



Caracterización eléctrica del sistema Co_3O_4 + PVAL mediante el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia compleja (IS) en altas temperaturas

Electrical characterization of Co_3O_4 + PVAL system using the complex impedance spectroscopy (IS) technique at high temperatures

Caracterização elétrica do sistema de Co_3O_4 + PVAL usando a técnica de espectroscopia de impedância complexa (IS) a altas temperaturas

Wilmer de Jesus Saldarriaga-Agudelo¹

Melisa Buendía²

Victor Hugo Zapata-Sánchez³

Recibido: agosto de 2017

Aceptado: abril de 2018

Para citar este artículo: Saldarriaga-Agudelo, W. J., Buendía, M y Zapata-Sánchez, V, H. (2018). Caracterización eléctrica del sistema Co_3O_4 + PVAL mediante el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia compleja (IS) en altas temperaturas. *Revista Científica*, 32(2), 129-134. **Doi:** <https://doi.org/10.14483/23448350.12420>

Resumen

Los resultados en espectroscopia de impedancia muestran valores altos en conductividad eléctrica (10^{-3} – 10^{-4} S/cm) en muestras de Co_3O_4 + PVAL con barridos en temperatura entre los 80 y 200 °C. Esto indica un fuerte enlace estructural entre los iones de $\text{Co}^{3+}\text{Co}^{2+}$ y su entorno con el sistema. Las energías de activación se encuentran para el ion cobalto de ~ 1.13 eV y se ajustan mediante el modelo Arrhenius. Los barridos en frecuencia muestran un comportamiento dinámico, que se refleja en los gráficos de la parte imaginaria del módulo eléctrico y la impedancia entre 42 Hz y 5 MHz, lo que permite el ajuste y análisis de datos a un circuito RC, con valores de capacitancia del orden de 1 nF. Los resultados de la conductancia con frecuencia exponen un comportamiento que obedece la ley universal de relajación

de Jonscher ($\sigma = \sigma_{dc} + \alpha \omega^n$) con valores obtenidos para el exponente n ($0,7 < n < 1$), y también los gráficos de la frecuencia pico de relajación ω_p vs. temperatura nos revela un proceso activado térmicamente con la misma energía de activación del ion.

Palabras clave: compositas, impedancia compleja, óxido de cobalto, polivinil alcohol, polímeros.

Abstract

Results in impedance spectroscopy show high values in electrical conductivity (10^{-3} – 10^{-4} S/cm) in Co_3O_4 + PVAL samples, with sweeps temperature between 80 and 200 °C, this indicate a strong structural bond between the ions of $\text{Co}^{3+}\text{Co}^{2+}$ and its surroundings with the system, finding activation energy ~ 1.13 eV for the cobalt ion, adjusting by means of the Arrhenius model. The frequency sweeps show a dynamic

¹. Universidad Nacional de Colombia, campus Medellín, Escuela de Física, Grupo de Óxidos Avanzados, AA568, Medellín Colombia. wjsaldarriaga@unal.edu.co

². Universidad Nacional de Colombia, campus Medellín, Escuela de Física, Grupo de Óxidos Avanzados, AA568, Medellín Colombia. mbuendiat@unal.edu.co

³. Universidad Nacional de Colombia, campus Medellín, Escuela de Física, Grupo de Óxidos Avanzados, AA568, Medellín Colombia. vhzapatas@unal.edu.co

behavior reflected in the graphs of the imaginary part of the electrical module and the impedance between 42 Hz and 5 MHz, allowing the adjustment and data analysis of a RC circuit with order of capacitance values of 1 nF. The results of the conductance frequently show a behavior that obeys the universal law of relaxation of Jonscher ($\sigma = \sigma_{dc} + \alpha \omega^n$) with values obtained for the exponent n ($0,7 < n < 1$), also the graphs of the Peak relaxation frequency ω_p vs. Temperature shows a process thermally activated with the same energy of ion activation.

Keywords: composites, complex impedance, cobalt oxide, polyvinyl alcohol, polymers.

