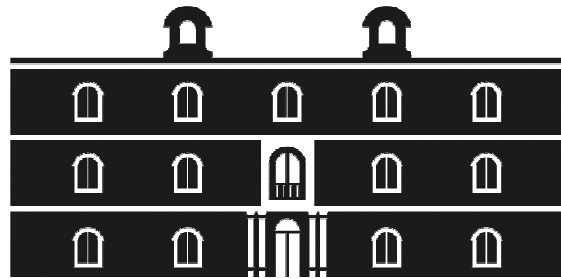


Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

ELECTRODOS POLIMÉRICOS DE PPy/PVS Y PPy/DBS COMO CÁTODOS EN BATERÍAS DE ZINC Y MAGNESIO

Titulación: Ingeniería Industrial
Alumno: Jorge Enrique Granados
García
Director: Antonio J. Fernández
Romero

Cartagena, 27 de Septiembre de 2012

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de este proyecto fin de carrera:

Al Dr. Antonio J. Fernández Romero, por su constante dedicación, paciencia, consejo y estímulo. Sin su ayuda y sin sus conocimientos este proyecto no hubiera sido posible.

Este proyecto no es solamente fruto de las horas de trabajo, sino también de los momentos de preocupación, prisas, agobios y por supuesto risas y celebraciones que han tenido lugar. Por este motivo quisiera también mostrar mi agradecimiento:

A mis padres, hermano y hermana por estar siempre ahí, redirigirme en el camino cuando me he desviado, soportar mi agobio y sacarme una sonrisa en esos momentos.

A mis queridísimos abuelos por darme ánimos en todo momento.

A mi madrina, la persona más fuerte del mundo y la que nos hace fuertes a los demás.

A todos mis amigos por el tiempo invertido en escucharme, darme sus consejos y hacer más ameno este trabajo.

A mi queridísima Tulia Espinosa Rodríguez, por su incansable ayuda a lo largo de todos estos años para que yo pudiera estar aquí, que aguanta todos mis altibajos. Mi amiga, confidente y la mujer de mis ojos. Sin ella esto no hubiera sido posible. Y a toda su familia, que es también la mía.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES | 7 |
| 1.- INTRODUCCIÓN..... | 9 |
| 1.1.- INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS POLÍMEROS | 9 |
| 1.2.- DEFINICIÓN DE POLÍMERO..... | 11 |
| 1.3.- TIPOS DE POLÍMEROS | 12 |
| 1.3.1.- SEGÚN SU ORIGEN | 12 |
| 1.3.2.- SEGÚN SU COMPOSICIÓN..... | 13 |
| 1.3.3.- SEGÚN LA ESTRUCTURA DE LA CADENA..... | 13 |
| 1.3.4.- SEGÚN SU COMPORTAMIENTO FRENTE AL CALOR | 14 |
| 1.3.5.- PLÁSTICOS | 15 |
| 1.3.6.- NO PLÁSTICOS | 15 |
| 1.4.- PROPIEDADES FÍSICAS GENERALES DE LOS POLÍMEROS | 15 |
| 2.- POLÍMEROS CONDUCTORES | 16 |
| 2.1- TIPOS DE POLÍMEROS CONDUCTORES..... | 16 |
| 2.2.- DOPAJE..... | 17 |
| 2.2.1.- DOPAJE QUÍMICO..... | 17 |
| 2.2.2.- DOPAJE ELECTROQUÍMICO | 17 |
| 2.3.- PROPIEDADES..... | 17 |
| 2.4.- TIPOS DE CONDUCCIÓN | 19 |
| 2.5.- APLICACIONES..... | 19 |
| 3.- BATERÍAS..... | 19 |
| 3.1.- AVANCES HISTÓRICOS EN EL DESARROLLO DE LAS BATERÍAS..... | 19 |
| 3.2.- CELDAS ELECTROLÍTICAS. TIPOS DE PILAS | 21 |
| 3.2.1.- CELDA GALVÁNICA | 22 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2.- LAS CELDAS ELECTROLÍTICAS | 24 |
| 3.2.3.- TIPOS DE CELDAS ELECTOQUÍMICAS | 24 |
| 3.3.- POTENCIALES EN CELDAS ELECTROANALÍTICAS | 26 |
| 3.4.- POTENCIALES DE ELECTRODO | 26 |
| 3.4.1.- NATURALEZA DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO | 26 |
| 3.4.2.- DEFINICIÓN DE POTENCIAL DE ELECTRODO | 27 |
| 3.4.3.- CONVENIO DE SIGNOS PARA LOS POTENCIALES DE ELECTRODO..... | 28 |
| 3.4.4.- POTENCIAL ESTÁNDAR DE ELECTRODO, E^0 | 28 |
| 3.4.5.- MEDIDA DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO | 29 |
| 3.5.- CÁLCULO DE LOS POTENCIALES DE CELDA A PARTIR DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO | 30 |
| 3.6.- CORRIENTES EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS | 30 |
| 3.7.-CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS BATERÍAS..... | 30 |
| 3.8.- BATERÍAS CON ELECTRODOS POLIMÉRICOS..... | 31 |
| 3.8.1.- NOCIONES DE LAS BATERÍAS POLIMÉRICAS..... | 31 |
| 3.9.- CARACTERÍSTICAS | 32 |
| 3.10.-USO DE Zn Y Mg COMO ÁNODO | 34 |
| 4.- MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS: VOLTAMETRÍA CÍCLICA | 37 |
| 4.1.- CRONOAMPEROMETRÍA | 39 |
| 4.2.- VOLTAMPEROMETRÍA..... | 39 |
| 4.2.1.- AMPEROMETRÍA | 40 |
| 4.3.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV) | 40 |
| 4.4.- POTENCIOMETRÍA..... | 42 |
| 4.4.1.- ELECTRODOS DE REFERENCIA..... | 42 |
| 4.4.2.- ELECTRODOS INDICADORES METÁLICOS | 43 |
| CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 45 |
| 1.- DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO | 47 |

| | |
|---|----|
| 2.- INTERÉS DEL PROYECTO | 47 |
| 3.- MATERIAL UTILIZADO | 47 |
| 3.1.- POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO: “BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS SP-50” | 47 |
| 3.2.- CELDA ELECTROLÍTICA..... | 48 |
| 3.3. BALANZA “SARTORIUS CP 124S “ | 49 |
| 3.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO “HITACHI S-3500N” | 49 |
| 3.5. SOFTWARE “EC-LAB EXPRESS V5.15” | 50 |
| 4.- METODOLOGÍA | 50 |
| 4.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES..... | 51 |
| 4.2. DISPOSICIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA Y SUS ELEMENTOS..... | 51 |
| 4.3. SÍNTESIS DEL PPY/PVS Y DEL PPY/DBS Y PENETRACIÓN DEL ZINC O MAGNESIO EN EL POLÍMERO MEDIANTE CRONOAMPEROMETRÍA | 52 |
| 4.4. CONFIRMACIÓN DE LA PRESENCIA DE ZN O MG EN EL POLÍMERO..... | 57 |
| 4.5.- CARACTERIZACIÓN DEL INTERCAMBIO IÓNICO DURANTE EL PROCESO DE OXIDO/REDUCCIÓN DEL POLÍMERO PPY/PVS Y PPY/DBS | 58 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 59 |
| 1.- SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMERO..... | 61 |
| 2.- PENETRACIÓN DEL Zn O Mg DENTRO DEL POLÍMERO..... | 61 |
| 3.- CONFIRMACIÓN DE LA PRESENCIA DE ZN O MG EN EL POLÍMERO..... | 64 |
| 4.- RESULTADOS DE LAS POTENCIOMETRÍAS..... | 65 |
| 4.1.- GRÁFICAS INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA (s)..... | 66 |
| 4.1.1.- INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA (s) DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 66 |
| 4.1.2.- INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y CON EL MISMO POLÍMERO, VARIANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN | 69 |
| 4.1.3.- GRÁFICAS INTENSIDAD(mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN Y POLÍMERO Y COMPARANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO | 71 |

| | |
|---|----|
| 4.1.4.- GRÁFICAS INTENSIDAD(mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN, LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y COMPARANDO LOS POLÍMEROS UTILIZADOS | 72 |
| 4.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC)..... | 73 |
| 4.2.1.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 73 |
| 4.2.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y CON EL MISMO POLÍMERO, VARIANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN..... | 74 |
| 4.2.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON EL MISMO POLÍMERO Y LA MISMA CARGA DE SÍNTESIS, VARIANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO..... | 76 |
| 4.2.4.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN Y LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO, VARIANDO EL POLÍMERO EMPLEADO | 77 |
| 4.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS..... | 78 |
| 4.3.1.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS Y COCIENTE ENTRE CAPACIDAD DE CARGA Y DE DESCARGA DE UN EXPERIMENTO..... | 78 |
| 4.3.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) VS NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN..... | 80 |
| 4.3.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO | 80 |
| 4.3.4.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO EL POLÍMERO UTILIZADO | 81 |
| 4.3.5.- CÁLCULO DE LA ENERGÍA OBTENIDA CON PELÍCULAS DE POLÍMERO | 81 |
| 5.- BATERÍA DE Zn Zn(F3C-SO3)2 0.1 M PPy/DBS..... | 84 |
| CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES..... | 89 |
| CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA..... | 93 |
| ANEXO I. TABLAS Y GRÁFICAS DE CADA EXPERIMENTO | 97 |
| 1.- GRÁFICAS DE IMPEDANCIAS | 99 |

| | |
|---|-----|
| 2.- GRÁFICAS DEL TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE Y TABLAS DE ENERGÍA CORRESPONDIENTES A ESTAS GRÁFICAS..... | 100 |
| 3.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s) DE CARGA Y DESCARGA..... | 109 |
| 4.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) DE CADA EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 124 |
| 5.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE..... | 139 |
| 6.- GRÁFICAS DE LA CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS Y COCIENTE ENTRE CAPACIDAD DE CARGA Y DE DESCARGA..... | 146 |
| ANEXO II. TABLAS Y GRÁFICAS DE EXPERIMENTOS COMPARABLES | 151 |
| 1.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTE CARGA DE SÍNTESIS DE LA PELÍCULA DE POLÍMERO..... | 153 |
| 1.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)..... | 153 |
| 1.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Zn(Tf)_2$ | 153 |
| 1.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Mg(Tf)_2$ | 155 |
| 1.1.3.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Mg(Tf)_2$ | 156 |
| 1.1.4.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Zn(Tf)_2$ | 158 |
| 1.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 160 |
| 1.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Zn(Tf)_2$ | 160 |
| 1.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Mg(Tf)_2$ | 161 |
| 1.2.3.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Mg(Tf)_2$ | 162 |
| 1.2.4.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Zn(Tf)_2$ | 163 |
| 2.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTE DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO: $Zn(Tf)_2$ o $Mg(Tf)_2$ | 164 |
| 2.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)..... | 164 |
| 2.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 500 mC..... | 164 |
| 2.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 930 mC..... | 165 |
| 2.1.3.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 1000/1500 mC..... | 167 |
| 2.1.4.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 3000 mC..... | 168 |

| | |
|---|-----|
| 2.1.5.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 4000 mC..... | 170 |
| 2.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 171 |
| 2.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 500 mC..... | 171 |
| 2.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 930 mC..... | 172 |
| 2.2.3.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 1000/1500 mC..... | 172 |
| 2.2.4.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 3000 mC..... | 172 |
| 2.2.5.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 4000 mC..... | 173 |
| 3.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTES POLÍMEROS: PPy/PVS o PPy/DBS..... | 173 |
| 3.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)..... | 173 |
| 3.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO Zn(Tf) ₂ y 1000 mC..... | 174 |
| 3.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO Mg(Tf) ₂ y 950 mC | 175 |
| 3.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE | 176 |
| 3.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO Zn(Tf) ₂ y 1000 mC..... | 176 |
| 3.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO Mg(Tf) ₂ y 950 mC | 177 |



CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE LOS POLÍMEROS

La palabra *polímero* se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan **mucho** y **partes**, respectivamente. Algunos científicos prefieren usar el término *macromoléculas*, o moléculas grandes, en lugar de polímeros. Otros sostienen que los polímeros naturales (*biopolímeros*) y los polímeros sintéticos deberían estudiarse por separado. Sin embargo, los mismos principios son de aplicación a todos los polímeros. Si se descartan los usos finales, la diferencia entre los polímeros viene determinada principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes.

Hasta que Wöhler sintetizó urea partiendo de compuestos inorgánicos en 1828, progresó poco la química orgánica desde que los alquimistas se concentrasen en la transmutación de metales básicos en oro y creyeran en la teoría de la fuerza vital. A pesar de tan importante descubrimiento, se hicieron pocos avances en el campo de la química orgánica hasta la década de 1850, cuando Kekulé desarrolló las técnicas de representación de fórmulas estructurales aceptadas hoy en día.

Sin embargo, los científicos dedicados a los polímeros manifestaron un talento especial para realizar descubrimientos empíricos antes de que esta ciencia se desarrollase. Así, mucho antes de que Kekulé desarrollase su técnica para escribir las fórmulas, Charles y Nelson Goodyear transformaron el caucho de la hevea, un material termoplástico pegajoso, en un elastómero de utilidad (caucho vulcanizado) o un plástico termoestable (ebonita) calentándolo con cantidades pequeñas o grandes de azufre, respectivamente.

