

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, VIBRACIONALES Y ELÉCTRICAS DE LA MATRIZ COMPLEJA PVA + MICROVARAS DE ZnO

D. A. Garzón-Ramos*, D. A. Guzmán-Embús, C. Serna-Plata, D. C. Galvez-Coy,
C. Vargas-Hernández

Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, Universidad Nacional de Colombia.
Manizales. Colombia

* Contacto: dagarzonr@unal.edu.co

RESUMEN

En los últimos años se ha enfocado gran parte de la actividad investigativa a los dispositivos de producción de energía renovable, es así como toma importancia la búsqueda de materiales complejos que permitan obtener mayor eficiencia en el desarrollo de celdas combustibles de estado sólido. El uso de electrodos poliméricos evita el desgaste durante el proceso de carga-descarga de estos dispositivos; por esto se evaluó el acople de una matriz polimérica de PVA (Polyvinyl Alcohol) con microvaras de ZnO, depositada sobre sustratos de vidrio. Las microestructuras fueron obtenidas a través de un proceso que combina el método hidrotermal con el método de disolución acuosa; el primero asociado al crecimiento de las microvaras, mientras el segundo se encarga de la obtención de la red polimérica. Se estudiaron las propiedades vibracionales, estructurales e impedancia eléctrica de las membranas. La espectroscopía Raman muestra el solapamiento de las bandas características del PVA para sus modos de estiramiento asociado al enlace C-C-O, C-C, C-O, CH-OH y el modo de flexión del enlace CH₂; al igual que los modos propios del ZnO correspondientes a E₂(High)-E₂(Low), A₁(TO) y E₂(High). Del análisis estructural por XRD se determinó una disminución en el ordenamiento cristalino de las membranas de PVA. Se encontró que la resistencia eléctrica de la matriz es del orden de 10⁸ Ω, presentándose una reducción de un orden de magnitud en comparación a los valores para el PVA puro de 10⁹ Ω. Las micrografías SEM evidencian la eficacia del método de síntesis para la obtención de las microvaras y el acople de la matriz compleja.

Palabras Clave: *Espectroscopia de impedancia, Microvaras ZnO, PVA, Espectroscopia Raman, XRD.*

ABSTRACT

Lately, a great part of research activity has been focused on production mechanisms of renewable energy, that is why is important to study complex materials which allows a more efficient obtaining in the development of combustible cells in the solid state. The use of polymer electrodes prevents waste during the charge-discharge of these mechanisms; for this reason the coupling of the polymer PVA (Polyvinyl Alcohol) matrix with a micro rod of ZnO, deposited over glass substrates, was studied. The microstructures were obtained through a process which combines the hydrothermal method and the method of the watery dissolution; the first one is associated with the growth of the micro rods, while the second one has to do with the obtaining of the polymeric red. Vibrational, structural and electric impedance properties of the films were studied. Raman spectroscopy shows the overlapping of the characteristic bands of the PVA for its

stretching associated to the bond C-C-O, C-C, C-O, CH-OH and the bending manner of the bond CH₂; as well as the Raman bands of the ZnO corresponding to E₂(High)-E₂(Low), A₁(TO) y E₂(High). It was determined a decrease in the crystalline system of the PVA membranes through the structural analysis by XRD. It was also found that electric resistance of the matrix has an order of 10⁸ Ω, presenting a reduction of one order of magnitude in comparison to the values for pure PVA of 10⁹ Ω. The SEM micrographs show evidence of the efficiency of the synthesis method in order to acquire the microrods and the coupling of the complex matrix.

Keywords: *Impedance spectroscopy, ZnO microrods, PVA, Raman spectroscopy, XRD.*

1 INTRODUCCIÓN

A mediados del siglo pasado los materiales poliméricos eran de gran interés debido a su capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos, sin embargo, la posibilidad de que estos actuaran como conductores combinando propiedades mecánicas, estructurales, ópticas, eléctricas y químicas con una fácil obtención y bajo costo, enfocó numerosos estudios hacia su sinterización.

Una de las principales aplicaciones de este tipo de materiales es el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovable como en celdas combustibles de estado sólido, ya que el uso de electrodos poliméricos evita el desgaste de estos dispositivos durante el proceso de carga y descarga. Las principales investigaciones sobre electrodos poliméricos han demostrado como el fenómeno de alta velocidad de recombinación (iones-aniones), dificulta el proceso de conducción. Por esta razón se fabrican membranas de materiales poliméricos impurificados con materiales semiconductores [1] como el PEO+ZnO y el PVA+ZnO en los cuales el parámetro de transporte de carga electrónica es mayor que el de otros; permitiendo el funcionamiento de estos polímeros como aislantes electrónicos y excelentes conductores protónicos. Las interacciones moleculares entre estos enlaces son débiles por lo que la conducción se basa no solo en el movimiento de electrones entre cadenas poliméricas, sino en el estudio del comportamiento de polarones, solitones y bipolarones, optimizando las propiedades eléctricas para su aplicación en dispositivos funcionales. El efecto de micro y nanoestructuras dentro de las partículas de impurificación permite una interacción más directa entre las cadenas poliméricas y el material que es incluido.

