

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y ELÉCTRICAS DE MATERIALES COMPUESTOS PÓLIMÉRICOS BASADOS EN EL POLI(VINIL ALCOHOL) (PVA) + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>

Yonnier Fernando González Trujillo\*, Rubén Antonio Vargas Zapata

Grupo de Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia. Correo electrónico: yfonzal@hotmail.com

Recibido: Julio de 2010; Aceptado: Diciembre 2010

### RESUMEN

En este trabajo se prepararon membranas intercambiadoras de protones (PEM) combinando poli(vinil alcohol) (PVA), ácido hipofosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>) y reforzadas con partículas porosas nanoestructuradas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Se obtuvieron películas de PVA + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> para la concentración de máxima conductividad iónica, P/OH = 0,2, pero con diferentes concentraciones del dispersor cerámico, TiO<sub>2</sub>/OH: x<sub>1</sub> = 0,02, x<sub>2</sub> = 0,03, x<sub>3</sub> = 0,04, las cuales fueron caracterizadas mediante DSC, TGA y espectroscopia de impedancias (IS), para evaluar sus propiedades térmicas, eléctricas, y su capacidad de absorción de agua. Conductividades DC del orden de 10<sup>-2</sup> S/cm fueron obtenidas a temperaturas por debajo de 100°C, y en la fase anhidra (T > 160°C), siguió un comportamiento activado térmicamente tipo *Arrhenius*. Se observaron fenómenos de relajación en la conductividad y en la permitividad eléctrica con tiempos de relajación que varían similarmente como la conductividad DC en función de la temperatura y el contenido de agua en las membranas, indicando así su origen común de la migración de los protones.

**Palabras claves:** Membranas de materiales reforzados poliméricos, PVA, conducción protónica.

### ABSTRACT

In this work proton-exchange membranes (PEM) were prepared by combining poly (vinyl alcohol) (PVA), hypophosphorous acid (H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>), which were reinforced by dispersing porous particles with nanosize dimension of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>). Films of PVA + H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> were obtained at the concentration P/OH = 0.2 which exhibits the highest ionic conductivity, but at different concentrations of the ceramic filler, TiO<sub>2</sub>/OH: x<sub>1</sub> = 0.02, x<sub>2</sub> = 0.03, x<sub>3</sub> = 0.04 and were characterized by DSC, TGA and impedance spectroscopy (IS), in order to evaluate their thermal and electrical properties in addition to their capacity to absorb water. DC conductivities of the order of 10<sup>-2</sup> S/cm were obtained at temperatures below 100°C, and in the anhydrous phase (T > 160°C), they followed a thermal activated behavior of the Arrhenius type. Electrical relaxation phenomena in the conductivity and permittivity were observed with relaxation times that change similarly as that of the DC conductivity as a function of temperature and water content in the membranes, thus indicating common origin of them from the migration of protons.

**Key words:** Composite polymer membranes, PVA, proton conduction.

### 1. INTRODUCCION

Se han estudiado muchos tipos de membranas intercambiadoras de protones (PEM) no fluorinadas, tales como las poliamidas, *Essafi et al.* [1], los sulfonados poli(éter sulfónico) y fenol-formaldehído, *Shahi* [2], *Kim et al.* [3], *Hasani-Sadabradi et al.* [4]. Un problema general de estas membranas es el fuerte hinchamiento que presentan en un ambiente húmedo, lo que afecta su estabilidad mecánica. Otra clase de membranas son las combinaciones de polímero/ácido inorgánico como polibenzimidazol (PBI)/ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), *Jones et al.* [5], *Sheha* [6], *Umeda et al.* [7]. Estas membranas muestran excelentes conductividades protónicas, especialmente a altas temperaturas entre 130 y 150°C. Una de sus desventajas es que cuando están en contacto con

un líquido, el ácido fosfórico se escapa de la membrana y la conductividad protónica se reduce drásticamente.

Desde 1989, cuando se inventó un conductor protónico mezclando poli(vinil alcohol) (PVA) y  $H_3PO_4$ , *Gong et al.* [8], un buen número de grupos de trabajo han investigado varias combinaciones de PVA con ácidos y sales para obtener conductores iónicos poliméricos, *Palacio et al.* [9], *Zapata et al.* [10], *Castro et al.* [11], *Vargas et al.* [12]. Se han estudiado también materiales compuestos de estas membranas poliméricas y materiales inorgánicos para desarrollar PEMs, ya que por combinación de varios componentes es posible controlar las propiedades físicas y químicas de estos materiales compuestos [13].

En este trabajo estudiamos un material compuesto PEM en la que partículas nanoestructuradas se dispersaron en una matriz del polielectrolito PVA- $H_3PO_2$  (P/OH = 0,2) con el objetivo de estudiar el efecto del dispersor cerámico como plastificante sólido que pueda mejorar las estabilidades química, térmica, y mecánica, así como las propiedades de transporte de cargas de las materiales reforzados poliméricos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales.

