

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/ABSTRACT

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.

INTRODUCCIÓN

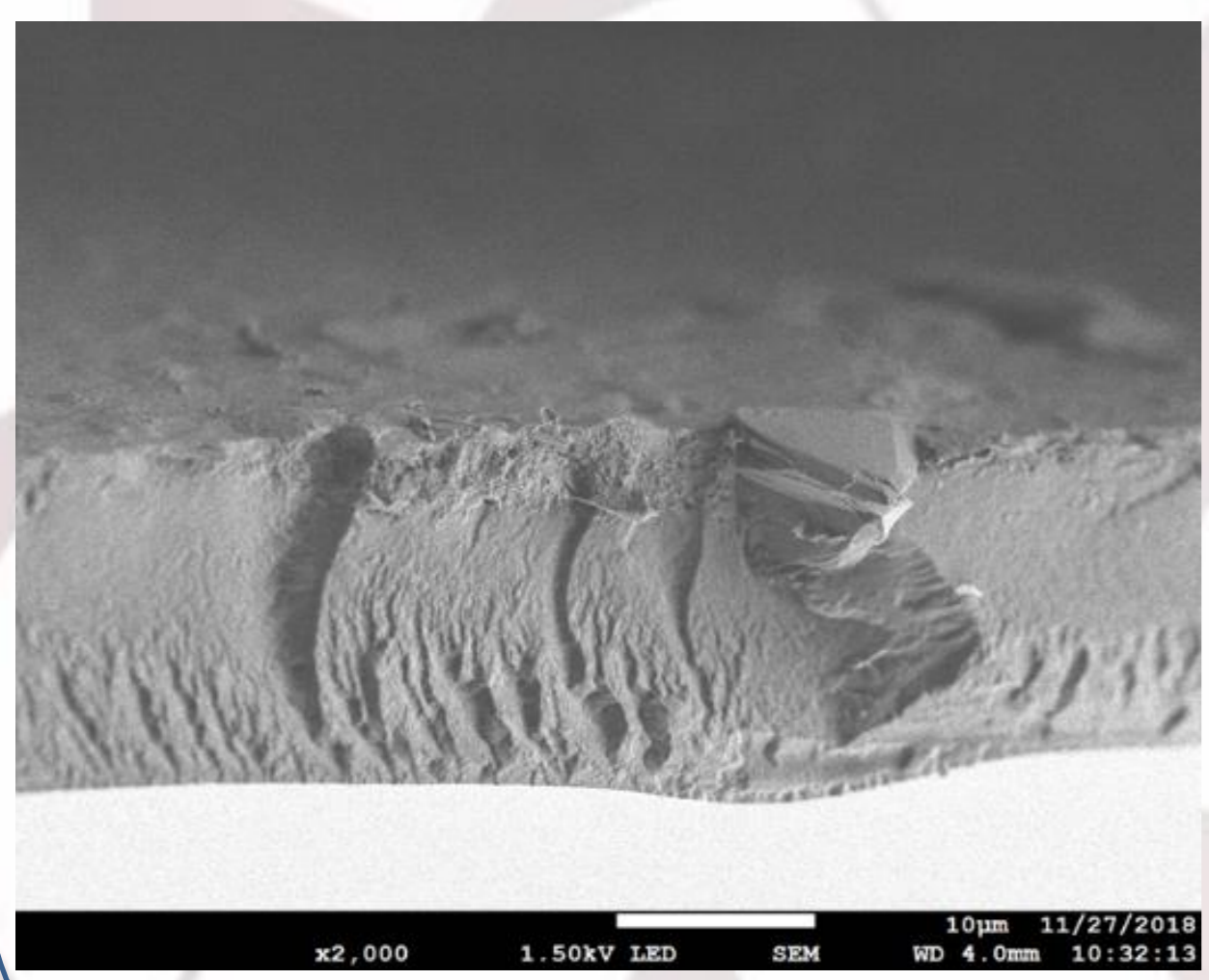
La espectroscopia de impedancia es una técnica que se utiliza para analizar, estudiar o caracterizar las propiedades de transporte eléctrico a frecuencia variable de materiales sólidos y líquidos [1]. Consiste en excitar al material con un campo eléctrico variable y como respuesta a dicho campo, los 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].

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..