Resumo

Os resultados de espectroscopia de impedância mostram valores de condutividade eléctrica elevadas (10^3 - 10^{-4} S/cm) amostras Co_3O_4 + PVAL varre temperatura entre 80 e 200 °C, indicando uma forte ligação estrutural entre os iões Co^{3+} / Co^{2+} e seus arredores com encontrar as energias de activação para o sistema de iões de cobalto $\sim 1,13$ eV e ajustando utilizando o modelo de Arrhenius. varrimentos de frequência apresentam um comportamento dinâmico mostrados nos gráficos da parte imaginária do módulo eléctrico e a impedância entre 42 Hz e 5 MHz permitindo o ajuste e análise para um circuito RC com valores de capacitância da ordem de 1 nF. Resultados da condutância muitas vezes apresentam um comportamento que obedece à lei universal de relaxamento Jonscher ($\sigma = \sigma_{dc} + \alpha \omega^n$) com os valores obtidos para o expoente n ($0,7 < n < 1$), também os elementos gráficos frequência de pico relaxamento ω_p vs. Temperatura mostram um processo termicamente activada com a mesma energia de activação do ião.

Palavras-chaves: compositas; impedância complexa; óxido de cobalto; álcool polivinílico; polímeros.

Introducción

En los últimos años, se ha encontrado que los polímeros juegan un papel importante en diferentes laboratorios de investigación para el estudio de diversas propiedades (Tanwar, Gupta, Singh y Vijay, 2006). Muchos polímeros han servido como matriz en el desarrollo de estructuras compositas debido a su fácil

producción y procesamiento, buena adhesión con elementos de refuerzo, resistencia a ambientes corrosivos, peso ligero, y en algunos casos desempeño mecánico dúctil (Patsidis y Psarras, 2008). Los óxidos de metales de transición tales como Co_3O_4 , V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 y Cr_2O_3 (Ando *et al.*, 1995) han sido intensamente investigados desde algunas décadas atrás debido a sus ventajas de estabilidad térmica y química. Entre estos metales óxidos, el óxido de cobalto ($\text{Co}^{2+} [\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4$) es la fase más estable en el sistema Co-O, es un compuesto de valencia mixta con una estructura espinel normal con Co^{2+} y Co^{3+} colocados en los sitios tetrahédricos y octahédricos respectivamente. Los materiales que contienen Co_3O_4 son ampliamente usados como material de electrodo (Maruyama y Arai, 1996), catálisis heterogénea (Tan, Moro y Ozaski, 1970), sensores de estado sólido (Ando, Kobayashi, Iijima y Haruta, 1997), almacenamiento de energía (Hutchins, Wright y Grebenik, 1987) y materiales magnéticos (Apátiga y Castano, 2006; Makhoulouf, 2002). Por otro lado, el polivinil alcohol (PVAL) como matriz polimérica es de gran importancia en vista de su capacidad para formar películas, propiedades hidrofílicas, bajo costo y posible acoplamiento de transporte de carga con el movimiento de sus grupos hidroxilos (Lebrun *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2005). No solo pueden adsorber sino también puede complejarse con cationes metálicos existentes en la solución (Gülgün y Kriven, 1996; Gülgün, Nguyen y Kriven, 1999, Nguyen, Lee y Kriven, 1999). Por lo tanto, el PVAL ayuda a la incorporación homogénea de iones metálicos en sus redes estructurales poliméricas y previene su floculación/precipitación desde la solución.

Las compositas de polímeros y nanopartículas son de gran interés, ya que abren un camino para materiales versátiles de ingeniería que exhiben propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas o propiedades magnéticas. Por lo tanto, son materiales potencialmente promisorios para dispositivos magnéticos, ópticos, eléctricos y sensores de gas.

En este trabajo realizamos medidas de impedancia compleja sobre una membrana polimérica formada por PVAL y un óxido de cobalto (Co_3O_4).