**2.1.1. Especificaciones de los materiales utilizados.** Poli(vinil alcohol) (PVA), ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ) en solución acuosa al 50% en peso y polvos de óxido de titanio ( $TiO_2$ ) de tamaño nanométrico (25-70 nm) fueron productos de la marca *Aldrich* y usados como se recibieron sin haber sido purificados. El peso molecular promedio en peso y el grado de hidrólisis del PVA fueron de 115.500 g/mol y 98-99%, respectivamente.

### 2.2. Métodos.

**2.2.1. Métodos de preparación.** El método que se usó para la preparación de las membranas de polielectrolitos de PVA/ $H_3PO_2$  con concentración OH/P:0,2 fue propuesto por *Vargas et al.* [12] y es el siguiente:

1. Se vertió PVA en agua desionizada a 20°C. La mezcla se calentó y se agitó simultáneamente hasta llegar a 100°C en varios minutos. Después de 5 minutos a esta temperatura, el calentamiento se suspendió y bajo continua agitación se agregó, gota a gota un volumen apropiado de la solución acuosa de  $H_3PO_2$  a la solución acuosa de PVA.

2. Cuando la solución llegó a la temperatura ambiente (25°C), se vació en recipientes de Teflón en volúmenes apropiados según el espesor deseado de las membranas.

3. Los recipientes se pusieron en una cámara extractora y ventilada, a una temperatura

constante de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

4. Después de varios días las muestras llegaron a solidificarse, obteniéndose membranas uniformes, transparentes a la luz visible, suaves al tacto y con buenas propiedades mecánicas.

Se usó un método similar al descrito arriba para la preparación de las membranas de polielectrolitos de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con una concentración fija OH/P = 0,2, pero con variados contenidos del dispersor cerámico TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, TiO<sub>2</sub>/OH:  $x_1 = 0,02$ ,  $x_2 = 0,03$ ,  $x_3 = 0,04$ . Los polvos cerámicos fueron agregados en la solución acuosa de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) bajo agitación permanente a 200 rpm por 24 horas, después de lo cual se prosiguió con su secado.

### 2.3. Caracterización de las PEMs obtenidas.

**2.3.1. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Para llevar a cabo este análisis se empleó un DSC *TA Instruments* modelo 2010 con una velocidad de calentamiento entre 5 y 10 grados/minuto y con atmósfera de nitrógeno (flujo de 50 mL/minuto). Se le dieron dos tratamientos térmicos a las muestras previos a los registros de los termogramas, con objeto de asegurar que tuvieran igual grado de hidratación. Un conjunto de ellas (denominado grupo A) se calentaron en el intervalo de 30 a  $90^\circ\text{C}$  con una velocidad de 10 grados/minuto y otras (denominadas grupo B) se calentaron en el mismo intervalo con una velocidad 5 grados/minuto, luego se dejaron ambos grupos de muestras a una isoterma de  $90^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, para luego enfriarlas a la temperatura ambiente con la misma velocidad de 10 grados/minuto. Seguidamente, se registraron las respuestas térmicas de las muestras en el intervalo de 30 a  $210^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de 10 grados/minuto.

**2.3.2. Análisis térmico gravimétrico (TGA).** Para llevar a cabo este análisis se empleó un TGA *TA Instruments* modelo 2050 con una velocidad de calentamiento de 5 y 10 grados/minuto. La variación de masa de las muestras se registraron partiendo de muestras frescas (sin tratamiento térmico previo) siguiendo los procesos para los grupos de muestras A y B, descritos en la sección anterior, excepto que después de la isoterma a  $90^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, se continuó calentando ambos grupos de muestras hasta con una velocidad de calentamiento de 10 grados/minuto hasta alcanzar los  $210^\circ\text{C}$ .

**2.3.3. Análisis de la conductividad eléctrica mediante espectroscopia de impedancias (IS).** Para llevar a cabo este análisis se emplearon un impedacímetro *Wayne Kerr* modelo 6220 en un intervalo de frecuencias entre 25 Hz y 5 MHz y una sonda con temperatura controlada por un ordenador en línea usando una plataforma *Lab View*®. Al interior de la sonda se introdujeron muestras extraídas de diferente tipo de humedad, las cuales eran de forma circular de 6 mm de

