

Espectroscopia de impedancia eléctrica de membranas hechas de polímero PVA y Nanotubos de carbono

A. Z. Martínez-Elena¹, G. Ortega-Cervantez², G. L. Rueda-Morales²,
y J. Ortiz-López²

¹Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional, Edif. 1-5, UPALM-Zacatenco, 07738 CDMX., México. Teléfono (55) 5729-6000, Ext. 54600 E-mail: zefe_2@yahoo.com.mx.

²Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Edif. 9, UPALM-Zacatenco, 07738 CDMX, México. Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55375

Resumen —En este trabajo estudiamos las propiedades eléctricas en el rango de frecuencias de 60 Hz a 1 Mhz de membranas hechas del polímero dieléctrico Alcohol Polivinílico (PVA), con diferentes concentraciones de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWNT). Por Microscopia electrónica de Barrido (SEM) se determinó que las membranas presentan una distribución no homogénea de MWNT en su interior. Por espectroscopia de impedancias se observó que a bajas frecuencias se presentan valores grandes para la constante dieléctrica ϵ' presentado dos procesos de relajación dieléctrica en las regiones intermedias de medición. Las curvas de impedancia compleja Z^* presentan dos arcos y que se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Cole-Cole. La conductividad eléctrica σ' en la región de altas frecuencias para la membrana con mayor concentración de MWNT es del orden de 10^{-5} S/Cm. Estas membranas con estas características pueden ser utilizados para la fabricación de sensores eléctricos.

Palabras Clave – Espectroscopia de impedancias, Membranas, Nanotubos de carbono.

Abstract —In this work we study the electrical properties in the frequency range from 60 Hz to 1 Mhz of membranes made of Polyvinyl Alcohol (PVA) dielectric polymer, with different concentrations of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNT). By Scanning Electron Microscopy (SEM), it was determined that the membranes present a non-homogeneous distribution of MWNT inside them. By impedance spectroscopy it was observed that at low frequencies there are large values for the dielectric constant ϵ' presenting two dielectric relaxation process in the intermediate measurement regions. The complex impedance curves Z^* present two arcs and they fit properly to the Cole-Cole equation. The electrical conductivity σ' in the high frequency region for the membrane with the highest concentration of MWNT is of the order of 10^{-5} S/Cm. These membranes with these characteristics can be used to fabricate electrical sensors.

Keywords — Impedance spectroscopy, Membranes, Carbon nanotubes.

I. INTRODUCCIÓN

La espectroscopia de impedancia es una técnica que se utiliza para analizar, estudiar o caracterizar las propiedades de transporte eléctrico a frecuencia variable de materiales

sólidos y líquidos [1]. Consiste en excitar al material con un campo eléctrico variable y como respuesta a dicho campo, los portadores de carga del material exhiben diferentes dinámicas. Una de las dinámicas es la relacionada a la movilidad de los portadores de carga, otra dinámica es el de acoplamiento de interfaz entre portador-portador, también con esta técnica se puede hacer el análisis del acoplamiento eléctrico de interfaz entre portador y los contactos del electrodo. A lo largo de la historia, los nanomateriales hechos de carbono; como, por ejemplo, Fullerenos [2], Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWNT) [3], Nanotubos de Carbono de Simple (SWNT) [4] y grafeno [5] han sido uno de los más estudiados por la ciencia de materiales. Estos materiales son importantes debido a que cuentan con una diversidad de propiedades físicas y químicas, las cuales se han aprovechado utilizándolos solos o combinados con otros materiales para potenciar sus propiedades generando nuevos materiales conocidos como compósitos. Por ejemplo, los compósitos de MWNT se han usado para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, magnéticas y eléctricas [6]. Hasta el día de hoy, hay muchos trabajos que se orientan al estudio de propiedades eléctricas de compósitos poliméricos rellenos de MWNT. Por mencionar algunos, J. Zhang y colaboradores [7] estudiaron la conductividad eléctrica y el comportamiento dieléctrico del compósitos de PVA con MWNT. Ellos obtuvieron membranas de PVA rellenas con MWNT distribuidos uniformemente dentro de la matriz y presentan resultados de conductividad eléctrica que depende de la concentración de MWNT. Su respuesta dieléctrica presenta procesos de relajación los cuales asociaron a la polarización interfacial entre polímero y nanotubos de carbono. Igualmente, en [8-10] reportan estudios y caracterizaciones eléctricas hechas en compósitos homogéneos de alcohol polivinílico, PVA con MWNT. Ellos concluyen que los efectos de relajación dieléctrico se asocian la interacción interfacial entre los grupos hidroxilos del PVA con los MWNT y que la parte imaginaria de la constante dieléctrica ϵ'' también se puede utilizar para comprender los procesos de conducción en un material.

