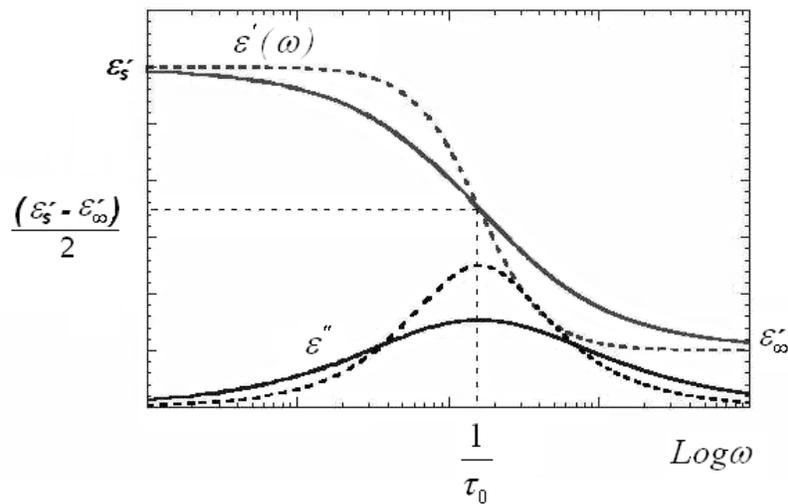
A continuación se muestran dos modelos alternativos basados en ecuaciones empíricas:

Modelo de Cole-Cole. La expresión de la permitividad que propusieron K. S. Cole y R. H. Cole en 1949, es la siguiente:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.19)$$

con  $\alpha$  es un parámetro de ajuste real cuyos valores están comprendidos  $0 \leq \alpha < 1$ . Su valor es inversamente proporcional a la temperatura y directamente proporcional al número de grados de libertad internos de la molécula.

En el límite  $\alpha = 0$ , recuperamos la ecuación de Debye, líneas punteadas de la figura 2.3. Este modelo es apropiado para materiales orgánicos polares formados por cadenas largas. La relajación es más lenta que en el modelo de Debye y el pico de pérdidas es más ancho y de menor altura, líneas continuas de la figura 3.3<sup>[41]</sup>.



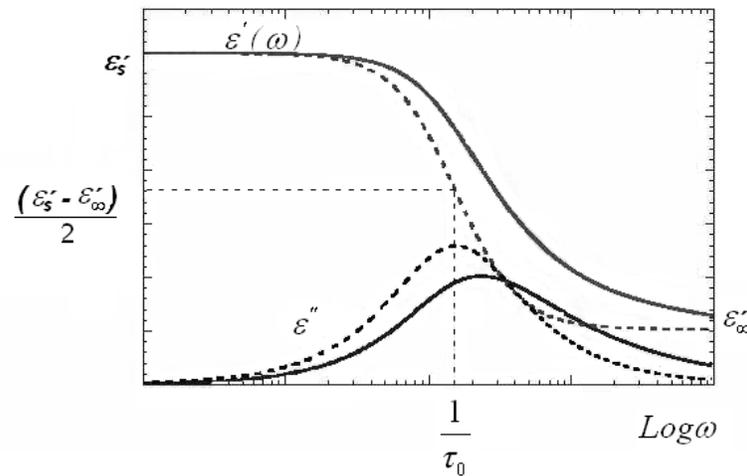
**Figura 3.4** líneas sólidas corresponden al relajación en el modelo Cole- Cole, las líneas punteadas el modelo de Debye.

Modelo de Cole-Davidson. R. H. Cole y D. V. Davidson propusieron en 1951 una fórmula empírica que representara los fenómenos de relajación asimétricos, como en el glicerol. Esta es la expresión que propusieron para la permitividad compleja en función de la frecuencia:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (3.20)$$

Donde  $0 < \beta \leq 1$ . Muchos medios que a temperatura ambiente sufren fenómenos de relajación que pueden ser descritos con el modelo de Debye ( $\beta = 1$ ) líneas punteadas de la figura 3.4, se alejan de tal modelo conforme la temperatura

disminuye dado que la asimetría de su relajación aumenta, líneas continuas de la figura 2.8, y por tanto el valor de  $\beta$  disminuye [40, 41].



**Figura 3.5** líneas sólidas corresponden al relajación en el modelo Cole-Davidson, las líneas punteadas el modelo de Debye.

### 3.3 FENÓMENOS DE RELAJACIÓN EN CONDUCTORES IONICOS

El descubrimiento y posterior desarrollo de materiales conductores iónicos ha motivado grandes avances en el análisis e interpretación de los resultados de la técnica de espectroscopia de impedancia compleja, en el estudio de mecanismos de transporte y procesos de relajación. En general, los electrolitos sólidos se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura, dando lugar a un transporte de carga o corriente donde los portadores son iones. Esta peculiaridad hace de ellos pieza clave en diversas aplicaciones, entre las que se encuentran los sensores, las baterías recargables o las pilas de combustible [40]. En este sentido, todavía hay interesantes fronteras por superar, por ejemplo, extender la duración o capacidad de las baterías actuales, la reducción de la temperatura de funcionamiento de las celdas de combustible de oxígeno, entre otras. Para estas aplicaciones es fundamental que la oposición al

transporte de carga sea la menor posible, por ello el interés en los llamados conductores iónicos ha sido y continúa siendo muy elevado <sup>[41]</sup>.

En la vertiente básica donde se enmarca esta investigación, este trabajo está dirigido al análisis del electrolito polimérico Poli(óxido de etileno) con Ag como ion móvil a fin de caracterizar los procesos de conducción y relajación iónica para contribuir al entendimiento de la dinámica de carga. La situación actual que enmarca este estudio, es el conocimiento de la fenomenología asociada a la respuesta característica de los polímeros electrolitos, cuyas estructuras son dinámicamente desordenadas y compararlas con estructuras cristalinas, respecto al proceso de conducción a largo alcance. Aunque el proceso de conducción iónica dista mucho de estar comprendido, en las últimas décadas ha habido un gran número de estudios en este sentido <sup>[2,42]</sup>, todavía permanecen muchos interrogantes por responder. A continuación se enuncian algunos estudios, que servirán como marco de referencia a este trabajo.

En 1979 Jhoscher estableció una universalidad en la respuesta eléctrica de dieléctricos y conductores iónicos.<sup>[43]</sup> Desde entonces surgieron varias aproximaciones teóricas que intentan explicar este fenómeno, <sup>[3,4,44]</sup> de las cuales hemos visto dos en el apartado anterior. Sin embargo todavía no existe una teoría microscópica del proceso de la conducción iónica con la cual podamos predecir magnitudes macroscópicas como la conducción dc, a partir de relaciones estructurales.

En el análisis de la conductividad a largo alcance con la temperatura, es frecuente observar desviaciones del comportamiento Arrhenius en los conductores iónicos rápidos. <sup>[45,46]</sup> En 1996 Kincs y Martín diseñaron una serie de sistemas vítreos optimizados para presentar alta conductividad iónica de plata. <sup>[47]</sup> pero observaron que a valores de la conductividad DC mayor que  $10^{-2}$  S/cm la energía de activación aparente disminuía, y se propuso este efecto como un límite general de los conductores iónicos.

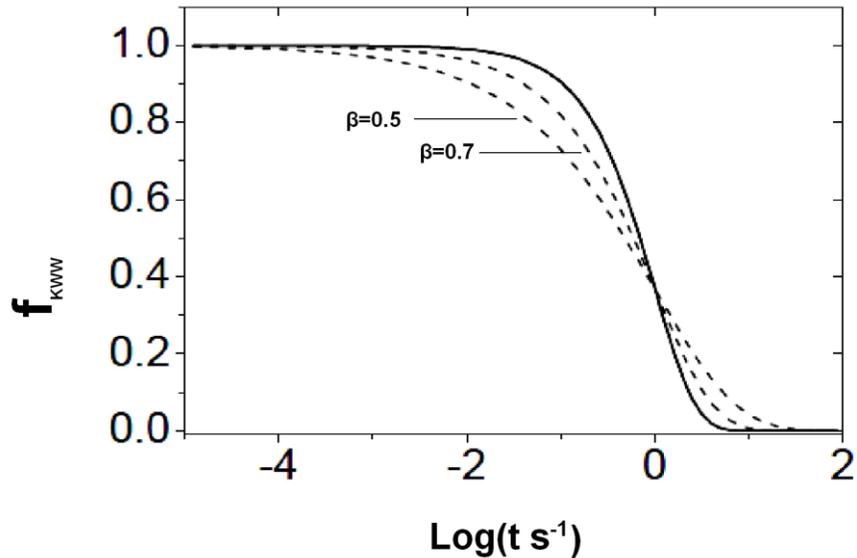
Por último, desde que se identificó las dependencias potenciales de la conductividad iónica en sistemas cristalinos, se observó que al bajar la temperatura, o al aumentar

la frecuencia hasta el rango de GHz, la conductividad tiende a una dependencia lineal con la frecuencia. <sup>[48,49]</sup> Esta dependencia significa unas pérdidas dieléctricas casi constantes, y por eso a este régimen se le llama NCL (*nearly constant loss*). Este régimen se estableció como característica universal en los conductores iónicos en 1991 por Nowick <sup>50</sup> y colaboradores, y desde entonces había pasado casi desapercibido. Faltaba una caracterización sistemática de este régimen de pérdidas constantes y experimentos dirigidos a investigar sus propiedades. Permaneciendo sin responder preguntas básicas como cuál es la naturaleza y el origen de este régimen de pérdidas dieléctricas constantes. Verificar si los electrolitos poliméricos cumplen con la universalidad.

La respuesta ideal de un conductor iónico, donde los iones portadores de carga no interactúan y se mueven libremente, vendría dada por una conductividad eléctrica con un valor constante para todas las frecuencias, que corresponde al valor de la conductividad a largo alcance, dc o *bulk*. Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos se observa un comportamiento común alejado de la respuesta ideal. Este comportamiento es sorprendentemente universal, puesto que pertenece a un extenso conjunto de materiales conductores iónicos: mono cristales, vidrios, cerámicas y líquidos con diversos iones portadores. En estos compuestos la conductividad presenta dispersión, es decir, tiene una variación con la frecuencia. Dicha dispersión se caracteriza por dependencias potenciales con la frecuencia. Este comportamiento general fue reconocido por Jonscher, que lo llamó Respuesta Dinámica Universal <sup>[51]</sup>. Veremos que esta respuesta característica de los materiales conductores iónicos está ligada a una relajación temporal que no se pueden describir con una simple función exponencial y que obedecen principalmente a funciones de relajación en el dominio del tiempo del tipo Kolrausch-William-Watts (KWW) <sup>[52]</sup>:

$$f_{KWW} = \exp\left[-\left(t/\tau^*\right)^\beta\right] \quad (3.21)$$

Esta ecuación, también llamada Exponencial Estirada, se representa en la figura 2.5.



**Figura 3.6** Dependencia con el logaritmo del tiempo de varios tipos de funciones de relajación con el mismo tiempo característico  $\tau = 1$  s. La línea sólida es una función exponencial, y las líneas discontinuas son funciones del tipo KWW con  $\beta = 0.5, 0.7$ .

La función KWW está definida por dos parámetros, el tiempo característico que nos define la relajación y el parámetro fraccionario  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ), que en el límite  $\beta = 1$  nos da una respuesta exponencial pura,  $\beta \neq 1$  nos permite interpretar la respuesta de tipo no-Debye encontrada experimentalmente en multitud de sistemas reales en las que el tiempo de relajación no es constante sino que se incrementa con el tiempo. Es evidente que si esto sucede en el dominio del tiempo, también se presenta en el dominio de la frecuencia donde las repuestas suelen describirse con funciones empíricas.

### 3.3.1 El CM de K. L. Ngai (Coupling Model)

Se han propuesto varios modelos para entender el proceso de relajación en los electrolitos sólidos. El modelo CM propuesto por K. L. Ngai analiza el proceso de relajación correspondiente al salto de un ión cuando existe interacción con el resto de iones <sup>[41]</sup>. Todos los iones están vibrando en sus pozos de potencial con una frecuencia  $\nu$  y tienen una probabilidad  $1/\tau_0$  de saltar a sitios vecinos. Este tiempo de

salto tiene una dependencia con la temperatura, activada con una energía  $E_m$ . De tal manera que:

$$\frac{1}{\tau_0} = \nu \exp(-E_m/k_B T) \quad (3.22)$$

La función de correlación que describe la respuesta de los iones en el dominio del tiempo tiene un tiempo de cruce  $t_c$  tal que cambia de una forma exponencial pura:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)] \quad \text{para} \quad t < t_c \quad (3.23)$$

La ecuación indica saltos independientes, a un exponencial estirada tipo Kolrausch-William-Watts (KWW). Esta ecuación también llamada exponencial estirada implica un proceso de frenado con respecto a la exponencial pura cuando existe correlación o efectos cooperativos entre los iones. Por lo tanto, se tiene que:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^\beta] \quad \text{para} \quad t > t_c \quad (3.24)$$

La ecuación (3.24) indica una dependencia potencial de la conductividad con un exponente  $n$  a altas frecuencias, donde se cumple una relación entre los parámetros de la respuesta temporal y la respuesta en el dominio de la frecuencia  $\beta = 1-n$ ; por tanto,  $\beta$  y  $n$ , son parámetros de correlación que nos indican la separación de la respuesta exponencial debido a la interacción entre los iones. La relación entre  $\tau^*$  y  $\tau_0$  viene dada por la continuidad de la funciones 3.23 y 3.24 en  $t = t_c$ , por tanto:

$$\tau^* = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (3.25)$$

Donde el tiempo  $t_c$  ha sido determinado a partir de medidas de muy alta frecuencia en conductores iónicos y resulta ser entre 1 y 2 ps. De la relación 3.25, se tiene que el tiempo de relajación  $\tau^*$  tiene una energía de activación diferente de  $\tau_0$ :

$$\frac{1}{\tau^*} = \nu \exp(-E_\sigma/k_B T) \quad (3.26)$$

Estando ambas energías de activación relacionadas por:

$$E_m = (1-n)E_\sigma \quad (3.27)$$

La energía de activación  $E_\sigma$  para el tiempo de relajación  $\tau^*$  corresponde con la energía de la conductividad dc que representa la barrera de energía que deben superar los iones en el proceso de conducción. La energía  $E_m$  es la que está asociada a la barrera de potencial para el salto del ión de un sitio a otro.

Basados en consideraciones teóricas de modelos cooperativos entre los constituyentes atómicos del sistema que incluyen efectos de corto alcance en el transporte de carga. Usando el formalismo del módulo eléctrico,  $M^*(\omega)$ , se tiene una imagen en el dominio del tiempo de los efectos de las correlaciones ión-ión en la relajación [9,10,35], para modelar los datos experimentales los cuales se están relacionados con la conductividad  $\sigma^*(\omega)$  y la permitividad  $\varepsilon^*(\omega)$  a través de  $M^*(\omega)=1/\varepsilon^*(\omega)=j\omega\varepsilon_0/\sigma^*(\omega)$ , donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío [35]. Se considera la función  $\Phi(t)$  de la ecuación 3.24, del campo eléctrico dentro del material. Esta función se relaciona con la dependencia de la frecuencia del módulo con la transformada de Fourier su derivada temporal ecuación 3.28.

$$M^*(\omega)=\frac{1}{\varepsilon^*(\omega)}=\frac{1}{\varepsilon_\infty}\left[1-\int_0^\infty\left(-\frac{d\Phi}{dt}\right)\exp^{-j\omega t} dt\right] \quad (3.28)$$

### 3.3.2 El Modelo Concepto de Desajuste y Relajación de K. Funke

El modelo CMR (*Concept of Mismatch and Relaxation*: concepto de desajuste y relajación) propuesto por K. Funke considera un ión en su pozo de potencial rodeado por otros iones móviles de tal forma que cuando se da un salto de un ión a una posición vecina se crea un desajuste entre la posición real del ión y la que minimiza la energía de la vecindad [41]. Aparecen a continuación dos procesos de relajación diferentes que compiten por tener lugar: Por un lado, el ión que saltó puede realizar un salto de vuelta y todo quedaría como antes; por otro lado, la vecindad del ión puede relajarse respecto al nuevo sitio ocupado y reorganizarse para conseguir un mínimo absoluto de potencial en dicho sitio. Por tanto, la barrera de energía que el ión necesita superar para volver atrás va aumentando con el tiempo y da la impresión de que hay una distribución de tiempos de relajación. Esto

explica la existencia de saltos sucesivos hacia delante y hacia atrás en los conductores iónicos.

### **3.3.3 Proceso de Relajación en Electrolitos Sólidos**

En los conductores iónicos sólidos es importante entender que el proceso de conducción se debe a la difusión por saltos de los portadores de carga. Cuando la mayoría de las posiciones ocupadas, o en disposición de ser ocupadas, por los iones móviles están vacías, se habla de los propios iones como portadores de carga <sup>[53]</sup>, mientras que si es una minoría de dichas posiciones la que está vacía, el papel de portadores de carga se asigna precisamente a dichas vacantes <sup>[54]</sup>. Es característico que se presente lo que se conoce como Desorden Posicional: cuando el número de posiciones en las que puede colocarse un ión es mayor que el número de iones móviles y resulta imposible determinar una forma óptima de colocar a los iones en dichas posiciones <sup>[55,56]</sup>.