diámetro y 0,1 mm de grosor y se ubicaron en medio de dos electrodos de plata circulares de 5 mm de diámetro y de 99,9% de pureza.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** La Figura 1 muestra dos curvas calorimétricas representativas correspondientes a las membranas con la composición  $\text{TiO}_2/\text{OH}$ : 0.02, las que fueron previamente secadas siguiendo los dos procesos térmicos (A y B) diferentes, descritos en el apartado 2.3.1. Se observó en todas las curvas calorimétricas una inflexión alrededor de  $106^\circ\text{C}$  para las muestras A, como se indica en la Figura 1 mientras que ésta se presenta alrededor de  $93^\circ\text{C}$  para las muestras B, atribuible a la transición vítrea de la membrana correspondiente. Conviene señalar que previamente se informó, Vargas *et al.* [12], que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de membranas PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_2$  con alto grado de hidratación está por debajo de  $0^\circ\text{C}$ , debido al efecto de plastificación del agua contenida en las membranas. Es evidente que la  $T_g$  de las membranas con bajo contenido de agua es poco sensible a su contenido de  $\text{TiO}_2$ , y la diferencia observada entre uno y otro grupo de muestras es más bien debida a la hidratación remanente después del secado a que se sometieron previamente. El proceso de secado de las muestras B fue durante menos tiempo, por lo tanto, más hidratadas que las del grupo A, lo que resulta en una mayor plastificación de las muestras B con respecto a las A. También podemos observar en la Figura 1 un pico endotérmico cerca de  $190^\circ\text{C}$  para las muestras A y cerca de  $194^\circ\text{C}$  para las muestras B, atribuibles a la fusión de la parte cristalina de las membranas poliméricas. Poca diferencia se observa en la intensidad de los picos endotérmicos, indicando que el grado de cristalinidad de las membranas a estas altas temperaturas es similar, por encontrarse todas ellas igualmente deshidratadas. La pequeña variación de la temperatura promedio del pico entre una y otra serie de muestras se atribuye a posibles diferencias de compactación de las cadenas en las regiones cristalinas de los respectivos polielectrolitos, debido a la diferencia en la rapidez del secado entre las dos series de muestras.

**3.2. Análisis térmogravimétrico (TGA).** La Figura 2 muestra las curvas de TGA de las membranas recién preparadas con las composiciones que se indican, siguiendo el barrido de calentamiento descrito en el apartado 2.3.2. Podemos observar en la Figura 2 que todas las curvas TGA muestran una pérdida continua de peso a medida que se barre la temperatura, así como durante la isoterma a  $90^\circ\text{C}$  mantenida durante 5 minutos, atribuibles a la evaporación de moléculas de agua absorbidas en la superficie de la membrana o atrapadas dentro de las cadenas de la matriz del polímero. Sin embargo, conviene observar que las curvas TGA indican que hasta el final del

barrido de calentamiento a 210°C, las membranas pierden entre el 17 y el 25% de masa, indicando pequeñas diferencias en el contenido inicial de agua según la concentración de TiO<sub>2</sub> en las membranas. Nótese que mayor retención de agua (alrededor del 5% más) se presenta en el material reforzado con mayor contenido de TiO<sub>2</sub> (x = 0,04).

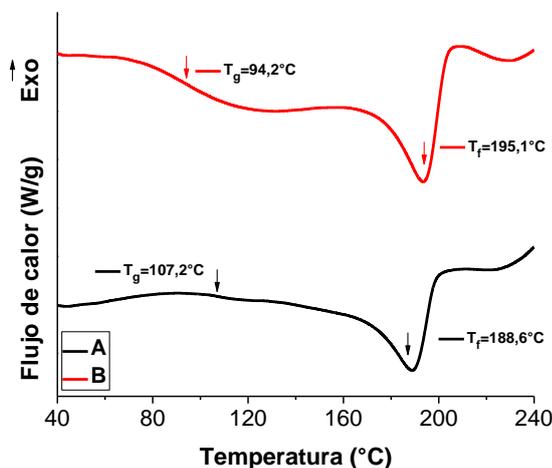


Figura 1. Curvas calorimétricas representativas de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con una concentración fija OH/P = 0,2, con contenido del dispersor cerámico TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, TiO<sub>2</sub>/OH: x<sub>1</sub> = 0,02, muestras A y muestras B (ver texto).

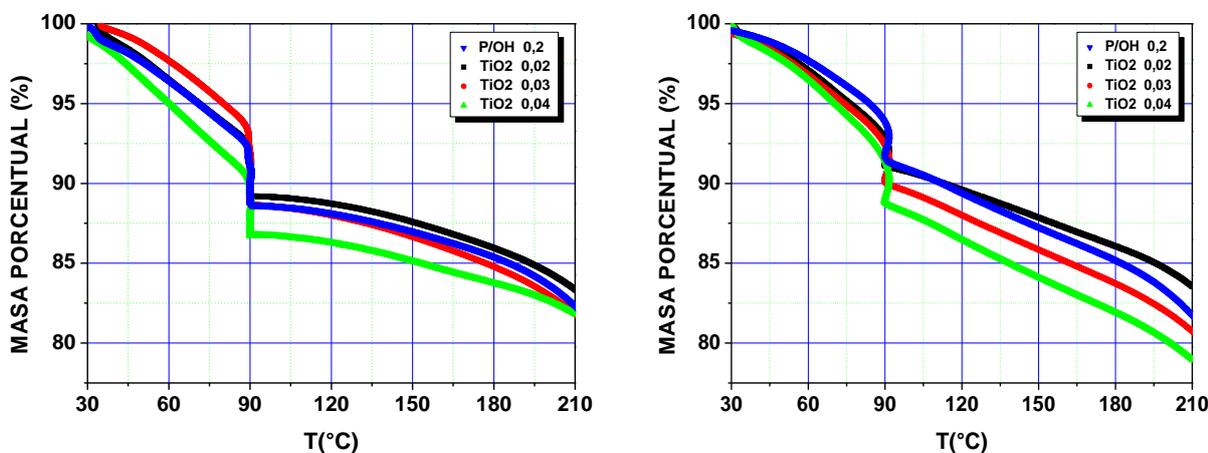


Figura 2. Curvas TGA de PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con una concentración constante OH/P = 0,2, pero con variados contenidos del dispersor cerámico TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, TiO<sub>2</sub>/OH: x<sub>1</sub> = 0,02, X<sub>2</sub> = 0,03, X<sub>3</sub> = 0,04: (a) muestras A; (b) muestras B (ver texto).