De la misma manera, Schönbein combinaba celulosa con ácido nítrico y Menard, en 1846, fabricaba colodión disolviendo nitrato de celulosa, producto de la reacción anterior en una mezcla de etanol y éter etílico. El colodión fue el primer termoplástico artificial y también el reactivo usado por Chardonnet para fabricar la seda artificial.

Aunque la mayoría de estos descubrimientos iniciales fueron empíricos, pueden ser utilizados para explicar parte de la teoría y de la terminología de la ciencia de los polímeros moderna. Es importante tener en cuenta que todos estos inventores, como los hombres primitivos, utilizaron un producto que se encontraba en la naturaleza para obtener un producto de mayor utilidad.

Sin embargo, puesto que nadie sabía en aquel entonces lo que era un polímero, nadie tenía una idea clara de los complicados cambios que se habían producido en las primeras obtenciones de caucho, plásticos y fibras utilizables. Aún hoy, algunos químicos orgánicos tienen dificultades para visualizar estas grandes macromoléculas.

En 1860 se preparó un oligómero, polímero de peso molecular muy bajo del etilenglicol al que se le asignó la estructura correcta $[\text{HO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}]$. Sin embargo, Fittig y Engelhorn asignaron una estructura cíclica incorrecta al ácido polimetacrílico, que obtuvieron en 1880. Utilizando las leyes de Raoult y Van't Hoff, varios químicos obtuvieron pesos moleculares elevados para estos y otros polímeros

lineales, pero como no podían imaginarse la existencia de macromoléculas, concluyeron que la técnica de Raoult no era aplicable a la determinación del peso molecular de estas moléculas. [1]

Ya en 1900, Weber suponía que el hule natural era una verdadera macromolécula, sin embargo, no contó con el apoyo de los investigadores de la época. [2]

Antes de 1910 ya se habían sintetizado polímeros en el laboratorio, pero la baquelita (1907) fue el primer plástico verdaderamente sintético. El hecho de que los métodos que se usan hoy en día sean prácticamente los mismos que se describen en las patentes originales prueba la ingeniosidad y el conocimiento de Baekeland de la química de condensación del fenol trifuncional con el formaldehído bifuncional.

Antes de la Primera Guerra Mundial, ya se encontraban plásticos a disposición del público como el celuloide, la laca, la baquelita; fibras como el algodón, la lana, la seda y el rayón; y resinas como los recubrimientos de poliéster denominados gliptales. No obstante, se produjeron pocos desarrollos adicionales en la tecnología de los polímeros antes de la Segunda Guerra Mundial debido a la falta de conocimiento de la ciencia de los polímeros.

El químico alemán Hermann Staudinger (logró el premio Nobel de Química en 1953 por demostrar la existencia real de las macromoléculas frente a la hipótesis anterior que postulaba la formación de agregados de moléculas pequeñas a través de uniones intermoleculares) estableció las bases de la ciencia moderna de polímeros en los años veinte cuando demostró que los polímeros naturales y sintéticos no eran agregados como los coloides o compuestos cíclicos, como el ciclohexano, sino moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos. Muchos de sus colegas le decían que dejara el concepto de macromolécula, ya que ese concepto no podía existir [1]. Fue solamente hasta 1922, con los trabajos de Herman Staudinger, cuando se empezó a debatir seriamente sobre la estructura de estos compuestos. Se requieren alrededor de 10 años más para lograr convencer totalmente sobre la nueva teoría. Los expertos más avanzados en polímeros en los años treinta estaban de acuerdo en que los polímeros eran moléculas de cadena y que la viscosidad de las disoluciones de estas macromoléculas dependía del tamaño y de la forma de las moléculas en las disoluciones.

A partir de 1933, aproximadamente, se empezó a desarrollar la *teoría macromolecular* de tal forma que, aunque en 1891 se produjo por primera vez el Rayón en Francia, y en 1919 se inició la producción de baquelita a partir de resinas fenólicas, fue a partir de los años 30 cuando se produjo un desarrollo explosivo de la industria de los polímeros precedida de una intensa investigación, y así, en 1931, se produce el hule sintético (Neopreno), en 1933 se descubre el polietileno (ICI) en Inglaterra, en 1935 Carothers sintetizó y caracterizó los poliésteres alifáticos lineales. Puesto que no eran materiales apropiados para ser usados como fibras, sintetizó las poliamidas que se conocen con el nombre genérico de nilones. En 1936 Rohm and Haas comercializa el polimetilmetacrilato, en 1937 sale al mercado el poliestireno, etc. Posteriormente, entre 1950-1960, Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollan catalizadores heterogéneos para producir polímeros estereoespecíficos (Premio Nobel de Química en 1963). [2]

El desarrollo de la tecnología de los polímeros a partir de la década de 1940 (a partir de la Segunda Guerra Mundial) ha sido extremadamente rápido y, si en sus comienzos buscó sustituir o imitar polímeros naturales de importancia comercial (el nylon en lugar de la seda; caucho sintético en lugar del natural), posteriormente se abocó al diseño de polímeros con características diferentes y más ventajosas que las de los polímeros naturales. En algunos casos, tales como el de la polimerización en sistemas de emulsión acuosa, la técnica se ha adelantado a la teoría; no obstante, se ha desarrollado abundante teoría, de forma que la ciencia de los polímeros actualmente es ya una ciencia aplicada y no una tecnología meramente empírica. [1]

Así pues, una vez que se establecieron las bases de la química macromolecular con Staudinger, al comprobarse que estos productos se podían obtener por síntesis y que cabía la posibilidad de fabricarlos a diferentes grados de polimerización y, por tanto, pesos moleculares variables, se trató de fijar un criterio para definir el umbral inferior a partir del cual un polímero se puede considerar como tal. Así, cuando las propiedades físicas cambian poco frente al grado de polimerización, se puede considerar una verdadera macromolécula. [2]

1.2.- DEFINICIÓN DE POLÍMERO

Los **polímeros** (Figura 1) son macromoléculas, de materiales de origen tanto natural como sintético y generalmente orgánicas, formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas **monómeros**. Macromolécula y polímero son términos equivalentes, el primero se utiliza para referirnos a propiedades relativas a la escala molecular, mientras que el segundo se emplea más para referirnos al material y sus propiedades macroscópicas.

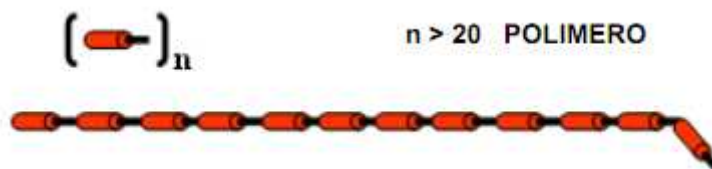


Figura 1.- Definición de polímero

Un polímero no es más que una sustancia formada por una cantidad finita de macromoléculas (moléculas de gran tamaño) que le confieren un alto peso molecular, que es una característica representativa de esta familia de compuestos orgánicos. [3]

El campo de acción de los polímeros es muy amplio ya que abarca los polímeros naturales (los cuales existen en todo ser vivo), como son la celulosa, el hule, el algodón de origen vegetal, como proteínas, seda, lana, ácidos nucleicos provenientes de los seres animales, etc. En lo referente a polímeros sintéticos se tiene una gran variedad, se obtienen por medio de síntesis de pequeñas moléculas, las cuales, la mayoría de ellas, son derivados del petróleo. [2]

En resumen, un polímero es una molécula muy grande o macromolécula constituida por la unión repetida de muchas unidades pequeñas (monómeros) (Figura 2) a través de enlaces covalentes.

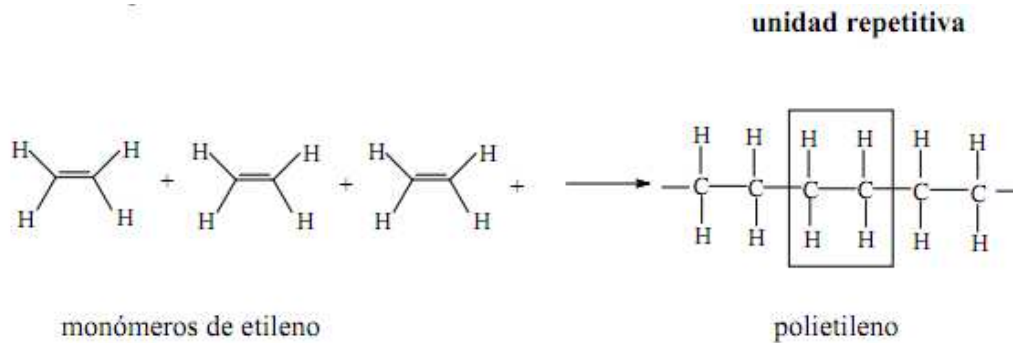


Figura 2.- Ejemplo de monómero y polímero

La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina *unidad repetitiva* y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina *reacción de polimerización*.

Las propiedades de un polímero están relacionadas con su estructura, es decir, con el tipo de átomos y la disposición de éstos en la macromolécula. Sin embargo, para poder explicar las propiedades físicas de un polímero hay que tener en cuenta no sólo los enlaces covalentes de su estructura, sino también las interacciones o fuerzas intermoleculares (atracciones dipolo-dipolo, uniones por puente de hidrógeno, fuerzas de van der Waals) que mantienen juntas las cadenas poliméricas.

En todo polímero existen zonas cristalinas y amorfas y el predominio de una zona sobre la otra determinará el grado de cristalinidad del polímero, el cual es un factor importante en la determinación de sus propiedades.

Las fibras sintéticas (poliésteres, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliuretanos) se caracterizan por estar formadas por macromoléculas lineales y con grupos polares en su estructura. Son estos grupos los que participan en las intensas atracciones que se generan entre las cadenas poliméricas, manteniéndolas extendidas y evitando el deslizamiento de unas sobre otras. [4]

1.3.- TIPOS DE POLÍMEROS

1.3.1.- SEGÚN SU ORIGEN

- a) *Polímeros naturales*: polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, caucho, lignina, etc.
- b) *Polímeros semisintéticos*: se obtienen por transformación de polímeros naturales. Un ejemplo es el caucho vulcanizado.
- c) *Polímeros sintéticos*: se obtienen industrialmente. Ejemplos: nailon, poliestireno, PVC, polietileno, etc.

1.3.2.- SEGÚN SU COMPOSICIÓN

a) Los *homopolímeros* son aquellos polímeros en los que todos los monómeros que los constituyen son iguales.

b) Los *heteropolímeros* están formados por dos o más monómeros distintos. Cuando están formados solo por dos tipos de monómeros, reciben el nombre de *copolímeros* (Figura 3).

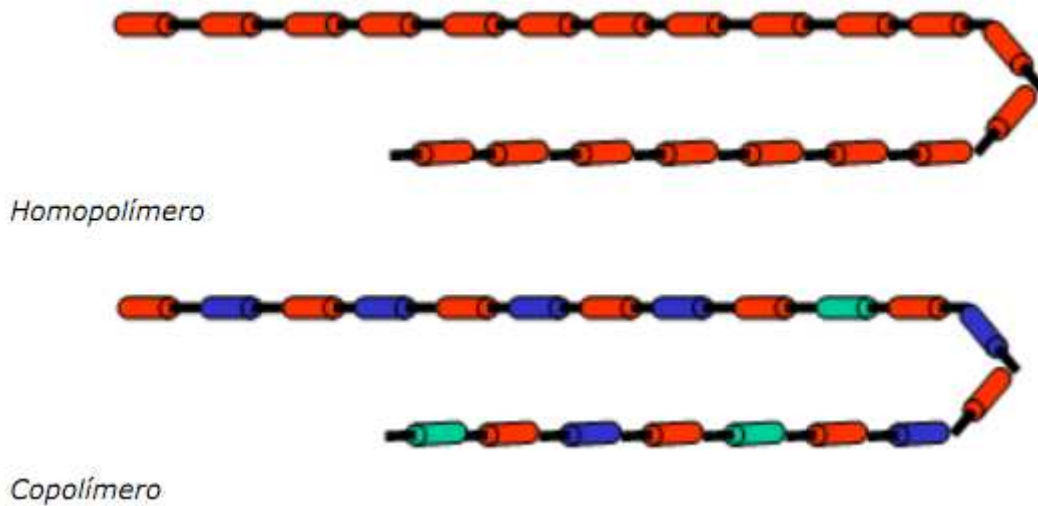


Figura 3.- Diferencia entre homopolímero y copolímero

1.3.3.- SEGÚN LA ESTRUCTURA DE LA CADENA

a) *Lineal*: se repite siempre el mismo tipo de unión. Los polímeros lineales, los que contengan ramificaciones cortas y aquéllos con alta tacticidad podrán disponerse en una red cristalina tridimensional, ya que el buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas favorecerá su acercamiento y la acción de fuerzas intermoleculares intensas entre ellas (Figura 4).



Figura 4.- Polímero lineal

b) *Ramificado*: Con cadenas laterales unidas a la principal. Cadenas laterales voluminosas y espaciadas irregularmente impiden la cristalinidad (Figura 5).



Figura 5.- Polímero ramificado

c) *Entrecruzado*: si se forman enlaces entre cadenas vecinas. Las resinas o polímeros entrecruzados están formados por una única molécula gigante con uniones covalentes exclusivamente. Los polímeros entrecruzados (termoestables) no son solubles. Estos polímeros, en cambio, pueden hincharse por acción de un solvente. El aumento de volumen del polímero es una medida del grado de entrecruzamiento de éste. Esta relación es inversa, ya que a menor entrecruzamiento, mayor aumento de volumen (Figura 6).