La síntesis de estos materiales puede realizarse a través de diferentes métodos entre los que se encuentran electrospinning [2] y disolución en metanol [3]; obteniéndose materiales poliméricos conductores de baja dimensionalidad, útiles en el proceso de generación de energía. Otro de los métodos más convencionales y usados es el de disolución acuosa, en el cual se disuelven los materiales precursores de forma separada, para luego mezclarse entre sí y formar la matriz polimérica. Esta técnica, junto al método hidrotermal de síntesis de microestructuras de ZnO son rutas de obtención de la matriz polimérica deseada, de bajo costo y de alta reproducibilidad; haciéndolas ideales para la síntesis de las matrices complejas que son eje central en este trabajo.

2 DETALLES EXPERIMENTALES

2.1 Microvaras de ZnO

Se empleó un procedimiento típico de crecimiento de partículas de ZnO, preparando una solución acuosa de 50ml con agua desionizada de Acetato de Zinc Dihidratado ((Zn (CH₃COO)₂.2H₂O) a 0.2 M con purezas de 99.5 %. Fue utilizado Hidróxido de Amonio (NH₃.H₂O) como agente complejante agregando 4.5 ml para ajustar el pH a un valor de 10 en agitación magnética constante, lo cual proporcionó una solución blanca. Se aumentó la temperatura a 80 °C durante 2 horas mientras se mantenía la agitación magnética. Dejando enfriar naturalmente, la solución es transferida a un autoclave (135 ml), sellándolo con un 80 % de su capacidad volumétrica con adición de agua desionizada a la solución. Durante 10h la temperatura se mantuvo a 100 °C, dejando enfriar naturalmente se recolectó el precipitado bañándolo varias veces con agua destilada y es secado a 80 °C, y sometidas a un tratamiento térmico de 500 °C.

2.2 Matriz PVA+ZnO

Cantidades de PVA y ZnO, en proporción del 30 % respecto al PVA, fueron disueltas por separado en acetonitrilo con 99.9 % de pureza y sometidas a ultrasonido en un equipo Brason 1510R-MTH por 30 minutos. Posteriormente se mantuvieron ambas mezclas en agitación constante y temperatura ambiente durante una hora. Las dos disoluciones fueron mezcladas y agitadas dejándose secar durante 24 horas. Finalmente, la mezcla obtenida fue depositada sobre sustratos de vidrio para obtener la membrana polimérica.

2.3 Caracterización de las películas

La caracterización estructural de las películas fue realizada empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II, con radiación Cu K α de 1.5406 Å; El rango de barrido 2 θ entre 10 y 80 ° y a una velocidad de 0.02 deg/min.

El análisis vibracional se realizó por medio de la técnica de espectroscopia Raman empleando un equipo LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon), equipado con un laser DPSS con una línea de excitación de 473 nm y trabajando a una potencia < 30 mW. El spot del láser es focalizado sobre la muestra utilizando un objetivo de x50 Optic Ollympus.

Medidas de impedancia eléctrica fueron llevadas a cabo en un SI Solartron 1260 (Impedance/Gain-Phase Analyzer). Las membranas fueron colocadas entre electrodos de acero inoxidable, donde un voltaje de 500 mV AC es mantenido entre los electrodos y un barrido en frecuencia desde 10 Hz hasta 32 MHz permite obtener los diagramas de impedancia de las membranas.

3 RESULTADOS

3.1 Análisis estructural

En la Figura 1 se muestran las medidas de difracción de rayos x de las membranas. El patrón de difracción de la membrana de PVA puro evidencia el ordenamiento cristalino con estructura ortorrómbica, teniendo un pico característico cercano a 2 θ = 20° [4], el cual se presenta

preferiblemente en membranas y cuya dirección es [101]. Por otro lado, el patrón del ZnO es asociado a una estructura hexagonal wurtzita perteneciente grupo espacial P63mc. Cuando en las membranas de PVA se incorpora ZnO se observa como los planos indexados a ZnO prevalecen en comparación a los planos asociados a la membrana de PVA puro; este comportamiento se relaciona al ordenamiento del ZnO en la matriz huésped (membrana), permitiendo así una disminución de la parte amorfa de la membrana e incrementando el comportamiento cristalino del polímero complejo PVA+ZnO. La banda asociada al plano [100] ubicada en 11.48 y 14.70° para el PVA y PVA+ZnO respectivamente, valores que están de acuerdo a la literatura [7,8], muestra un corrimiento afectando la distancia interplanar en $\Delta d_{100} = 1,68 \text{ \AA}$, ocurriendo una reducción al incorporar el ZnO.