Cuando se analiza la respuesta en frecuencia de los conductores iónicos ante diversas excitaciones, y se analizan propiedades donde el movimiento de los iones ejerce un papel importante <sup>[57]</sup> estos materiales presentan unas características que no pueden explicarse con una concepción del transporte de los portadores de carga mediante simple saltos aleatorios de una posición a otra. Hace tiempo se ha propuesto el desorden posicional y la interacción o correlación entre los iones móviles como el origen de las propiedades características observadas en estos materiales <sup>[58]</sup>. El hecho de que se observen comportamientos análogos cuando se analiza la respuesta en frecuencia de la conductividad eléctrica, la resonancia magnética nuclear o la dispersión cuasi elástica de neutrones <sup>[59]</sup>, así como las analogías observadas con independencia de la estructura concreta del material o las posibles diferencias en la interacción entre iones, invita a pensar que el origen de dichos comportamientos debe tener una base general.

Los resultados experimentales que apuntan a la existencia de saltos no-aleatorios de los portadores de carga son dos: por un lado, las dependencias potenciales observadas en las respuestas en frecuencia, por ejemplo la conductividad eléctrica,

y por otro lado, las funciones no exponenciales que describen la relajación temporal de las magnitudes físicas <sup>[60]</sup>. De acuerdo con una concepción del movimiento iónico en el que únicamente intervinieran saltos de origen aleatorio, la conductividad eléctrica no debería mostrar dispersión alguna en frecuencia, mientras que las relajaciones en el dominio del tiempo deberían ser perfectamente exponenciales <sup>[61]</sup>.

Es frecuente observar como la respuesta en frecuencia de los sólidos conductores iónicos, obtenidas experimentalmente mediante distintas espectroscopias, presentan dependencias potenciales <sup>[62]</sup>. Se destaca quizás la conductividad eléctrica, ya que resulta a su vez ser la principal característica de lo que se denomina “respuesta dieléctrica universal” considerada por *A. K. Jonscher* en su libro “*Dielectric Relaxation in Solids*” y el cual presenta abundantes ejemplos de estas dependencias potenciales, que por otro lado no son exclusivas de los sólidos conductores iónicos, sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas. Si se presenta gráficamente la conductividad en función de la frecuencia en una escala logarítmica, aparece una región dispersiva caracterizada por una pendiente de constante  $n$ , lo que corresponde a una ley de la forma  $\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$  <sup>[41]</sup>.

En general, al medir y analizar la conductividad de diferentes materiales en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, se observa un comportamiento dispersivo de manera que la parte real de la conductividad puede expresarse como:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (3.29)$$

Donde  $\sigma_0$  representa la conductividad dc,  $A$  es un parámetro que puede depender de la temperatura y  $n$  un fraccionario que generalmente está comprendido entre 0.6 y 1.

Es característica de diferentes materiales la transición de un régimen dispersivo <sup>[63]</sup>, marcado por una dependencia potencial de la conductividad a altas frecuencias hacia un segundo régimen que aparece a bajas frecuencias donde la conductividad es constante. En realidad, es frecuente que la conductividad no sea perfectamente constante, sino que muestre una ligera dependencia también potencial con la frecuencia, de manera que la parte real de la conductividad puede escribir como:

$$\sigma'(\omega) = K\omega^p + A\omega^n \quad (3.30)$$

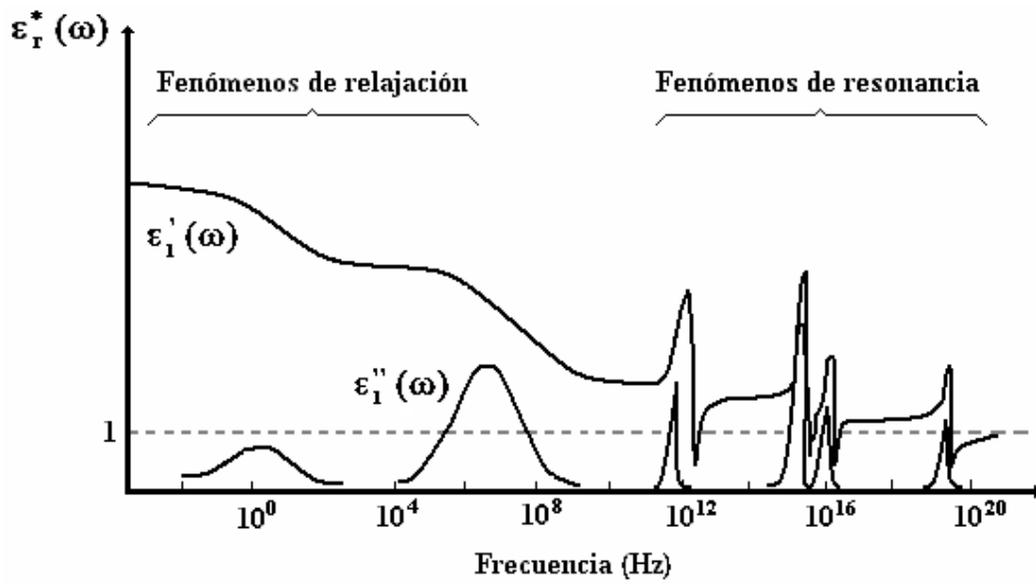
Con un exponente  $p$  cuyo valor es próximo a cero,  $0 \leq p \leq 0.1$ . En la práctica se puede aproximar el término  $K\omega^p \approx \sigma_0$  debido a los posibles valores de  $p$  tan pequeños.

Es de notar que la dependencia potencial en frecuencia, de acuerdo a *Jonscher*, y el comportamiento tipo KWW que ya se mencionó, no pueden ser válidos exactamente al mismo tiempo <sup>[64]</sup>. Ambas leyes empíricas suelen describir bien la realidad pero no existe transformación exacta de una de ellas en la otra y sin embargo. Existe una relación directa entre los tiempos de relajación característicos en ambas descripciones y los exponentes  $n$  y  $\beta$  a través de la expresión  $n+\beta \approx 1$  <sup>[41]</sup>.

Teniendo en cuenta que los procesos de relajación hacen parte de los fenómenos de dispersión, tenemos que ésta dispersión es la variación de la permitividad tanto de  $\epsilon'$  como de  $\epsilon''$  cambian con la frecuencia <sup>[65]</sup>, de tal manera que, en la curva de dispersión de un dieléctrico normalmente se pueden distinguir dos zonas: una, en la que la parte imaginaria de la Permitividad es nula y como predicen las relaciones de *Kramers* y *Krönig*, la parte real es constante; y otra, en la que  $\epsilon''$  es positiva y por tanto  $\epsilon'$  varía <sup>[66]</sup>. En esta última zona se producen pérdidas y hay dos tipos de fenómenos que la producen, ver figura 2.6 <sup>[66]</sup>:

Los Fenómenos de Relajación: debidos a la reorientación de los dipolos permanentes que constituyen el material dieléctrico al estar sometidos a un campo oscilante, con tiempos de respuesta  $\tau > 15$  ps, llamada relajación dipolar.

Los Fenómenos de Resonancia: se caracterizan por tener tiempos de respuesta más cortos. Se deben al comportamiento dinámico, dado durante el proceso de conducción, que no produce picos en la  $\epsilon''$ , llamada polarización inducida relacionada con el parámetro  $n$  de la ecuación 3.29 el cual se interpreta como una medida de la interacción entre cargas.



**Figura 3.7** Ejemplo de una curva de dispersión de un material dieléctrico, con dos relajaciones y cuatro resonancias.

## 4 DATOS Y METODOLOGÍA

### 4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los complejos se prepararon por la técnica común reportada en la literatura disolución de los componentes en un solvente común. El PEO de 7.000.000 mv se disolvió en acetonitrilo en un recipiente de vidrio (aproximadamente 40 ml) se agitó con un agitador magnético, posteriormente se le agregó una solución de 20 ml de acetonitrilo Ag y KI (las sales AgI y KI con 99.9% de pureza fueron distribuidos por la firma Alfa Products) en todos los compuestos preparados se mantiene la relación Ag:K de 1:1, donde el KI se utiliza para aumentar la polaridad del acetonitrilo y poder así disolver el AgI, de esta forma se prepararon electrolitos con diferentes porcentajes molares en peso, EO:Ag, óxido de etileno y yoduro de plata, posteriormente se agitaron durante seis horas y se vertieron finalmente en recipientes de teflón, para su secado en un desecador con silica gel durante 8 días, por último se almacenaron en un desecador con silica gel. Las diferentes relaciones molares, EO: Ag se muestran en la tabla 3.1.

Cuando se vierten los precursores, polímero sal, se observa una fase aglutinada de esta forma se prepararon tres tipos de sistemas para las diferentes relaciones de EO: Ag; uno con fases separadas (aglutinada y no aglutinada) y otro bifásico.

**Tabla 3.1** Relaciones de pesos y relaciones molares para las muestras del sistema PEO/AgI+KI

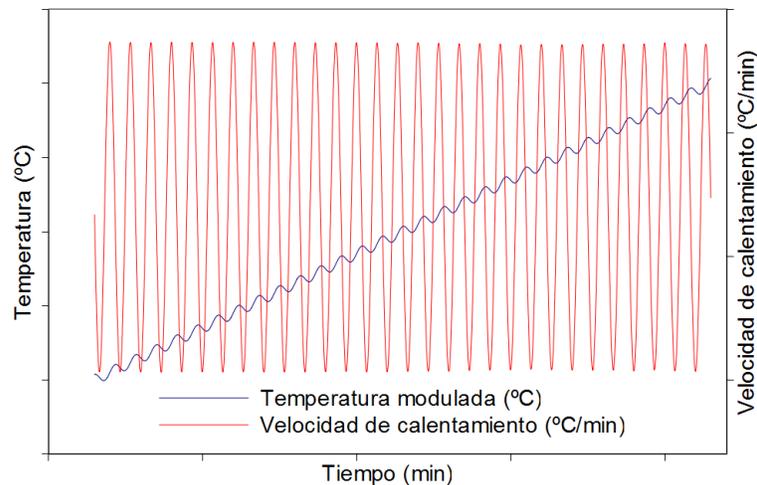
EO:Ag	PEO (gr)	AgI (gr)	KI (gr)
10:1	0.5	0.2666	0.1884
15:1	0.5	0.1777	0.1256
20:1	0.5	0.1333	0.0942
25:1	0.5	0.1066	0.0754
30:1	0.5	0.0889	0.0628
35:1	0.5	0.0762	0.0538
40:1	0.5	0.0666	0.0471
45:1	0.5	0.0592	0.0419
50:1	0.5	0.0533	0.0377
60:1	0.5	0.0444	0.0314
70:1	0.5	0.0381	0.0269
80:1	0.5	0.0333	0.0236

## **4.2 TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS**

Para el análisis de los diferentes sistemas cristalizados se usaron dos técnicas experimentales que permitieron caracterizar térmica y eléctricamente los cristales. Se estudia desde un punto de vista calorimétrico con la técnica de análisis térmico calorimetría diferencial de barrido (DSC). y la caracterización eléctrica por medio de Espectroscopia de Impedancia Compleja (IS).

#### 4.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura

En los ensayos de DSC convencionales, la muestra se calienta o enfría a una velocidad constante. En calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura, a la velocidad de calentamiento constante (equivalente a la utilizada en DSC estándar) se le superpone una modulación de temperatura con una determinada amplitud y frecuencia. Esto conlleva la introducción simultánea en un mismo ensayo dos escalas de tiempo diferentes: una escala de largo plazo correspondiente a la velocidad de calentamiento “subyacente” y otra de corto plazo correspondiente con el periodo de la modulación. En la figura 3.1 se muestra un ejemplo de modulación de temperatura, representando frente al tiempo la temperatura modulada (calentamiento lineal perturbación sinusoidal) y la velocidad de calentamiento.



**Figura 4.1** Temperatura modulada y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico.

En esta técnica el flujo de calor total se separa en dos componentes: *reversing* y *nonreversing* <sup>[67]</sup>. El método de separación fue propuestos por Reading et. al.

La ecuación que describe el flujo de calor, tanto en DSC como en MTDSC, muestra las ventajas de utilizar la modulación de temperatura.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (4.1)$$

dónde:

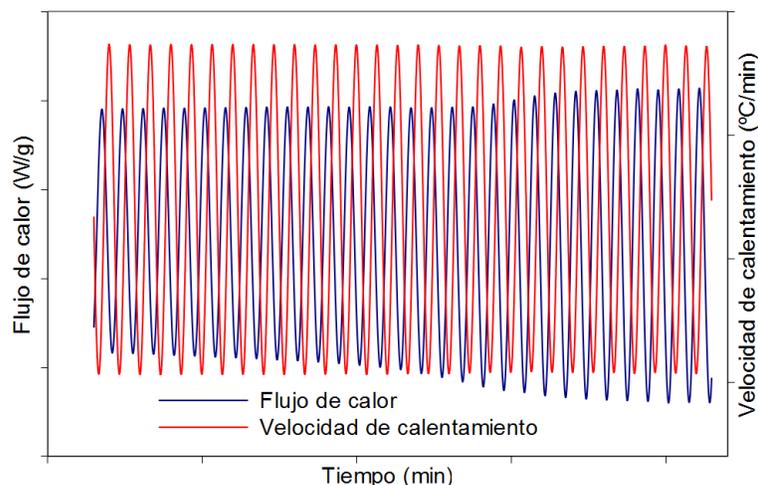
$dH/dt$  representa el flujo de calor total (cuyas unidades son mW o W/g) debido a la velocidad de calentamiento lineal. Es equivalente a la señal que se obtendría en un DSC estándar a la misma velocidad media de calentamiento.

$C_p$  es el componente de capacidad calorífica del flujo de calor total y se calcula a partir de la respuesta en flujo de calor a la velocidad de calentamiento modulada. Calor específico (J/g °C) x Masa de la muestra (g).

$dT/dt$  es la velocidad de calentamiento medida (cuyas unidades son °C/s), la cual tiene un componente lineal y otro componente sinusoidal (modulado).

$f(T, t)$  es la componente cinética (*nonreversing*) del flujo de calor total y se calcula como la diferencia entre la señal total y la componente de capacidad calorífica. (mW o W/g).

$C_p dT/dt$  es la componente *reversing* del flujo de calor total.



**Figura 4.2** Flujo de calor y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico.

Aplicar una velocidad de calentamiento sinusoidal provoca un flujo de calor sinusoidal como se observa en la figura 3.2. La señal de flujo de calor modulada (MHF) es medida durante el ensayo y es utilizada para calcular las señales de salida proporcionadas mediante el método propio MTDSC propuesto por *Reading* para el

análisis de distintos materiales. El flujo de calor total se calcula como el valor medio de la señal MHF. El flujo de calor *reversing* (RHF) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

Dónde:

$$RHF = -C_{P,rev} V_{media} = K \frac{Amp_{HF}}{Amp_{HR}} V_{media} \quad (4.2)$$

$K$  es una constante de calibración,  $Amp_{HF}$  es la amplitud de la señal *MHF* y se calcula utilizando la transformada de Fourier,  $Amp_{HR}$  es la amplitud de la velocidad de calentamiento y  $V_{media}$  es la velocidad de calentamiento media. El signo menos se utiliza por convenio.

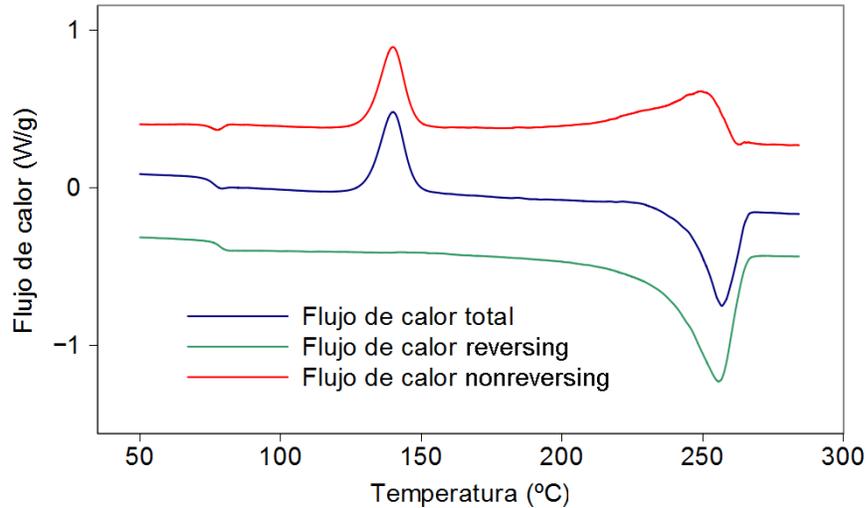
El flujo de calor *nonreversing* (NHF) se calcula como la diferencia entre el flujo de calor total (*THF*) y el flujo de calor *reversing* (*RHF*):

$$NHF = THF - RHF \quad (4.3)$$

La figura 4.3 muestra las señales de flujo de calor total, *reversing* y *nonreversing* correspondientes a un ensayo con poli (tereftalato de etilenglicol) (PET).

La principal ventaja que ofrece la utilización del MTDSC es la posibilidad de separar procesos solapados cuando uno de ellos aparece en la señal *reversing* y el otro en la *nonreversing*. Por ejemplo, la transición vítrea puede coincidir con distintos procesos dificultando su análisis. Entre estos procesos se puede citar la relajación entálpica, una reacción exotérmica de curado o incluso una cristalización en calentamiento. Además el MTDSC mejora simultáneamente la sensibilidad y la resolución ya que utiliza dos velocidades de calentamiento independientes. En modo cuasi-isotermico, donde la velocidad subyacente es cero, permite medir los cambios en la capacidad calorífica mientras se produce alguna reacción o fenómeno cinético.