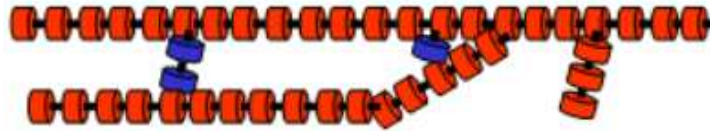


Figura 6.- Polímero entrecruzado

d) *Reticulados*: con cadenas ramificadas entrelazadas en las tres direcciones del espacio. Ejemplo: Epoxi.

1.3.4.- SEGÚN SU COMPORTAMIENTO FRENTE AL CALOR

a) *Termoplásticos*: después de ablandarse o fundirse por calentamiento, recuperan sus propiedades originales al enfriarse. En general son polímeros lineales, con bajas temperaturas de fusión (T_f) y solubles en disolventes orgánicos. Ejemplos: derivados polietilénicos, poliamidas (o nailon), sedas artificiales, celofán, etc. (Figura 7)

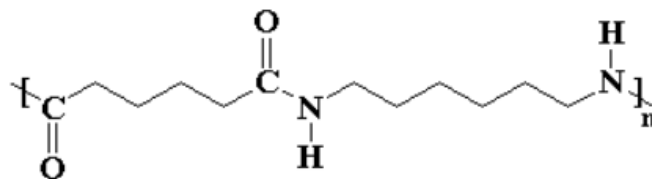


Figura 7.- Nailon

b) *Termoestables*: después del calentamiento se convierten en sólidos más rígidos que los polímeros originales. Este comportamiento se debe a que con el calor se forman nuevos entrecruzamientos que provocan una mayor resistencia a la fusión. Suelen ser insolubles en disolventes orgánicos y se descomponen a altas temperaturas. Ejemplos: baquelita, ebonita, etc. [5] (Figura 8)

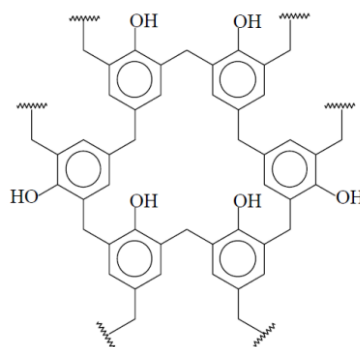


Figura 8.- Baquelita

1.3.5.- PLÁSTICOS

a) *Plásticos*: son polímeros que, bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, pueden ser modelados. Al contrario de los elastómeros, los plásticos tienen una rigidez superior y carecen de elasticidad reversible.

b) *Termoplásticos*: se ablandan con el calor y se endurecen enfriándolos. El calentamiento de los polímeros romperá las fuerzas que mantienen unidas las cadenas poliméricas, permitiendo el deslizamiento de éstas y por consiguiente el ablandamiento del polímero.

Todos los plásticos son polímeros, pero no todos los polímeros son plásticos. La celulosa es un ejemplo de polímero no plástico.

1.3.6.- NO PLÁSTICOS

a) *Elastómeros*: ante una deformación, vuelven a la forma original cuando cesa la fuerza que la provoca: “tienen memoria”. Tienen una estructura entrecruzada débil. Este tipo de estructura es la causa de la memoria del elastómero. Como promedio se entrecruzan alrededor de 1 cada 100 moléculas. Los cauchos natural y sintético son los ejemplos más comunes de elastómeros.

b) *No elastómeros*: cuando el número medio de entrecruzamientos aumenta hasta 1 cada 30 moléculas, el material se convierte en más rígido y quebradizo. Un ejemplo de entrecruzamiento con este fin es la vulcanización del caucho para endurecerlo. Dentro de estos nos encontramos con dos tipos principales:

- *Termorrígidos*: no se ablandan con calor. Por ejemplo, el teflón.

- *Termofraguables*: con calor, forman materiales rígidos que no se ablandan con futuros calentamientos. Por ejemplo, la baquelita. [6]

1.4.- PROPIEDADES FÍSICAS GENERALES DE LOS POLÍMEROS

- Las propiedades físicas de estas moléculas difieren bastante de las propiedades de los monómeros que las constituyen.
- Las propiedades van a estar influenciadas por la estructura interna, presencia de fuerzas intermoleculares, etc.
- Al ser grandes moléculas, la estructura es generalmente amorfa.
- Notable plasticidad, elasticidad y resistencia mecánica.
- Alta resistividad eléctrica.
- Poco reactivos ante ácidos y bases.
- Unos son tan duros y resistentes que se utilizan en construcción: PVC, baquelita, etc.
- Otros pueden ser muy flexibles (polietileno), elásticos (caucho), resistentes a la tensión (nailon), muy inertes (teflón), etc. [5]

2.- POLÍMEROS CONDUCTORES

En los años 1970, tres científicos de EE.UU. demostraron que dopando una película de poliacetileno (en este caso, oxidándola con vapor de yodo), su conductividad eléctrica aumentaba un millar de veces, comparable a la de los metales como el cobre y la plata. Las propiedades ópticas de los materiales también eran modificadas, ya que emitían luz.

Por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores, particularmente del poliacetileno dopado con yodo, fue otorgado el Premio Nobel de química en el año 2000 a:

- Alan J. Heeger. EEUU, Universidad de California, Santa Barbara.
- Alan G. MacDiarmid. EEUU y Nueva Zelanda, Universidad de Pensilvania.
- Hideki Shirakawa. Japón, Universidad de Tsukuba, Tokio.

Los **polímeros conductores**, también llamados **metales sintéticos**, fueron descubiertos en 1974 y desde entonces han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica de termoplásticos.

La mayoría de polímeros orgánicos producidos son excelentes aisladores eléctricos. Los polímeros conductores, casi todos orgánicos, presentan enlaces deslocalizados (con frecuencia en un grupo aromático) que forman una estructura similar a la del silicio. Cuando se aplica una tensión entre las dos bandas, aumenta la conductividad eléctrica: son, pues, transistores. Casi todos los polímeros conductores son conocidos semiconductores gracias a su estructura en bandas, aunque algunos se comportan como metales conductores. La principal diferencia entre los polímeros conductores y semiconductores inorgánicos es la movilidad de los electrones, hasta hace poco, mucho menor en los polímeros conductores (un vacío que la ciencia sigue reduciendo). Además de su interés fundamental en la química, esta investigación ha dado lugar a muchas aplicaciones recientes, como los diodos emisores de luz, numerosas pantallas de vídeo, las nuevas marcaciones de los productos en los supermercados, el procesamiento de las películas fotográficas, etc.

Los plásticos conductores tienen un gran futuro en la tecnología de la información. [3]

Así, los polímeros conductores han desencadenado todo un universo químico diferente como ocurrió antes con el lanzamiento de los polímeros y los plásticos. Hoy por hoy, las perspectivas en investigación y aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores son muy amplias e interesantes. [7]

2.1- TIPOS DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Los principales tipos de polímeros conductores orgánicos son los poliacetilenos, los polipirroles, los politiofenos, las polianilinas y el policloruro de paracresol fenileno (PVPP).

2.2.- DOPAJE

En los polímeros semiconductores a base de silicio, algunos átomos de silicio se sustituyen por iones en exceso (por ejemplo de fósforo) o en su defecto (de boro), lo que se llama **dopaje tipo N o P**.

Los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de un reactivo químico que oxida o reduce el sistema, lo que hace transitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, haciendo que el sistema sea más conductor. Existen dos principales métodos de dopaje de los polímeros conductores, ambos basados en una oxidación-reducción.

2.2.1.- DOPAJE QUÍMICO

El primer método, llamado *dopaje químico*, presenta el polímero, por ejemplo una película de melanina, a un oxidante (de yodo o bromo) o un reductor (menos frecuente, implica el uso de metales alcalinos).

2.2.2.- DOPAJE ELECTROQUÍMICO

El segundo método, llamado *dopaje electroquímico*, utiliza un electrodo recubierto con un polímero y bañados en una solución electrolítica en la cual el polímero es insoluble. La aplicación de un voltaje entre los electrodos provoca un movimiento de la solución de iones y electrones que se fijan entonces sobre el polímero tratado, o escapan. Esto le da un exceso (el dopaje N) o defecto (dopaje P) a los electrones en la banda de conducción de polímero.

Este método es uno de los más eficaces, y el que más se investiga es el dopaje N, que no puede ocurrir en presencia de oxígeno. La debilidad del dopaje N, que consiste en obtener un exceso de electrones, es que es mucho menos común que el dopaje P, porque la atmósfera de la Tierra es rica en oxígeno, y por tanto se presenta como un medio ambiente oxidante. Un polímero dopado N reacciona entonces con el oxígeno del aire y pierde el exceso de electrones, volviéndose neutro. Por lo tanto, el dopaje N implica que el polímero se debe mantener en un gas inerte (generalmente el Argón o también vale en Nitrógeno, como en nuestros experimentos). [3]

2.3.- PROPIEDADES

Los polímeros conductores presentan propiedades *electrodinámicas*, es decir, sus propiedades eléctricas cambian con su estado de oxidación-reducción y éste con su estructura. De esta manera es posible controlar el comportamiento eléctrico de potencial con estímulos eléctricos adecuados para cerrar o abrir el circuito eléctrico constituido parcial o totalmente por un polímero conductor determinado.

La Figura 9 muestra las propiedades electrodinámicas de los polipirroles, polímero conductor empleado en nuestro trabajo: [7]

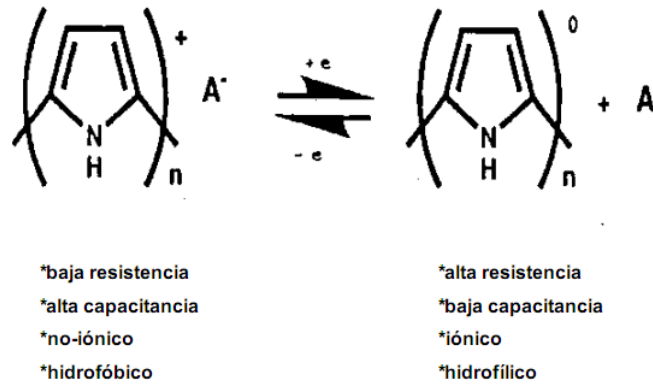


Figura 9.- Propiedades de los polipirroles

La capacidad conductora de estos polímeros (Figura 10) radica en la deslocalización de la carga de los polarones (par anión-catión) dentro de la cadena polimérica:

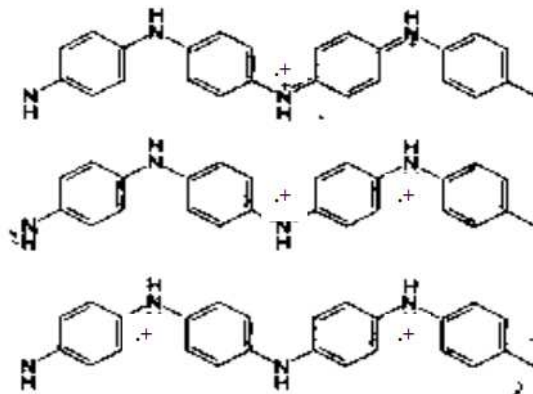


Figura 10.- Capacidad conductora de los polipirroles

Otra propiedad interesante de los polímeros conductores es su capacidad de modificar de manera reversible y controlada su forma al aplicársele un estímulo eléctrico (Figura 11):

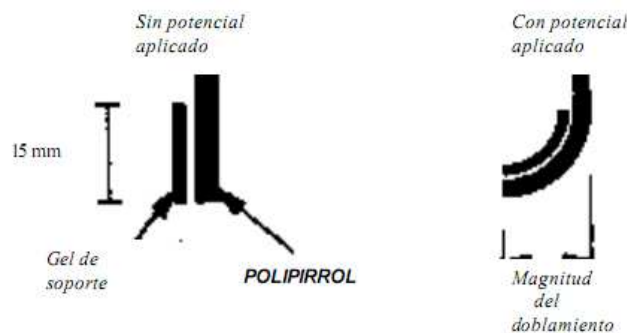


Figura 11.- Cambio de forma de los polímeros conductores

Esta propiedad es muy útil como sistema modelo del músculo ya que los polímeros del músculo (proteína miosina) deben sus propiedades de contracción a impulsos eléctricos.

2.4.- TIPOS DE CONDUCCIÓN

Los polímeros conductores pueden ser:

- *Compuestos de polímero y un relleno conductor*: el polímero no es conductor por sí mismo, sino que el relleno le proporciona esta propiedad.
- *Polímeros de conducción intrínseca*: el polímero es conductor por sí mismo.
- *Polielectrolitos*: el polímero en una solución es capaz de separarse en dos partes y conducir electricidad, tal como el NaCl en agua.
- *Semiconductores*.

2.5.- APLICACIONES

En algunos casos, pueden emitir luz mediante la aplicación de una tensión en una fina capa de un polímero conductor. Este descubrimiento permitió el desarrollo de pantallas ultra planas, tales como pantallas que utilizan LEDs, energía solar o amplificadores ópticos.

Sorprendentemente, hay algunos polímeros conductores en el cuerpo de algunos mamíferos, lo que permitirá la transducción de la luz o el sonido en una señal eléctrica, por ejemplo, en la piel, en los ojos, el oído o el cerebro. Su conductividad parece permitir la absorción de la luz por la piel. La melanina, que pertenece a los poliacetilenos, tiene estas propiedades y sigue siendo una de las moléculas más prometedoras en este ámbito.

