

Síntesis y caracterización de un polímero nitroxilo como material catódico electroactivo para baterías de ion litio

López, H.¹, Frontana, B.², Frontana, C.³, González, I.¹, Cardoso, J.⁴

¹UAM-I, Depto. Química, Área de Electroquímica. ²UNAM, Instituto de Química.

³CINVESTAV, IPN, Depto. de Química. ⁴UAM-I, Depto. Física, Área de Polímeros.
e-mail autor principal⁴: jcam@xanum.uam.mx

1. Resumen

La creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de energía requiere del desarrollo de nuevos materiales. Los radicales orgánicos estables derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil (TEMPO) muestran una actividad redox altamente reversible que los hace candidatos ideales para ser utilizados como materiales electroactivos catódicos, en baterías de ion litio. En este trabajo se reporta la síntesis del poli(4-metacriloiloxi-TEMPO) (PTMA), sus precursores (4-hidroxi-TEMPO y 4-metacriloiloxi-TEMPO) y su caracterización por resonancia magnética nuclear (mediante la generación in situ de derivados no paramagnéticos), resonancia de espín electrónico (ESR), espectrometría de masas y análisis elemental; además de la distribución de pesos moleculares del PTMA, obtenida mediante cromatografía de permeación en gel acoplada con dispersión de luz. El polímero radical fue caracterizado por voltamperometría cíclica y espectroelectroquímica-ESR.

2. Introducción

La creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de energía ha incrementado el desarrollo de nuevos materiales. Los radicales orgánicos estables derivados del TEMPO muestran una actividad redox altamente reversible que los hace candidatos ideales para ser utilizados como materiales electroactivos catódicos, en baterías de litio. Para esta aplicación, es necesario que cada unidad repetitiva contenga un radical. De las dos estrategias típicas para obtener polímeros funcionalizados, se decidió por generar primero el monómero con el grupo nitróxido para lograr una funcionalización más homogénea. La ruta de síntesis empleada para la obtención del polímero radical (PTMA) fue la polimerización por transferencia de grupos [1] para obtener la más alta concentración de radicales nitróxido. El objetivo del presente trabajo es sintetizar el polímero radical derivado del TEMPO y caracterizarlo voltamperométrica y espectro-electroquímicamente con el fin de evaluar su posible aplicación como cátodo en una batería de ion litio.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Preparación de muestras

La síntesis se inició con la oxidación del 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con peróxido de hidrógeno y ácido fosfotúngstico como catalizador dando lugar al 4-hidroxi-

TEMPO (OH-TEMPO). El compuesto fue recrystalizado en hexano. El siguiente paso de la síntesis consistió en disolver OH-TEMPO y trietilamina en tolueno, para posteriormente adicionar cloruro de metacrililo, previamente destilado, para obtener el 4-metacrililoixi-TEMPO (M-TEMPO). El punto de fusión del M-TEMPO fue de 84-85 °C (88-89 °C reportado en la literatura [2]). El último paso de la reacción es la polimerización del 4-metacrililoixi-2,2,6,6-tetrametil piperidina-N-oxil (PTMA) utilizando 1-metoxi-2-metil-1-trimetilsililoixi-propeno como iniciador y fluoruro de tetrabutilmonio (TBAF) como catalizador en THF. La caracterización de todos los productos fue realizada con las técnicas resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C y DEPT), espectrometría de masas, resonancia paramagnética electrónica y voltamperometría cíclica.

4. Resultados y discusión.

Los resultados de la caracterización de los intermediarios, el monómero y el polímero estuvieron en concordancia con la estructura esperada. La T_g del polímero obtenida por DSC fue de 155 °C y su temperatura inicial de descomposición fue de 221 °C. El peso molecular fue obtenido por GPC acoplado con un Dispensor de Luz, marca Wyatt, obteniéndose un índice de polidispersidad de 1.532 y un M_w de 36240 g/mol, representando un grado de polimerización promedio de 151 unidades repetitivas.