### 3.3. Análisis de la conductividad eléctrica mediante espectroscopia de impedancias (IS).

En la Figura 3 se muestran algunos espectros de impedancias,  $Z(\omega)$ , obtenidos a temperatura constante entre 30 y 210°C, usando la representación de Nyquist,  $-Z''$  en función de  $Z'$ , donde  $Z'$  es la parte real y  $Z''$  la parte imaginaria de  $Z$ , respectivamente. En todos los espectros podemos apreciar dos regiones bien definidas: Un arco circular que pasa a través del origen en el límite de

altas frecuencias, que está relacionado con los procesos de conducción en el volumen de la muestra, y una curva lineal en el límite de bajas frecuencias que se aproxima monótonamente al eje real conforme aumenta la frecuencia, que se atribuye a los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito.

La conductividad DC,  $\sigma$ , se calculó de la representación de *Nyquist*, mediante la extrapolación de la parte circular del espectro hasta el eje real  $Z'$ , usando  $\sigma = d/AR$ , donde R es el intercepto con el eje  $Z'$ , d es el espesor y A el área de contacto de la muestra. Los valores calculados de  $\sigma$  a varias isothermas, T, se muestran en la Figura 4, usando la representación de *Arrhenius*,  $\text{Log } \sigma$  vs.  $1000/T$ , donde T es la temperatura absoluta.

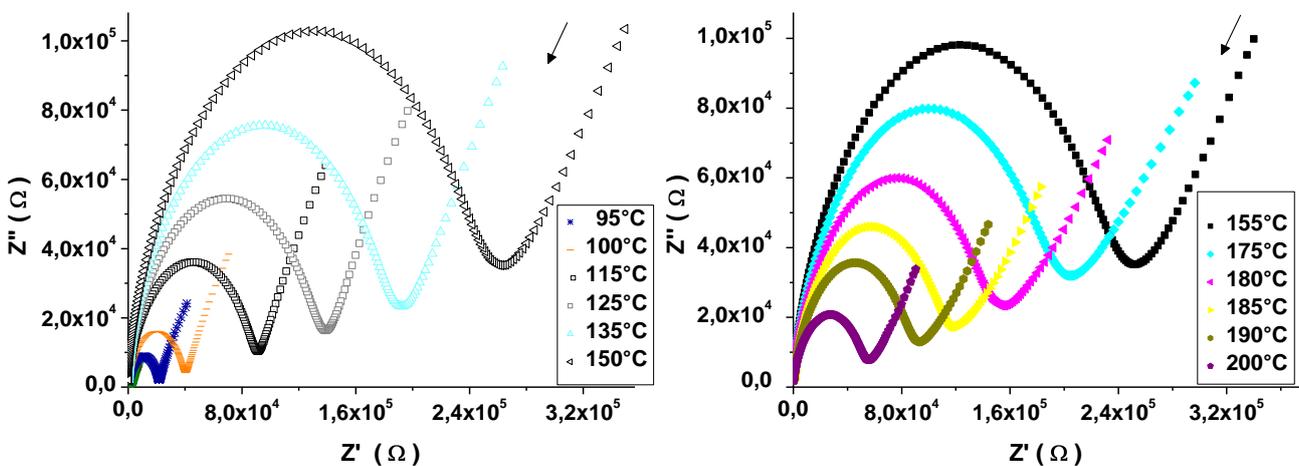


Figura 3. Diagramas de *Nyquist*,  $-Z''$  vs  $Z'$ , de la impedancia de la membrana polimérica PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_2$  (OH/P = 0,2) y  $\text{TiO}_2/\text{OH} = 0,02$  a varias isothermas: (a) en el intervalo 30-145°C y (b) en el intervalo 155-195°C

Se puede observar de la Figura 4, que la conductividad DC de las membranas decrece al aumentar la temperatura en el rango donde las membranas liberan agua, como lo indican las curvas de TGA (mostradas en al Figura 2), esto es, entre 30°C y aproximadamente 160°C. Esta observación se corrobora midiendo la conductividad DC a temperatura ambiente variando la humedad relativa (%RH) de la atmósfera (aire) que rodea la muestra, cuyos valores se muestran en la Figura 5 (detalles del montaje experimental para realizar estas medidas se describen en la referencia [9]). Estas observaciones indican que el transporte protónico en las membranas se facilita en las regiones de las membranas que contienen agua, formado una fase líquida que es una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , que coexiste con una fase sólida del material reforzado polimérico constituido por el PVA, el ácido no disuelto en la fase líquida y las partículas dispersadas de  $\text{TiO}_2$ , como lo menciona en las referencias. [9] y [17] para membranas poliméricas similares. Es de importancia indicar que la conductividad DC más alta ( $3,11 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente (30°C) se obtuvo para el material reforzado polimérico con contenido de  $\text{TiO}_2$  de  $x = 0,04$ .