En este trabajo vamos a usar espectroscopia de impedancia eléctrica para estudiar las propiedades eléctricas del compósito hecho con alcohol polivinílico PVA y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple MWNT. La originalidad de nuestro trabajo radica en que nuestro compósito tienen dos características que no han sido reportadas en ningún trabajo

de investigación. La primera, es que los MWNT que usamos tienen adherida en un puntas y paredes nanopartículas de Cobalto Co. La segunda se refiere a que las membranas tienen una distribución no homogénea de MWNT. Estas diferencias inducen en nuestras mediciones la aparición de arcos dobles Cole-Cole en la representación de la impedancia eléctrica.

II. METODOLOGÍA

A. Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple MWNT

Los MWNT usados para este trabajo fueron sintetizados por la técnica de microondas (técnica implementada en nuestro grupo de trabajo). Una breve descripción de esta técnica se encuentra en [11 y 12] y consiste en preparar una mezcla de polvo de grafito y acetato de cobalto (Co) en polvo como catalizador. La mezcla se deposita en el interior de ampollas de cuarzo a las cuales se les extrae el aire de su interior con una bomba de vacío, para posteriormente exponerlas a radiación de microondas de 2.45 Ghz. El material obtenido tiene la forma de pequeñas esponjas las cuales se estudiaron y caracterizaron sus propiedades estructurales en [12] con microscopio electrónico de barrido y de transmisión (SEM y TEM). Los autores reportaron que las esponjas contienen MWNT con partículas de Co con tamaños de entre 20 nm a 65 nm adheridas a sus paredes y en puntas; además de mostrar que los MWNT tienen una distribución de diámetros de entre 20 a 50 nm con longitudes promedio de 5 μm . En este trabajo vamos a denotar a estos nanotubos como MWNT/Co.

B. Alcohol polivinílico (PVA)

Utilizamos alcohol polivinílico en polvo de 89000-98000 en peso molecular promedio y 99 % hidrolizado (Sigma Aldrich). El PVA es un polímero hidrofílico y no conductor. En [13] se describen algunas características estructurales importantes de membranas de PVA. Los autores mencionan que la estructura está compuesta de dos fases, una fase amorfa donde los átomos carecen de orden y una fase cristalina en la cual los átomos y moléculas se ordenan y empaquetan de forma ordenada y con patrones repetitivos. Ellos afirman que membranas de PVA puras con un corte en su sección transversal genera un patrón conocido como “ondas de playa”, similares a las huellas que dejan sobre la arena las olas que se generan en una playa. En la figura 1b) presentamos una imagen SEM de una membrana de PVA con MWNT/Co con un corte en su sección transversal exponiendo las “ondas de playa” similares a los patrones descritos en [13].

C. Compósito de membranas de PVA-MWNT/Co

La preparación de membranas de alcohol polivinílico PVA con Nanotubos de Carbono de pared Múltiple con partículas de cobalto adheridas en paredes y puntas MWNT/Co se describe a detalle en un trabajo anterior [14]. Consiste en preparar una solución acuosa con 2 gramos de PVA y 100 ml de agua destilada en agitación térmica a 100 °C por 30 minutos. Por separado, se dispersaron 0.25 %, 0.5 %, 0.75 % y 1 % en peso de MWNT/Co en 5 ml de Dimetil Sulfoxido (DMSO) en baño ultrasónico por 8 horas. Para obtener las membranas a las cuales denominaremos “membrana de PVA-MWNT/Co” se mezclaron la solución de PVA con MWNT/Co dispersados en DMSO en agitación magnética a 100 °C por 15 minutos. Se tomaron 5 ml de esta última mezcla y se vertió en cajas Petri de plástico dejando secar por hasta 8 días a temperatura ambiente y alternando el secado en ambiente de vacío y a presión atmosférica.