Con el fin de caracterizar las propiedades electroquímicas de los radicales nitróxido en la cadena polimérica, se lleva cabo un estudio voltamperométrico y espectroelectroquímico-resonancia de espín electrónico (EQ-ESR), del monómero (M-TEMPO) y del polímero (PTMA) disueltos en acetonitrilo. Los voltamperogramas correspondientes para la muestra del monómero (Figura 1), indican la presencia de un primer proceso de oxidación, monoelectrónico y reversible, con su correspondiente proceso de reducción I_c . (ΔE_p ($E_{pa}-E_{pc}$) = 59 mV, $E^\circ=0.73$ V vs SCE). SCE, potencial del electrodo de calomel saturado La señal es la única presentada durante la oxidación del compuesto, antes de la correspondiente barrera de oxidación.

El compuesto presenta actividad frente a resonancia paramagnética, detectable mediante la presencia de una señal de radical orgánico con acoplamientos hiperfinos relacionados con la interacción entre el espín electrónico del radical libre centrado sobre el átomo de oxígeno y el espín del átomo de nitrógeno adyacente ($S=1$), generando una

estructura típica de triplete (Figura 1). Esta señal de resonancia desaparece progresivamente durante el tiempo de la electrólisis potenciostática en la celda de ESR, a un valor de potencial de 1.100 V *vs* SCE. Este comportamiento indica que el radical orgánico es oxidado monoelectrónicamente generando el correspondiente catión.

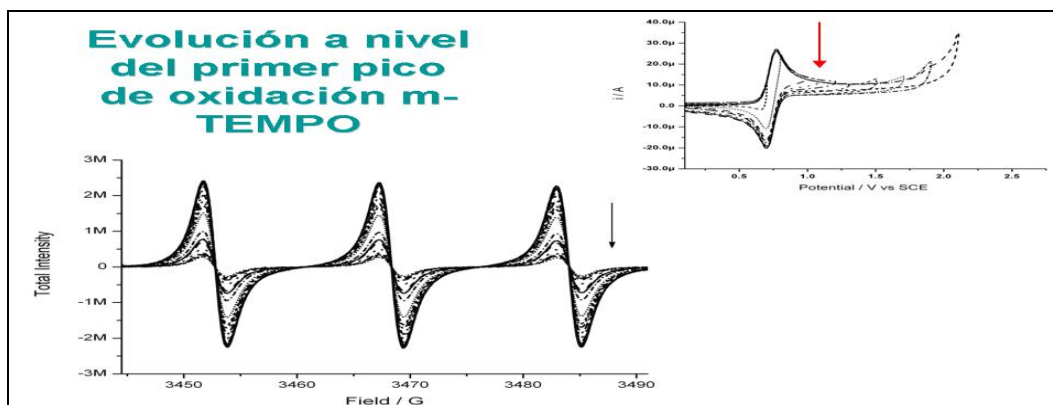
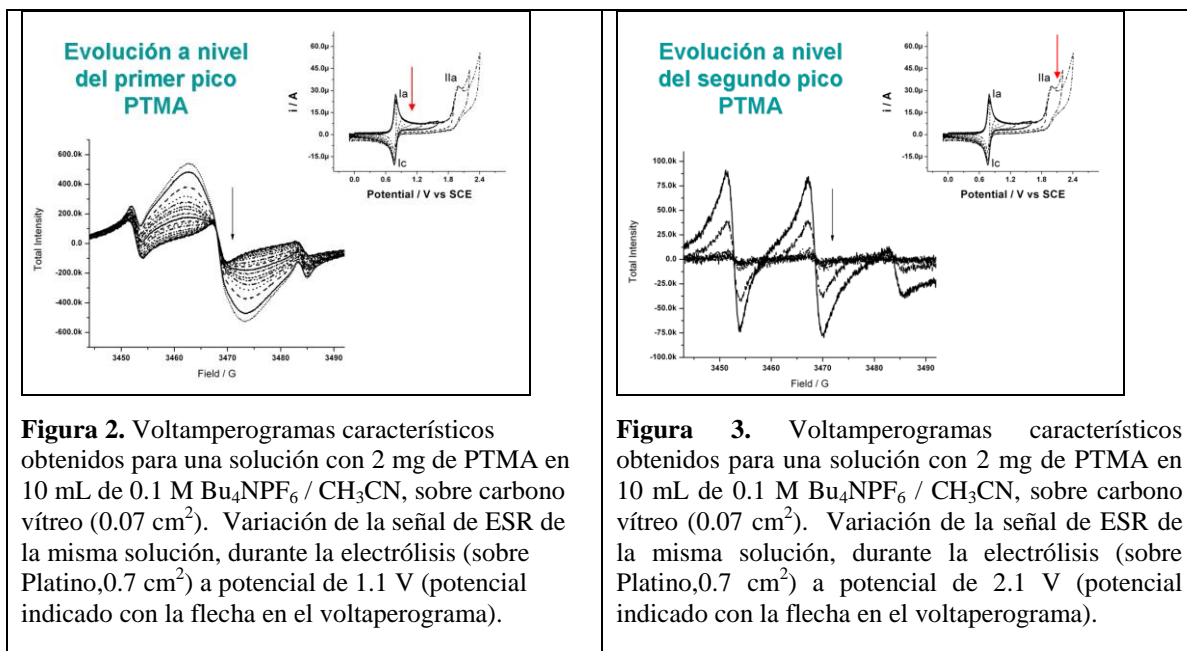