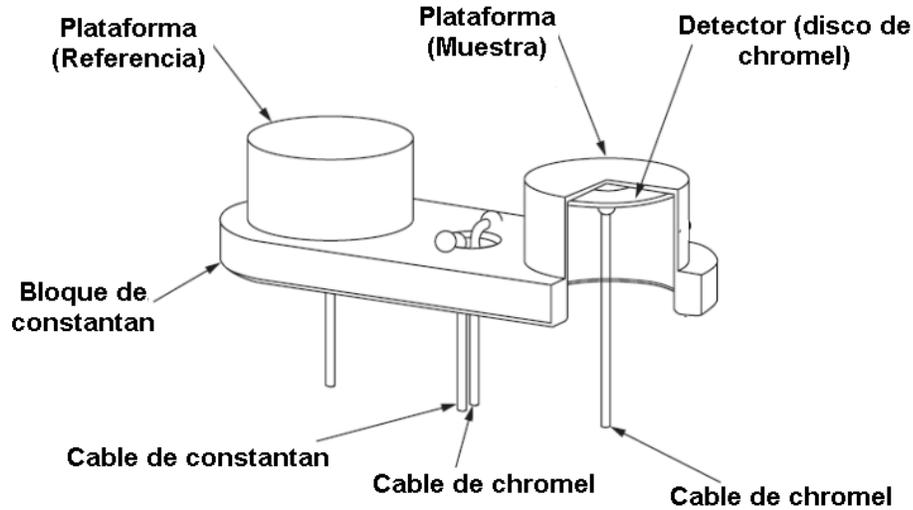
Como desventaja, cabe mencionar que las velocidades utilizadas en MTDSC son relativamente bajas comparándolas con las velocidades empleadas en DSC y que los ensayos requieren de un mayor número de parámetros (periodo y amplitud de la modulación) por lo que es necesario un mínimo de experiencia para obtener buenos resultados.



**Figura 4.3** Flujo de calor total, *reversing* y *nonreversing* correspondientes a un ensayo MTDSC con poli(tereftalato de etilenglicol) (PET).

### ***Equipo MTDSC Utilizado***

El equipo utilizado para la realización de los ensayos fue el MDSC Q200 de TA Instruments, equipado con un sistema de enfriamiento mecánico RCS90. Este equipo puede funcionar tanto en modo estándar como en modo modulado. Se caracteriza por una gran estabilidad de la línea base, tener en cuenta la masa de las capsulas de referencia y muestra, gran resolución y sensibilidad y los efectos de una posible asimetría de la celda se reducen considerablemente gracias al uso de la tecnología *Tzero™* avanzada. Esta tecnología utiliza además de los sensores de la muestra y referencia, otro termopar, denominado  $T_0$  (Tzero) como parte del sistema de medición del flujo de calor. En la celda de este equipo existen dos plataformas elevadas, una para la muestra y otra para la referencia, sobre un bloque de constantan (aleación cobre/niquel 55/45%), el cual actúa como disipador de calor. Debajo de la muestra y referencia se encuentran sus respectivos termopares. Se mide la variación de temperatura entre los cables de *chromel* unidos a los discos de *chromel* situados bajo las plataformas ( $\Delta T$ ). También se mide la diferencia de temperatura entre los cables de *chromel* unidos al disco de *chromel* situado bajo la muestra y el sensor  $T_0$  ( $\Delta T_0$ ). La figura 3.4 muestra un esquema de la celda del Q200.



**Figura 4.4** Esquema de la celda del MDSC Q2000 de TA Instruments.

Asumiendo que la celda ofrece una resistencia térmica y que se debe tener en cuenta la capacidad calorífica de cada plataforma, el balance energético para cada sensor es:

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} = \frac{C_s dT_s}{dt} \quad (4.4)$$

$$q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} = \frac{C_r dT_r}{dt}$$

En estas ecuaciones,  $q$  hace referencia al flujo de calor, y el subíndice  $s$  o  $r$  hacen referencia al sensor de la muestra o de la referencia, respectivamente;  $R$  es la resistencia térmica,  $C$  es la capacidad calorífica de cada sensor,  $T_s$  es la temperatura de la muestra,  $T_r$  es la temperatura de la referencia,  $T_0$  es la temperatura del sensor central (termopar Tzero), y  $dT/dt$  es la velocidad de calentamiento. La diferencia  $q_s - q_r$  proporciona el flujo de calor asociado a la muestra,  $q$ . Por lo tanto, se puede escribir:

$$q = q_s - q_r = \frac{-\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left[ \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right] + [C_r - C_s] \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt} \quad (4.5)$$

Esta ecuación se denomina la ecuación del flujo de calor de cuatro términos, haciendo alusión a sus cuatro componentes:

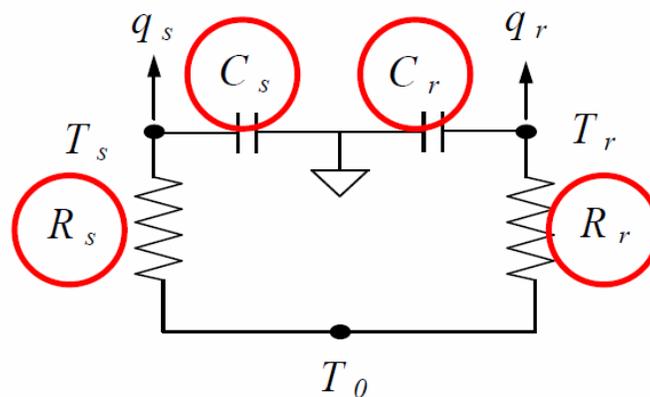
$\frac{-\Delta T}{R_r}$  Representa el flujo de calor principal.

$\Delta T_0 \left[ \frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right]$  Hace referencia a la posible diferencia de resistencia térmica entre el sensor de la muestra y la referencia.

$[C_r - C_s] \frac{dT_s}{dt}$  Hace referencia a la posible diferencia de capacidad calorífica entre el sensor de la muestra y la referencia.

$C_r \frac{d\Delta T}{dt}$  Hace referencia a la posible diferencia de velocidades de calentamiento.

La representación esquemática de este diseño se muestra en la figura 3.5



**Figura 4.5** Esquema eléctrico equivalente al funcionamiento de la celda del MDSC Q2000.

Los valores de  $R_s$ ,  $R_r$ ,  $C_s$ ,  $C_r$  (señalados con círculos rojos figura 3.5) se calculan mediante dos ensayos de calibración, uno con la celda vacía y otro con 2 discos de zafiro sintético de masa similar colocados en las plataformas de la referencia y la muestra. Aunque en este caso no se trata exactamente de una calibración sino más

bien de una medida de las características de cada celda. En este diseño no se asume que la celda sea simétrica.

#### 4.2.2 Método de Espectroscopia de Impedancia

La Espectroscopia de Impedancia es un poderoso método usado en la caracterización electroquímica de los materiales. Es capaz de determinar la contribución de todos los componentes que hacen parte de la celda a caracterizar (electrodos, muestra, cables). La respuesta eléctrica de un sistema puede ser determinada por varios procesos simples en electroquímica del estado sólido. La propiedad clave de la espectroscopia de impedancia es su capacidad única de distinguir las diferentes etapas en un proceso electroquímico incluyendo información detallada acerca de la superficie y las propiedades del *bulk*. Para ilustrar que, en ocasiones, la resistencia en un material conductor de iones es causado no solamente por el volumen (*bulk*) del material sino por la contribución de las fronteras del grano. Con una corriente directa (*dc*) medimos solamente la contribución total de la resistencia de la celda, la cual es la suma de todos los procesos de conducción individuales. En contraste con las medidas *dc*, medidas de la resistencia con corrientes, ó voltajes, alternos (*ac*) dependientes de la frecuencia, generalmente suministran más información detallada de las propiedades eléctricas del sistema. Medidas de Impedancia Electroquímica son desarrolladas aplicando un pequeño potencial eléctrico (ó corriente) sinusoidal a una celda electroquímica, y midiendo la corriente(o potencial eléctrico) respuesta sobre un amplio rango de frecuencias. Procesos resistivos individuales usualmente pueden ser distinguidos variando la frecuencia en varios órdenes de magnitud <sup>[7, 8, 12, 18, 29]</sup>.

La señal “excitadora” de un voltaje sinusoidal como función del tiempo es representada por:

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (4.6)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud del potencial aplicado, la frecuencia angular de la señal potencial ( $\omega = 2\pi f$ ) y  $t$  el tiempo. De forma compleja, la ecuación anterior puede ser expresada como:

$$E = E_0 \cos(\omega t) + jE_0 \text{sen}(\omega t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (4.7)$$

La respuesta para la perturbación aplicada es una señal sinusoidal de la corriente, modificada en fase y amplitud respecto a la señal entrante, y expresada por:

$$I = I_0 \cos(\omega t + \theta) + jI_0 \text{sen}(\omega t + \theta) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (4.8)$$

Donde  $\theta$  es el cambio de fase, e  $I_0$  la amplitud de la señal respuesta. Para evaluar la impedancia de un sistema podemos hacer una analogía a la ley de Ohm [28, 29]. Determinamos la impedancia total del sistema ( $Z$ ) como:

$$Z = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \theta)}} = \frac{E_0}{I_0} e^{-j\theta} \quad (4.9)$$

La impedancia puede ser transformada de la notación compleja a las coordenadas cartesianas usando la transformación de Euler, la cual es  $e^{j\theta} = \cos \theta + j \text{sen} \theta$ . Así, de forma compleja, la impedancia será representada como:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} e^{-j\theta} = |Z| \cos \theta + j|Z| \text{sen} \theta \quad (4.10)$$

La impedancia puede ser separada en una parte real y otra parte imaginaria:

$$Z = Z' - Z'' \quad (4.11)$$

La parte real e imaginaria de la impedancia esta descrita por  $Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta$  y  $Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen} \theta$  respectivamente. El modulo (representado por  $|Z|$ ) y el ángulo de fase  $\theta$ , puede ser derivado con las siguientes ecuaciones:

$$Z = (\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z))^{1/2} \quad (4.12)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \quad (4.13)$$

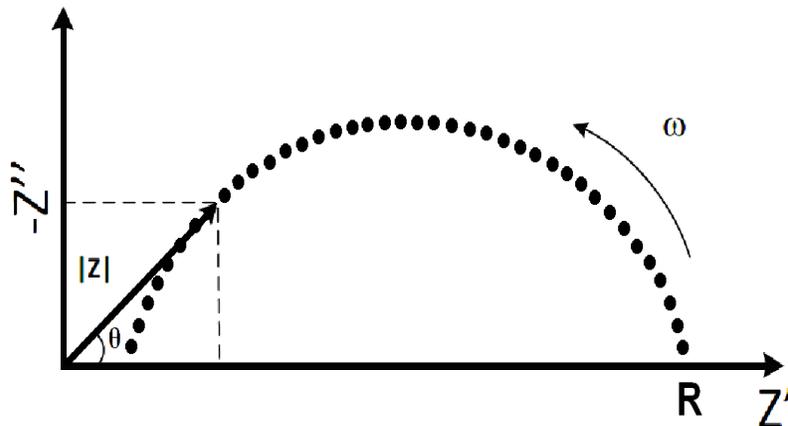
La resistencia medida puede ser simplificada a la resistencia óhmica ( $R$ ) en la ecuación de impedancia anterior si el ángulo de fase es igual a 0, donde no hay diferencia de fase entre la corriente y el potencial eléctrico:

$$\theta = 0 \Rightarrow Z = \frac{E_0}{I_0} = R \quad (4.14)$$

La corriente retrasa la fase del potencial en  $\frac{\pi}{2}$  en el caso de un capacitor puro con un valor de capacitancia  $C$ , y su resistencia estaría dada por:

$$\frac{E_0}{I} = \frac{1}{\omega C} \quad \text{Y} \quad \theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow Z = -j \frac{1}{\omega C} \quad (4.15)$$

Dos métodos de representación gráfica son frecuentemente aplicados para la función compleja  $Z^*$  en orden de analizar las medidas de impedancia. El primero de ellos se conoce como el gráfico de *Nyquist* o gráfico de *Argand*, donde las partes real e imaginaria son graficadas, cada una, sobre ejes lineales, como se muestra en la figura 4.6. La impedancia puede ser representada como un vector siendo  $|Z|$  su longitud y  $\theta$  el ángulo entre este vector y el eje  $x$ . Las frecuencias más bajas son representadas en los valores más altos en el eje  $x$  del gráfico de Nyquist. Esta representación es ampliamente usada para la interpretación de los materiales conductores iónicos. La segunda forma de representar los datos es llamada diagrama de Bode. Aquí se representan tanto  $|Z|$  y  $\theta$  como función de la frecuencia.



**Figura 4.6** Gráfico de *Nyquist* negativo de la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real,  $R$  representa la resistencia de la conductividad  $dc$  y la flecha indica el sentido en que disminuye la frecuencia.

La conductividad iónica dc se cálculo del valor de la resistencia del volumen del electrolito,  $R$ , encontrada en el diagrama de impedancia compleja de acuerdo a la ecuación.

$$\sigma_{dc} = \frac{L}{RA} \quad (4.16)$$

Donde  $d$  es el espesor, aproximadamente 0.1 cm,  $A$  el área superficial de la película del electrolito polimérico, 1.0 cm<sup>2</sup>. [68,69]  $R$  se obtiene del corte con el eje real del semicírculo, Gráfico de *Nyquist*, cuando el voltaje aplicado y la corriente respuesta están en fase.

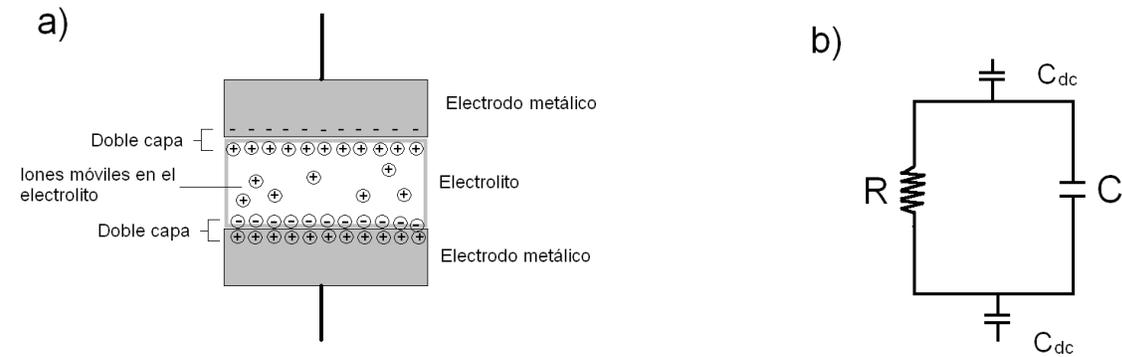
Las propiedades eléctricas en un electrolito sólido se evalúan aplicando un pequeño potencial eléctrico del orden de  $V=20$  mV a  $V=100$  mV con frecuencias variables. Este método requiere una celda electroquímica formada por el electrolito entre dos electrodos metálicos el esquema se muestra en la figura 4.7 a).

Generalmente la corriente eléctrica en el electrolito es iónica, donde los iones son bloqueados en la interface electrolito/electrodo. Consideraciones tanto experimentales como teóricas han mostrado que tal interface entre un electrolito sólido, de conducción puramente iónica, y el electrodo, de conducción puramente electrónica, puede ser fácilmente modelado como un capacitor de placas paralelas,  $C_{dc}$ . El exceso de cargas iónicas en un lado de la interface iónicamente bloqueante es balanceada por el exceso de carga electrónica en el electrodo metálico adyacente.

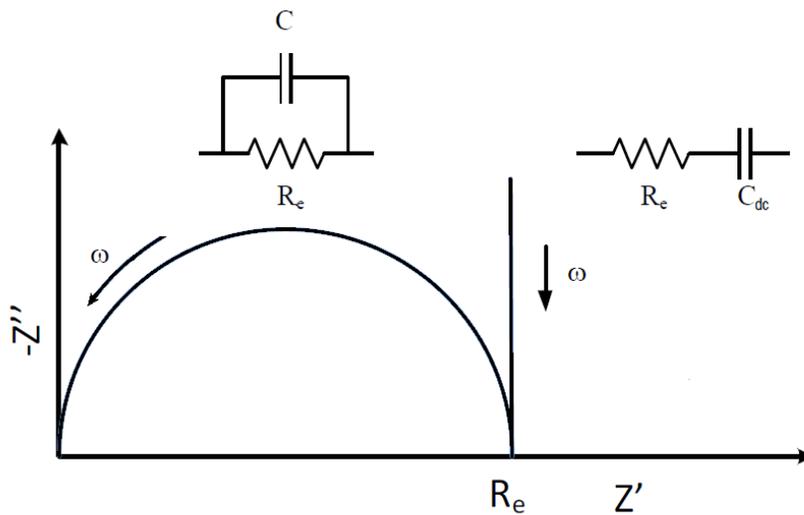
A bajas frecuencias, la combinación de los fenómenos bloqueantes en la interface junto con el movimiento de iones a través del electrolito puede ser simulado con un capacitor  $C_{dc}$  en serie con una resistencia  $R_e$  (ver figura 4.7 b), siendo  $R_e$  la resistencia del electrolito al paso de los iones.

A altas frecuencias, sin embargo, la configuración experimental mostrada en la figura 4.7 a) exhibe efectos de la capacitancia del electrolito con una constante dieléctrica finita entre los dos electrodos metálicos paralelos. Esta capacitancia de capas plano paralelas,  $C$ , actúa a través de toda la celda, y típicamente tiene valores muy

pequeños. Adicionando esta nueva capacitancia, el circuito equivalente en paralelo de  $R_e$  y  $C$  se muestra en la figura 3.7 b; comúnmente llamado *Circuito Equivalente de Debye*.



**Figura 4.7** a) Esquema del montaje de la muestra de la celda electroquímica, b) Representación del montaje en forma de circuito equivalente.