La Tabla 1 muestra los valores máximos de la conductividad DC para las diferentes concentraciones preparadas

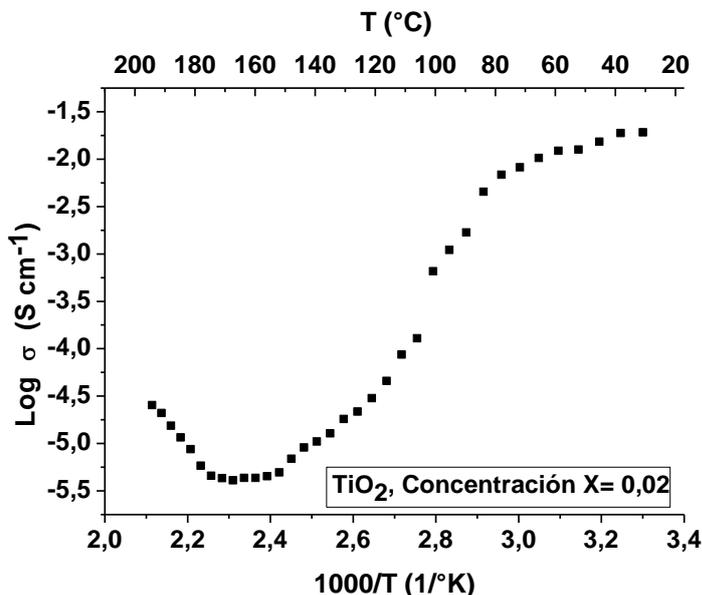


Figura 4. Dependencia con la temperatura absoluta, T, de la conductividad DC,  $\sigma$  obtenidas de las representaciones de Nyquist de la impedancia mostradas en la Figura 3, representada como Log  $\sigma$  vs.  $1000/T$ .

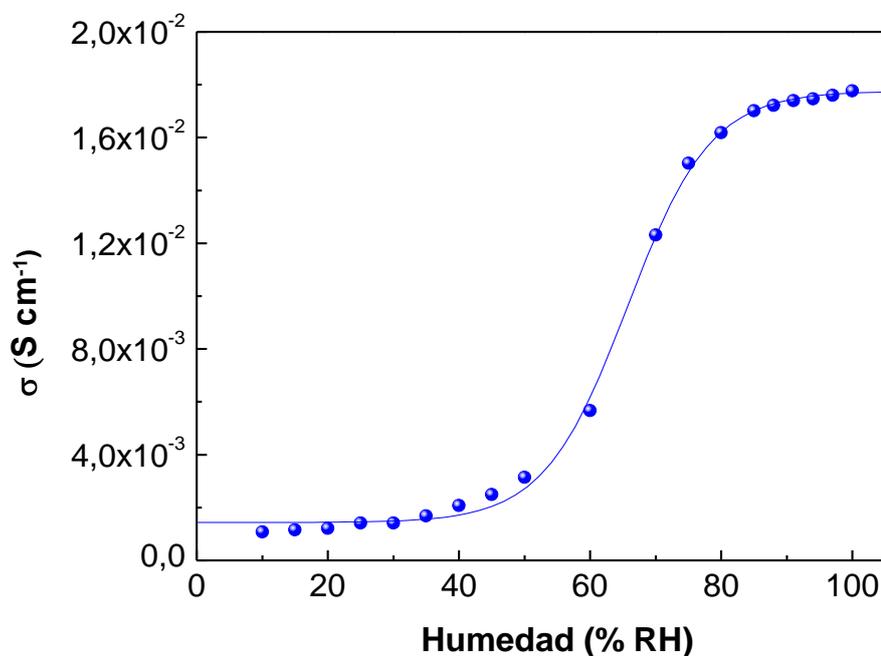


Figura 5. Dependencia de la conductividad DC de la membrana PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> (OH/P = 0,2) a temperatura ambiente con la humedad relativa (%RH) de la atmósfera de aire.

Tabla 1. Valores de conductividad DC a temperatura ambiente (30°C) para diferentes muestras preparadas con igual contenido de agua.