METODOLOGÍA

Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple

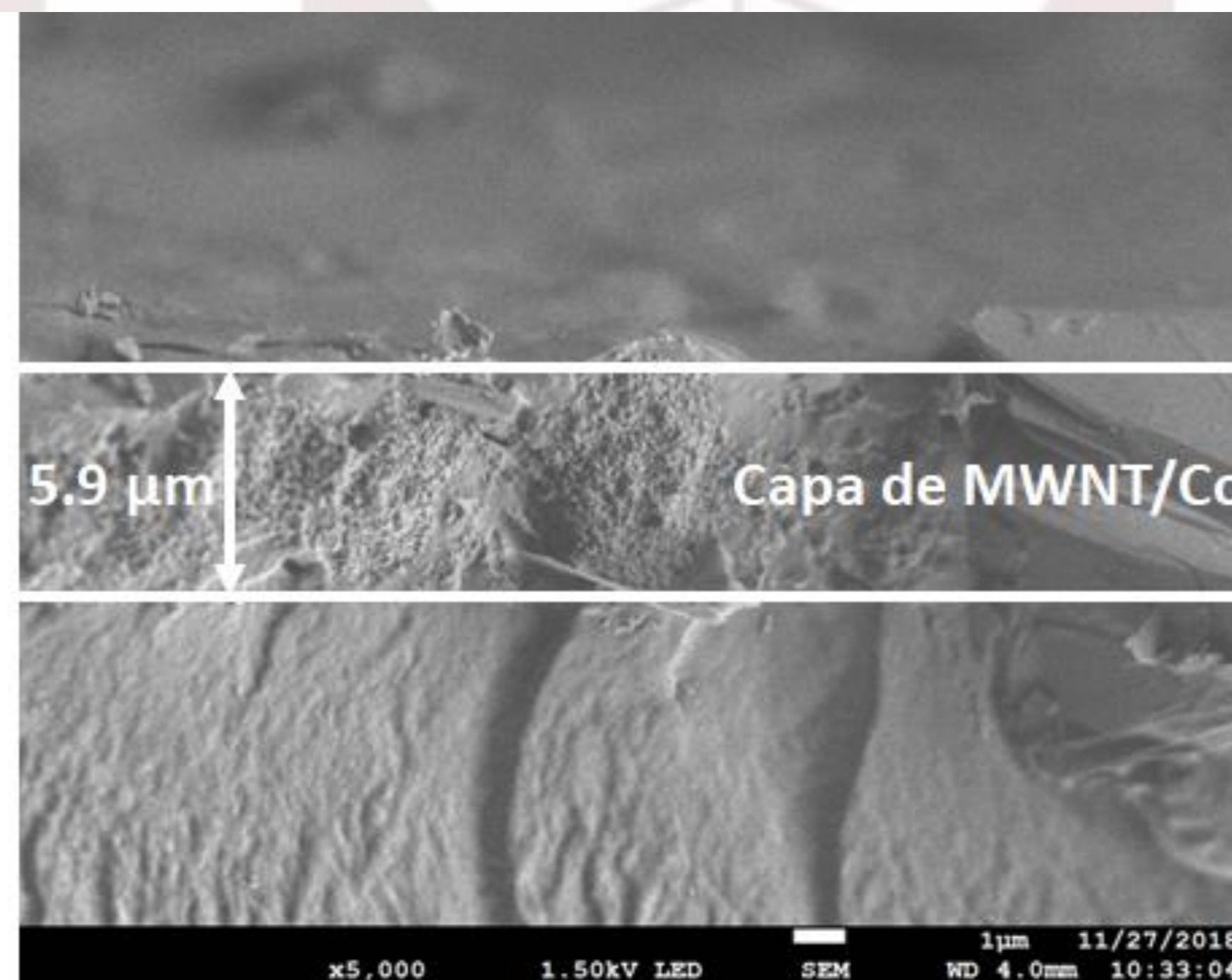
La preparación de membranas de alcohol polivinílico PVA con Nanotubos de Carbono de pared Múltiple con partículas de cobalto adheridas en paredes y puntas MWNT/Co se describe a detalle en un trabajo anterior. Consiste en preparar una solución acuosa con 2 gramos de PVA y 100 ml de agua destilada en agitación térmica a 100 oC 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.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Para la caracterización de las membranas PVA-MWNT/Co por microscopia electrónica de barrido se empleó un instrumento FEI-Sirion a 1.5 kV. 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 microscopia 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 presentamos una fotografía de la membrana de 0.75 % MWNT/Co. Las membranas tienen textura plástica flexibles 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 muestra una imagen SEM de la sección transversal de la membrana PVA-MWNT/Co