**Figura 4.8** Gráfico de Nyquist de  $Z''$  contra  $Z'$  correspondiente al circuito equivalente de la figura 4.7 b).

Gráfico de Nyquist de  $Z^*$  correspondiente al circuito equivalente de Debye mostrado en la figura 4.7, a bajas frecuencias la celda simula un arreglo en serie entre la

resistencia del electrolito ( $R_e$ ) y la capacitancia de la doble capa ( $C_{dc}$ ) y para altas frecuencias la celda simula un arreglo paralelo entre  $R_e$  y la capacitancia del *bulk*,  $C$ . La técnica de espectroscopia de impedancia es una técnica de medida indirecta, donde los componentes del circuito equivalente que modela la respuesta de la celda, representa los parámetros eléctricos del sistema celda electrolito.

## 5 ANÁLISIS Y RESULTADOS

Mediante la técnica de análisis térmico Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, se estudiaron las transiciones de fase del electrolito PEO/AgI+KI, libre de solvente, para diferentes relaciones molares de óxido de etileno y plata, EO: Ag, manteniendo la relación Ag: K como 1:1, donde se observaron la temperatura de fusión de la fase cristalina del polímero y la fusión asociada a la fase conductora.

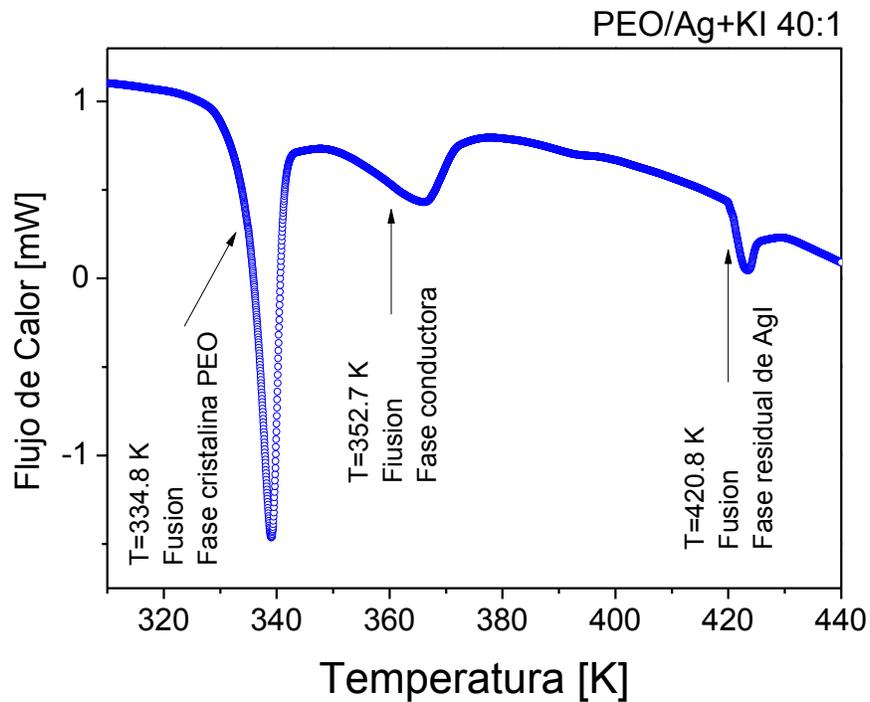
Por otro lado mediante la técnica de análisis térmico de Espectroscopia de Impedancias Compleja y la aplicación del método de KWW se analizan los procesos de relajación en el dominio del tiempo, adicionalmente se comprueba el comportamiento potencial de la conductividad iónica en la región dispersiva descrito por Jonscher, encontrando concordancia entre el comportamiento eléctrico descrito por los dos métodos a través de la relación de los parámetros  $\beta$ ,  $n$  y las transiciones de fase observadas en las curvas de análisis térmico de DSC.

Los compuestos polímero-sal se prepararon por el método de disolución, en acetonitrilo como solvente común, se utilizó como sal el conductor iónico Ag+KI, en la relación molar Ag: K 1:1, y el polímero poli(óxido de etileno), PEO, con peso molecular de  $7 \times 10^6$  mw. En el proceso de preparación cuando se adiciona la sal (disuelta en acetonitrilo) al polímero (disuelto en acetonitrilo) parte del polímero se aglutina formando dos fases que llamaremos; aglutinada y no aglutinada. Estas fases se separan y se estudian por separado y juntas.

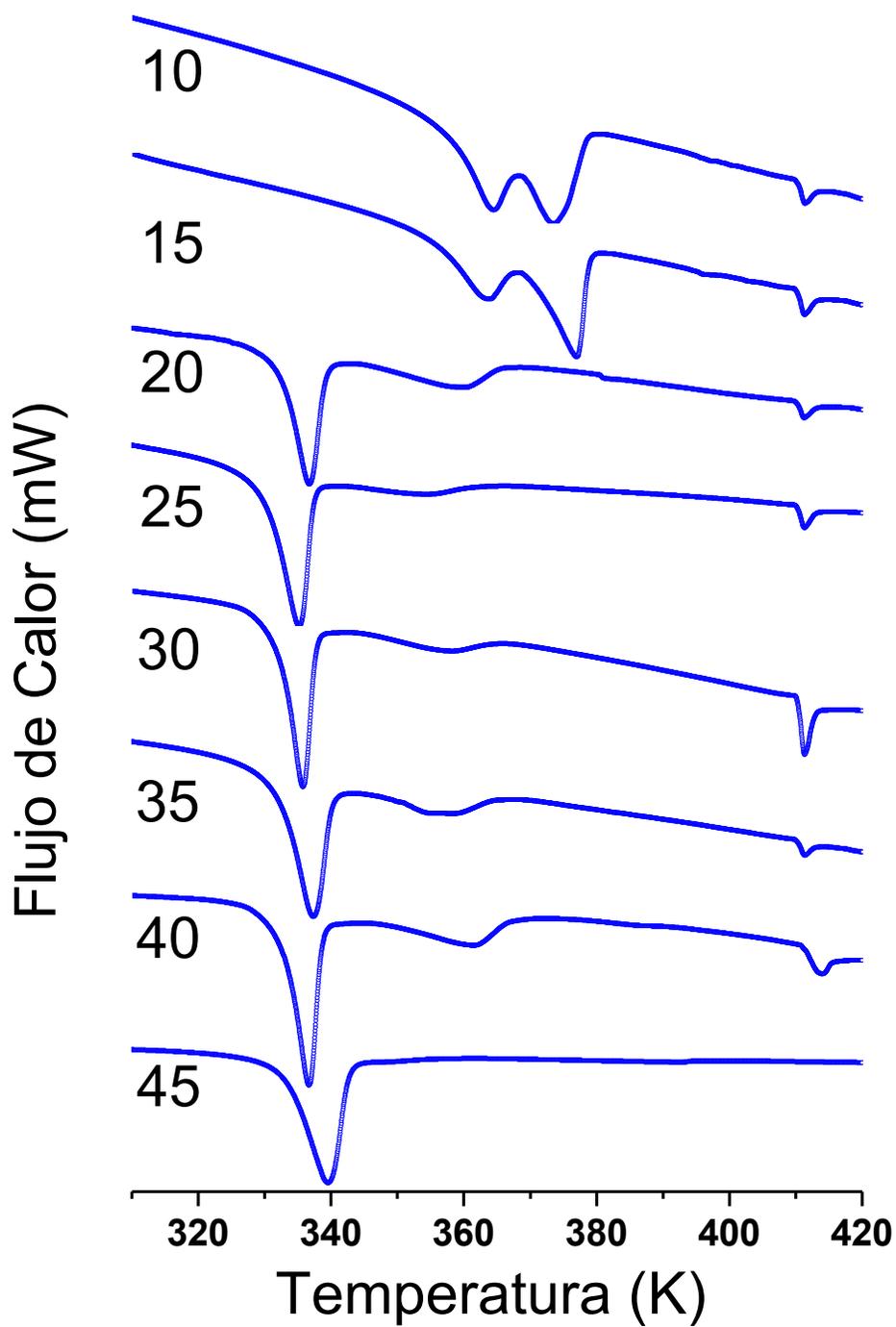
### 5.1 ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Las curvas de análisis térmico de MDSC, realizadas a los compuestos ternarios de la fase aglutinada, mostraron las siguientes temperaturas de transición características;

la fusión de la fase cristalina del polímero a  $T=333$  K aproximadamente, la fusión de la fase conductora y la transición  $\beta \rightarrow \alpha$ -AgI de la fase residual de sal. Las temperaturas de transición observadas dependen de la concentración de sal ver figura 5.1.

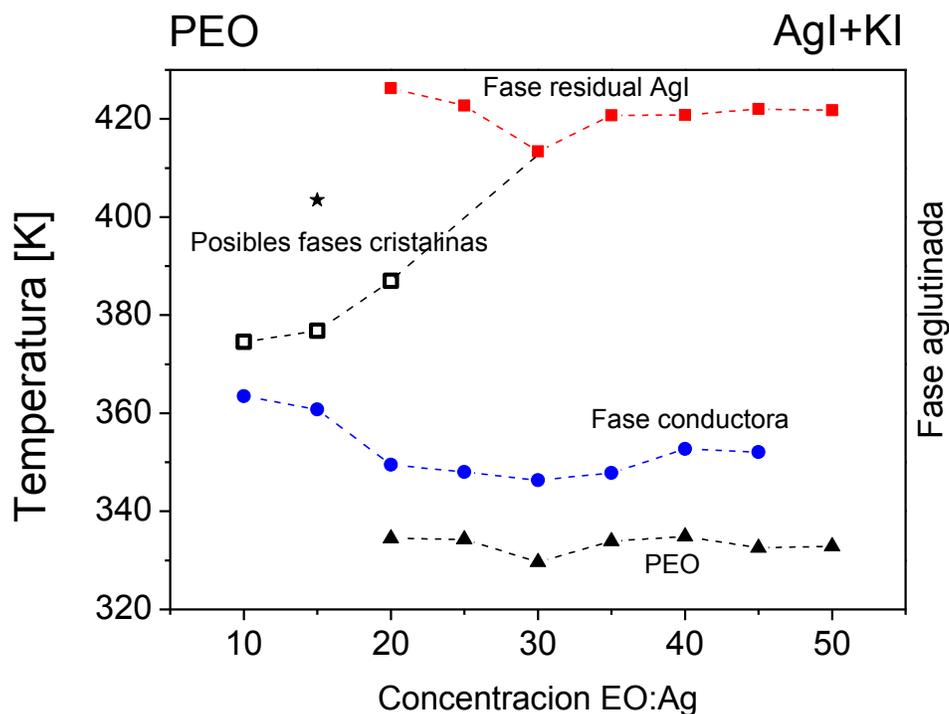


**Figura 5.1** Curva de flujo de calor para el compuesto con concentración 40:1 donde se observan las endotermas relacionadas con la fusión del PEO cristalino a una temperatura de 334.8 K, la fusión de la fase conductora a 352.7 K PE/AgI+KI y la transición  $\alpha \rightarrow \beta$ -AgI a  $T = 420.8$  K.



**Figura 5.2** Curvas de flujo de calor contra temperatura para las diferentes concentraciones preparadas, en las concentraciones 10:1 y 15:1 con visible corrimiento de las endotermas relacionadas con la fusión del PEO cristalino y la fase conductora a mayores temperaturas con el aumento de la concentración.

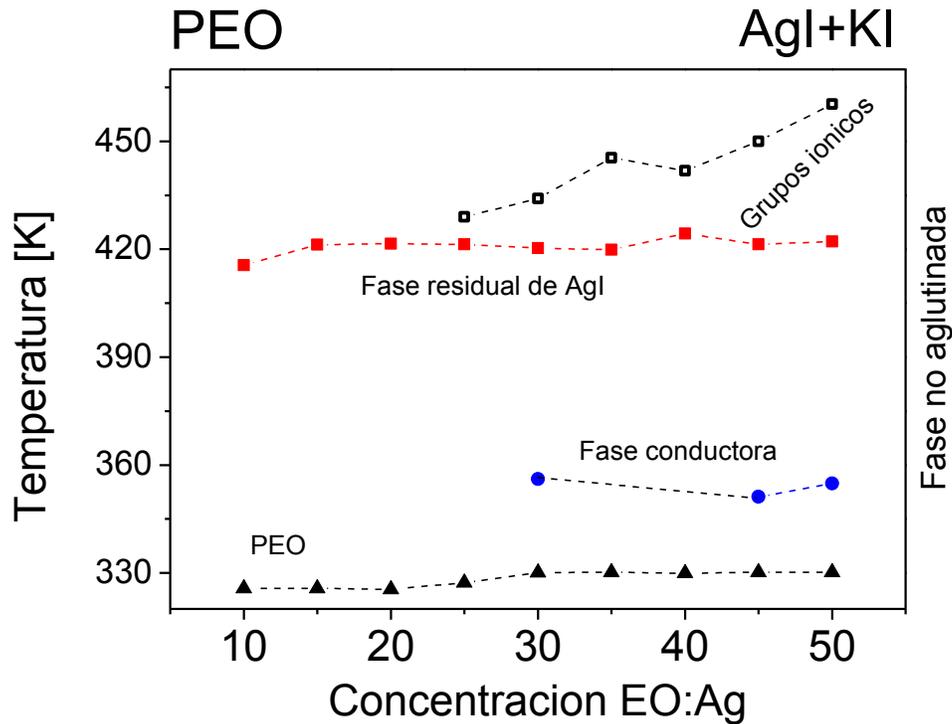
Las curvas de análisis térmico de la figura 5.2 muestran las endotermas relacionadas con la fusión del PEO cristalino, la fusión de la fase conductora PEO/AgI+KI y la transición  $\beta \rightarrow \alpha$ -AgI para las diferentes concentraciones del sistema de la fase aglutinada, donde lo más notorio es el corrimiento de la fusión del PEO cristalino de la temperatura  $T=333$  K a  $T=362$  K y la fase conductora de  $T=349$  K a  $T=368$  K. El resultado de las transiciones observadas en las curvas de flujo de calor se muestra en el diagrama de fases de la figura 5.3.



**Figura 5.3** Diagrama de fase de la fase aglutinada del compuesto PEO/AgI+KI

El diagrama de fase del sistema aglutinado PEO/AgI+KI de la figura 5.3 (las líneas son una ayuda visual) muestra la temperatura de fusión o ablandamiento del PEO con triángulos negros (-▲-), una línea de coexistencia de la fase conductora círculos azules (-●-) con temperatura de fusión aproximadamente a  $T=350$  K y  $T=365$  K, posibles fases cristalinas de  $K_2AgI_3$ <sup>[70]</sup> (-□-) para los compuestos con mayor concentración de Ag (10:1, 15:1 y 20:1) a una temperatura de  $T=375$  K a  $T=390$  K. Para estas concentraciones no se observan endotermas de fusión del

PEO, el punto eutéctico se encuentra a 413.4 K para la concentración 30:1, y por último la temperatura de transición de fase  $\beta$ -Agl a  $\alpha$ -Agl del Agl residual que recristaliza y presenta una ligera interacción con la matriz polimérica (-■-) aproximadamente a T=420 K.



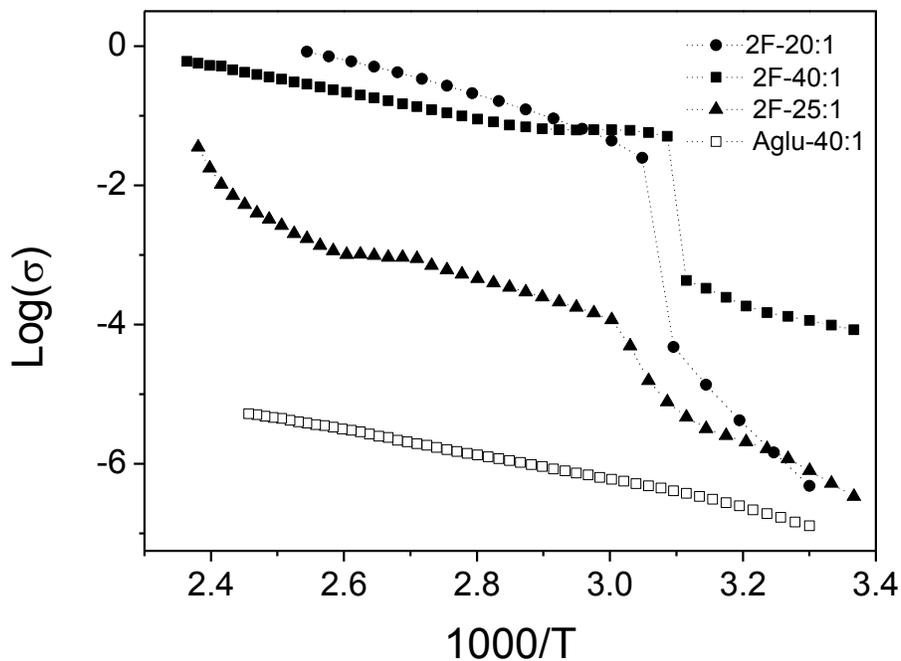
**Figura 5.4** Diagrama de fase de la fase no aglutinada del compuesto PEO/AgI+KI

El diagrama de fase del sistema no aglutinado PEO/AgI+KI de la figura 5.4 (las líneas son una ayuda visual) muestra la temperatura de fusión o ablandamiento del PEO a 320 K aproximadamente (-▲-), una fase conductora (-●-) con temperatura de fusión aproximadamente a T=360 K, puede corresponder a la fase aglutinada que no se pudo separar completamente, la temperatura de transición de fase  $\beta$ -Agl a  $\alpha$ -Agl, del AgI que no forma complejo (-■-) aproximadamente a T=420 K y por último para las concentraciones superiores a 25:1 se presenta anomalías correspondientes a posibles fases cristalinas de  $K_2AgI_3$  (-□-) que puede corresponder a la oxidación del PEO.