Figura 1. Voltamperogramas característicos obtenidos para 2 mM m-Tempo en 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$, sobre carbono vítreo (0.07 cm^2). Variación de la señal de ESR de la misma solución, durante la electrólisis (sobre Platino, 0.7 cm^2) a potencial de 1.1 V (potencial indicado con la flecha en el voltamperograma).

El comportamiento voltamperométrico del polímero PTMA (Figuras 2 y 3), muestra un comportamiento distinto al del monómero. Inicialmente, aparece un primer proceso de oxidación denominado Ia, asociado de forma multielectrónica y reversible ($\Delta E_p = 15 \text{ mV}$), con su correspondiente proceso de reducción Ic ($E^\circ = 0.77 \text{ V vs SCE}$). Se presenta también una segunda señal de oxidación IIa ($E_{pIIa} = 2.00 \text{ V vs SCE}$), de naturaleza irreversible. El polímero presenta actividad frente a ESR, detectable mediante la presencia de una señal de radicales orgánicos con acoplamientos hiperfinos y una señal central muy ancha (cerca de 10 Gauss) (Figura 2), no resuelta aún en condiciones de baja potencia y ajuste mínimo de la modulación empleada. Esta señal de resonancia cambia progresivamente durante el tiempo de electrólisis, a potencial constante de 1.1 V *vs* SCE; a tiempos largos de electrólisis, queda una señal (Figura 2), similar a la obtenida para el monómero M-TEMPO (Figura 1). Al proceder la electrólisis en la misma solución, ahora aplicando un potencial de 2.1 V *vs* SCE, se observa la desaparición progresiva de la señal con el tiempo de electrólisis (Figura 3). Este estudio muestra la existencia de dos tipos de radicales oxidables, e independientes entre sí, en la estructura del polímero.

Así mismo de los espectros ESR correspondientes, se realizó una estimación del número de espines presentes tanto en el polímero sin oxidar, como en polímero resultante

de la oxidación en el potencial de 1.1 V vs. SCE. El número de espines calculados, de acuerdo a las unidades poliméricas, son similares a los evaluados experimentalmente, indicando el éxito de la síntesis. Sin embargo, del número total de espines, sólo 22% corresponden a espines tipo nitróxido (no oxidables durante el primer proceso de oxidación), y el resto son oxidados a nivel de la primera señal de oxidación observada.



5. Conclusiones

Durante el proceso de formación del polímero PTMA mediante polimerización por transferencia de grupos, se formaron dos especies principales de radicales, siendo sólo una de ellas relacionada con la estructura nitróxido del monómero (22%). El PTMA puede ser utilizado como material electroactivo catódico, aunque es necesario incrementar los grupos radicales con actividad redox reversible.

6. Referencias

- [1] Webster, O. W. *Group Transfer Polymerization: Mechanism and Comparison with Other Methods for Controlled Polymerization of Acrylic Monomers en New Synthetic Methods (Advances in Polymer Science Vol. 167)*; Springer Berlin/Heidelberg, 2004
- [2] Bugnon, L.; Morton, C. J. H.; Novak, P.; Vetter, J.; Nesvadba, P. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2910-2914