Metodología

Usamos PVAL (Aldrich) hidrolizado 98-99% con un peso molecular promedio de MW: 31 000-50 000; óxido de cobalto (Co_3O_4) y agua destilada. La cantidad apropiada de PVAL fue mezclada con agua desionizada a 353 K, después de 30 minutos se adicionó una solución acuosa formada por óxido de cobalto mezclada con agua desionizada. Esta solución se mezcló con la solución de PVAL y se agitó por 24 horas, después la mezcla se colocó en vasos de teflón, bajo una atmosfera seca. Por evaporación de solventes se dio paso a la formación de una película de membrana con una distribución homogénea de óxido de cobalto. Luego, preparamos una concentración, con relación en peso de 0.1 y obtuvimos una membrana de color negro, entre 0.1 y 0.3 mm de espesor, con muy buenas propiedades mecánicas.

La caracterización eléctrica de la muestra fue desarrollada por espectroscopia de impedancia (IS), usando una configuración de dos electrodos de oro, la superficie de contacto y la distancia entre electrodos que fue medida usando un micrómetro. No se realizaron correcciones por expansión térmica de la celda. Los datos de impedancia se registraron en la frecuencia desde los 42 HZ. hasta 5 MHz, usando un analizador de impedancia Hioki 3532-50 LCR HiTester con una señal ac de 4.8 voltios pico a pico. La temperatura se midió usando una termocupla tipo K colocada tan cerca cómo fue posible a la celda.

Resultados

La figura 1 representa los diagramas de impedancia compleja Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas de la muestra PVAL + Co_3O_4 ($x = 0.1$). Los valores en la parte real de la impedancia se obtuvieron mediante un ajuste del corte del semicírculo con Z' , para obtener el valor de la resistencia dc del material en bloque atribuida al ion Co^{3+} , dado que el óxido de cobalto tiene un estado de oxidación mixto Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). Asumimos, usando

el software Zview, que el ion que más aporta a la movilidad es el Co^{3+} dado su menor tamaño comparado con el del ion Co^{2+} . Por lo que se puede observar la disminución del valor de la resistencia (Z') con el aumento en la temperatura encontrando semicírculos cada vez más pequeños.

Estos ajustes permitieron obtener un estimativo de los tiempos de relajación τ (RC , por ejemplo $\sim 36 \mu\text{s}$ a 150°C) para cada temperatura en el rango estimado de frecuencias. Los valores de capacitancia fueron calculados de acuerdo con el circuito R-CPE (Z_{CPE} : elemento de impedancia de fase constante). El Z_{CPE} puede escribirse como $Z_{\text{CPE}} = 1/T(i\omega)^p$, donde "T" (unidades [F. s^{p-1}]) y "p" representa parámetro exponencial del CPE y el exponente CPE ($0 \leq p \leq 1$), respectivamente.

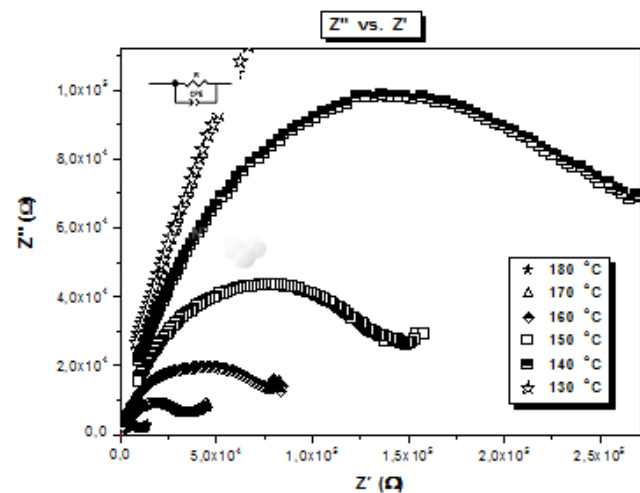


Figura 1. Impedancia compleja Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas de la muestra PVOH + Co_3O_4 ($x = 0.1$).

Fuente: elaboración propia de los autores.

La figura 2 representa el comportamiento de la parte imaginaria de la impedancia (Z'') y del módulo eléctrico con la frecuencia para una temperatura de 150°C . De esto se puede observar un pico para la impedancia compleja Z'' , que indica un tiempo de relajación. De igual manera, se observa un comportamiento creciente del módulo eléctrico con la frecuencia indicando un efecto capacitivo (Hodge y West, 1975 y 1976; Jonscher, 1983, Macedo y Bose, 1972). Un comportamiento

similar se observó en el rango de temperaturas de 100 a 200 °C.