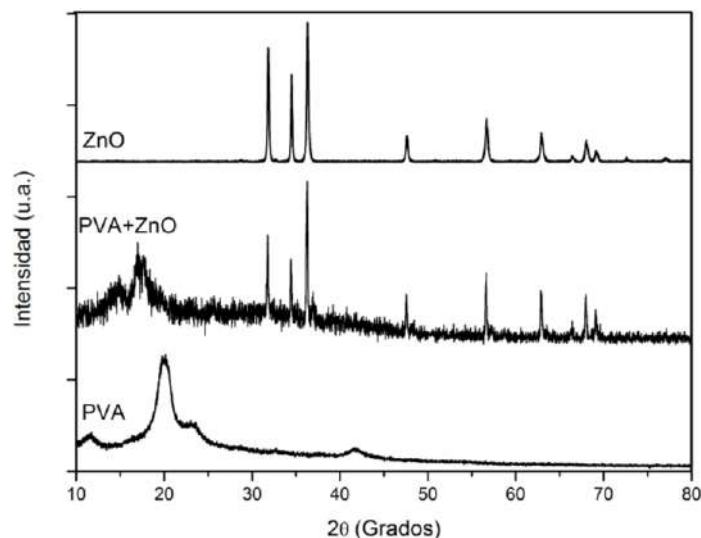


Figura 1. Patrón de difracción de XRD para el polvo de ZnO, membranas de PVA y PVA+ZnO.

3.2 Análisis vibracional

El espectro Raman obtenido muestra la presencia del modo $E_2(\text{High})-E_2(\text{Low})$ alrededor de 333, $A_1(\text{TO})$ en 383 y $E_2(\text{High})$ en 439 cm^{-1} , valores acordes a los reportados en la literatura para el ZnO [5]. También se evidencian los modos más representativos para el PVA, en el estiramiento asociado a los enlaces C-C-O en 857, C-C en 918, C-O en 1147, CH-OH en 1365 y el modo de flexión del enlace CH_2 en 1443 cm^{-1} [6].

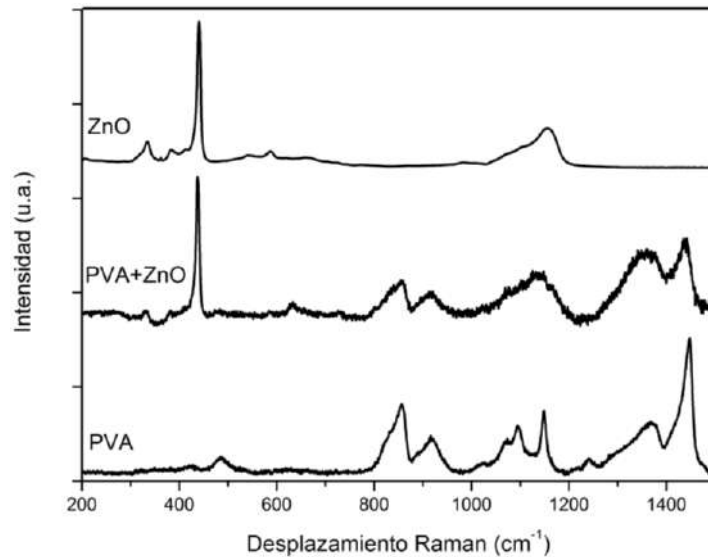


Figura 2. Espectro de dispersión Raman del polvo de ZnO y las membranas de PVA y PVA+ZnO

3.3 Análisis eléctrico

Para el estudio de impedancia, se analiza el diagrama de Nyquist obtenido de la matriz polimérica en temperatura ambiente. La Figura 3 muestra como la incorporación del ZnO en la membrana de PVA disminuye su resistencia eléctrica debido al transporte de carga electrónica, fenómeno asociado al aumento en la conductividad iónica de las membranas.