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS Y DIMENSIONES DE LAS MEMBRANAS

| % 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 |
| % en Peso de MWNT/Co | $Z'_{arco 1}(\Omega)$ | $Z'_{arco 2}(\Omega)$ | $Z'_{total}(\Omega)$ |

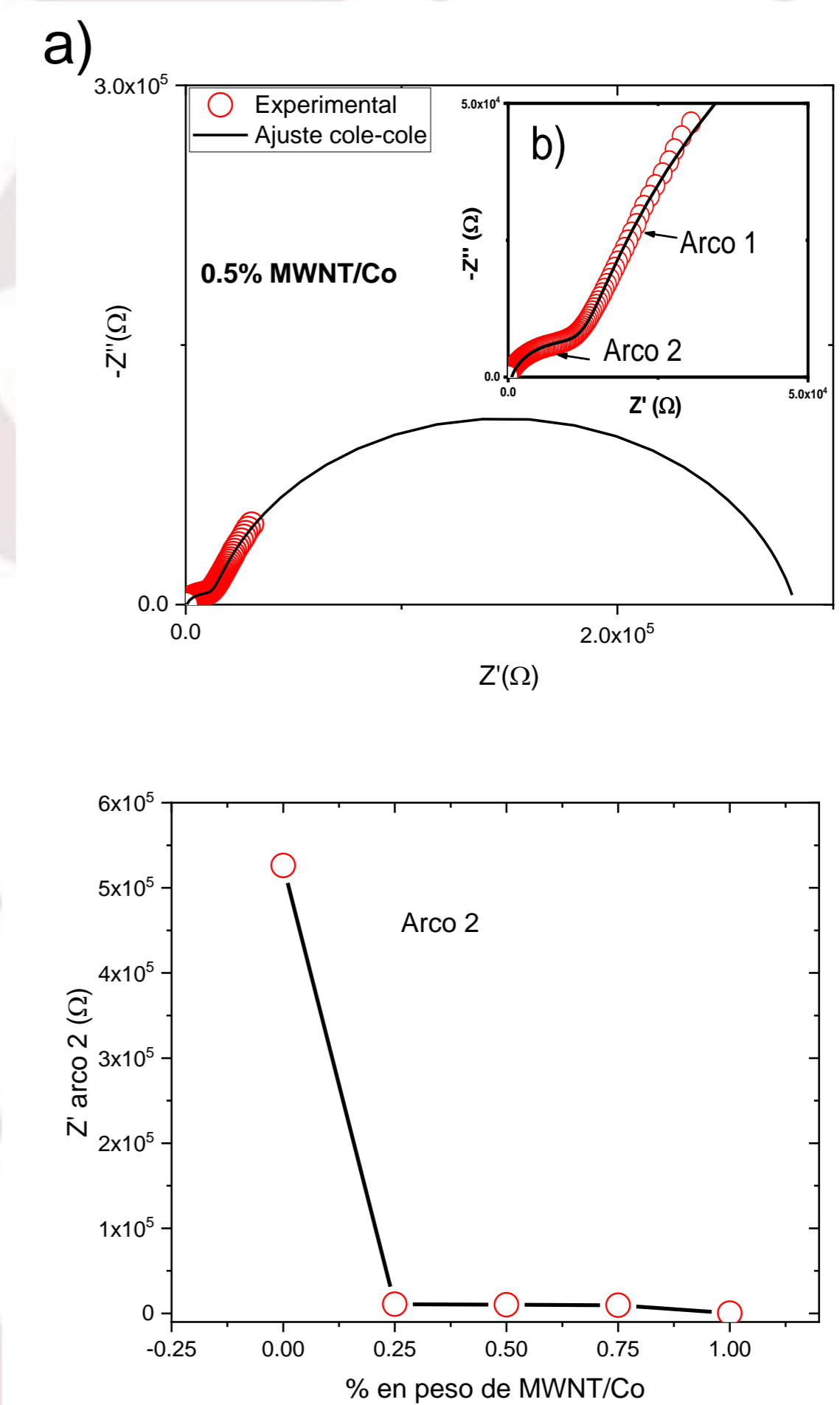
El arco 1 se asocia comúnmente a la resistencia de interfaz de contactos electrodo-membrana-electrodo ($Z'_{arco 1} = 19624.33 \Omega$) y el arco 2 ($Z'_{arco 2} = 10267.95 \Omega$) a la resistencia del material medido. La resistencia total de la membrana es la suma de la resistencia individual de cada arco $Z' = Z'_{arco 1} + Z'_{arco 2} = 29892.28 \Omega$