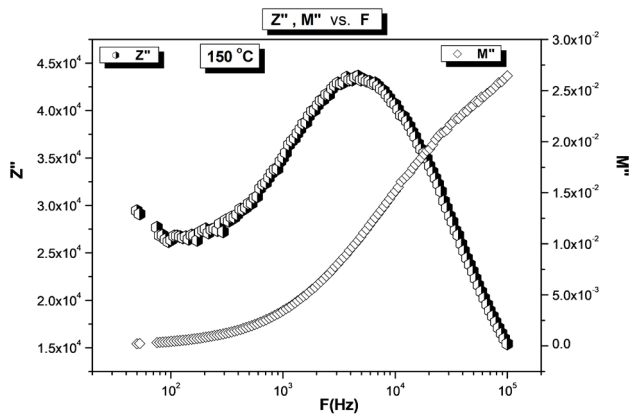


Figura 2. Impedancia (Z'') y módulo eléctrico vs. la frecuencia para una temperatura de 150 °C.

Fuente: elaboración propia de los autores.

La figura 3 representa el comportamiento de la conductancia como función de la frecuencia, en ella se puede observar el aumento de los valores de conductancia cuando aumenta la temperatura. Las gráficas de conductancia contra frecuencia muestran un comportamiento que obedece la ley universal de Jonscher ($G = G_{dc} + A\omega^n$), donde G_{dc} es la conductividad dc, "A" es un parámetro de ajuste y "n" es un factor exponencial ($0 < n < 1$), que está correlacionado con la energía límite en los estados cuánticos de vibración del ion Co^{3+} (Habasaki, León y Ngai, 2017; Ngai, 2011).

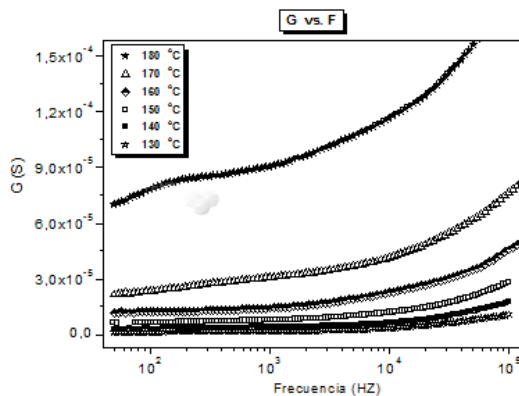


Figura 3. Dependencia de la conductancia con la frecuencia de la muestra PVOH + Co_3O_4 ($x=0.1$).

Fuente: elaboración propia de los autores.

La figura 4 representa el comportamiento lineal $\log \Delta G$ vs. $\log F$ donde $\Delta G = G - G_{dc}$, y del cual podríamos obtener los diversos valores de n a través de la pendiente en cada temperatura.

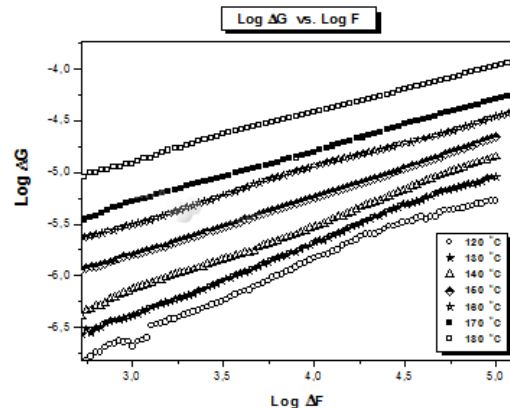


Figura 4. $\log \Delta G$ vs. $\log F$ de la muestra PVAL + Co_3O_4 ($x = 0.1$).

Fuente: elaboración propia de los autores.

A partir de los datos obtenidos de la pendiente de la gráfica de la figura 4, se obtuvo la siguiente tabla.