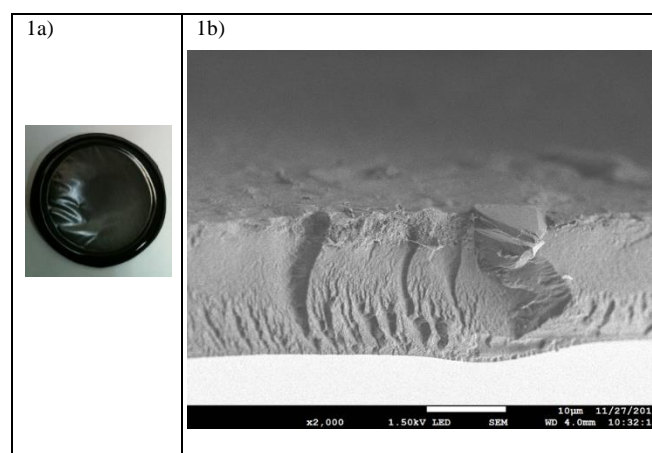


Fig. 1. a) Membrana con 0.75 % MWNT/Co b) determinación del espesor de 16.5 μm de la membrana 0.75 % MWNT/Co con ayuda del microscopio electrónico de barrido

En la figura 1a), presentamos una fotografía de la membrana de 0.75 % MWNT/Co. Las membranas tienen textura plástica flexible con muy buena resistencia mecánica para su manipulación, tienen espesores en un rango entre 30 μm hasta 90 μm . Algunas características importantes de las membranas se muestran en la tabla 1. La figura 1b) muestra una imagen SEM de la sección transversal de la membrana PVA-MWNT/Co

TABLA 1.
CARACTERÍSTICAS Y DIMENSIONES DE LAS MEMBRANAS

Muestra (% MWNT/Co)	Todas las membranas son circulares		
	Inspección óptica	Diámetro (cm)	Espesor de la capa MWNT/Co (μm)
0	Transparente	2	0
0.25	Translúcida	2	4.1
0.5	Opaco	2	6.1
0.75	Negro	2	5.9
1	Negro	2	9.4

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

I. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Para la caracterización de las membranas PVA-MWNT/Co por microscopía electrónica de barrido se empleó un instrumento FEI-Sirion a 1.5 kV. En la tabla 1 mencionamos algunas características de las membranas. En esta sección describiremos otras observaciones importantes, por ejemplo, para las concentraciones de 0.25 MWNT/Co la membrana es translúcida y se pueden observar eficazmente la agrupación de MWNT/Co mediante microscopía óptica [14]. Las membranas con concentraciones de 0.5 a 1 % en peso son de color negro (oscuras), aunque bajo la luz transmitida se pueden observar algunas áreas claras distribuidas irregularmente (ver figura 1a). Durante la elaboración de las membranas tuvimos excesivo cuidado en preparar homogéneamente los constituyentes iniciales, sin embargo, durante el curado aparecen los llamados efectos de segregación por difusión de los MWNT/Co descritos a detalle en [14]. Estos efectos dan como resultado la acumulación de MWNT/Co en la cara superior de las membranas produciendo mayor rugosidad en ésta con respecto a la cara contraria la cual resulta ser más lisa.