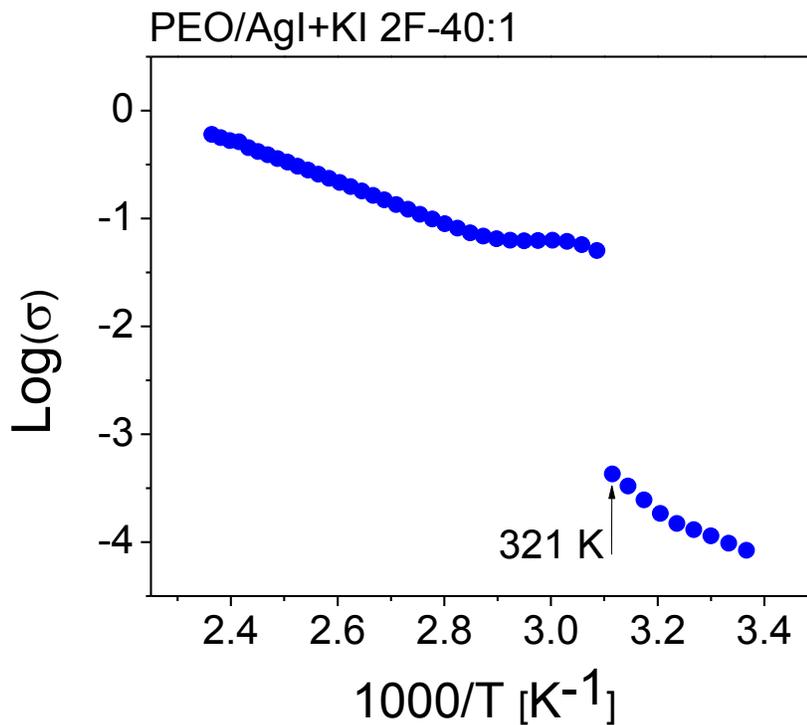
El análisis de MDSC muestra la existencia de una transición asociada a la fase conductora debido al enlace de oxígenos y cationes de plata cuya temperatura de transición depende de la concentración.

## 5.2 ANÁLISIS DE IMPEDANCIA

En la figura 5.5 se presentan los gráficos de Logaritmo de la conductividad contra el inverso de la temperatura para muestras representativas de alta concentración 25:1 ( $\blacktriangle$ ) y 20:1 ( $\bullet$ ). Para muestras con concentración media 40:1 tanto la fase aglutinada ( $\square$ ) como las dos fases ( $\blacksquare$ ). Los sistemas con concentración de 40:1 y 20:1 con dos fases muestran ser materiales conductores súper iónicos para temperaturas superiores a  $T=321$  K, temperatura para cual empieza la fusión del PEO, donde alcanzan valores de conductividad de  $\sigma=10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . De otro lado la fase aglutinada de la relación 40:1 muestra ser un conductor iónico rápido con buena estabilidad térmica.

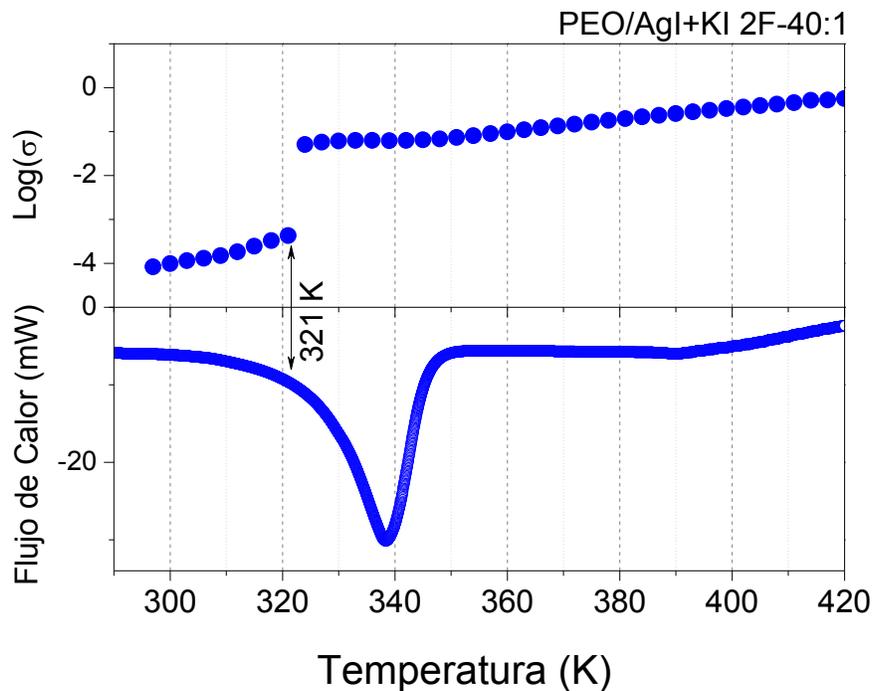


**Figura 5.5** Logaritmo de la conductividad contra 1000/T para las muestras representativas del electrolito PEO/ AgI+KI para muestras con dos fases de alta concentración 20:1 ( $\bullet$ ) y 25:1 ( $\blacktriangle$ ) y concentración media de 40:1, fase aglutinada ( $\square$ ) y dos fases ( $\blacksquare$ )



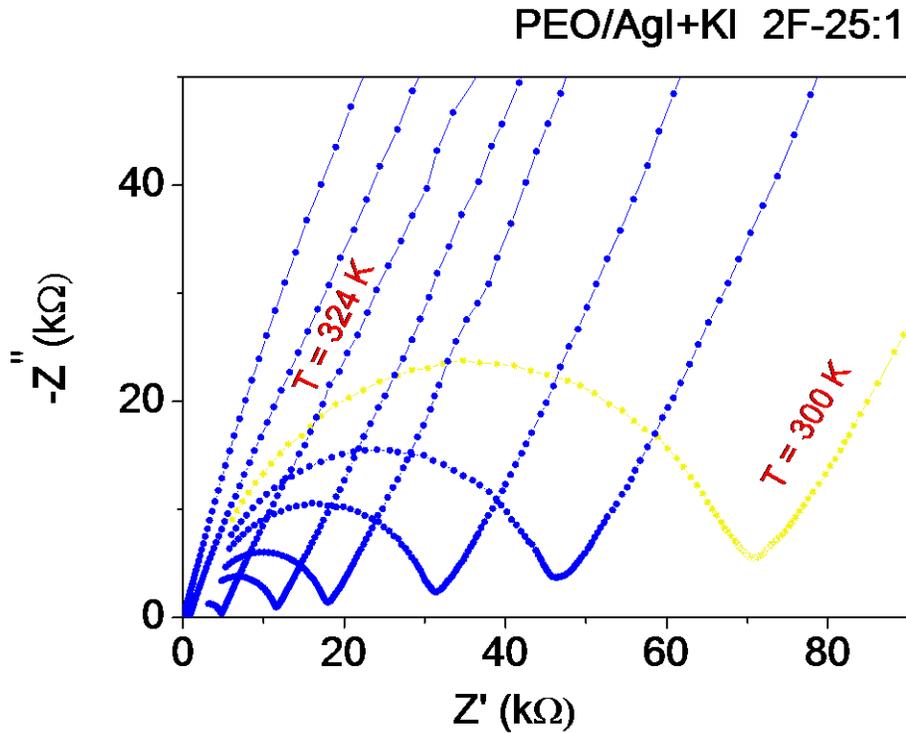
**Figura 5.6** Logaritmo de la conductividad contra 1000/temperatura para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 40:1, se observa un comportamiento de Arrhenius en el rango de temperatura de T=348 K a T=423 K.

El sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 40:1 de la figura 5.6 muestra conductividad del orden de  $\sigma=10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  a  $\sigma=1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  característico de un conductor súper iónico para temperaturas superiores a T=321 K, cercanas a temperatura ambiente, donde la matriz polimérica del PEO se transforma a su fase completamente amorfa, debido a esto su alta conductividad.



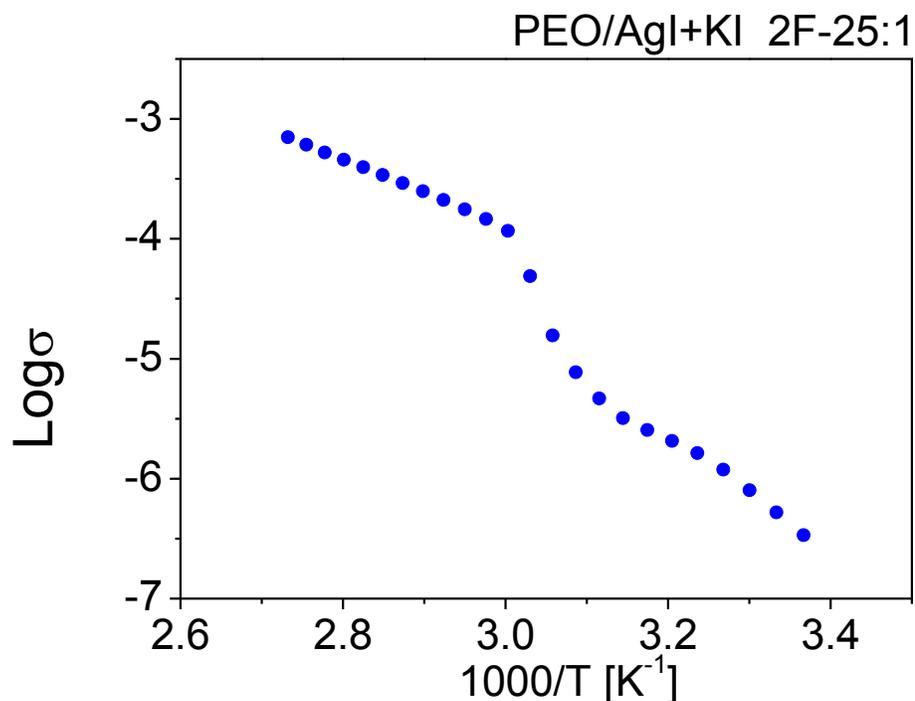
**Figura 5.7** curvas de conductividad (arriba) y flujo calor (abajo) contra temperatura muestran la relación del ablandamiento del polímero, donde pasa a su fase amorfa, con el salto en la conductividad.

La endoterma en la curva de flujo de calor contra temperatura (figura 5.7 b) indica la temperatura de fusión de la matriz polimérica a  $T=321$  K, para el compuesto PEO/AgI+KI con dos fases y concentración 40:1, coincidente con la temperatura a la cual se presenta el salto en la conductividad (figura 5.7 a), debido al cambio de fase de la región cristalina del PEO a amorfa. Temperatura a partir de la cual toda la matriz polimérica participa en el transporte de carga y el sistema alcanza el estado súper iónico con valores de conductividad del orden de  $\sigma=10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  con estabilidad térmica hasta  $T=420$  K.



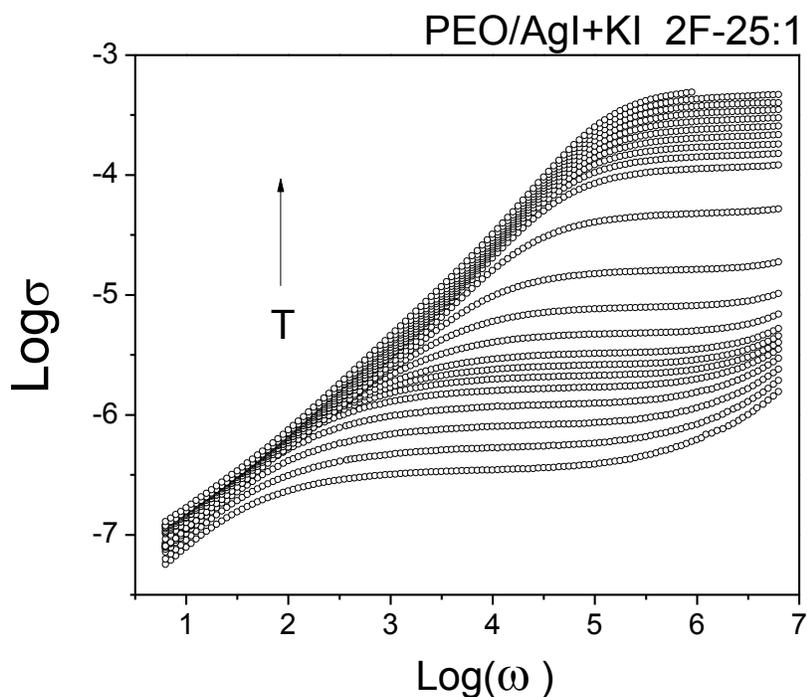
**Figura 5.8** Diagrama de Nyquist de la impedancia  $Z^*$  para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 25:1 para frecuencias de 1 Hz a 1 MHz.

En los diagramas de Nyquist de la impedancia  $Z^*$  para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 25:1 (figura 5.8) en un rango de frecuencias de 1 Hz a 1 MHz. se observa desde la temperatura ambiente una respuesta típica de electrodos a bajas frecuencias (línea recta) y para altas frecuencias la respuesta del electrolito (semicírculo), hasta  $T=324$  K donde a partir de esta temperatura se observa solo la respuesta de los electrodos, característico de sistemas conductores iónicos rápidos.



**Figura 5.9** Logaritmo de la conductividad contra  $1000/T$  para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1, se observa un comportamiento VTF en el rango de temperatura de  $T=297$  K a  $T=318$  K y Arrhenius para temperaturas entre  $T=333$  K a  $T=366$  K.

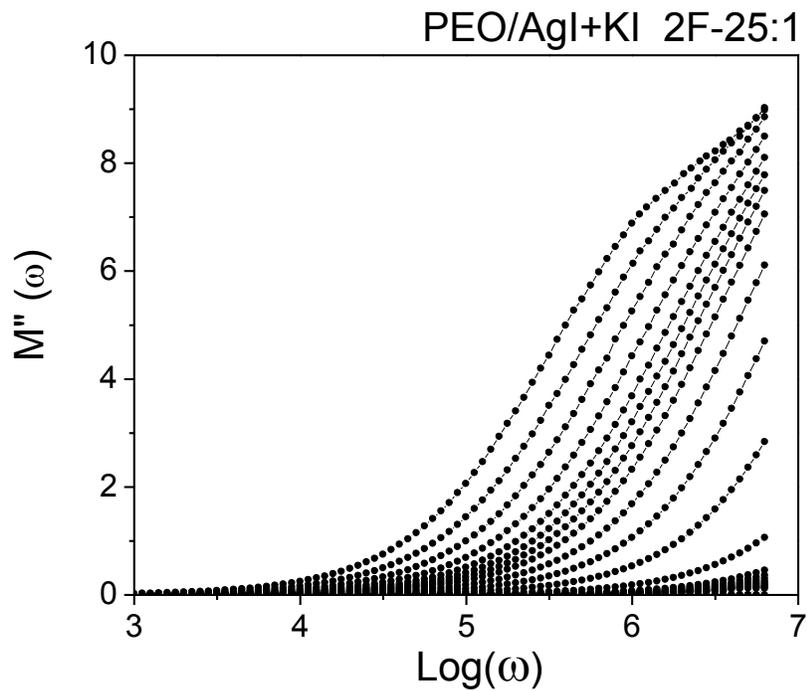
El Logaritmo de la conductividad contra  $1000/T$  para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1, se observa un comportamiento VTF en el rango de temperatura de  $T=297$  K a  $T=318$  K y Arrhenius para temperaturas entre  $T=333$  K a  $T=366$  K. Los valores de conductividad del orden de  $\sigma=10^{-3}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> lo clasifica como un conductor iónico rápido para temperaturas mayores de  $T=333$  K. el salto de la conductividad de aproximadamente dos órdenes de magnitud corresponde con la temperatura de transición de ablandamiento de la matriz polimérica.



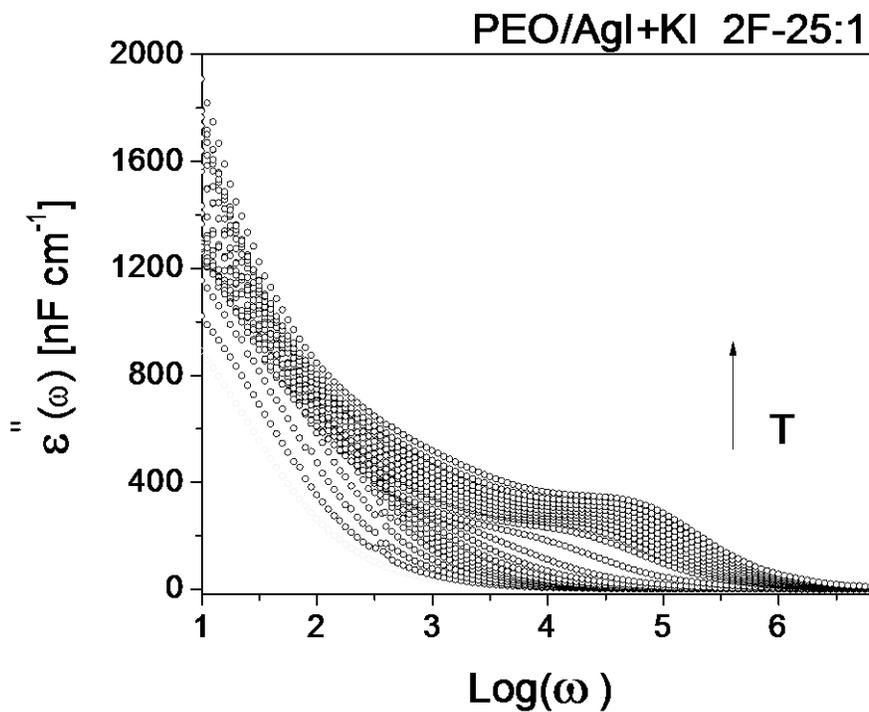
**Figura 5.10** Isotermas de logaritmo de la componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.