La flexibilidad, resistencia, elasticidad y la facilidad de producción de polímeros conductores, la han convertido en un área de investigación de la nanotecnología. Al igual que los procesadores actuales, se espera utilizar estos polímeros para crear circuitos a nivel molecular. [3]

Se han fabricado baterías recargables a base de polímero conductor tanto de naturaleza orgánica (polianilina-tetrafluoruro de litio) como inorgánica (polianilina-Zn) con eficiencias aceptables: 3V y 440 Wh/Kg. [7]

3.- BATERÍAS

3.1.- AVANCES HISTÓRICOS EN EL DESARROLLO DE LAS BATERÍAS

En 1936 una expedición alemana realizaba unas excavaciones arqueológicas en una colina cerca de la actual Bagdad. Entre los restos descubiertos se encontraba una especie de vasija de barro, junto con un cilindro de cobre y una barra de hierro. Este hallazgo fue datado entre el 250 a.C. y el 225 d.C. Varios años después, el arqueólogo alemán Wilhelm König, entonces a cargo del Laboratorio del Museo Nacional de Bagdad, identificó este objeto como una posible pila, por lo que se le vino a llamar la Pila de Bagdad. Realmente, en la actualidad existe mucha controversia sobre la verdadera utilidad de este objeto y son numerosos los científicos que no aceptan que este artilugio cumpliera el cometido de una pila como tal.

Hacia 1800 el físico italiano Alessandro Volta (1745-1827) construyó la primera pila de la que podemos asegurar que producía una corriente eléctrica. En esta pila se alternan discos de dos metales distintos, por ejemplo Zinc y Cobre, los cuales se separan por papel o filtro empapado en agua salada. Todo esto se introducía en un cilindro y conectaba un cable a un extremo en contacto con el Zinc y otro cable al extremo opuesto, en contacto con el Cobre. La producción de hidrógeno en el electrodo positivo limitaba mucho la utilización de esta pila, aunque fue usada para hacer funcionar un telégrafo inventado por Sömmering en 1810.

Posteriormente, en 1836, John Daniell (1790-1845) diseñó una pila compuesta por un contenedor de Cobre que relleno con una disolución de CuSO_4 y en la que introducía un cilindro hecho de un material poroso, dentro del cual se incluía una disolución de H_2SO_4 y una barra de Zinc. En principio, el material poroso usado eran membranas animales. Daniell las obtuvo de la garganta de un buey, aunque después se utilizaron recipientes cerámicos que al menos no eran tan repugnantes. El uso de este tipo de membrana supuso un gran avance en el desarrollo de las celdas electroquímicas, por primera vez se usó un sistema que permitía el paso de iones de un compartimento a otro a la vez que se evitaba la mezcla de las disoluciones. El potencial obtenido con esta pila fue de 1,1V y también se usó comercialmente para las comunicaciones telegráficas a principios de los años 1850.

Sir William Grove (1811-1896) desarrolló la primera pila de combustible en 1839, a la que llamó batería de gas. Este juez británico sabía que aplicando una determinada corriente eléctrica al agua, ésta se descomponía y desprendía H_2 y O_2 . Sir William pensó que sería posible invertir los términos y producir electricidad a partir de estos gases. De esta manera, fabricó una pila que se componía de dos electrodos de platino sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico diluido; en uno se oxidaba H_2 y en el otro se reducía el O_2 del aire, obteniendo un voltaje de 0,6V. En 1842 Grove conectó 50 de estas pilas en serie y consiguió un voltaje del orden de 25 a 30V. Sin embargo, debido a los graves problemas de corrosión, esta pila de combustible no tuvo utilidad práctica.

El siguiente gran avance se produjo con la batería diseñada en 1866 por el químico francés Georges Leclanché (1839-1882). En ella se usa una barra de Zinc como electrodo negativo, mientras que una mezcla de carbón y óxido de Manganese funciona como electrodo positivo, ambos inmersos en una disolución de cloruro de amonio. Esta pila se ha ido perfeccionando hasta nuestros días por las aportaciones de muchos científicos: un adelanto significativo se produjo cuando se propuso usar Zinc como contenedor y electrodo a la vez; posteriormente, se consiguió usar una pasta como electrolito de manera que se construyó la primera pila seca; el Zinc se recubrió de acero; se usó un electrolito alcalino; etc. La pila de Leclanché, con las modificaciones aportadas, se sigue usando en la actualidad, y su fabricación ha aumentado de manera considerable desde su inicio hasta la actualidad. De esta forma, hacia 1868 se fabricaron unas 20.000 pilas de este tipo, hacia 1918 la producción fue de varios millones y en la actualidad se consumen anualmente varios cientos de millones de pilas de Leclanché.

Gaston Planté (1834-1889) construyó en 1859 el primer prototipo de una celda secundaria o recargable. Esta batería consistía en un cilindro de vidrio en el que se

añadía una disolución de ácido sulfúrico y en ella se sumergían dos hojas de Plomo, las cuales estaban colocadas en espiral y separadas entre sí por una membrana porosa. Con esta batería se consigue un potencial de 2V, pero en los primeros diseños el área superficial de los electrodos era muy pequeña, por lo que inicialmente la corriente suministrada era mínima. A medida que se sucedían los ciclos de carga y descarga los depósitos creados sobre los electrodos hacían que el área superficial se incrementara, con lo que se aumentaba la corriente suministrada. Este hecho se conoce con el nombre de “proceso de formación”. Una importante mejora de esta batería fue realizada por Camille Fauré (1840-1898), quien recubrió los electrodos de Plomo con una pasta de dióxido de plomo y ácido sulfúrico. Con esta aportación se consiguió aumentar la capacidad de este dispositivo, así como disminuir en gran medida el tiempo de producción de los electrodos.

Este es otro ejemplo de batería que ha sido mejorada desde su invención y que se sigue utilizando en la actualidad. Planté presentó en 1860 una batería compuesta por diez celdas con lo que consiguió un potencial de 20 V. En la actualidad, la batería que usamos en los automóviles es de este tipo, aunque suele llevar 6 pilas conectadas en serie que producen un potencial de 12 V. Recientemente se ha desarrollado una batería de plomo-ácido sellada y regulada por válvulas (VRLA), lo que ha abierto la posibilidad de un uso más diversificado de esta batería, eliminando, además, la necesidad de añadir periódicamente agua destilada para evitar su deterioro.

A caballo entre los siglos XIX y XX se produjo un gran avance al aparecer las primeras pilas recargables alcalinas. En esta época se patentaron la pila de Níquel-Cadmio, por Wademar Jungner (1869-1924) y la de Níquel-Hierro, por Thomas Edison (1847-1931). Ambos sistemas fueron inmersos en una disolución básica o alcalina (hidróxido sódico), obteniendo en ambas celdas un voltaje similar: 1,2 V.

El siglo XX ha sido la época en la que mayores avances se han alcanzado dentro del desarrollo de las baterías: por un lado la invención de las pilas alcalinas supuso un gran adelanto, se mejoraron las pilas ya existentes, como la de Leclanché y Planté, y se impulsaron y se comercializaron nuevas baterías secundarias, como la de níquel-hidruro metálico y la de ión-litio. Por último, también se han diseñado algunos sistemas basados en polímeros conductores.

3.2.- CELDAS ELECTROLÍTICAS. TIPOS DE PILAS

Dos conductores eléctricos llamados electrodos sumergidos en una disolución adecuada de un electrolito y unidos externamente por un conductor metálico es lo que se conoce con el nombre de **célula o celda electroquímica**. Si en una célula ocurre una reacción química que da lugar a una corriente eléctrica, se denomina **célula galvánica** (produce energía eléctrica). Por el contrario, si una corriente externa da lugar a una reacción química, entonces se llama **célula electrolítica** (consumen energía eléctrica).

Para que circule una corriente en una celda es necesario que:

- 1.- Los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico.
- 2.- Las disoluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra.
- 3.- Pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos. [12]

3.2.1.- CELDA GALVÁNICA

Para explicar el comportamiento observado al introducir una barra metálica en una disolución de un electrolito vamos a considerar el dispositivo de la Figura 12. Este dispositivo consta de dos compartimentos separados, en uno de los cuales hay una disolución de $ZnSO_4$ y en el otro una de $CuSO_4$. Además, en la primera se sumerge parcialmente una placa de zinc y en la segunda un bloque de Cobre. Por último, ambas disoluciones se conectan mediante una pared porosa o un *punte salino*, que impide que se mezclen las disoluciones pero permite que haya un contacto eléctrico entre ellas.

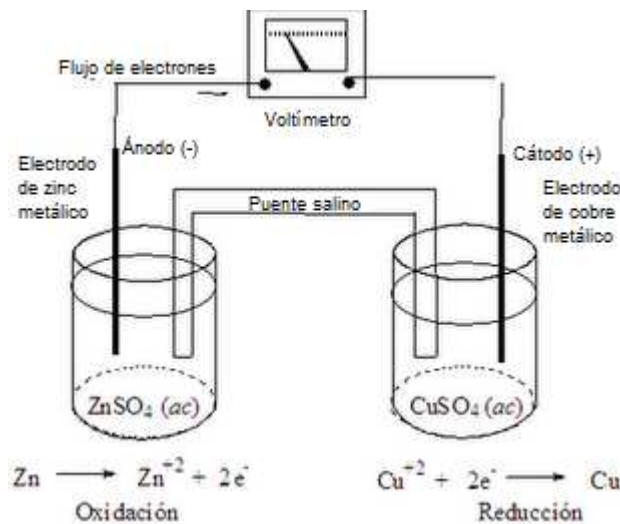
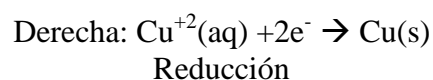
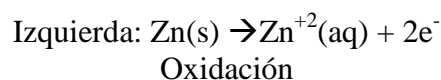
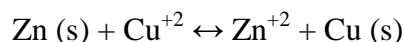


Figura 12. Celda Daniell

Cuando los dos metales se conectan mediante un hilo conductor habrá un flujo de electrones, desde el Zinc hasta el Cobre, a través de este conductor externo, ya que existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos. Este flujo de electrones puede ser medido intercalando un amperímetro. Al mismo tiempo, el Zinc se disolverá en el compartimento izquierdo en forma de iones Zn^{+2} y los iones Cu^{+2} , del compartimento de la derecha, se depositará sobre el electrodo de Cu. [8]



La reacción neta que tiene lugar en la celda de la Figura 12 es la suma de las dos semirreacciones anteriores:



El potencial que se desarrolla en esta celda es una medida de la tendencia de esta reacción a evolucionar hacia el equilibrio. Así, cuando las actividades de Cu y del Zn son 0,01M, se desarrolla un potencial de 1,1 V, que indica que la reacción está lejos del equilibrio. A medida que tiene lugar la reacción, el potencial se hace cada vez más pequeño, alcanzando finalmente 0 V cuando el sistema llegue al equilibrio. [12]

Como se deduce de las semirreacciones, el electrodo de Zn se oxida, es decir, genera electrones que pasan a través del circuito externo y vuelven a entrar en la celda por el electrodo de Cu, donde son consumidos en la reducción. El electrodo en el que tiene lugar la oxidación se llama *ánodo* y está cargado negativamente. El electrodo en el que se produce la reducción se llama *cátodo* y está cargado positivamente.

El puente salino es un tubo de vidrio o plástico que está lleno de una disolución electrolítica y se separa de las disoluciones por una membrana que permite el contacto eléctrico, pero no la mezcla de las disoluciones. El electrolito que se usa en el puente salino debe estar a concentración elevada, para que el transporte de los iones sea rápido. Además, el electrolito utilizado debe ser tal que los cationes y los aniones tengan una movilidad similar. Con el puente salino se pretende eliminar la caída de potencial ocasionada por las interfases, evitando la mezcla de las disoluciones.

El hecho de que fluya la corriente externa, es decir, que fluyan electrones del ánodo al cátodo, significa que existe una diferencia de potencial entre los electrodos, a la que se le da el nombre de *potencial de la pila*, y se representa como **E**. A 298K y concentraciones iguales de ZnSO₄ y CuSO₄, el valor de E de la celda de Daniell es de 1,1 V. [8]

La carga es conducida por tres procesos diferentes en las distintas partes de la celda mostrada en la Figura 12:

- 1.- En los electrodos de Cobre y de Zinc, así como en el conductor externo, los electrones sirven de portadores moviéndose desde el Zinc, a través del conductor, hasta el Cobre.
- 2.- En las disoluciones el flujo de electricidad implica la migración tanto de cationes como de aniones. En la semicelda de la izquierda, los iones de Zinc migran alejándose del electrodo, mientras que los iones sulfato e hidrógeno sulfato se mueven hacia él; en el otro compartimento, los iones Cobre se mueven hacia el electrodo y los aniones se alejan de él. Dentro del puente salino, la electricidad es transportada por migración de los iones Potasio hacia la derecha y de los iones cloruro hacia la izquierda. Por tanto, todos los iones, en las tres disoluciones, participan en el flujo de electricidad.
- 3.- En las superficies de los dos electrodos tiene lugar un tercer proceso. En este caso, una reacción de oxidación o una de reducción proporcionan un mecanismo mediante el

cual la conducción iónica de la disolución se acopla con la conducción electrónica del electrodo para el flujo de carga. [12]

3.2.2.- LAS CELDAS ELECTROLÍTICAS

Experimentalmente se puede comprobar que si en el circuito externo se coloca una fuente de corriente, es posible establecer una diferencia de potencial que es capaz de invertir la dirección del flujo de electrones de la celda de Daniell. Ahora, el Cu funciona como ánodo, oxidándose a Cu^{+2} , y el Zn actúa como cátodo y en él se producirá la reducción del Zn^{+2} , que se deposita sobre el electrodo. En este tipo de celda el flujo de electrones va del Cu al Zn.