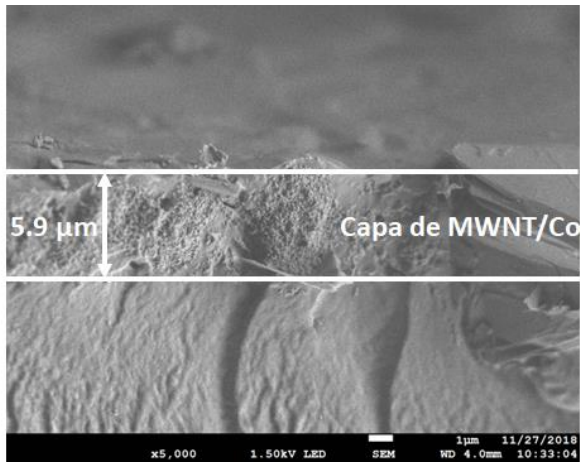


Figura 2. Imagen SEM de la membrana 0.75 % PVA – MWNT/Co

Para examinar cómo se distribuyen los MWNT-Co en el interior de la matriz de PVA, congelamos la membrana con nitrógeno líquido seguida de una rotura intencional para acceder por microscopía electrónica de barrido a su sección transversal. Para todas las concentraciones preparadas, se confirmó por SEM que la acumulación de nanotubos por efectos de segregación por difusión forma una capa de MWNT/Co en la cara superior de la membrana (cara rugosa). El espesor de la capa para cada muestra se midió con la ayuda de las imágenes obtenidas por SEM. En la figura 2a) se muestra la capa de MWNT/Co con espesor de 5.9 μm para la membrana de 0.75 % en peso. En la tabla 1 Aparecen los valores para los espesores de las capas MWNT/Co para el resto de las muestras. Continuando con la descripción de la

distribución de MWNT/Co dentro de la membrana, en la imagen de la figura 2, después de la capa de MWNT/Co se observa que los manojos de MWNT/Co aparecen en pocas cantidades y se distribuyen aleatoriamente en el resto de la sección transversal de la membrana. Además de que en esta sección de la fractura aparecen las marcas típicas de “ondas de playa” las cuales se asocian exclusivamente a membranas hechas de polímero de puro PVA [13].

En el interior de las membranas y para todas las muestras, se forman durante el proceso de curado claramente dos capas. Una capa hecha de mayor cantidad de MWNT/Co y otra hecha de mayor cantidad de polímero PVA. Finalmente, Las membranas que obtenemos tienen en su interior una distribución no homogénea de MWNT/Co.

Hasta este momento no se tiene evidencia de reportes científicos de la fabricación de membranas con estas características, por lo que es interesante para nosotros caracterizar eléctricamente este compuesto. En la siguiente sección vamos a describir los detalles de nuestro estudio eléctrico.

II. Espectroscopia de impedancia

Las mediciones se realizaron con un analizador de impedancias HP 4284A en un rango de frecuencia de 60 Hz a 1 MHz, las muestras se midieron en la geometría transversal con la ayuda de un Test-Fixture 16451B. Todas las membranas fueron circulares y se pintaron con plata para disminuir el efecto de polarización interfacial entre los electrodos del Test -Fixture y la membrana.

En el estudio de propiedades eléctricas se usan diferentes representaciones para describir y representar los distintos mecanismos de movilidad que adquieren los portadores de carga cuando son excitados por un campo eléctrico externo. En nuestro estudio iniciamos con examinar las mediciones en la representación de la impedancia eléctrica Z^* en el rango de frecuencias de 60 Hz a 1 MHz y a temperatura ambiente. Todas las muestras medidas experimentalmente se graficaron en la representación Cole-Cole. En dicha representación, se grafica la parte real Z' de la impedancia contra el negativo de la parte imaginaria $-Z''$. Para todas las muestras medidas, en la gráfica de los datos experimentales Z' vs $-Z''$ aparecen dos arcos simétricos. La presencia de estos arcos nos sugiere que las membranas presentan distribuciones simétricas de tiempos de relajación que se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Cole-Cole. La dependencia de la frecuencia de las partes real Z' e imaginaria $-Z''$ de la impedancia eléctrica en esta representación viene dada por:

$$Z'(v) = Z_{\infty} + \frac{1}{2}(Z_s - Z_{\infty}) \left[1 + \frac{\sinh\left\{(1-\alpha)\ln\left(\frac{v_m}{v}\right)\right\}}{\cosh\left\{(1-\alpha)\ln\left(\frac{v_m}{v}\right)\right\} + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right], \quad (1)$$

$$Z''(\nu) = \frac{1}{2}(Z_s - Z_\infty) \left[\frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\cosh\left\{(1-\alpha)\ln\left(\frac{\nu_m}{\nu}\right)\right\} + \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \right], \quad (2)$$

Donde ν es la frecuencia aplicada ($10\text{-}10^6$ Hz); Z_s es la impedancia eléctrica estática ($\nu = 0$); Z_∞ es la impedancia en el extremo de mayor frecuencia; $\nu_m = (2\pi\tau_0)^{-1}$ es la frecuencia de los picos máximos de Z'' , donde τ_0 es el tiempo de relajación, y $0 \leq \alpha \leq 1$ es un parámetro que se relaciona a la distribución de los tiempos de relajación ($\alpha = 0$ para un solo tiempo de relajación).