Concentración PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	Conductividad $\sigma_o(S.cm^{-1})$
0,02	$1,91 \times 10^{-2} \pm 0,03$
0,03	$3,01 \times 10^{-2} \pm 0,06$
0,04	$3,11 \times 10^{-2} \pm 0,05$

De los datos de impedancia,  $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$ , se obtuvieron los datos de la conductividad compleja:

$$\sigma(\omega) = (d/A)Z^{-1}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (1)$$

donde  $\sigma'(\omega) = Z'(\omega)/|Z|^2$  y  $\sigma''(\omega) = -Z''(\omega)/|Z|^2$ , que es la función respuesta preferida para representar el comportamiento de conductores eléctricos, *Funke et al.* [14]. Para la Figura 6 se muestran varios espectros representativos de  $\sigma'$  en doble escala logarítmica,  $\text{Log } \sigma'$  vs.  $\text{Log } f(\text{Hz})$ , para varias isoterms (T). En todos los espectros se pueden apreciar tres regiones bien definidas a medida que crece la temperatura: una región inicial fuertemente dispersiva que corresponde a los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, seguida de una región intermedia poco dispersiva asociada con la conducción a largo alcance en el volumen de la muestra (conductividad DC), y finalmente, una región a altas frecuencias que crece rápidamente al aumentar la frecuencia, que se atribuye a fuertes correlaciones en el salto de los portadores de carga (relajación de conductividad), *Joncher* [15]. Es importante hacer notar que las frecuencias que marcan en el espectro de  $\sigma'(\omega)$  el cambio de régimen, esto es, las que caracterizan el paso de una región a otra,  $f_1$  y  $f_2$ , (o los tiempos correspondientes,  $\tau_1 = f_1^{-1}$  y  $\tau_2 = f_2^{-1}$ ), respectivamente, crecen (decrecen) monótonamente al aumentar la conductividad DC, como puede visualizarse con los segmentos de recta trazadas sobre las varias isoterms. Nótese también que la conductividad DC (asociada con la región intermedia del espectro), similar a lo observado en la Figura 4, decrece al aumentar la isoterma T entre 30 y 160°C y crece, siguiendo un comportamiento de *Arrhenius*, al aumentar T por encima de 160°C. Sin embargo, en ambos casos, las frecuencias características,  $f_1$  y  $f_2$ , varían monótonamente con la conductividad DC. Esta observación indica que todos los procesos de transporte iónico, ya sea de largo alcance (conductividad DC) o de relajación (caracterizada por la frecuencia  $f_2$  o el tiempo de relajación  $\tau_2 = f_2^{-1}$ ), tienen el mismo origen, esto es, en la migración (salto) de los portadores de carga en la matriz polimérica.

El comportamiento “universal” observado en el espectro de  $\sigma'(\omega)$ , es similar al observado en otros sistemas iónicos, como lo menciona *Funke et al.* [14] y *Jonscher* [15], y se explica porque la conductividad, la cual es causada por el desplazamiento (salto) de los portadores de carga, es mayor a altas frecuencias ( $f > f_2$ ) que a bajas frecuencias ( $f_1 < f < f_2$ ) porque se ven mayor número de iones saltando en la dirección del campo eléctrico, por unidad de tiempo, cuando la ventana temporal de observación experimental,  $t = f^{-1}$ , es más corta.

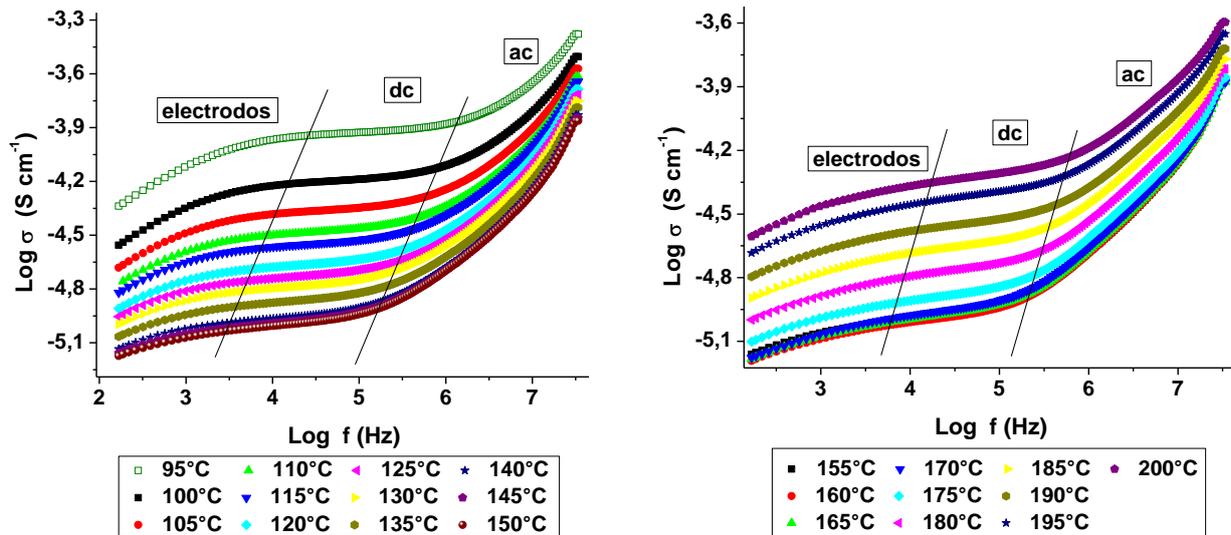


Figura 6. Variación de la parte real de la conductividad,  $\sigma'$ , con la frecuencia, a varias isothermas entre 155 y 195°C, en una escala doble logarítmica, para la membrana  $x = 0,02$ .