En el caso de la célula galvánica, en el ánodo se generan electrones, por lo que este electrodo estará cargado negativamente, mientras que el cátodo estará cargado positivamente. Sin embargo, en la pila electrolítica, se están retirando continuamente electrones del ánodo, para forzar una reacción que no es espontánea, y por tanto el ánodo se mantiene artificialmente con una carga positiva, mientras que al cátodo se le están dando electrones, por lo que siempre habrá un exceso de carga negativa. De esta manera, el electrodo de Zn siempre tiene carga negativa, aunque en la celda galvánica actúe como ánodo y en la electrolítica como cátodo. Por el contrario, el electrodo de Cu siempre mantiene su carga positiva, aunque actúe como cátodo o ánodo. Por último, es interesante recordar que en el ánodo siempre se produce la oxidación y en el cátodo la reducción y que, además, la corriente siempre fluye desde el ánodo al cátodo.

3.2.3.- TIPOS DE CELDAS ELECTOQUÍMICAS

Las celdas electroquímicas que proporcionan energía eléctrica pueden clasificarse en cuatro tipos:

1.- **Pilas o baterías primarias.** En este tipo de celdas se produce una reacción que no es reversible, y por lo tanto el dispositivo debe ser desechado una vez que los reactivos se consumen. Un ejemplo común de este tipo de celda es la llamada *pila de Leclanché*.

Las pilas primarias tienen una aplicación comercial clara. Por un lado suelen ser baratas y gracias a su poco peso son una fuente de energía muy útil en muchos dispositivos electrónicos, como juguetes, lámparas, equipos fotográficos, etc. Por otro lado, su vida media es buena, es decir, tienen larga duración y, además, tienen alta densidad de energía a la vez que mantienen una baja velocidad de autodescarga, necesitan un mantenimiento mínimo y, por último, son fáciles de usar.

2.- **Pilas o baterías secundarias.** Estas baterías son reversibles, ya que una vez que proporcionan la energía, los reactivos iniciales pueden reconstituirse imponiendo una corriente en la dirección inversa desde una fuente energética exterior, es decir, la pila es recargable. Así, este tipo de pilas se comportan como una celda galvánica durante la descarga y como una celda electrolítica durante la recarga. Son también conocidas con el nombre de *acumuladores*. El ejemplo más común de este tipo de celdas es la batería de Plomo usada en los automóviles, aunque en la actualidad se comercializan otros tipos de baterías recargables, como las de Ni-Cd, ion-Li, etc.

Estas pilas se caracterizan, además, por su alta densidad de energía, su alta velocidad de autodescarga, por sus curvas de descarga planas y por su buen comportamiento a bajas temperaturas.

En las pilas primarias es de vital importancia el coste de las sustancias que reaccionan, pues determina el coste de la electricidad y la potencia que se obtenga. Asimismo es de gran importancia el coste del catalizador empleado. Sin embargo, en las pilas secundarias el coste de los materiales que constituyen los electrodos, que se consumen durante la reacción de descarga y se vuelven a formar durante el proceso de carga, determina el coste inicial del dispositivo, pero su influencia sobre el coste de la electricidad devuelta por el acumulador puede ser insignificante, ya que estos reactivos pueden ser reciclados y, por tanto, reutilizados una y otra vez.

3.- Baterías “de reserva”. Este es un caso especial de batería primaria, en la que un componente fundamental para que la batería funcione es separado del resto de la batería previamente a su activación. De esta manera, el deterioro o la autodescarga se elimina por completo y, por consiguiente, la batería es capaz de mantenerse en condiciones óptimas aunque sea almacenada por un largo período de tiempo. Normalmente, es el electrolito el componente que suele ser separado del resto y no será incorporado hasta que se desee tener la batería activa.

En otros sistemas, como las baterías térmicas, la batería se mantiene inactiva mientras que no sea calentada. Por ejemplo, un electrolito sólido se funde al alcanzar la temperatura necesaria y en este momento la pila se activa.

4.- Celdas de combustible. Este tipo es también una celda primaria, pero diseñada para que acepte una alimentación continua de “combustible”. Un ejemplo es la pila hidrógeno/oxígeno. En ella, los electrodos pueden ser láminas de níquel poroso y el electrolito puede ser hidróxido de potasio (Figura 13).

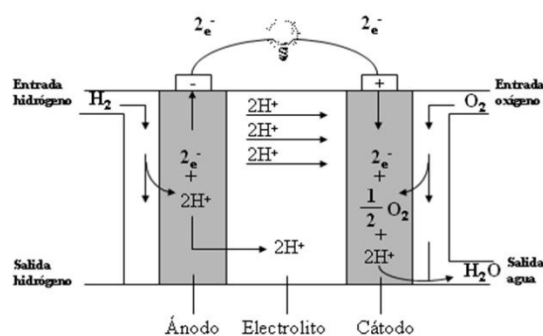
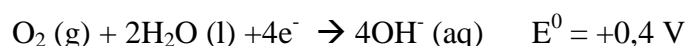
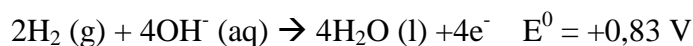


Figura 13.- Esquema de una celda de combustible

La reacción catódica es:



Y en el ánodo se produce:



De estas reacciones se obtiene la siguiente reacción global:



Esta reacción tiene lugar espontáneamente en determinadas condiciones de presión y temperatura.

Una de las ventajas de este tipo de celdas es la elevada densidad de corriente intercambiada en la reacción del hidrógeno. Desafortunadamente, en la reacción del oxígeno el intercambio es muy pequeño, lo que perjudica la eficacia de la pila. Este problema puede mejorarse usando un catalizador, aunque en la actualidad muchos grupos de investigación siguen estudiando cómo aumentar el rendimiento de esta semirreacción. La otra gran ventaja de estas celdas es el tipo de combustible que utilizan, H_2 y O_2 , y además el residuo que generan es H_2O , lo que hace que estas pilas sean especialmente limpias. [8]

3.3.- POTENCIALES EN CELDAS ELECTROANALÍTICAS

Los métodos electroanalíticos pueden basarse en la medida de:

1. La intensidad de corriente en una celda electroquímica a un potencial fijo.
2. El potencial de una celda mientras que la intensidad de corriente se fija a algún valor constante, como hemos hecho en nuestros experimentos.

Sin embargo, en general, en un experimento electroquímico, el experimentador sólo puede controlar que el potencial de la celda tenga un cierto valor deseado y medir la intensidad de corriente resultante, o viceversa. La elección del control de una variable impide cualquier control independiente de la otra.

3.4.- POTENCIALES DE ELECTRODO

Es útil pensar en la reacción de una celda electroquímica como si estuviese formada por dos reacciones de *semicelda*, cada una de las cuales tiene un *potencial de electrodo* característico asociado a ella. Estos potenciales de electrodo miden la fuerza impulsora de las dos semirreacciones cuando, por convenio, ambas se encuentran como reducciones.

3.4.1.- NATURALEZA DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO

El potencial de una celda electroquímica es la diferencia entre el potencial del cátodo y el del ánodo, y es importante tener una idea clara de lo que se quiere decir con potencial de un electrodo: este potencial es una medida de la energía de los electrones de un electrodo. Para un conductor metálico sumergido en una disolución de un electrolito, todo el exceso de carga reside en su superficie, y es posible ajustar la densidad de carga en su superficie regulando la salida de una fuente de alimentación externa unida al conductor. A medida que esta fuente externa fuerza a los electrones hacia la superficie del electrodo, los electrones están más apiñados, y su energía crece debido a la repulsión culómbica. Se produce un aumento del potencial negativo. Si el

circuito externo extrae suficientes electrones del electrodo, la superficie adquirirá una carga positiva, y se desarrollará un potencial positivo. También es posible variar la energía de los electrones y, por tanto, el potencial de un electrodo metálico, variando la composición de la disolución en la que está sumergido.

Debería resaltarse que no existe ningún método para determinar el valor absoluto del potencial de un único electrodo, ya que todos los dispositivos para medir voltajes determinan sólo diferencias de potencial. Uno de los conductores de este dispositivo se conecta al electrodo en cuestión. Sin embargo, con el objeto de medir una diferencia de potencial, el segundo conductor debe ponerse en contacto con la disolución del electrolito de la semicelda en cuestión. Este último contacto implica inevitablemente una interfase sólido-disolución y por tanto actúa como una segunda semicelda en la cual deberá también tener lugar una reacción química si la carga ha de fluir. Se asociará un potencial con esta segunda reacción. Así, no se mide un valor absoluto para el potencial de semicelda buscado, sino que se mide la diferencia entre el potencial de interés y el potencial de semicelda para el contacto entre el dispositivo de medida del voltaje y la disolución.

Nuestra incapacidad para medir potenciales absolutos de procesos de semicelda no es una desventaja, ya que son igualmente útiles los potenciales de semicelda relativos, medidos frente a un electrodo de referencia común. Estos potenciales relativos pueden combinarse para dar potenciales de celda reales. Además, se puede utilizar para calcular constantes de equilibrio de procesos oxidación/reducción.

Con el fin de realizar una lista útil de potenciales de semicelda relativos o potenciales de electrodo, es necesario tener un electrodo de referencia cuidadosamente definido, que sea aceptado por toda la comunidad química: el *electrodo estándar de hidrógeno (SHE)* o el *electrodo normal de hidrógeno (ENH)*, constituye tal semicelda.

3.4.2.- DEFINICIÓN DE POTENCIAL DE ELECTRODO

Los potenciales de electrodo se definen como potenciales de celda para una celda que se compone del electrodo en cuestión actuando de cátodo y del electrodo estándar de hidrógeno actuando de ánodo. Se debería enfatizar que, a pesar de su nombre, un potencial de electrodo es, de hecho, el potencial de una celda electroquímica que contiene como ánodo un electrodo de referencia cuidadosamente definido. Se debe tener en cuenta que esta celda puede ser galvánica o electrolítica dependiendo de la energía de los electrones del electrodo en cuestión. Así, cuando esta energía es mayor que la del electrodo estándar de hidrógeno, el potencial del electrodo será negativo; cuando la energía de los electrones del electrodo en cuestión es menor que la del electrodo estándar de hidrógeno, el potencial será positivo.

3.4.3.- CONVENIO DE SIGNOS PARA LOS POTENCIALES DE ELECTRODO

En 1953, La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se reunió en Estocolmo para elegir el signo de los potenciales de electrodo. El convenio de signos adoptado en esta reunión se llama, a veces, convenio de la IUPAC o de Estocolmo. Es el convenio de signos utilizado por la mayoría de los químicos en la actualidad.

Cualquier convenio de signos se debe basar en los procesos de semicelda escritos de manera única, esto es, todos como oxidaciones o todos como reducciones. De acuerdo con el convenio de la IUPAC, el término potencial de electrodo (o más exactamente potencial de electrodo relativo) se reserva exclusivamente para semirreacciones escritas como reducciones. No hay objeción a la utilización del término potencial de oxidación para indicar un proceso de electrodo escrito en sentido opuesto, pero a un potencial de oxidación nunca se le deberá llamar potencial de electrodo.

El signo del potencial de electrodo se determina por el signo real del electrodo de interés cuando se acopla con el electrodo estándar de hidrógeno en una celda galvánica. Así, un electrodo de cinc o de cadmio se comportará como un ánodo del que los electrones fluirán a través del circuito externo al electrodo estándar de hidrógeno. Estos electrodos metálicos son por tanto las terminales negativas de las correspondientes celdas galvánicas, y a sus potenciales de electrodo se les asigna valores negativos.

3.4.4.- POTENCIAL ESTÁNDAR DE ELECTRODO, E^0

El potencial estándar se define como el potencial de electrodo de una reacción de semicelda cuando la actividad de todos los reactantes y productos presentes es la unidad.