Para interpretar los resultados y describir los fenómenos eléctricos que ocurren en las membranas, describiremos a la membrana PVA-MWNT/Co con 0.5 % en peso, debido a que todas presentan dos arcos de impedancias uno asociado a la resistencia de interfaz de contactos electrodo-membrana-electrodo y el otro a la resistencia de la membrana de PVA-MWNT/Co. La figura 3a) muestra la gráfica Cole - Cole para esta membrana, para distinguir mejor los arcos, en 3b) hacemos una ampliación en la región de bajas resistencias. El arco 1 se asocia comúnmente a la resistencia de interfaz de contactos electrodo-membrana-electrodo ($Z'_{arco\ 1} = 19624.33\ \Omega$) y el arco 2 ($Z'_{arco\ 2} = 10267.95\ \Omega$) a la resistencia del material medido [1].

TABLA 2.
VALORES DE LAS RESISTENCIA PARA ARCO 1, ARCO 2 Y EL TOTAL

% en Peso de MWNT/Co	$Z'_{arco\ 1}(\Omega)$	$Z'_{arco\ 2}(\Omega)$	$Z'_{total}(\Omega)$
0	-----	526240.22	526240.22
0.25	184129.49	10811.74	184129.49
0.5	196224.33	10267.95	29892.28
0.75	66812.46	9620	76432.78
1	11281.84	359.04	11640.88

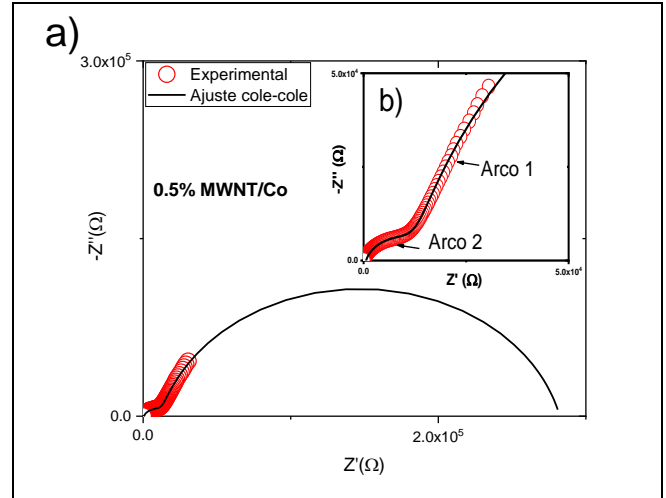


Figura 3. a) curva Cole -Cole para la membrana PVA-MWNT/Co con 0.5 % en peso. La línea continua corresponde a los valores del ajuste, los círculos son valores experimentales. La curva en b) es una ampliación de la región que abarca hasta los datos experimentales.

La resistencia total de la membrana es la suma de la resistencia individual de cada arco $Z' = Z'_{arco\ 1} + Z'_{arco\ 2} = 29892.28\ \Omega$ [1]. En la figura 4, presentamos el cambio en el valor de la resistencia eléctrica (parte real de la impedancia Z') en función del % en peso de MWNT/Co para el arco 2. La curva indica que la resistencia de la membrana disminuye con el incremento de % en peso de MWNT/Co. En la tabla 2 se muestran los valores de resistencia para las muestras medidas.

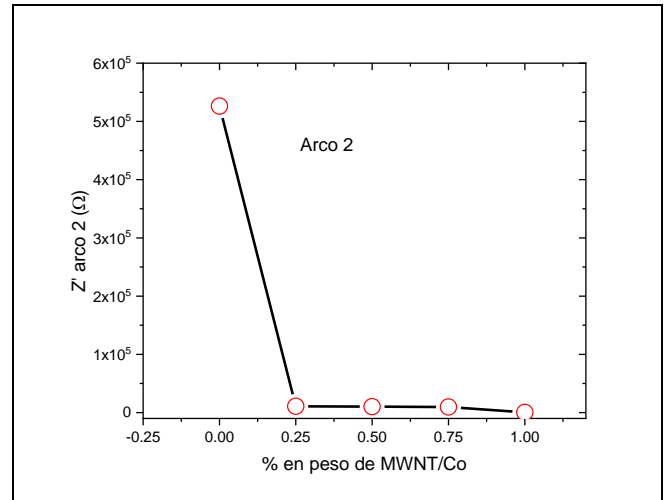


Figura 4. Valor de impedancia del arco 2 como función de % en peso de MMNT/Co

A. Permitividad dieléctrica ϵ'

La figura 5 muestra las curvas de la parte real de permitividad dieléctrica ϵ' en función del logaritmo de la