El gráfico de las isothermas Logaritmo de la componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia para el sistema con dos fases PEO/AgI+KI a una concentración 25:1 muestra tres regiones de la respuesta característica de un electrolito: una primera a bajas temperaturas (temperatura ambiente) y bajas frecuencias (1 Hz a 100 Hz) consistente en una respuesta lineal, debido al acumulamiento de carga (electrodos bloqueantes de acero) en la interface electrodo electrolito. Esta región aumenta a frecuencias mayores a medida que se incrementa la temperatura hasta alcanzar los  $10^5$  Hz a  $T=360$  K, una segunda región de  $10^2$  Hz a  $10^5$  Hz la respuesta de la conductividad dc, región no dispersiva, que se observa mayores frecuencias conforme aumenta la temperatura puesto que la conductividad aumenta por la disminución de la interacción de los iones móviles entre ellos y la matriz polimérica y una tercera región dispersiva para frecuencias mayores a  $10^5$  Hz para isothermas entre  $T=300$  K a  $T=324$  K, se alcanza a apreciar ligeramente la respuesta dispersiva del sistema.

En la representación del logaritmo de la conductividad contra temperatura de la figura 5.10 y el ramal izquierdo en la componente imaginaria del modulo contra logaritmo de la frecuencia figura 5.11. Presentan limitaciones, en frecuencia y/o temperatura, en el sistema de medición para mostrar la respuesta dispersiva del sistema, razón por la cual no se pueden realizar análisis de relajación para esta concentración.

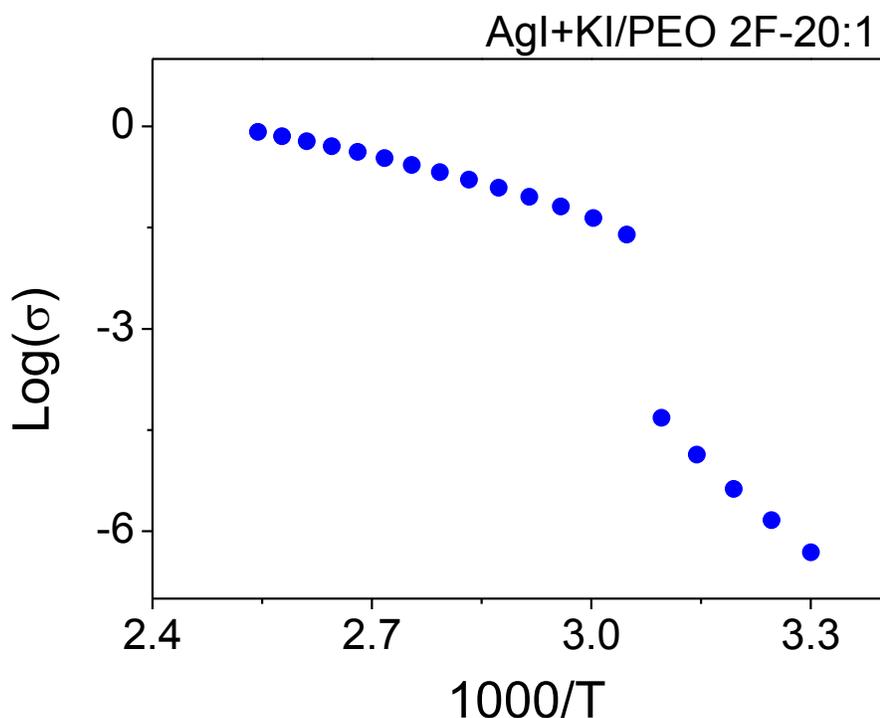


**Figura 5.11** Isotermas de la componente imaginaria del modulo contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.



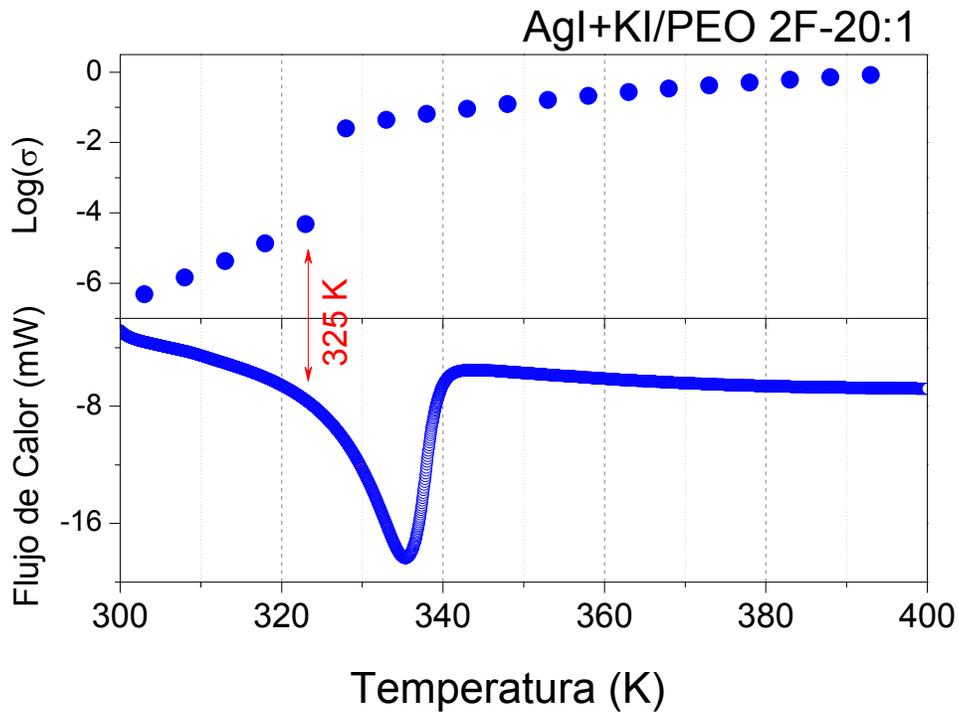
**Figura 5.12** Isotermas de la componente imaginaria de la permitividad contra logaritmo de la frecuencia para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1.

En la figura 5.12 se observa para temperaturas mayores a  $T=330$  K un pico en las isothermas de la parte imaginaria de la permitividad contra el logaritmo de la frecuencia, del sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 25:1, relacionado con efectos de polarización ion polímero, la acumulación de cargas en la interface electrodo electrólito, hacen que se presenten altos valores de la permitividad para todas las isothermas a bajas frecuencias, de acuerdo con lo observado en la representación del logaritmo de la conductividad contra temperatura.



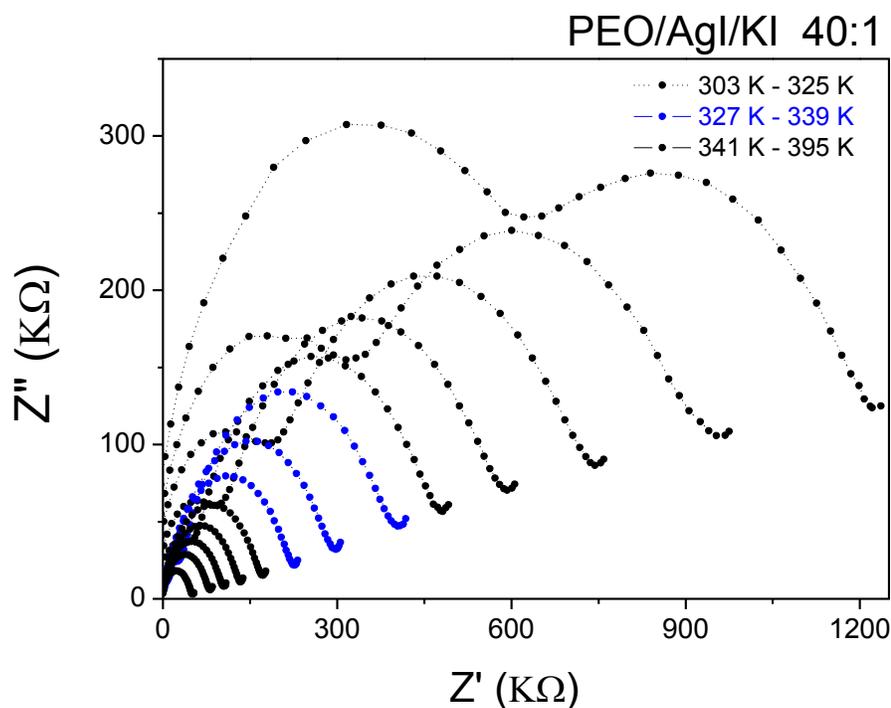
**Figura 5.13** Logaritmo de la conductividad contra 1000/temperatura para el sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 20:1, se observa un comportamiento de Arrhenius antes y después separado por la fusión del PEO a T=325 K.

El sistema de dos fases PEO/AgI+KI con concentración 20:1 de la figura 5.13 muestra conductividad del orden de  $\sigma=10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  a  $\sigma=1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  característico de un conductor superionico para temperaturas superiores a T=325 K, cercanas a temperatura ambiente. Se observa un comportamiento de Arrhenius con energía de activación térmica  $E_a = 0.96 \text{ eV}$  antes de la temperatura de fusión del PEO a T=325 K.



**Figura 5.14** curvas de conductividad (arriba) y flujo calor (abajo) contra temperatura muestran la relación del ablandamiento del polímero, donde la fase cristalina cambia a su fase amorfa, correspondiente con un salto en la conductividad.

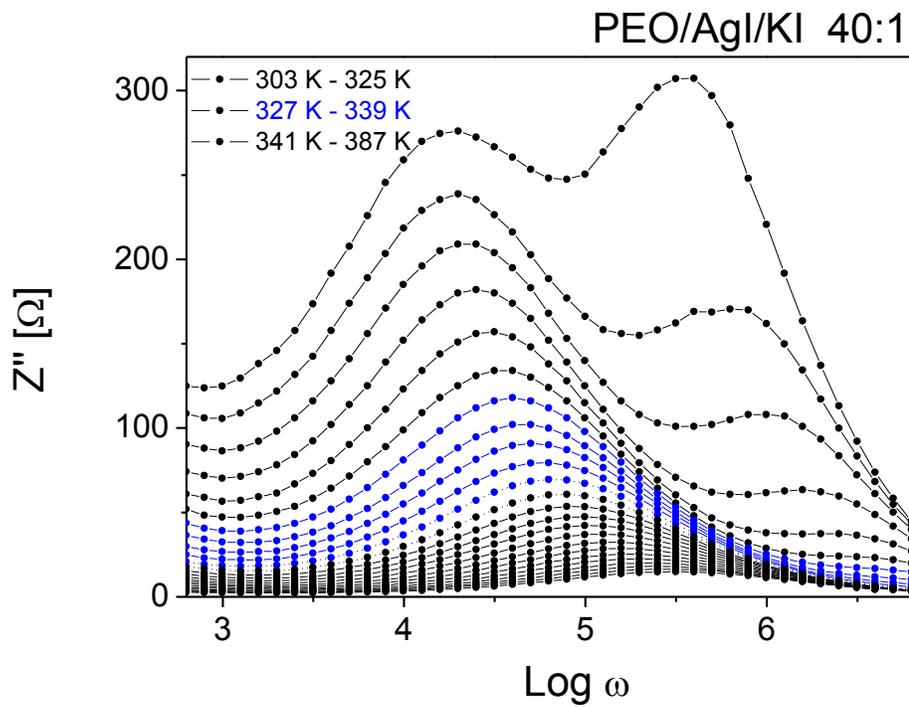
La endoterma en la curva de flujo de calor contra temperatura (figura 5.14 b) muestra la temperatura de fusión de la matriz polimérica a  $T=325$  K, para el compuesto PEO/AgI+KI con dos fases y concentración 20:1, coincidente con la temperatura a la cual se presenta el salto en la conductividad (figura 5.14 a), debido a la fusión de la fase cristalina del PEO. Temperatura a partir de la cual toda la matriz polimérica es completamente amorfa (fase conductora) presentándose un salto en la conductividad de cuatro órdenes de magnitud alcanzando el estado súper iónico con valores de conductividad del orden de  $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$  con estabilidad térmica hasta  $T=420$  K.



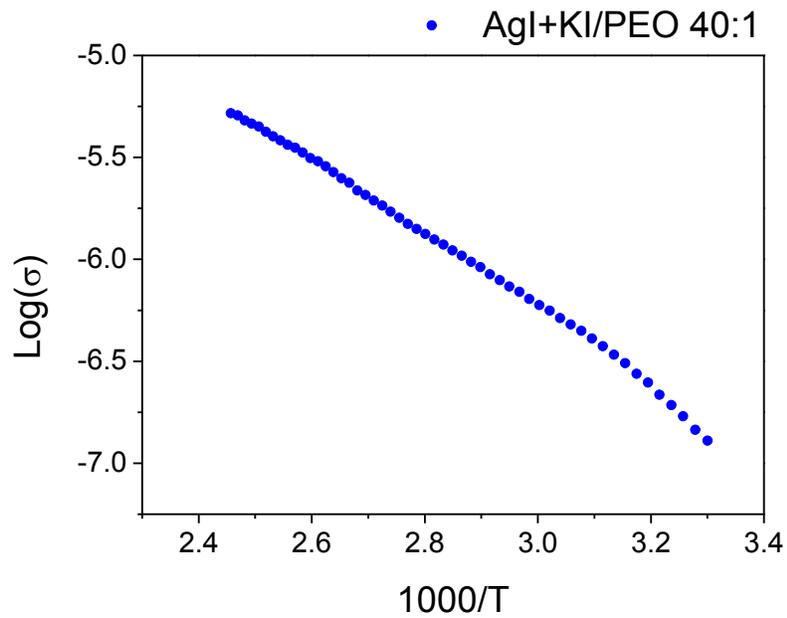
**Figura 5.15** Diagrama de Nyquist de la impedancia  $Z^*$  para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.

Los diagramas de Nyquist de la figura 5.15 del electrolito PEO/AgI+KI para la concentración 40:1 muestran, para temperaturas en el rango de  $T=303$  K a  $T=316$  K, dos semicírculos indicando la existencia de efectos de grano en la interface electrodo electrolito, se asocia la respuesta del semicírculo de bajas frecuencias a la interface electrodo electrolito y el semicírculo de altas frecuencias al electrolito, que no se observa para temperaturas mayores a  $T=316$  K donde comienza la fusión del PEO y los efectos de grano desaparecen. Los círculos azules indican la región de fusión del PEO.

En la representación de la parte compleja de la impedancia contra  $\log \omega$  para isothermas entre  $T=303$  K y  $T=395$  K (Figura 5.16) se observa con mayor claridad la respuesta en los picos de relajación asociados a la polarización iónica de la interface y la del electrolito.

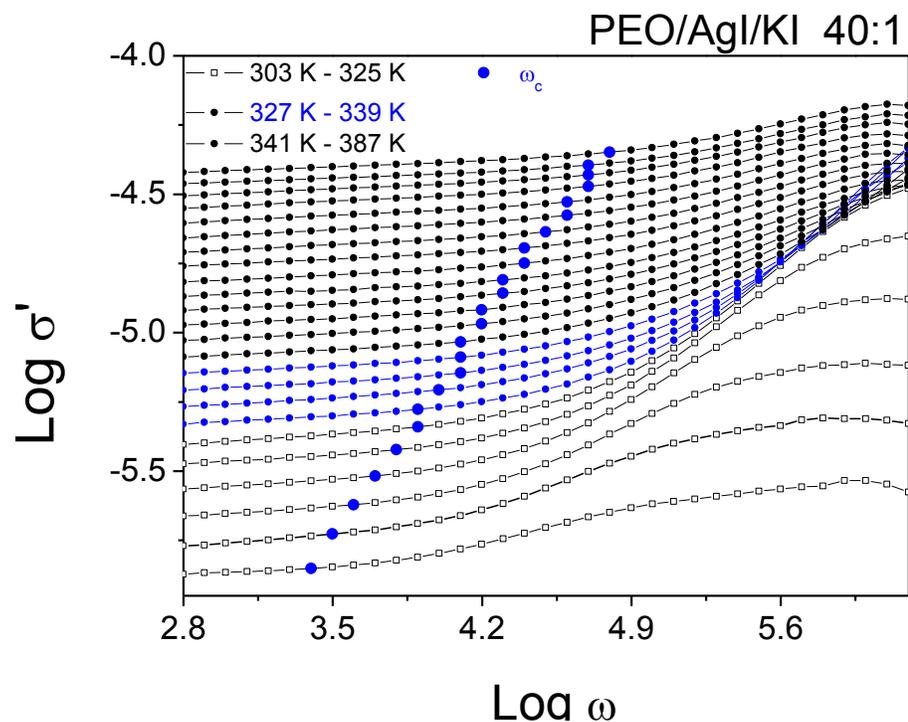


**Figura 5.16.** Diagrama de Bode de la parte compleja de la impedancia para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.



**Figura 5.17**  $\text{Log}(\sigma)$  contra  $1000/T$  para el sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1.