El potencial estándar de electrodo (Figura 14) es una constante física importante que proporciona una descripción cuantitativa de la fuerza impulsora relativa de una reacción de semicelda. Se deberán recordar 4 hechos relacionados con esta constante:

1. El potencial de electrodo depende de la temperatura, y si esta dependencia es significativa debe especificarse la temperatura a la que se le ha determinado.
2. El potencial estándar de electrodo es una cantidad relativa en el sentido de que es, en realidad, el potencial de una celda electroquímica en la que el ánodo es un electrodo de referencia cuidadosamente especificado —el electrodo estándar de hidrógeno— a cuyo potencial se le asigna un valor de cero voltios.
3. El signo de un potencial estándar es idéntico al del conductor en contacto con la semicelda de interés en una celda galvánica, la otra mitad de la cual es el electrodo estándar de hidrógeno.
4. El potencial estándar es una medida de la fuerza impulsora de una semirreacción. Como tal, es independiente de la notación empleada para expresar el proceso de semicelda.

| Elemento | Reacción de electrodos | Potencial de reducción E ⁰ , en volts |
|-----------------|--|---|
| Li | $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | - 3,045 |
| K | $\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$ | - 2,925 |
| Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | - 2,870 |
| Na | $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | - 2,714 |
| Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | - 2,370 |
| Al | $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | - 1,660 |
| Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | - 0,763 |
| Cr | $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | - 0,740 |
| Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | - 0,440 |
| Cd | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | - 0,403 |
| Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | - 0,250 |
| Sn | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | - 0,140 |
| Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | - 0,126 |
| H ₂ | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0,000 |
| Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | + 0,337 |
| I ₂ | $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | + 0,535 |
| Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | + 0,789 |
| Ag | $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | + 0,799 |
| Br ₂ | $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | + 1,080 |
| Cl ₂ | $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | + 1,360 |
| Au | $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | + 1,500 |
| F ₂ | $\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | + 2,870 |

Figura 14. Potencial estándar de electrodo

Las especies situadas en la parte superior y a la izquierda de las ecuaciones de la tabla, son las más fácilmente reducibles, tal como indican los elevados valores positivos de E⁰; son, por tanto, los agentes oxidantes más efectivos. Siguiendo hacia abajo en el lado izquierdo de la tabla, cada especie es un aceptor de electrones menos efectivo que la anterior de ella. Las reacciones de semicelda de la parte inferior de la tabla tienen poca tendencia a producirse tal como están escritas. Por otra parte, tienden a tener lugar en sentido contrario, como oxidaciones. Los agentes reductores más eficaces son, por tanto, aquellas especies que aparecen en el lado derecho de las ecuaciones en la parte inferior de la tabla. Por ejemplo, vemos que el cinc es más fácilmente oxidable que el cadmio, y se deduce que un trozo de cinc sumergido en una disolución de iones cadmio provocaría la deposición de cadmio metálico; a la inversa, el cadmio tiene poca tendencia a reducir a los iones cinc. La tabla también muestra que el hierro (III) es mejor agente oxidante que el ión triyoduro; por tanto, se puede predecir que en una disolución que contiene una mezcla en equilibrio de hierro (III), yoduro, hierro (II), e iones triyoduro, predominará el último par.

3.4.5.- MEDIDA DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO

Aunque el electrodo estándar de hidrógeno es el patrón universal de referencia, se entiende que el electrodo, tal como se describe, no puede construirse en el laboratorio: es un electrodo *hipotético* al que los potenciales determinados experimentalmente se pueden referenciar sólo mediante el cálculo adecuado. La razón por la que el electrodo, tal como se define, no puede prepararse es que los químicos desconocen cómo preparar una disolución con una actividad de ión hidrógeno exactamente igual a la unidad; no existe una teoría adecuada que permita la evaluación del coeficiente de actividad de los iones hidrógeno en una disolución en la que la fuerza iónica sea tan elevada como la unidad, tal como exige la definición.

3.5.- CÁLCULO DE LOS POTENCIALES DE CELDA A PARTIR DE LOS POTENCIALES DE ELECTRODO

Una aplicación importante de los potenciales estándar de electrodo es el cálculo del potencial que se puede obtener de una celda galvánica o el potencial requerido para operar en una celda electrolítica. Estos potenciales calculados (a veces llamados *potenciales termodinámicos*) son teóricos en el sentido de que se refieren a celdas en las que prácticamente no hay paso de corriente; cuando hay paso de corriente en la celda se deben tener en cuenta factores adicionales. Más aún, éstos no tienen en cuenta los potenciales de unión dentro de la celda. Normalmente, éstos son suficientemente pequeños para poder despreciarlos sin serio error.

La fuerza electromotriz de una celda se obtiene por combinación de los potenciales de semicelda tal como sigue:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Donde $E_{\text{cátodo}}$ y $E_{\text{ánodo}}$ con los potenciales de electrodo para las dos semirreacciones que constituyen la celda.

3.6.- CORRIENTES EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Como se señaló anteriormente, la electricidad es transportada dentro de la celda por el movimiento de los iones. Con corrientes pequeñas, se cumple generalmente la ley de Ohm, que se puede escribir $E = I \cdot R$, donde E es la diferencia de potencial en voltios responsable del movimiento de los iones; I es la intensidad de corriente en amperios y R es la resistencia en ohmios del electrolito al paso de la corriente (a resistencia depende de los tipos y concentraciones de los iones en la disolución).

Cuando se transporta electricidad en corriente continua a través de una celda electroquímica, el potencial de celda medido difiere, generalmente, del obtenido mediante cálculos termodinámicos. Esta desviación puede atribuirse a cierto número de fenómenos, incluyendo la resistencia óhmica y diversos efectos de polarización, tales como el sobrepotencial de transferencia de carga, el sobrepotencial de reacción, el sobrepotencial de difusión y el sobrepotencial de cristalización. Generalmente, estos fenómenos tienen el efecto de reducir el potencial de una celda galvánica o de aumentar el potencial necesario para producir una corriente en una celda electrolítica.

3.7.-CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS BATERÍAS

Algunas de las propiedades que una batería debe tener para ser utilizada en una aplicación práctica real son las siguientes:

- a) Un voltaje lo más alto posible y con un mínimo de sobrepotencial.
- b) Durante la descarga, este voltaje se ha de mantener constante.
- c) Debe poseer una alta capacidad y energía específicas.
- d) Durante su almacenamiento debe mantenerse cargada, sin experimentar autodescarga.

- e) Su respuesta a la descarga debe ser rápida.
- f) Alto rendimiento farádico de la reacción de descarga.
- g) Mínimo coste de componentes, manejabilidad y diseño de la batería.
- h) Operar en un amplio intervalo de temperaturas.
- i) Además, en baterías recargables, las reacciones secundarias durante la recarga debe ser mínima y deben poseer un alto número de ciclos de carga y descarga.

En la actualidad se conocen unos cien sistemas electroquímicos que podrían usarse como baterías. Sin embargo, muchos de ellos sólo tienen un interés teórico o histórico y son apenas un par de decenas los sistemas que se usan como baterías comerciales.

3.8.- BATERÍAS CON ELECTRODOS POLIMÉRICOS

3.8.1.- NOCIONES DE LAS BATERÍAS POLIMÉRICAS

El poliacetileno (PA) fue el primer material polimérico propuesto como electrodo de una batería recargable. Este polímero se ha usado tanto como electrodo positivo como negativo de una pila recargable. Se han estudiado celdas con PANi tanto en medio acuoso como en disolventes orgánicos.

Aunque el comportamiento electroquímico del polipirrol (PPy) no es tan complejo como el de la PANi, sus propiedades dependen igualmente de las condiciones de síntesis utilizadas: intensidad de corriente, potencial, electrodos usados, concentración del monómero y del dopante en la disolución de síntesis, electrolito usado, disolvente, etc.

El uso de este polímero, al igual que la PANi, tiene algunas ventajas sobre los electrodos de PA, sobre todo cuando se considera su mayor estabilidad. Así, se han conseguido pilas que disminuyen su capacidad de carga sólo en un 20% después de 1000 ciclos de carga-descarga. Incluso se han logrado realizar más de 1800 ciclos de carga y descarga a una batería con cátodo de PPy.

En Alemania la empresa Varta/BASF comercializó una pila de Li/PPy de geometría cilíndrica en la que se alternaban delgadas películas de Li y PPy.

El politiofeno (PTF) puede ser obtenido, al igual que los polímeros anteriores, por vía química o electroquímica, aunque como iniciadores se pueden usar dímeros, trímeros, tetrameros, etc., en lugar del monómero de tiofeno. Este hecho, junto con la gran variedad existente de monómeros alquílicos de tiofeno, hace que se pueda obtener una extensa gama de polímeros distintos derivados del PTF.

Este polímero puede ser dopado tanto por aniones como por cationes. Este hecho permite que pueda ser usado como electrodo negativo, aunque el catión intercambiado debe ser un alquilamonio, como el tetrabutil o el tetraetilamonio.

Un dispositivo de Li/PTF ha mostrado un alto voltaje de 3,8 V que se mantiene casi constante durante el proceso de descarga. No obstante, la eficiencia de esta pila en el ciclo de carga-descarga fue bastante inferior al observado para el PPy.

Además de los polímeros ya nombrados, otros como el PEDOT (poli[3,4-etilendioxitiofeno]), el poliazuleno, el poli[parafenileno] (PPP) o el policarbazol, también han sido probados como electrodos en baterías recargables.

En conclusión, la idea de conseguir baterías totalmente orgánicas, que entre otras propiedades pueden resolver el problema de contaminación causado por las baterías usadas hasta la fecha, ha marcado la investigación de muchos grupos de científicos de todo el mundo en las tres últimas décadas. Al descubrir los compuestos de intercalación de litio, se pensó en la posibilidad de usar los polímeros conductores como material de intercalación para los electrodos de una batería recargable. Desde entonces se han probado diversos sistemas basados en diferentes polímeros conductores, que se usaron como electrodos de intercalación iónica. Mientras que el poliacetileno fue el primero de los polímeros usados, pronto se puso de manifiesto las graves desventajas de este material. Otros polímeros, como el polipirrol o la polianilina, tienen más posibilidades de ser usados como electrodos en baterías recargables. Así, se han comercializado baterías en las que uno de los electrodos está compuesto de PPy o PANi. Sin embargo, la posibilidad de usar estos polímeros como electrodos en baterías recargables se fue desvaneciendo debido a que los dispositivos diseñados eran superados ampliamente por otros materiales.

Recientemente, el uso de estos polímeros en la fabricación de baterías recargables ha recobrado importancia al demostrarse que su uso junto con materiales aoranosulfurados mejora las propiedades de éstos últimos. [8]

3.9.- CARACTERÍSTICAS

Los polímeros conductores como PPy, PANi, PTF, etc. han sido estudiados ampliamente las últimas tres décadas debido a sus potenciales aplicaciones en sensores, dispositivos ópticos, pilas recargables, membranas... Estos polímeros conductores experimentan un proceso de reducción/oxidación en el que se intercambian iones con el electrolito.

El proceso de entrada de iones al material polimérico desde la disolución se suele llamar *dopado*, mientras que el proceso inverso, es decir, la salida de iones del material polimérico hacia la disolución, *desdopado*. En el dopado tipo p se oxida el polímero y se hace necesaria la incorporación de aniones desde la disolución de electrolito, mientras que en el dopado tipo n se produce la reducción del polímero, que queda con carga negativa, y ahora son cationes los que deben desplazarse desde la disolución hacia el polímero. Un mismo polímero conductor que habitualmente intercambia aniones con el electrolito durante el proceso de oxidación/reducción, se puede sintetizar en presencia de un anión de gran tamaño, como puede ser un polielectrolito, lo que permitirá obtener un polímero que intercambia cationes con el electrolito (Figura 15).

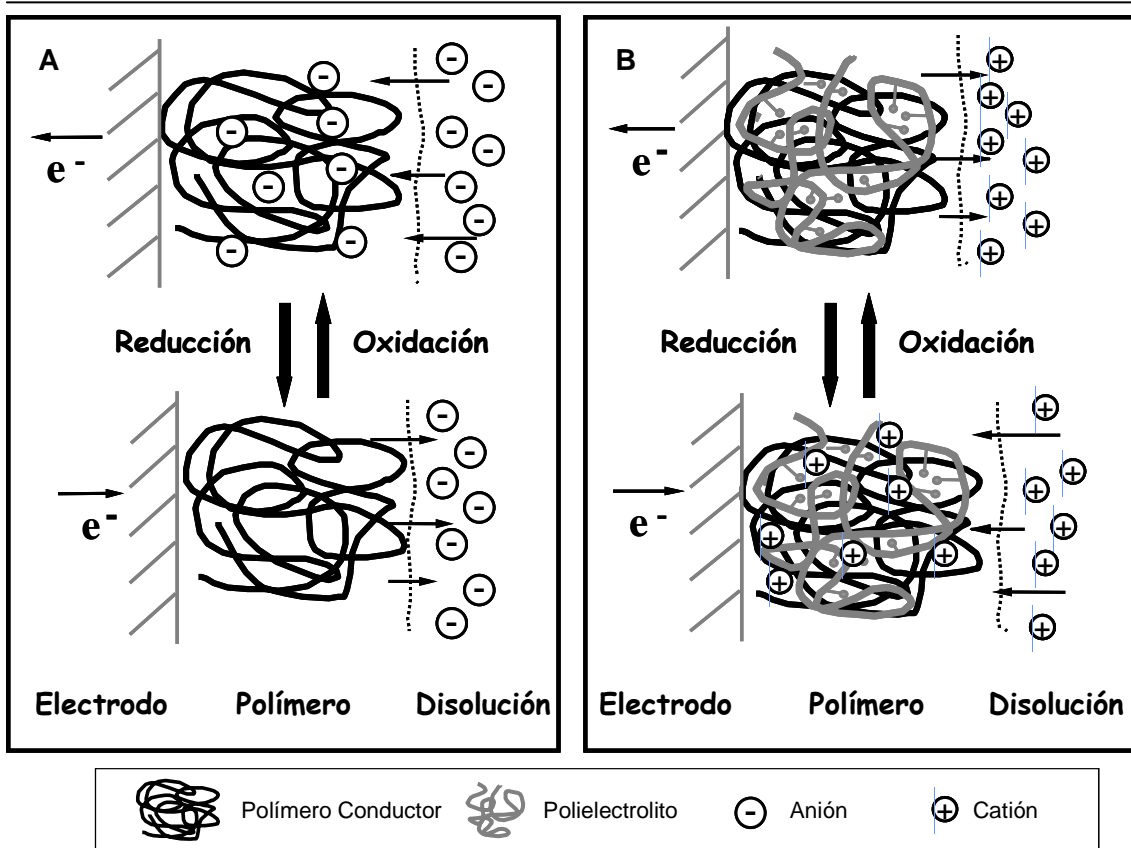


Figura 15.- Intercambio aniónico (A) y catiónico (B) de un polímero conductor durante un proceso de oxidación/reducción [8]

Este intercambio iónico entre el polímero y el electrolito puede ser aplicado a baterías recargables debido a que este proceso tiene las siguientes características:

- La concentración de iones que son incorporados al polímero puede ser controlada por las condiciones de voltaje o intensidad de corriente.
- La entrada y salida de iones se puede llevar a cabo de manera reversible.
- El polímero se mantiene suficientemente estable durante el proceso redox.
- Dependiendo del polímero usado como electrodo se pueden intercambiar cationes o aniones.