frecuencia. En estas curvas se observan dos frecuencias de relajación. A bajas frecuencias (10^1 - 10^3 Hz) observamos que ϵ' que va incrementando a medida que el porcentaje en peso de los MWNT/Co aumenta en especial para la muestra de mayor concentración de nanotubos (1 % en peso). Para el rango de frecuencias entre 10^3 y 10^6 Hz, ϵ' permanece constante, excepto para la de mayor porcentaje de peso de MWNT/Co. Para la membrana de puro PVA, la ϵ' es 10.2 estando de acuerdo con valores reportados para el PVA comercial.

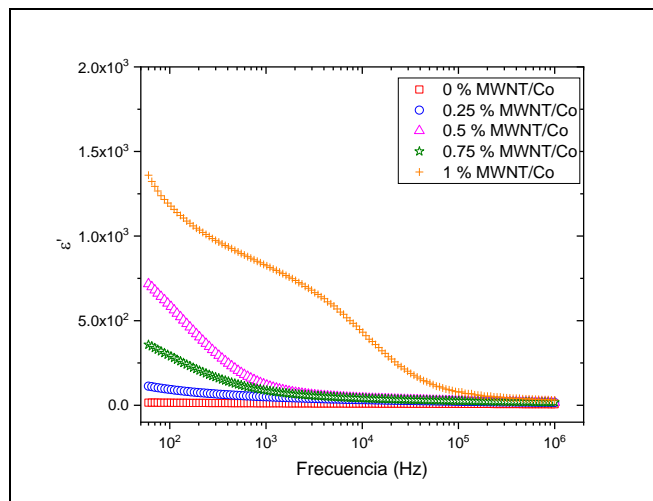


Figura 5. Curvas de la constante dieléctrica en función de la frecuencia

B Conductividad eléctrica σ'

En la figura 6, se presentan las curvas de conductividad en función de la frecuencia. Las curvas exhiben a bajas frecuencias (10^1 - 10^3 Hz), una pequeña meseta asociada a una dinámica de conductividad originada por el acoplamiento interfacial entre el electrodo membrana electrodo (es decir contribución de la parte de corriente, CD) y para el rango de frecuencias entre 10^3 y 10^6 Hz la dinámica de movilidad se encuentra relacionada a procesos de polarización interfacial acoplados entre los portadores de carga de los MWNT y la interfaz del PVA [8].

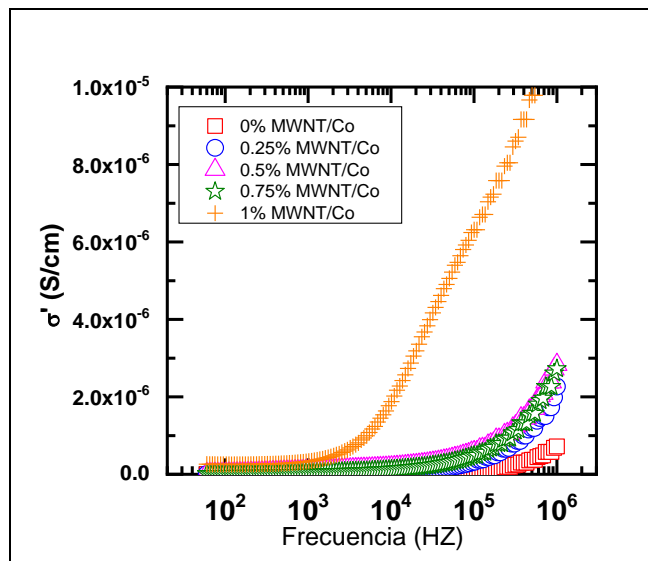


Figura 6. Parte real de la conductividad eléctrica σ' en función de la frecuencia de la membrana de puro PVA y PVA-MWNT/Co

IV. CONCLUSIONES

Se estudiaron las propiedades eléctricas de membranas PVA-MWNT/Co. Con Microscopía electrónica de Barrido se observó que las membranas presentan una distribución no homogénea de MWNT/Co en su interior. Por espectroscopia de impedancias en el rango de frecuencias de 60 Hz a 1 Mhz se observó que a bajas frecuencias se presentan valores grandes para la constante dieléctrica ϵ' . Las curvas de impedancia compleja Z^* presentan dos arcos que se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Cole-Cole [15]. De acuerdo con este modelo uno de los arcos se asocia a la resistencia de interfaz de contactos electrodo-membrana-electrodo y el otro a la resistencia de la membrana de PVA-MWNT/Co.