Tabla 1. Valores obtenidos de la pendiente de las gráficas $\log \Delta G$ vs. $\log F$.

| Temperatura (°C) | n | Log A |
|------------------|------|-------|
| 120 | 0.76 | -8.89 |
| 130 | 0.69 | -8.46 |
| 140 | 0.65 | -8.12 |
| 150 | 0.56 | -7.49 |
| 160 | 0.51 | -7.02 |
| 170 | 0.50 | -6.78 |
| 180 | 0.46 | -6.25 |
| 190 | 0.40 | -5.65 |

La tabla 1 representa los valores de "n" calculados junto con los valores de A. Se observa claramente la dependencia de dichos parámetros con la temperatura. Dicha correlación con la temperatura había sido predicha por Jonscher (1983) y estimada detalladamente por Ngai (1979), llegando muy cerca a la relación de Hamon (1952).

La figura 5 representa el comportamiento de la parte real de la conductividad eléctrica con el inverso de la temperatura en Kelvin. En esta se puede

observar un ajuste lineal de acuerdo con el modelo Arrhenius el cual nos permite obtener la energía de activación del ion Co^{3+} aproximadamente 1.13 eV en un rango de temperaturas de 100 a 200 °C.

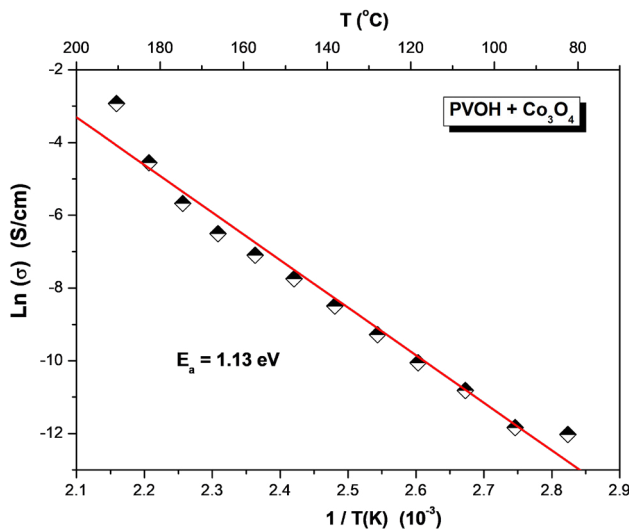


Figura 5. Ln σ Vs $1/T$.

Fuente: elaboración propia de los autores.

Conclusiones

En la metodología experimental empleada se lograron obtener membranas homogéneas, lisas y con aparente dispersión particulada uniforme de PVAL + Co_3O_4 .

Los valores de conductividad eléctrica obtenidos en dichas membranas fueron del orden de 10^{-3} - 10^{-2} S/cm en altas temperaturas en el rango de temperaturas de 100 a 200 °C.

El valor obtenido para la energía de activación del ion Co^{3+} fue de 1.13 eV en un rango de temperaturas de 100–200 °C, algo esperado y típico en estos compuestos óxidos en altas temperaturas (1-2 eV). Se han encontrado valores del gap de energía de 1.44 eV en películas delgadas de polivinil alcohol dopadas con nanopartículas de Co_3O_4 preparadas por pirolisis por aspersión (Patil *et al.*, 1996). Este valor de la brecha de energía se le ha asignado al proceso de transferencia de carga $\text{Co}^{3+}(\pi t_2) \rightarrow \text{Co}^{2+}(\sigma^* t_2)$ (Miedzinska *et al.*, 1987). Este valor indica que la matriz polimérica tiene un

efecto menor sobre los niveles de energía de las nanopartículas de Co_3O_4 (Zhu *et al.*, 2012).