Este proceso de fácil intercambio iónico, unido a su reducido peso, su fácil procesabilidad para formar películas, su carácter no perjudicial para el medio ambiente, su bajo precio, etc. generó una gran expectativa en cuanto a la fabricación de baterías recargables con electrodos poliméricos. Este es el objetivo planteado en las baterías totalmente orgánicas, que es lo que nosotros estamos estudiando.

El uso de membranas poliméricas como electrolitos sólidos ha experimentado en los últimos años un gran auge. Como baterías poliméricas se podrían entender tanto las que usan electrodos fabricados con polímeros conductores como aquellas que usan electrolitos sólidos poliméricos.

En la mayoría de los casos, el polímero conductor constituye el electrodo positivo, mientras que el negativo es de un metal con alta carga específica, como el Li, Na, Mg, Zn, etc. Sin embargo, también se han hecho numerosos intentos para lograr electrodos negativos poliméricos y así obtener una pila totalmente orgánica. Existen diversos diseños de baterías en las que al menos uno de los electrodos está fabricado con polímeros conductores.

Para ser útil en la práctica, una batería secundaria debe satisfacer diversos requisitos, como son una alta capacidad, procesos eficientes de carga y descarga, realizar un alto número de ciclos de carga y descarga manteniendo buenas condiciones y buenas características de almacenamiento. Para lograr estos objetivos, un polímero conductor sólo podrá ser usado como electrodo de una batería si cumple las siguientes condiciones:

- 1.- Una alta capacidad de dopado por unidad de peso y volumen.
- 2.- Buena reversibilidad y selectividad en los ciclos de entrada y salida de iones.
- 3.- Rápida difusión del dopante en el interior del polímero.
- 4.- Alta estabilidad química, electroquímica y térmica. Sobre todo con respecto a la disolución de electrolito.
- 5.- Alta conductividad.

Muchos polímeros conductores han sido utilizados como electrodos de baterías. No obstante, polímeros supuestamente con la misma composición dan resultados apreciablemente distintos según el laboratorio en el que se han sintetizado, ya que las propiedades de un polímero dependen en gran medida del tipo de síntesis que se ha realizado: química o electroquímica; temperatura de la síntesis; electrolitos o disolventes utilizados, etc. Por esta razón los resultados de experimentos publicados por diferentes autores en ocasiones no son iguales.

3.10.-USO DE Zn Y Mg COMO ÁNODO

Existen seis diseños posibles de baterías que incluyen al menos un electrodo polimérico (ver Figura 16). De todos ellos, las energías específicas más altas son esperadas para baterías en las que se usa un ánodo metálico con alta carga específica, como son Li, Na, Mg, y Zn, junto con un cátodo polimérico que tenga un bajo peso equivalente y que intercambie cationes con el electrolito.

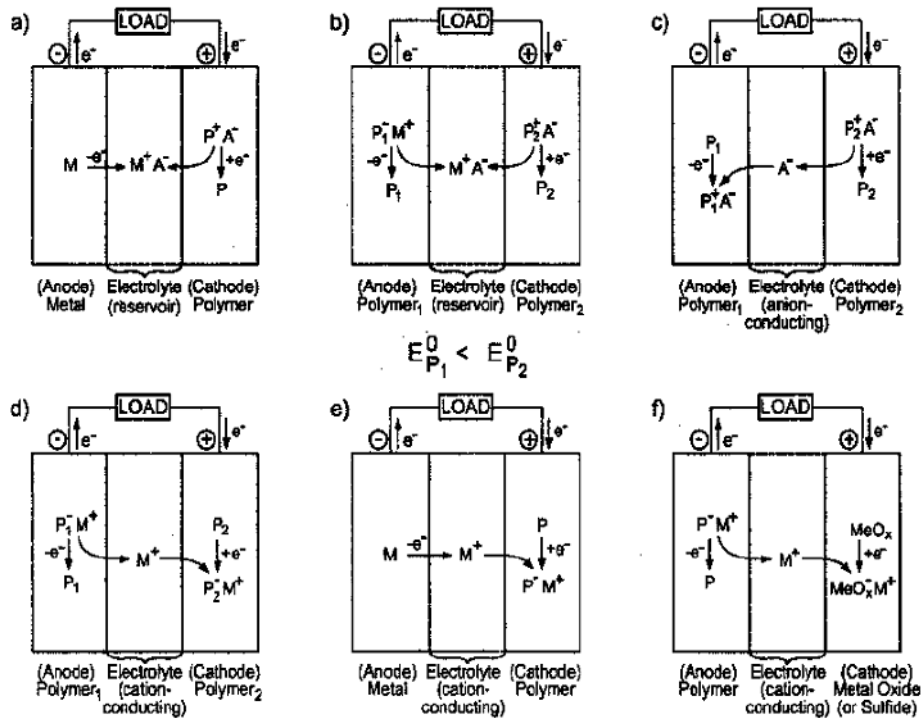


Figura 16. Diseños de baterías con un electrodo polimérico

Sabemos que el Li metálico, cuando es utilizado como electrodo, es el elemento químico que proporciona una mayor energía específica. Esto se debe a su elevado poder reductor (-3 V) y su bajo peso atómico. Pero el Li tiene una gran desventaja con respecto a otros elementos: su poder explosivo en presencia de agua, por lo cual las baterías que usan Li tienen que operar con disolventes orgánicos, lo que trae consigo una serie de desventajas (disminución de la conductividad del electrolito, encarecimiento del sistema y no se impide totalmente la reacción violenta del Li con el electrolito usado).

Debido a estos problemas y también teniendo en cuenta que el precio de Li es excesivamente caro, el uso de este elemento químico como ánodo en baterías recargables se ha ido desechando paulatinamente.

Por los problemas obtenidos con el Li metálico hace que sea necesario utilizar otro tipo de elementos como ánodos en baterías poliméricas. Entre estos elementos metálicos tenemos el Zn y el Mg, los cuales a pesar de tener unas buenas propiedades para ser usados como ánodos en baterías, hasta la fecha han sido muy poco estudiados.

Entre las características del Zn cuando es usado como ánodo su potencial estándar es de (-0,76 V), mucho menor que el Li, y es bastante más pesado que el Li, por lo cual la capacidad específica de este ánodo es de 0.82Ah/g (frente a los 3.86 Ah/g obtenidos para el Li). Teniendo claro todas estas características podríamos decir que no es factible utilizarlo como ánodo, sin embargo el Zn tiene tres ventajas con respecto al Li: su bajo precio (respecto al Li es mucho menor); puede ser usado en disoluciones acuosas y que al formarse el catión Zn^{++} se producen dos electrones, mientras que en el Li^+ se produce un solo electrón.

Teniendo en cuenta esto último podemos decir que el uso de un ánodo de Zn frente a uno de Li, no es ventajoso cuando pensamos en términos gravimétricos, pero sí lo es cuando hablamos en términos de volumen.

Actualmente existen algunos trabajos publicados que hablan de la utilización en baterías del Zn como cátodo polimérico, todos ellos han sido planteados según el esquema a) de la Figura siguiente. En ese esquema, durante la descarga, en el ánodo se generan cationes de Zn^{++} y desde el cátodo se expulsan aniones hacia la disolución de electrolito. Por lo cual es necesario un volumen suficiente de electrolito para el proceso de recarga, teniendo en cuenta este problema nosotros planteamos un diseño de baterías conforme al esquema e) de la Figura 16, donde usamos una sal de Zn^{++} y así durante la descarga, se generan cationes Zn^{++} en el ánodo y penetran cationes Zn^{++} en el cátodo. Por lo cual si tenemos en cuenta este tipo de diseño nos permite usar una mínima cantidad de electrolito e incluso una membrana intercambiadora de cationes Zn^{++} .

Otro elemento químico que recientemente ha vuelto a tener un gran interés por los investigadores para ser usado como ánodo en baterías es el Magnesio (Mg). Entre las ventajas que se obtienen del Mg tenemos su bajo peso atómico y el carácter divalente de su catión, lo que implica una alta equivalencia electroquímica tanto desde el punto de vista gravimétrico como volumétrico. Entre otras ventajas tenemos que su potencial estándar es muy negativo (-2,37 V); es menos reactivo con oxígeno y con agua que el Li, lo que lo hace un buen candidato para ser el sustituto del Li como ánodo. Por último, su relativamente fácil obtención, su abundancia y su carácter no contaminante le confieren un elevado interés en su uso como ánodo en baterías. Esto último le ha permitido usarse en baterías con aplicaciones biomédicas.

Actualmente también se están utilizando otros tipos de cátodos como Nitronaftaleno, Fases Chevre ($M_xMo_6S_8$) o polímeros conductores. Aunque los estudios realizados que incluyen electrodos poliméricos se ajustan al esquema a) de la Figura 16, también se han utilizado cátodos de PEDOT o compuestos organosulfurados con PANi, a los que se incorporan cationes Mg^{++} , lo que demuestra que los polímeros conductores intercambiadores de cationes pueden ser usados como cátodos en baterías que cumplen el esquema e) de la Figura 16.

Sabemos que la deposición electroquímica del Mg es un proceso difícil, esto se debe a que la superficie del Mg metal suele estar recubierto por una película lo que produce una pasivación, lo cual impide la reversibilidad del par Mg^{++}/Mg .

Entre los usos más importantes de baterías que utilizan Mg tenemos, las baterías de reservas, las cuales se mantienen en estado inactivo hasta el momento en que se hace necesario su uso (un ejemplo de este tipo de baterías son las utilizadas en los dispositivos de emergencia).

4.- MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS: VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Los **Métodos electroanalíticos** son una clase de técnicas en química analítica que estudian un analito mediante la medida del potencial (voltios) y/o la corriente eléctrica (amperios) en una celda electroquímica, que contiene el analito. La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. [3]

Las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección experimentalmente bajos y una abundante información de caracterización que describe unos sistemas tratables electroquímicamente. Tal información incluye la estequiometría y la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o de la quimisorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.

Los métodos electroanalíticos tienen ciertas ventajas de carácter general sobre otros tipos de procedimientos. En primer lugar, las medidas electroquímicas son a menudo específicas para un estado de oxidación particular de un elemento. Una segunda ventaja importante es que la instrumentación es relativamente económica. Una tercera característica de ciertos métodos electroquímicos, que puede ser una ventaja o una desventaja, es que proporcionan información sobre las actividades en vez de las concentraciones de las especies químicas. Normalmente, en estudios fisiológicos, las actividades de iones tales como el Calcio o el Potasio son de mayor significación que las concentraciones. [12]

Estos métodos se pueden dividir en varias categorías dependiendo de qué aspectos de la célula son controlados y cuáles se miden. Las tres principales categorías son: *potenciometría* (se miden la diferencia de potenciales en el electrodo), *coulombimetría* (se mide la corriente de las celdas con el tiempo), y *voltamperometría* (se mide la corriente de las celdas mientras se altera activamente el potencial de las celdas).[3]

En la mayoría de las técnicas empleamos un sistema de tres electrodos. Los mismos son conectados, generalmente, a un potencióstato, el cual controla el potencial del WE (electrodo de trabajo) y registra la corriente resultante. [10]

Otra clasificación de los métodos electroanalíticos puede ser:

- a) **Métodos interfaciales**: se basan en fenómenos que tienen lugar en la interfase entre las superficies de los electrodos y la delgada capa de disolución justamente adyacente a estas superficiales. Son los que tienen mayor aplicación.
- b) **Métodos del seno de la disolución**: se basan en fenómenos que ocurren en el seno de la disolución, haciendo todos los esfuerzos para impedir los efectos interfaciales.

Los métodos interfaciales se pueden dividir en dos grandes categorías, *estáticos* y *dinámicos*, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o en presencia de corriente. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas son de particular importancia debido a su rapidez y selectividad.

Los métodos interfaciales dinámicos, en los que las corrientes en las celdas electroquímicas juegan un papel clave, son de diversos tipos. Generalmente, estos métodos son sensibles y tienen intervalos dinámicos relativamente amplios (normalmente de 10^{-8} a 10^{-3} M).

Los diferentes tipos de arreglos de celda y parámetros medidos, definen las técnicas empleadas: voltimetría, galvanometría, polarografía, cronoamperometría, cronovoltimetría, técnicas de pulso, impedancia, etc. [12]

La cronoamperometría es una técnica que mide el cambio de la densidad de corriente (intensidad de corriente por unidad de área) con respecto al tiempo. Esta densidad de corriente es la respuesta del electrodo de trabajo al ser sometido a un salto de potencial desde un potencial E_1 hasta un potencial E_2 .

En el caso de un salto simple, se inicia la experiencia en un valor de potencial E_1 en el cual no se produce ningún proceso farádico y sólo ocurre la carga de la doble capa formada entre el electrodo y la disolución, y a un tiempo igual a cero, se provoca una variación instantánea hasta un potencial E_2 en el que se oxida o se reduce toda la especie en la superficie del electrodo, y se mantiene a este potencial hasta que finaliza la experiencia. Cuando se produce el salto de potencial la doble capa eléctrica tiene que ajustarse de nuevo, de manera que al registrarse la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A continuación, al producirse el proceso farádico de oxidación o reducción, la concentración en las proximidades del electrodo disminuye, estableciéndose un gradiente de concentración y pasando a estar el proceso regido por la difusión de la especie que se oxida o reduce hacia el electrodo.