Las curvas de conductividad eléctrica para las muestras medidas a bajas frecuencias presentan comportamiento asociado al acoplamiento entre los contactos membrana-contacts (contribución a CD) y a frecuencias entre 10^3 y 10^6 Hz, se explica usando el acoplamiento interfacial entre los portadores de carga de los MWNT/Co y el polímero PVA en acuerdo con el modelo propuesto en [15]. La conductividad eléctrica σ' en la región de altas frecuencias para la membrana con mayor concentración de MWNT/Co es del orden de 10^{-5} S/Cm. Estas membranas con estas características pueden ser utilizados para la fabricación de sensores eléctricos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen A COFAA-IPN/SIBE, EDI-IPN, EDD-IPN y SIP-IPN por el apoyo parcial de financiamiento

REFERENCIAS

- [1] J.R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, John Wiley, 2005.
- [2] H.W. Kroto, J. R. Heath, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature* 318, pp. 162-163; 1985.
- [3] S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon" *Nature* 354, pp.56-58; 1991.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" *Nature* 363, pp. 603-605: 1993.
- [5] I. Tantis, G. C. Psarras and D. Tasis, "Functionalized Graphene - poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties", *Express polymer letters* 6, pp. 283-292, 2012.
- [6] S. Amrin and V. D. Deshpande, "Mechanical and dielectric properties of carbon nanotubes / poly (vinyl alcohol) nanocomposites", *International Conference on Condensed Matter and Applied Physics*, 2015.
- [7] J. Zhang, M. Mine, D. Zhu and M. Matsuo, "Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold", *Carbon* 47, PP. 1311-1320, 2009.
- [8] A. K. Das, S. Sinha, A. Mukherjee, and A. K. Meikap, "Enhanced dielectric properties in polyvinyl alcohol – Multiwall carbon nanotube composites", *Materials chemistry and physics* 167, pp. 286-294, 2015.
- [9] S. L. Agrawal, Neelesh Rai, T. S. Natarajan and Navin Chand, "Electrical characterization of PVA-based nanocomposite electrolyte nanofibre mats doped with a multiwalled carbon nanotube", *Ionics* 19 pp. 145–154, 2013.
- [10] G. Chakraborty, A.K. Meikap, R. Babub and W.J. Blau, "Activation behavior and dielectric relaxation in polyvinyl alcohol and multiwall carbon nanotube composite films", *Solid State Communications* 151, pp. 754–758, 2011.
- [11] J. Vivas-Castro, G. Rueda-Morales, G. Ortega-Cervantez, L. Moreno-Ruiz, M. Ortega-Aviles, J. Ortiz-Lopez, Carbon nanotubes "synthesis, characterization, applications, in *Synthesis of Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation*", ed. by S. Yellampalli (InTech, Rijeka, 2011). ISBN: 978-953-307-497-9.
- [12] G. Ortega-Cervantez, R. Gómez-Aguilar, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-Lopez, "Microwave-assisted synthesis of sponge-like carbon nanotube arrays and their application in organic transistor devices", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27, 12642, (2016).
- [13] N.P. Cheremisinoff (ed.), *Handbook of Polymer Science & Technology*, (CRC Press, Boca Raton, 1989).
- [14] A. Z. Martinez-Elena, M. A. Lopez-Carrillo, G. L. Rueda-Morales, G. Ortega-Cervantez, L. Moreno-Ruiz and J. Ortiz-Lopez, "PVA membranes with a surface layer of magnetically-patterned cobalt-containing multiwall carbon nanotubes", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31, 1604–1615, (2020).
- [15] C.J. F. Böttcher and P. Bordewijk, "Theory of electric polarization", Vol. II. Elsevier, PP. 45-67, 1978.