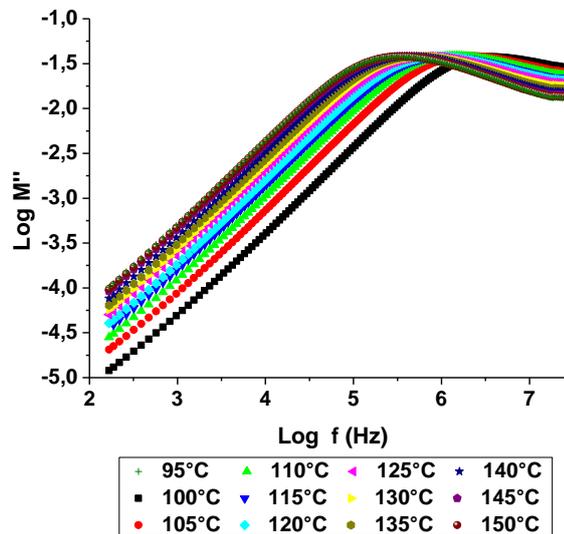


Figura 7. Variación de la parte imaginaria del módulo eléctrico,  $M''$ , con la frecuencia, a varias isothermas entre 95 y 150°C, en una escala doble logarítmica, para la membrana  $x = 0,02$ .

Una representación alterna de la respuesta eléctrica de los materiales, que refleja más de cerca los efectos de correlación en la relajación de la conductividad en el dominio del tiempo, es el

formalismo del módulo eléctrico,  $M(\omega)$  que describe la relajación del campo eléctrico  $\vec{E}$  a vector de desplazamiento  $\vec{D}$  constante, Rivera [16]. La parte real,  $M'$  e imaginaria  $M''$  del módulo se obtuvieron de las expresiones,  $M' = \omega C_0 Z''$  y  $M'' = \omega C_0 Z'$ , respectivamente. La Figura 7 muestra en doble escala logarítmica,  $\log M''$  vs.  $\log f$  (Hz) a varias isotermas entre 95 y 150°C. Se observa también en estos espectros que la frecuencia del pico máximo,  $M''_{\max}$ , decrece con la temperatura, en un intervalo donde también decrece la conductividad DC por la liberación de agua de la muestra, indicando, por lo tanto, que los efectos de correlación de la conductividad son explicados por los desplazamiento (saltos) de los portadores de carga.

En el dominio del tiempo, los efectos de correlación en el salto de los iones se describen usualmente, como lo menciona Rivera *et al.* [16], por una función de correlación estirada, conocida como Kohlrausch-William-Watts (KWW), de la forma  $\Phi(t) = \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$ . La anchura del pico de relajación en  $M''$  a la mitad de la altura,  $\Delta$ , da un estimativo del exponente  $\beta$ , mediante la expresión  $\beta = 1,14/\Delta$ . Al representar los datos de  $M''$  tomados a temperaturas por encima de 155°C (región donde la conductividad DC está activada térmicamente) usando datos normalizados,  $\log(M''/M''_{\max})$  vs.  $\log(f/f_{\max})$ , todas las isotermas caen sobre la misma curva, indicando la misma amplitud de los picos de relajación a diferentes isotermas, esto es, exponentes  $\beta$  constantes como función de T. Puesto que el exponente de estiramiento  $\beta$  describe el frenado de los procesos de relajación como resultado de la correlación en el salto de los portadores de carga (Rivera *et al.*), resulta entonces que estos efectos son similares en la fase de alta temperatura ( $T > 155^\circ\text{C}$ ) del material reforzado.

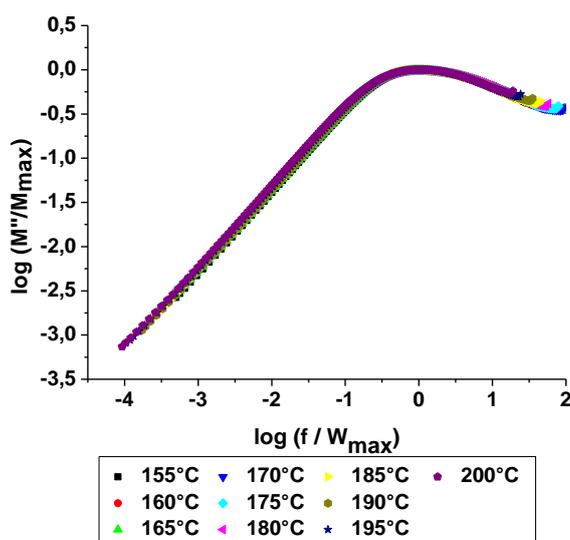


Figura 8. Variación de la parte imaginaria del módulo eléctrico escalado,  $(M''/M''_{\max})$ , con la frecuencia escalada,  $(f/f_{\max})$ , varias isotermas entre 155 y 195°C, en una escala doble logarítmica, para la membrana  $x = 0,02$ .