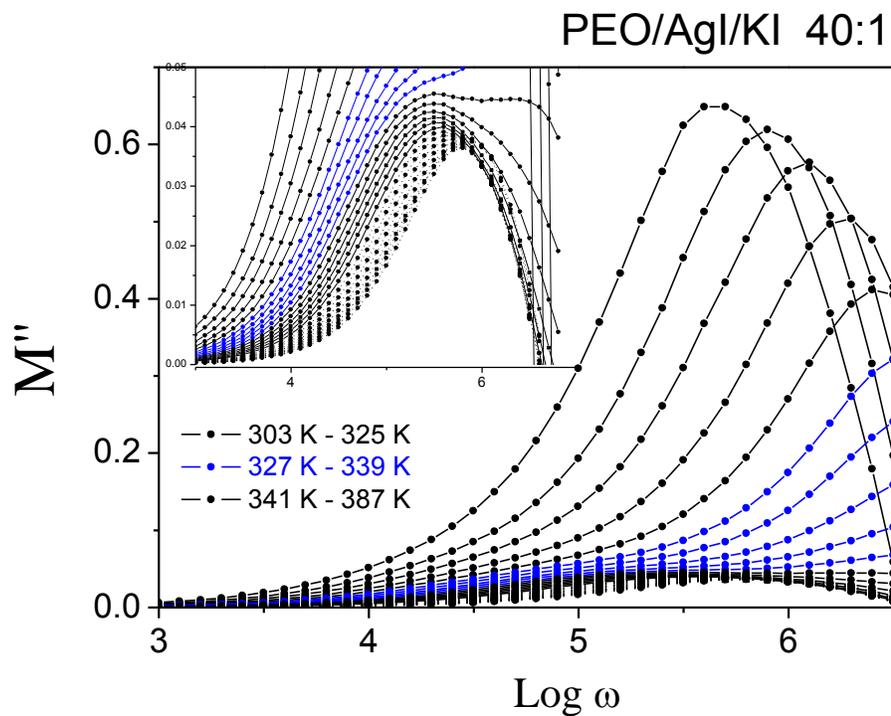
En el comportamiento de la conductividad dc del sistema PEO/AgI+KI con concentración de 40:1 de la figura 5.17, obtenido de la ecuación 4.6, ligeramente se diferencian dos tendencias: la primera tipo VTF para temperaturas entre  $T=303$  K y  $T=319$  K, y una segunda para temperaturas entre  $T=339$  K y  $T=407$  K, región donde el polímero se encuentra en su fase amorfa, con conducta tipo Arrhenius es característico en electrolitos poliméricos conductas VTF en su fase amorfa, pero dada la polaridad del AgI disminuye la movilidad de las cadenas siendo posiblemente la causa de este comportamiento atípico.



**Figura 5.18** Isotermas de componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia en el rango de temperatura de  $T=303$  K a  $T=395$  K para el electrolito PEO/AgI+KI para la concentración de 40:1.

En las representaciones de la parte real de la conductividad contra la frecuencia se observan dos regímenes, con distinto comportamiento de la conductividad, separados por la frecuencia de corte,  $\omega_c$ , señalados con círculos azules. el primer régimen, a frecuencias menores que  $\omega_c$ , para la cual la conductividad cambia muy

poco con la frecuencia ( $\sigma \propto \omega^p$ ), con  $p$  un exponente de valor cercano a cero  $0 < p < 0.1$  correspondiente a la conductividad  $dc$ , y la segunda, para frecuencias mayores a  $\omega_c$ , correspondiente a la conductividad  $ac$  donde la conductividad como se espera, es una función potencial de la frecuencia ( $\sigma \propto \omega^n$ ), con  $n$  un exponente fraccional entre 0 y 1, que da cuenta de la dispersión de la conductividad ocasionada por la interacción entre los iones durante el proceso de salto, cuando  $n \rightarrow 0$  la interacción decrece y el sistema tiene un comportamiento de *Debye*.

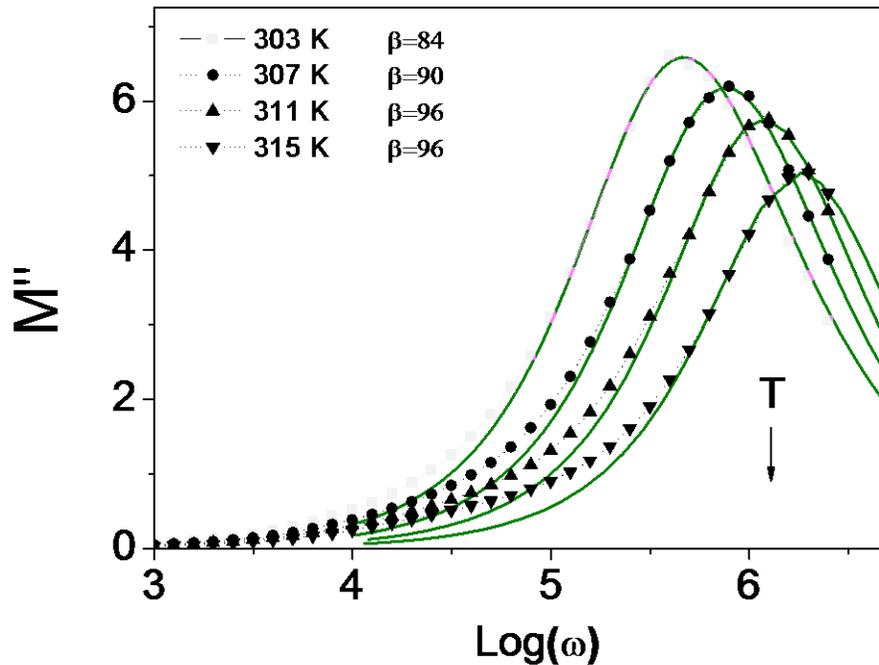


**Figura 5.19** gráfico de la componente imaginaria del módulo contra logaritmo de la frecuencia, la figura insertada corresponde a una ampliación.

El gráfico de la componente imaginaria del módulo contra logaritmo de la frecuencia, de la figura 5.19, permite distinguir dos picos de relajación correspondientes a la polarización de los iones móviles, en las fases aglutinada y no aglutinada, el pico de mayor amplitud, se desplaza a frecuencias mayores y reduce su amplitud conforme aumenta la temperatura, deja de ser visible para temperaturas mayores a  $T=347$  K.

El pico de menor amplitud se resuelve a partir de temperaturas superiores a  $T=327$  K como se aprecia en la ampliación de la figura 5.19 con mayor claridad y está asociado a los procesos de relajación en la fase no aglutinada.

Basados en consideraciones teóricas de modelos cooperativos entre los constituyentes atómicos del sistema que incluyen efectos de corto alcance en el transporte de carga. Se usó el formalismo del módulo eléctrico,  $M^*(\omega)$ , el cual provee una imagen en el dominio del tiempo de los efectos de las correlaciones ión-ión en la relajación de la conductividad <sup>[9, 10, 35]</sup>, para modelar los datos experimentales los cuales están relacionados con la conductividad  $\sigma^*(\omega)$  y la permitividad  $\varepsilon^*(\omega)$  a través de  $M^*(\omega)=1/\varepsilon^*(\omega)=j\omega\varepsilon_0/\sigma^*(\omega)$ , donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío <sup>[35]</sup>. Se considera una función,  $\Phi(t)$ , del campo eléctrico dentro del material a un vector de desplazamiento constante. Relacionada con la dependencia de la frecuencia del módulo eléctrico por la transformada de Fourier de la ecuación 28 Utilizando la expresión tipo Kohlrausch-Williams-Watts <sup>[71]</sup> KWW  $\Phi(t)=\exp(-(t/\tau)^\beta)$ . Las líneas sólidas de la figura 5.20 corresponden a ajustes de los datos experimentales (puntos) de las isothermas en el rango de  $T=303$  K a  $T=315$  K para la concentración de 40:1. Se observan máximos, cuya amplitud disminuye con el aumento de la temperatura, que separa las curvas en dos ramales asimétricos, donde la frecuencia de los picos aumenta con el aumento de la temperatura. El valor del parámetro de ajuste  $\beta$ , que indica la correlación de los iones móviles entre sí y con los vecinos cernos, aumenta con el aumento de la temperatura indicando que la interacción disminuye. En las isothermas de  $T=311$  K y  $T=315$  K a bajas frecuencias se observa como el modelo se separa de los datos experimentales debido a la aparición de una nueva región dispersiva, esta región se observa con mayor claridad a partir de temperaturas mayores a  $T=320$  K.



**Figura 5.20** grafico de isotermas de la componente imaginaria del modulo contra frecuencia, en el rango de T=303 K a T=315 K para la concentración de 40:1 las líneas verdes sólidas corresponden a ajustes con el modelo de K. L. Ngai de los datos experimentales (puntos).

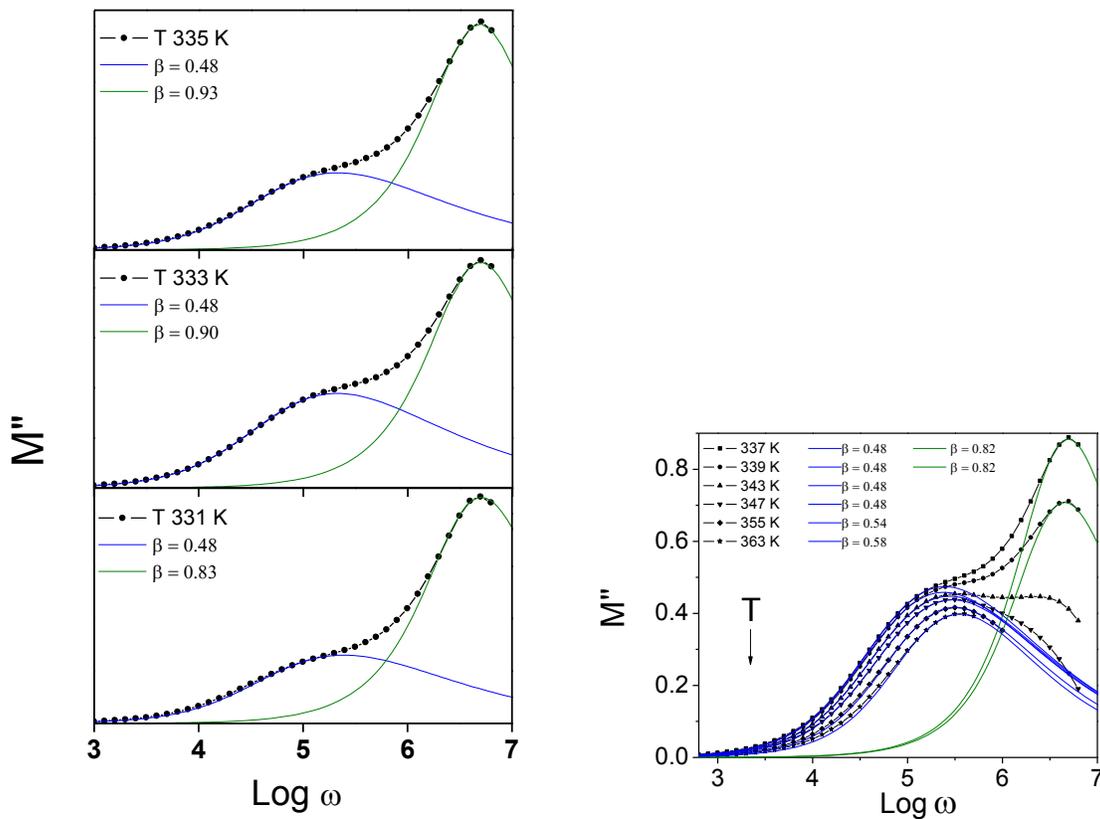
El exponente  $n$  se obtiene del parámetro  $\beta$  del análisis del dominio del tiempo, mediante la expresión  $n+\beta = 1$ .

$$E_m = \beta E_\sigma$$

$$E_\sigma = E_m + nE_\sigma$$

La energía microscópica ( $E_m$ ) es aproximadamente la energía asociada a la barrera de potencial que el ion debe superar en cada salto. De este modo, la energía asociada a los efectos cooperativos es  $nE_\sigma$ . Cuando  $n = 0$  indica ausencia de interacción entre los iones y la energía del proceso de relajación sería  $E_\sigma = E_m$ .

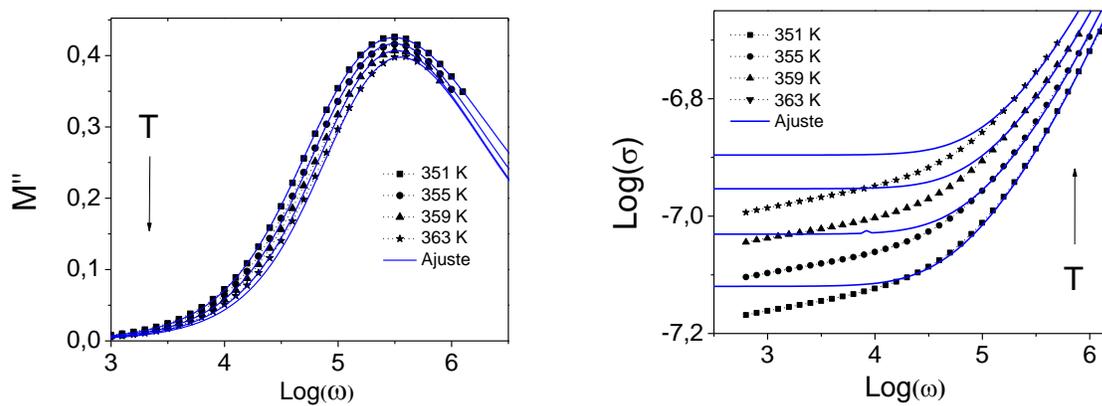
Para la región de bajas frecuencias, que incluyen la región dc y una parte dispersiva, debe aproximarse con funciones de relajación diferentes y consecuentemente diferentes valores de  $\beta$ , como se observa en las figuras 5.21, para temperaturas a partir de  $T=331$  K hasta  $T=339$  K el parámetro de ajuste se calcula para las dos regiones de dispersión.



**Figura 5.21** grafico de isotermas de la componente imaginaria del modulo contra frecuencia, en el rango de temperatura de  $T=331$  K a  $T=371$  K para la concentración de 40:1 las líneas sólidas corresponden a ajustes con el modelo de K. L. Nagai de los datos experimentales (puntos).

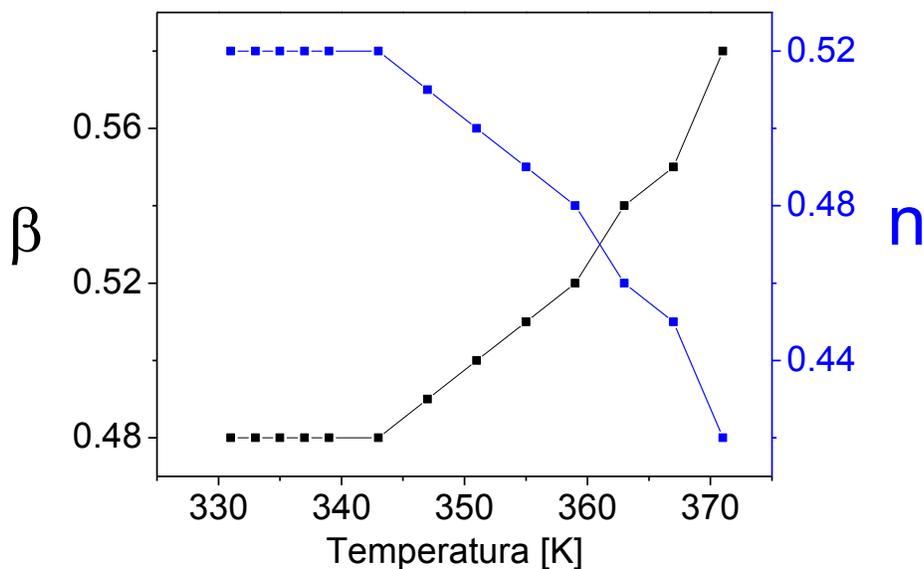
Las isotermas de la representación de componente imaginaria del modulo contra logaritmo de la frecuencia de la figura 5.22 izquierda para temperaturas de  $T=331$  K,  $T=333$  K y  $T=335$  K, muestran con líneas continuas la aproximación al modelo de K.

L. Ngai para cada una de las dos regiones dispersivas observadas, donde se aprecia una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo para diferentes temperaturas. A partir de  $T=343$  K no se puede aproximar al modelo en la relajación de alta frecuencia, ya que su amplitud decrece con el aumento de la temperatura hasta solaparse con el primer pico como se observa en la figura 5.22 derecha.



**Figura 5.22** Las líneas azules sólidas corresponden a ajustes de los datos experimentales de la componente real de la conductividad eléctrica  $\text{Log} \sigma'(\omega)$  utilizando la expresión tipo KWW, donde  $n$  se calculó a partir de los valores de  $\beta$  del análisis en el dominio del tiempo.

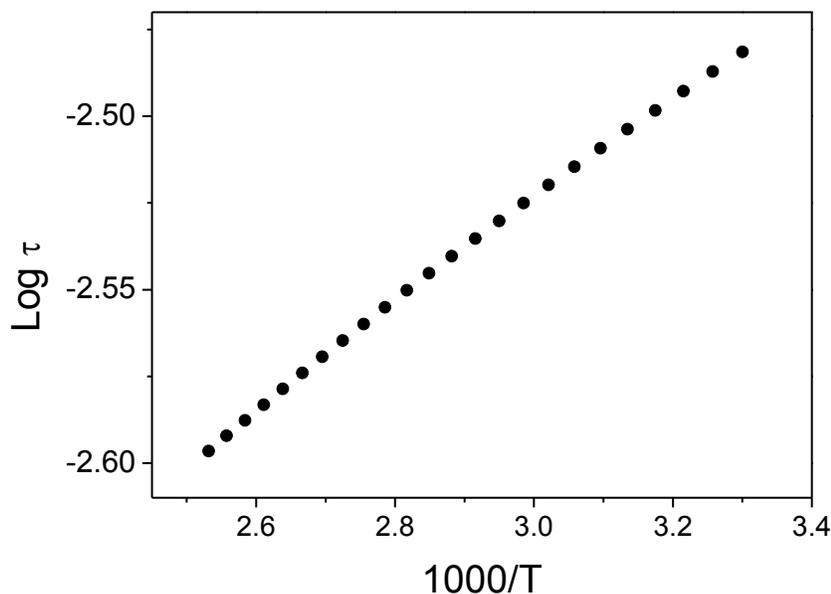
Las líneas continuas son las aproximaciones al modelo de *Jonscher*, con una excelente correspondencia en la región dispersiva, altas frecuencias, para bajas frecuencias el modelo se desvía de la tendencia. Esta desviación del modelo aumenta con el aumento de la temperatura se debe a la respuesta de la acumulación de carga y efectos de grano en la interface electrodo electrolito, ya que el modelo no considera estos efectos en la interface. Este efecto se puede apreciar más marcado en la figura 5.9 para electrolitos con alta concentración de portadores, con relación 25:1, debido acumulación de carga en la interface, dada por la alta movilidad de portadores en sistemas con mayor conductividad. Los puntos rojos corresponden a la frecuencia de corte,  $\omega_c$ , que separa la región de conductividad ac y la región dispersiva.