Referencias

- Ando, M., Kadono, K., Haruta, M., Sakaguchi, T. y Miya, M. (1995). Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides. *Nature*, 374(6523), 625. DOI: <https://doi.org/10.1038/374625a0>
- Ando, M., Kobayashi, T., Iijima, S. y Haruta, M. (1997). Optical recognition of CO and H₂ by use of gas-sensitive Au–Co₃O₄ composite films. *Journal of Materials Chemistry*, 7(9), 1779-1783. DOI: <https://doi.org/10.1039/a700125h>
- Apátiga, L. M. y Castano, V. M. (2006). Magnetic behavior of cobalt oxide films prepared by pulsed liquid injection chemical vapor deposition from a metal-organic precursor. *Thin Solid Films*, 496(2), 576-579. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.344>
- Gülgün, M. A., Nguyen, M. H. y Kriven, W. M. (1999). Polymerized Organic-Inorganic Synthesis of Mixed Oxides. *Journal of the American ceramic society*, 82(3), 556-560. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01800.x>
- Gülgün, M. A. y Kriven, W. M. (1996). *A simple solution-polymerization route for oxide powder synthesis*. Westerville, EE. UU.: American Ceramic Society.
- Habasaki, J., Leon, C. y Ngai, K. L. (2017). Dynamics of glassy, crystalline and liquid ionic conductors. *Top Appl Phys*, 132. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-42391-3>
- Hamon, B. V. (1952). An approximate method for deducing dielectric loss factor from direct-current measurements. *Proceedings of the IEE-Part IV: Institution Monographs*, 99(3), 151-155.
- Hodge, I. M., Ingram, M. D. y West, A. R. (1975). A new method for analysing the ac behaviour of polycrystalline solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 58(2), 429-432. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80102-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80102-1)

- Hodge, I. M., Ingram, M. D. y West, A. R. (1976). Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 74(2), 125-143. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80229-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80229-X)
- Hutchins, M. G., Wright, P. J. y Grebenik, P. D. (1987). Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorber surfaces. *Solar energy materials*, 16(1-3), 113-131. DOI: [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90013-X)
- Jonscher, A. K. (1983). *Dielectric relaxation in Solids*. Londres: Chelsea Dielectrics Press.
- Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W. y Lee, Y. M. (2005). Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes. *Solid State Ionics*, 176(1-2), 117-126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.011>
- Lebrun, L., Da Silva, E. y Metayer, M. (2002). Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly (vinyl alcohol) as polymer matrix. *Journal of applied polymer science*, 84(8), 1572-1580. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10420>
- Macedo, P. B., Moynihan, C. T. y Bose, R. (1972). Dielectric modulus: experiment, application, and interpretation. *J Phy Chem Glasses*, 13, 171.
- Maruyama, T. y Arai, S. (1996). Electrochromic properties of cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4), 1383-1386. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1836646>
- Makhlouf, S. A. (2002). Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 246(1-2), 184-190. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1)
- Miedzinska, K. M. E., Hollebhone, B. R. y Cook, J. G. (1987). An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence Co_3O_4 spinel films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(7), 649-656. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90154-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90154-5)
- Ngai, K. L. (1979). Universality of low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter. *Comments Solid State Phys*, 9(4), 127-140.
- Ngai, K. L. (2011). *Relaxation and diffusion in complex systems*. Nueva York: Springer Science & Business Media. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7649-9>
- Nguyen, M. H., Lee, S. J. y Kriven, W. M. (1999). Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route. *Journal of materials research*, 14(8), 3417-3426. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0462>
- Patil, P. S., Kadam, L. D. y Lokhande, C. D. (1996). Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films. *Thin Solid Films*, 272(1), 29-32. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06907-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06907-0)
- Patsidis, A. y Psarras, G. C. (2008). Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix-ceramic BaTiO_3 composites. *Currents*, 5, 10. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.85>
- Tan, S., Moro-Oka, Y. y Ozaki, A. (1970). Catalytic oxidation of olefin over oxide catalysts containing molybdenum: III. Oxidation of olefin to ketone over Co_3O_4 MoO_3 and SnO_2 MoO_3 catalysts. *Journal of Catalysis*, 17(2), 132-142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90086-2)
- Tanwar, A., Gupta, K. K., Singh, P. J. y Vijay, Y. K. (2006). Dielectric parameters and ac conductivity of pure and doped poly (methyl methacrylate) films at microwave frequencies. *Bulletin of Materials Science*, 29(4), 397-401. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02704142>
- Zhu, X., Wang, J., Nguyen, D., Thomas, J., Norwood, R. A. y Peyghambarian, N. (2012). Linear and nonlinear optical properties of Co_3O_4 nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films. *Optical materials express*, 2(1), 103-110. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.2.000103>