#### 4. CONCLUSIONES

Nuestros resultados, basados en análisis térmico (DSC y TGA) y medidas de relajación eléctrica, indican que el comportamiento de fases de los polielectrolitos formados con la combinación de PVA y  $H_3PO_2$  (a una relación molar constante,  $P/OH = 02$ ) es muy sensible al tratamiento térmico (que controla su nivel de hidratación) y al grado de amorficidad que introducen partículas cerámicas no reactivas tales como  $TiO_2$ . En la fase deshidratada, el efecto de  $TiO_2$  en la transición vítrea  $T_g$  y punto de fusión de la parte cristalina del material reforzado polimérico, es muy tenue. Sin embargo, los resultados de TGA en muestras frescas, indican que mayor retención de agua (alrededor del 5% más) se presenta en el material reforzado con mayor contenido de  $TiO_2$  ( $x = 0,04$ ). La más alta conductividad DC ( $3,11 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ) a temperatura ambiente ( $30^\circ\text{C}$ ) se obtuvo para el material compuesto polimérico con contenido de  $TiO_2$  de  $x = 0,04$ . Los resultados de relajación de la conductividad muestran un comportamiento con la frecuencia similar al observado en otros conductores eléctricos (conocida como la ley universal de relajación), con parámetros de transporte como la conducción a largo alcance (régimen DC de la conductividad) frecuencia ( $f_2$ ) que marca el inicio del crecimiento potencial de la conductividad AC a altas frecuencias, tiempo de relajación ( $\tau$ ) asociada a las correlaciones en los saltos de los iones, varían conforme varía la conductividad DC, indicando un origen común en estos procesos, o sea en los desplazamientos (saltos) de los portadores de carga en los diferentes ambientes estructurales de la matriz polimérica, ya sea en la interfaz electrodo-electrolito, en el volumen de la membrana polimérica (en presencia de una fase líquida formada por el agua y el ácido o en la fase residual con poco contenido de agua para temperaturas mayores de  $155^\circ\text{C}$ ). La fase por encima de  $155^\circ\text{C}$  establece térmicamente, por presentar un comportamiento de *Arrhenius* en la variación con la temperatura de todos los parámetros eléctricos medidos. Adicionalmente, los resultados al analizarse en el dominio del tiempo usando el formalismo del módulo eléctrico indican que los procesos de relajación de la conductividad permanecen prácticamente idénticos en la fase de alta temperatura ( $T > 155^\circ\text{C}$ ).

**Agradecimientos.** Los autores agradecen el apoyo financiero recibido del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación-Colciencias (Colombia).

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Essafi W, Gebel G, Mercier R, *Macromolecules*, **37**, 1431 (2004)
- [2] Shahi VK, *Solid State Ionics*, **177**, 3395 (2007)
- [3] Kim JS, Eeinsla B, Sankir M, Harrison W, Pivovar BS, *Polymer*, **47**, 4026 (2006)
- [4] Hasani-Sadabradi MM, Ghaffarian SR, Mokarram-Dorri N, Dashtimoghadam E, Majedi FS, *Solid State Ionics*, **180**, 1497 (2009)
- [5] Jones DJ, Roziere JJ, *J. Me. Sc.*, **185**, 41 (2001)
- [6] Sheha E "Ionic conductivity and dielectric properties of plasticized  $PVA_{0.7}(LiBr)_{0.3}(H_2SO_4)_{2.7M}$

- solid acid membrane and its performance in a magnesium battery” *Solid State Ionics*, **180**, 1575 (2009)
- [7] Umeda J, Mariya M, Sakamoto W, Yogo T, *Electrochimica Acta*, **55**, 298 (2009)
- [8] Gong K-G, Shou-Cai H, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **135**, 377 (1989)
- [9] Palacio I, Castillo R, Vargas RA “Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)-KOH-H<sub>2</sub>O”, *Electrochemical Acta* **48**, 2195 (2003)
- [10] Zapata VH, Castro WA, Vargas RA, Mellander B-E “More Studies on the PVOH-LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> polymer system”, *Electrochemical Acta*, **53**, 1476 (2007)
- [11] Castro WA, Zapata VH, Vargas RA, Mellander B-E “Electrical conductivity relaxation in PVOH-LiClO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” *Electrochemical Acta*, **53**, 1422 (2007)
- [12] Vargas MA, Vargas RA, Mellander B-E, *Electrochimica Acta*, **45**, 1399 (2000)
- [13] Chun-Chen Yang, *J. Membrane Sci.*, **288**, 51 (2007)
- [14] Funke K, Banhatti RD, *Solid State Ionics* **177**, 1551 (2006)
- [15] Joncher AK, Universal Relaxation Law, *Chelsea Dielectric Press*, London 1996
- [16] Ver, por ejemplo, Rivera A, Santamaría J, León C, *Appl. Physics Letters*, **78**, 610 (2001)
- [17] Casalbore-Miceli G, Yang MJ, Camaioni M, Mari C-M, Li Y, Sun H. Ling M, *Solid State Ionics* **131**, 311 (2000)