**Figura 5.23** Parámetros de correlación  $\beta$  y  $n$  en función de la temperatura del electrolito PEO/AgI+KI para la concentración de 40:1, los cuales describen la relajación iónica exponencial estirada o no Debye, las líneas que unen los puntos son un ayuda visual.

En la figura 5.24 el parámetro  $\beta$  muestra un valor constante para temperaturas entre  $T=331$  K y  $T=343$  K, a partir del cual se observa que cuando la temperatura aumenta, el valor la función  $\beta(T)$  muestra una tendencia lineal, los bajos valores de  $\beta$  del orden de 0.48 a  $T=343$  K y 0.58 a  $T=371$  K indican para este rango de temperatura una débil correlación entre los iones móviles y su entorno. La función  $n(T)$  siendo el exponente de la función de relajación, de acuerdo con el modelo de K. L. Ngai, da cuenta del frenado en el proceso de movimiento correlacionado de los iones, cuando  $n(T) \rightarrow 0$ , las correlaciones entre los iones se hacen muy débiles y el campo eléctrico decae rápidamente. El hecho que el parámetro de correlación varíe linealmente con la temperatura indica que el frenado del tiempo de relajación depende más de la energía microscópica que de la conductividad de largo alcance.

Durante la fusión del polímero el parámetro de correlación  $n$  permanece constante, indicando que en esta región prevalecen las interacciones de largo alcance, como los predice la teoría de las transiciones de fase y fenómenos críticos



**Figura 5.24** conducta de Arrhenius de los tiempos de relajación del sistema PEO/AgI+KI para la concentración 40:1.

En la figura 5.24 se muestra la dependencia potencial de los tiempos de relajación característicos del sistema PEO/AgI+KI para la concentración 40:1. Los valores del tiempo de relajación  $\tau_c = 1/\omega_c$  se calculan a partir de la frecuencia de corte obtenida de la representación del Logaritmo de la conductividad contra temperatura (figura 5.18 y/o 5.23) cuando el comportamiento de la conductividad empieza a ser dispersivo. El tiempo de relajación muestra una conducta de Arrhenius indicando que es térmicamente activado.

## 6 CONCLUSIONES

Se sintetizó un súper conductor iónico polimérico PEO/AgI+KI, libre de solvente, a temperatura superiores a  $T=321$  K con valores de conductividad del orden de  $\sigma=10^{-1}$   $(\Omega\text{cm})^{-1}$  para relaciones de óxido de etileno y plata de 20:1 y 40:1, en la preparación del sistema se distinguieron dos fases que al secarse por separado los electrolitos mostraron bajos valores de conductividad. Los altos valores de conductividad se obtienen al secarse las fases juntas.

Se modelaron los datos experimentales en la representación del módulo eléctrico con el modelo de K. L. Ngai, con una función de distribución exponencial estirada KWW, con la cual, para diferentes temperaturas se determinó el exponente  $\beta$ , donde muestra un valor constante para temperaturas entre  $T=331$  K y  $T=343$  K, a partir del cual se observa una tendencia lineal con la temperatura, los bajos valores de  $\beta$  del orden de 0.48 a  $T=343$  K y 0.58 a  $T=371$  K indican para este rango de temperatura una débil correlación entre los iones móviles y su entorno.

Se realizaron diagramas de fase de los complejos con fases aglutinada y no aglutinada.

## 7 REFERENCIAS

---

- [1] R. C. Agrawal, R. K. Gupta. Journal of materials science 34 (1999) 1131-1162
- [2] **S. Yu**, BJ Drouin y Pearson JC, "Terahertz espectroscopía de las vibraciones de flexión de acetileno  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ", *Astrophys.J.* 705 p. 786-790, (2009).
- [3] GC Psarras, E Manolakaki, GM Tsangaris. Relajaciones eléctricas en materiales compuestos de partículas poliméricas de resina epoxi y partículas metálicas. En: *Compuestos de la Parte A: Ciencias Aplicadas y Fabricación*, vol, 33. Issue 3, March, p. 375–384, (2002).
- [4] E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). En: *Polymer*, vol.14, Issue 11, November, p.589 (1973).
- [5] D. B. James, R.E. Wetton, D. S. Brown. Polyether-metal salt complexes: 1. The elevation of the glass transition temperature of polyethers by metal salts. En: *Polymer*, vol. 20, p. 187-195, (1979).
- [6] M. B. Armand. Polymer Electrolytes. En: *Annual Review*, vol. 16, p. 245-261 (1986).
- [7] M. Watanabe, A. Nishimoto. Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes. En: *Solid State Ionics*, vol. 79, p. 306-312 (1995).
- [8] A. Bartolotta, G. Dimarco, M. Lanza, G. Carini. Charge effect of the cation on the structure and the molecular mobility of polymer electrolytes. En: *Polymer Physics*, vol. 33, p. 93-104 (1995).
- [9] M. Z. A. Munshi, B. B. Owens, Ionic. Transport in Poly(ethylene oxide) (PEO)-LiX Polymeric Solid Electrolyte. En: *Polymer Sci*, vol 20, p. 577-586 (1988).
- [10] C. Capiglia, P. Mustarelli, E. Quartorone, C. Tomasi, A. Magistris. Effects of nanoscale  $\text{SiO}_2$  on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. En: *Solid State Ionics*, vol. 118, p. 73-79 (1999)
- [11] García A. Tesis de grado síntesis y caracterización térmica y eléctrica de electrolitos poliméricos basados en polioxido de etileno/ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  y COLBONBATS/ $\text{KHSO}_4$ , (1997).
- [12] Vargas R. A., A. García and M. A. Vargas. Phase Behavior of Complexes of PVA and Acid Salts. En: *Electrochimica Acta*, Vol. 43, no. 10-11, p.1271-1274 (1998).
- [13] Vargas R. A., M. A. Vargas, **A. García**. Estabilidad Térmica y Conductividad Iónica de los Complejos Poliméricos PVA- $\text{KHSO}_4$ . En: *Revista Colombiana de Física*, Vol. 28, p. 305-308 (1996).
- [14] Bhattacharya S., A. Ghosh. Relaxation of silver ions in fase ion conducting molybdate

- 
- glasses. *Solid State Ionics*. En: Elsevier B.V. Ed.66. Sosi-09861; p.1-5. Jadavpur-Kolkata, India (2005).
- [15] Karmakar A., A. Ghosh. Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO)eLiClO<sub>4</sub> composite electrolytes. En: *Current Applied Physics*, p. 1-5 (2011).
- [16] M. B. Armand, J. M. Chabagn, M. Duclot: *Extended Abstracts. Second International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, **vol. 19**, p. 131-136, (1978).
- [17] Shanwen Tao, Zhongliang Zhan, Ping Wang, Guangyao Meng. Chemical stability study of Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the operation condition of a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell. En: *Solid State Ionics*, vol. 116, no.1-2 p. 29-33. (1999)
- [18] Chang-Hyeon Kim, Jung-Ki Park, Whi-Joong Kim. Study on the ionic conductivity of polyether network polymer electrolytes: effect of the preparation method. En: *Solid State Ionics*, vol. 116 p. 53-61 (1999)
- [19] E. Morales, J. L. Acosta. Conductivity and electrochemical stability of composite polymer electrolytes. En: *Solid State Ionics*, vol. 111, p. 109 –115 (1998).
- [20] Seong Hun Kim, Jun Young Kim. Ionic conductivity of polymer electrolytes based on phosphate and polyether copolymers. En: *Solid State Ionics*, vol. 116, p. 63-7 (1999).
- [21] S. Narukawa, M. Nishijima. Anti-fluorite type Li<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub>, Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>, and Li<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub> as the cathode for lithium secondary batteries. En: *Solid State Ionics*, vol. 122, p. 59-64 (1999)
- [22] Atsunori Matsuda, Hiroshi. Electric double-layer capacitors using HClO<sub>4</sub>-doped silica gels as a solid electrolyte. En: *Solid State Ionics*, vol. 113-115 (1998), p. 103-107
- [23] Y. Matsuda, K. Inoue, H. Takeuchi, Y. Okahuma, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 103-107
- [24] Paruthimal Kalaignan G., Moon-Sung Kang, Yong Soo kang. Effects of compositions on properties of PEO–KI–I<sub>2</sub> salts polymer electrolytes for DSSC. En: *Solid State Ionics*, vol. 177, p. 1091–1097 (2006).
- [25] Oliveiraa M.R.S., D.A.A. Mellob, E.A. Ponzio, S.C. de Oliveirab. KI effects on the reversible electrodeposition of silver on poly(ethylene oxide) for application in electrochromic devices. En: *Electrochimica Acta*, vol. 55, p. 3756–3765 (2010)
- [26] S. Wong, R. A. Vaia, P. Giannelis, D. B. Zax. Dynamics in a poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte probed by solidstate NMR. En: *Solid State Ionics*, vol. 86-88, p. 547-557 (1996).
- [27] Trujillo J. A. a, A. García M a y J. F. Jurado. Análisis Eléctrico y Térmico del Sistema xAgI – (1-x) Lil por Encima de la Temperatura Ambiente. En: *Revista Colombiana de Física*, vol. 42, No. 3, p. 406-409 (2010).
- [28] Nowiński J.L., W. Ślubowska, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucione. Electrical properties of the all-glass composite silver ion conductors En: *Solid State Ionics*, Vol.188, p. 90–93, (2011).
- [29] Yin Hai Wang a b, Jimei Moa, Weili Cai a, Lianzeng Yao a, Lide Zhang. Large-scale synthesis of h-Agl nanocrystals. En: *Materials Letters*, Vol. 56 p. 502–506 (2002)
- [30] Sunandana C. S, P. Senthil Kumar. Theoretical approaches to superionic conductivity. En: *Bull. Mater. Sci*, Vol. 27, No. 1, p. 1–17 (2004)
- [31] C. Del Rio, J. L. Acosta, *Polym. Bull.*, **vol 38**, 63, (1997).

- 
- [32] Xu, Xiao-Zheng Zhang, Zheng Hua Deng, Yun Gui Zheng, Guo-Xiang Wan, *Solid State Ionics*, vol. **111** (1999) 119-216.
- [33] E. Quartone, P. Mustarelli, A. Magistris, PEO-based composite polymer electrolytes. En: *Solid State Ionics*, vol. 110, p 1-14 (1998).
- [34] Barsoukov, E. and J. Ross McDonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, experiment and applications*. 2a ed. John Wiley & Sons, Inc. 595 P, New Jersey (2005).
- [35] J.R. Stevens and B.-E. Mellander. (Ethylene oxide)-Alkali Metal-Silver Halide Salt Systems. *Solid State Ionics* vol. 21 p. 203-206 (1986)
- [36] Oliveiraa M.R.S., D.A.A. Mellob, E.A. Ponzio, S.C. de Oliveirab. KI effects on the reversible electrodeposition of silver on poly(ethylene oxide) for application in electrochromic devices. En: *Electrochimica Acta*, vol. 55, p. 3756–3765 (2010)
- [37] Xiao-Feng Zheng, Long-Guan Zhu. Synthesis, structures and conductivity properties of silver 3-sulfobenzoate coordination polymers. En: *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 365, p.m419–429 (2011).
- [38] Farzin Marandi, Mohammad Ghadermazi, et al. Two new silver(I) coordination polymers with 4,4'-bipyridine and two perfluoro-b-diketonates, *Journal of Molecular Structure*, Article in press, (2011).
- [39] D. N. Blair, B. L. Davis And A. S. Dennis. Cloud Chamber Tests Of Generators Using Acetone Solutions of AgI-NH<sub>4</sub>I, AgI-KI, AgI-NaI. *Journal Of Applied Meteorology Dakota del Sur*, (1973)12.
- [40] V. Kharton. *Handbook of Solid State Electrochemistry. Fundamentals, Materials and Their*
- [41] A. C. Rivera C. Movilidad Iónica en Conductores Superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional. Tesis Doctoral en Física, Universidad Complutense de Madrid, España (2003).
- [42] JC Dyre & TB Schrøder, 'Universality of ac conduction in disordered solids'. En: *Rev. Mod. Phys*, vol. 72, p. 873–892 (2000).
- [43] A. K. Jonscher, The 'universal' dielectric response. En: *Nature*, vol. 267, p. 673- 679 (1977); K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, On the origin of the universal dielectric response in condensed matter. En: *Nature*, vol. 277, p. 185 – 189 (1979)
- [44] K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, D. Wilmer. Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts, described by the concept of mismatch and relaxation. En: *Solid State Ionics*, vol. 65-74, p. 154-155 (2002)
- [45] K. L. Ngai, U. Strom. High-frequency dielectric loss of Na  $\beta$ -alumina: Evidence for relaxation crossover. En: *Phys. Rev*, vol. B **38**, p. 10350 (1988).
- [46] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes. Ion dynamics in the argyrodite compound Ag<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra. En: *Solid State Ionics*, vol. **143**, p. 445- 455 (2001).
- [47] J. Kins, S.W. Martin. Non-Arrhenius Conductivity in Glass: Mobility and Conductivity Saturation Effects. En: *Phys. Rev*, vol.76, p. 70-73 (1996).
- [48] J. Wong, C.A Angell, *Glass Structure by Spectroscopy* (Dekker, New York, 1976).

- 
- [49] W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses. En: Phys. Rev, vol. 67, p. 1559-1561 (1991).
- [50] W. K. Lee, J. F. Liu, and A. S. Nowick. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality. En: Phys. Rev. Lett, vol. 67 Issue 12, p.1559–1561 (1991)
- [51] Dielectric relaxation in solids, Journal Physics D: Appl, 32.London (1999).
- [52] A. K. Jonscher, C. León, J. Santamaría.K.JonscherDynamic transport in ionic conductors.Journal of materials science, London, 33 (1998).4485-4490.
- [53] G. C. Farrington y J. L. Briant. *Science.*, **204** 4400 (1979) 1371-1379.
- [54] S. Hull, D. A. Keen, D. S. Sivia y P. Berastegui. J. Solid State Chem., 165 (2002) 363-371.
- [55] S. Bhattacharya, A. Ghosh.Relaxation of silver ions in fase ion conducting molybdate glasses.Solid State Ionics.Elsevier B.V. Ed.66.Sosi-09861. Jadavpur-Kolkata, India, (2005) 1-5.
- [56] S. Hull, y P. Berastegui. J. Solid State Chem., 177 (2004) 3156-3173.
- [57] O. Yamamoto. Fast-Ion Transport in Solids, ( B. Scrosati, A. Magistris, C. M. Mori y G.Mariotto, Eds.) , NATO ASI series, Vol. E, 250, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993) 203.
- [58] S. Chandra. *Superionic Solids: Principles and Applications*. North Holland, Amsterdam (1981).
- [59] D. Digon Rodríguez.Tesis De Pregrado. Estudio De La Relajación Dieléctrica En Mezclas Polar-No Polar Por Reflectometria En Dominio Del Tiempo. Universidad de Zaragoza, Zaragoza (2005-2006).
- [60] Electrochemical impedance spectroscopy and corrosión behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni nano compositecoatings. Alina-Crina Ciubotariu, Lidia Benea, Magda Lakatos, Viorel Dragan. ElctrochemicalActa, Rumania, 53 4. (2008) 557-4563.
- [61] A. K. Jonscher.Universal relaxation law, Vol. 33.Chelsea (1996).
- [62] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin y Q. Hui. J. Phys. Condens. Matter, 19 335218 (2007).
- [63] Yebra Carlos Leon, Tesis Dotorado en Ciencias Físicas, Relajación de la conductividad electrica en conductores iónicos cristalinos, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1997).
- [64] A. K. Jonscher.Low-Loss dielectrics.Journals of materials science, London, vol. 34 3071-3082 (1999).
- [65] D.A. Keen y S. Hull, J. Phys. Condens. Matter, vol, 5 p. 23-3 (1993).
- [66] C. León Yebra.Relajación de la Conductividad Eléctrica en Conductores Iónicos Cristalinos. Universidad Complutense de Madrid, Tesis Doctoral, Madrid (1997).
- [67] A. Karthikeyan. Transport Studies Ion Conduction Mechanism By Monte Carlo Simulations And Battery Applications Of Silver Solid Electrolytes, Pondicherry University, Tesis Doctoral, India (1993).

- 
- [68] B. E. Melander, I. Albiñon. *Solid State ionics: New Developments*, 83-95
- [69] J. G. Powles. *Journal of molecular liquids*. vol. 56 p. 35-47 (1993).
- [70] R. A. Vargas. *Revista Mexicana de física*. vol. 33 N 2 p. 314-224 (1987)
- [71] Kohlrausch F., *Pogg. Ann. Phys.*, vol 119- 352 (1863).