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

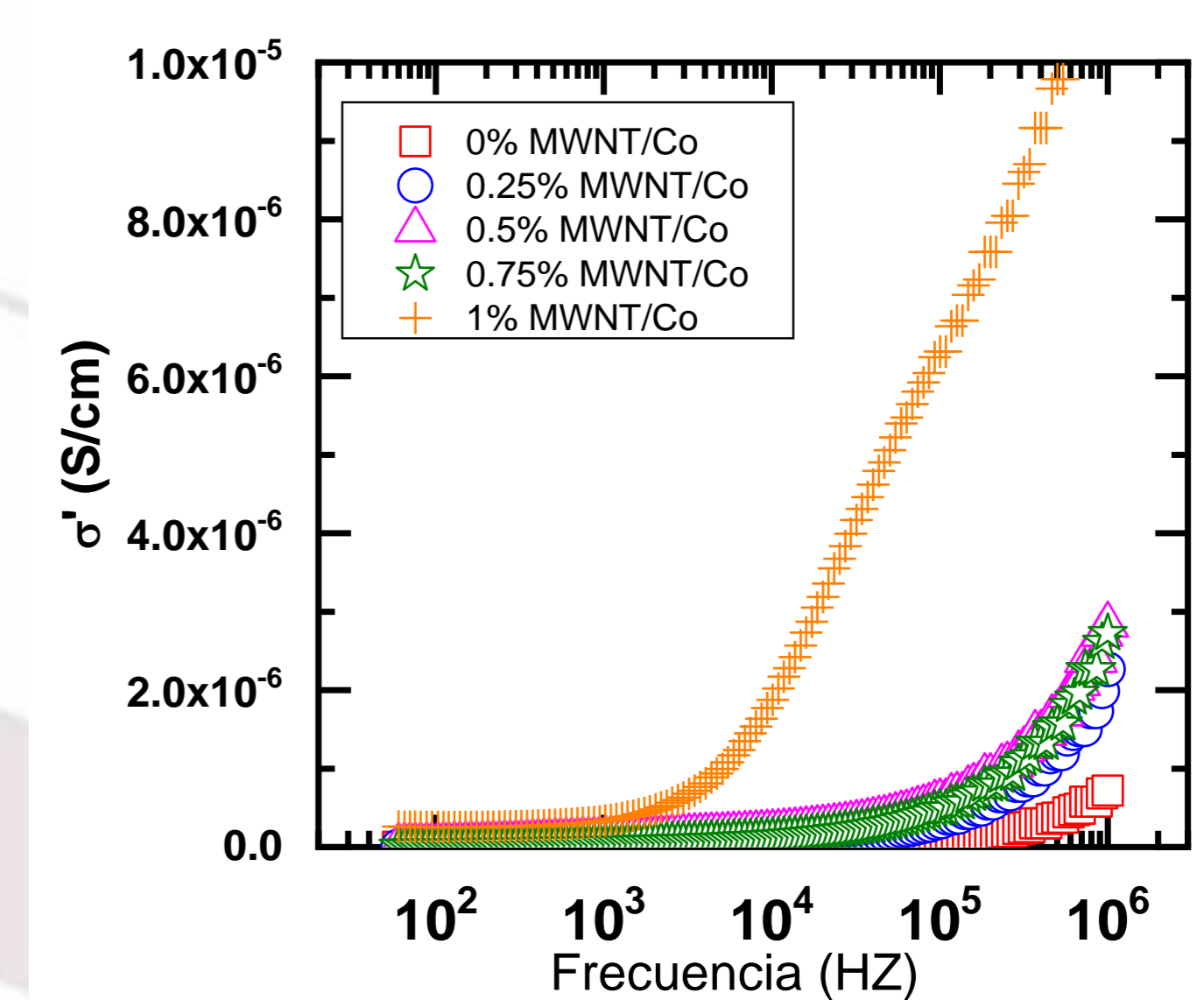
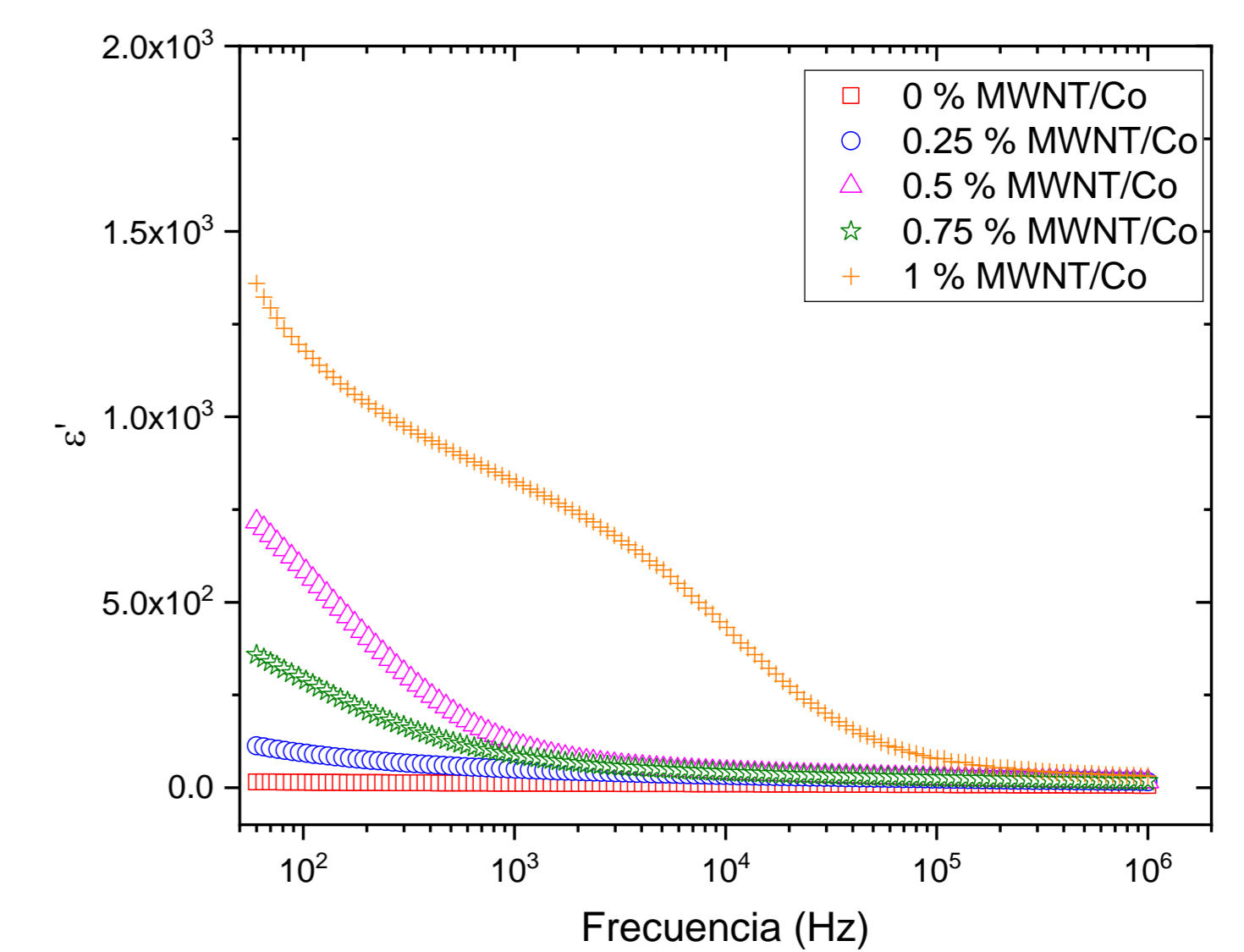
| % en Peso de MWNT/Co | $Z'_{arco 1}(\Omega)$ | $Z'_{arco 2}(\Omega)$ | $Z'_{total}(\Omega)$ |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 0 | ----- | 526240.22 | 526240.22 |
| 0.25 | 184129.49 | 10811.74 | 184129.49 |
| 0.5 | 196224.33 | 10267.95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

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.



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



CONCLUSIONES

Se estudiaron las propiedades eléctricas de membranas PVA-MWNT/Co. Con Microscopia 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. 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-contactos (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. 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 de financiamiento

REFERENCIAS

- [J.R. Macdonald and E. Barsoukov, Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications, John Wiley, 2005.
- H.W. Kroto, J. R. Heath, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature 318, pp. 162-163; 1985.
- S. Iijima, "Helical microtubules of graphite carbon" Nature 354, pp.56-58; 1991.
- S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" Nature 363, pp. 603-605; 1993.
- 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.
- 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.