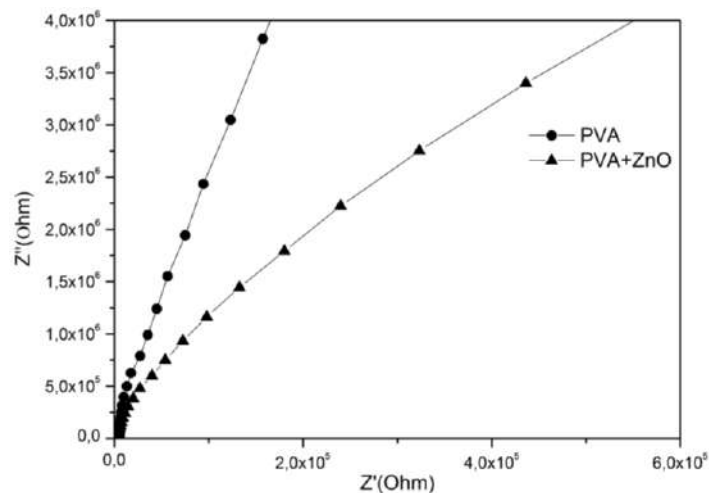


Figura 3. Diagrama de Nyquist de las membranas de PVA y PVA+ZnO.

3.4 Análisis morfológico

En la micrografía SEM de la Figura 4 se observan las microestructuras obtenidas para el ZnO, correspondiente a varas con estructura hexagonal; morfología asociada a la forma hexagonal

wurzita de la celda unitaria para este material. Las varas tienen longitud de alrededor de $4.2 \mu\text{m}$ y presentan diámetros uniformes de alrededor de 280 nm . Las partículas de ZnO se encuentran distribuidas dentro de las membranas de PVA, acomodadas entre las cadenas de la matriz polimérica.

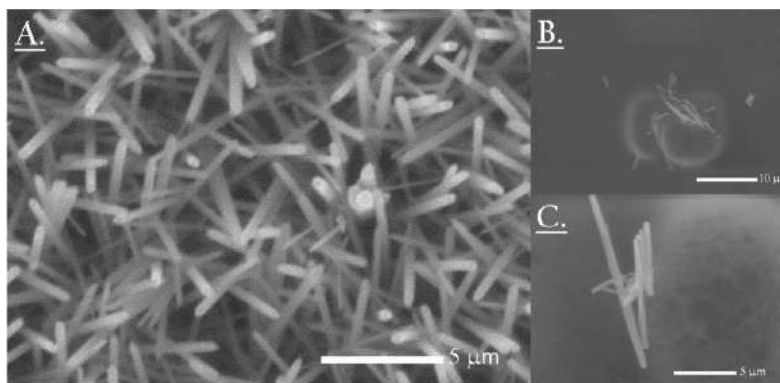


Figura 4. (A) Micrografías SEM del polvo de ZnO. (B y C) Membrana polimérica con microvaras de ZnO en la superficie.

4 CONCLUSIONES

Se obtuvieron membranas poliméricas de PVA con incorporación de partículas de ZnO y con una concentración de 30 % respecto al PVA. Los resultados de difracción de rayos X indican que hay un ordenamiento de las cadenas de la membrana polimérica PVA en la dirección [110]. Los espectros Raman para el PVA demuestran la incorporación del ZnO dentro de la membrana, que favorece el ordenamiento. Con la incorporación de ZnO se disminuye la resistividad de las membranas de PVA en un orden de magnitud, efecto asociado al aumento de la conducción electrónica debido a la disminución en la recombinación ion-ion.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa de “Semilleros de Investigación en Emprendimiento de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales” por el apoyo en la difusión y presentación del trabajo realizado.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sui, X. Shao, C. Liu, Y. “Photoluminescence of polyethylene oxide–ZnO composite electrospun fibers”, *Adv. Polymer Sci.*, 48, 1459-1463, 2007.
2. Sui, X.M. Shao, C.L Liu, Y.C. “White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning”. *Applied Physics Letters*, 87, 11, 2005.
3. Chang, W.P. Whang, W.P. “A study of the relationship between the electroluminescence characteristics and compositions of PPV-PVA-based polymers”, *Polymer*, 37, 3493-3499, 1996.

4. Wang, S.F. Gu, F. Lu, M.K. Zou, W.G. Liu, S.W. Zhou, G.J. Xu, D. Yuan, D.R. "Optical properties of Ni²⁺ in ZrO₂ nanocrystals". *Opt mater*, 27, 2, 269-272, 2004.
5. Alloin, F. Hirankumar, G. Pagnier, T. "Temperature-Dependent Raman Spectroscopy of Lithium Triflate-PEO Complexes: Phase Equilibrium and Component Interactions". *J. Phys. Chem. B*, 113, 16465-16471, 2009.
6. Thomas, P.S. Stuart, B.H. "A Fourier transform Raman spectroscopy study of water sorption by poly(vinyl alcohol)". *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 2275-2278, 1997.
7. Strawhecker, K. E. Manias, E. "Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites". *Chem. Mater*, 12, 2943-2949, 2000.
8. Hong, P. D Chen, J. H. Huang, H. T. "Structure and drawability of gel films from formalization of high molecular weight Poly(vinyl alcohol) Aqueous Solution". *Journal of Polymer Research*, 5, 15-22, 1998.