Se aplica un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo. [9]

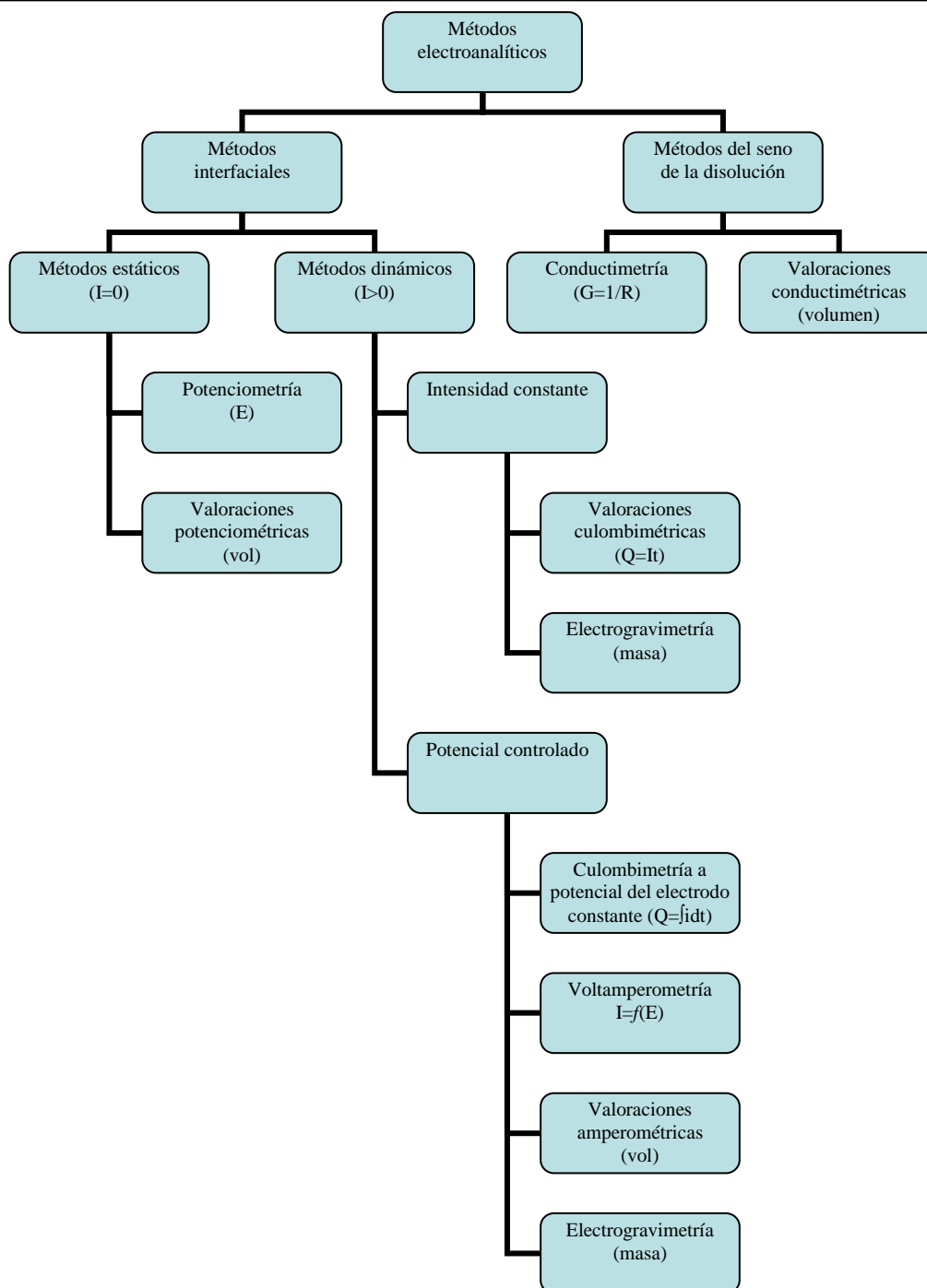


Figura 17. Resumen de los métodos electroanalíticos comunes. El parámetro medido aparece entre paréntesis (I= Intensidad de corriente, E= potencial, R=resistencia, G= conductancia, Q= cantidad de electricidad, t= tiempo, vol=volumen) [12]

4.2.- VOLTAMPEROMETRÍA

Históricamente, el campo de la voltamperometría se desarrolló a partir de la **polarografía**, que es un tipo particular de voltamperometría que fue descubierto por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de los años veinte. La polarografía, que es aún una rama importante de la voltamperometría, difiere de otros

tipos importantes de voltamperometrías en que el microelectrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio (DME).

La voltamperometría es muy utilizada por los químicos inorgánicos, los fisicoquímicos y los bioquímicos, con objetivos no analíticos que incluyen estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas.

4.2.1.- AMPEROMETRÍA

La **amperometría** es ahora una subclase de la voltamperometría en la que el electrodo se mantiene a potenciales constantes durante varios períodos de tiempo. La distinción entre *amperometría* y *voltamperometría* es principalmente histórica. Hubo un tiempo en que era difícil cambiar entre "mantener" y "escanear" un potencial. Esta función es trivial para los modernos potenciostatos, y hoy en día hay poca diferencia entre las técnicas que, o bien "mantienen", "escanean" o realizan ambas cosas en un solo experimento.

Una ventaja que distingue la amperometría de otras formas de voltamperometría es que en la amperometría, las corrientes medidas son un promedio (o una suma) en el tiempo. En la mayoría de las voltamperometrías, las corrientes medidas deben considerarse de forma independiente en intervalos de tiempo individuales. El promedio utilizado en amperometría da a estos métodos una mayor precisión que a la mayoría de medidas individuales de otras técnicas voltamperométricas.

No todos los experimentos que históricamente fueron amperometría se incluyen ahora en el ámbito de la voltamperometría. En una valoración amperométrica, se mide la corriente, pero esto no sería considerado voltamperometría dado que la solución entera se transforma durante el experimento. Las valoraciones amperométricas son, en cambio, una forma de coulombimetría.[3]

4.3.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA (CV)

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroquímica de microelectrólisis, de tipo transitorio (donde el transporte de materia al electrodo se produce por difusión). Se utiliza para la obtención de información de forma muy rápida sobre las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia electrónica, como los producidos en los materiales electrocromáticos.

De esta manera se puede estudiar el comportamiento durante la reacción redox de las especies químicas presentes en ella. Existen varias formas de voltametría:

- Salto Escalón (Potencial Step)
- Barrido Lineal (Linear sweep)
- Voltametría cíclica (Cyclic Voltammetry)

La técnica de voltametría cíclica (es la que nosotros hemos utilizado) consiste en que, cuando el voltaje alcanza V_2 la exploración se invierte y el voltaje es barrido de vuelta hasta V_1 , originando una forma triangular (Figura 18).

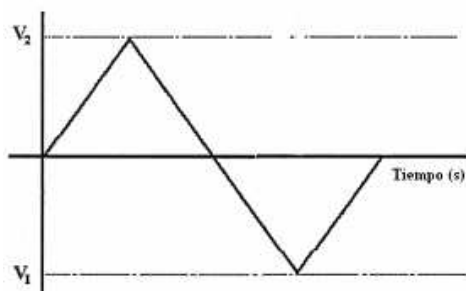


Figura 18. Forma triangular de la VC

El voltaje se mantiene al principio en el potencial inicial (E_0), donde no se produce ningún proceso de electrólisis, y por lo tanto no existe flujo de corriente farádica, la cual, aparece cuando existe un proceso de transferencia directa de electrones en una reacción de oxidación en un electrodo y la reducción en el otro electrodo. La corriente farádica de reducción (catódica) tiene, por convención en electroanálisis, signo positivo y la corriente de oxidación (anódica) signo negativo.

Cuando vamos aumentando el voltaje, el compuesto que está reducido empieza a recibir electrones, originando que la superficie del electrodo se oxide. A un valor determinado la dirección del barrido cambia de sentido, ocasionando a la superficie oxidada que vuelva a ser reducida. Una vez que el voltaje vuelve al punto inicial se puede considerar finalizado el experimento.

Esto tiene la ventaja de que el producto de una reacción de transferencia que ocurre en el barrido directo puede ser probado de nuevo en el barrido inverso. Posteriormente se mide la respuesta de la especie electroactiva en un gráfico, registrándose curvas I-E, que son comúnmente denominadas voltagramas. El comportamiento típico de la corriente en un experimento de voltametría cíclica se muestra en la Figura 19.

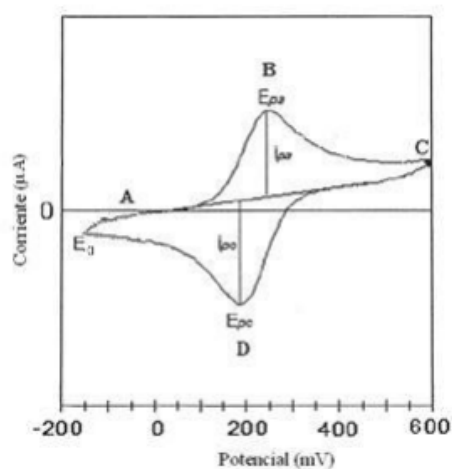


Figura 19. Voltagrama para voltametría cíclica

La VC es útil tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. En el ámbito cualitativo se puede tener una idea del valor del potencial al que se oxida o se reduce una especie, y del potencial al que se reduce u oxida la especie formada. Esto dependerá de si el proceso incluye una transferencia electrónica simple o si hay reacciones químicas acopladas al mismo. [10]

Las voltametrías cíclicas múltiples permiten:

- 1.- Determinar el desarrollo necesario o no necesario de un acoplamiento redox.
- 2.- Determinar el número de electrones transferidos en una reacción.
- 3.- Potenciales formales.
- 4.- Constantes de velocidad.
- 5.- Mecanismos de reacción.
- 6.- Coeficientes de difusión.

La voltametría cíclica nos permite saber si una especie es electroactiva: la aparición de un pico de corriente a un potencial dado indica si el material está envuelto en la reacción. [9]

4.4.- POTENCIOMETRÍA

La potenciometría mide pasivamente el potencial de una solución entre dos electrodos, afectando muy poco a la solución en el proceso. El potencial se relaciona entonces con la concentración de uno o varios analitos. La estructura de la celda utilizada se designa a menudo como un electrodo a pesar de que en realidad contiene dos electrodos: un *electrodo indicador* y un *electrodo de referencia*. La potenciometría generalmente utiliza electrodos construidos *selectivamente* sensibles a los iones de interés, tales como un electrodo selectivo de fluoruro. [3]

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables. Desde el comienzo del siglo XX, las técnicas potenciométricas se han utilizado para la detección de los puntos finales en los métodos volumétricos de análisis. De origen más reciente son los métodos en los que las concentraciones de los iones se obtienen directamente del potencial de un electrodo de membrana selectiva de iones. Tales electrodos están relativamente libres de interferencias y proporcionan un medio rápido y conveniente para estimaciones cuantitativas de numerosos aniones y cationes importantes.

El equipo requerido para los métodos potenciométricos es sencillo y económico e incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para la medida del potencial.

4.4.1.- ELECTRODOS DE REFERENCIA

En la mayor parte de las aplicaciones electroanalíticas, es deseable que el potencial de semicelda de uno de los electrodos sea conocido, constante, y completamente insensible a la composición de la disolución en estudio. El electrodo que se ajusta a esta definición se llama **electrodo de referencia**. Junto con el electrodo de

referencia se emplea un **electrodo indicador o de trabajo**, cuya respuesta depende de la concentración de analito.

El electrodo de referencia ideal:

- Es reversible y obedece a la ecuación de Nernst.
- Presenta un potencial que es constante en el tiempo.
- Retorna a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes pequeñas.
- Presenta poca histéresis con ciclos de temperatura.

Hay muchos tipos de electrodos de referencia: electrodos de calomelanos, electrodos de plata/cloruro de plata...El electrodo de referencia más ampliamente comercializado consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio saturada con cloruro de plata. Estos electrodos tienen la ventaja de que pueden utilizarse a temperaturas superiores a 60°C, mientras que los electrodos de calomelanos no.

4.4.2.- ELECTRODOS INDICADORES METÁLICOS

Un electrodo indicador ideal responde de forma rápida y reproducible a los cambios de actividad del ión analito. Hay dos tipos de electrodos indicadores: **metálicos y de membrana**. Dentro de los metálicos tenemos *electrodos de primera clase*, *electrodos de segunda clase*, *electrodos de tercera clase* y *electrodos redox*. Dentro de los de membrana tenemos *electrodos de membrana cristalina* y *electrodos de membrana no cristalina*.



**CAPÍTULO II. PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

1.- DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

En este proyecto se estudia la respuesta de los polímeros PPy/PVS y PPy/DBS al ser usados como cátodos en baterías poliméricas con ánodos de Zinc y Magnesio. Se tratará de obtener las mejores películas poliméricas que incorporen estos cationes durante la descarga y los expulsen durante la recarga de la batería. Este esquema conjuga las buenas características del Zn y Mg metálico para ser usado como ánodo de baterías con las buenas propiedades de los polímeros conductores y la poca cantidad de electrolito necesaria para el funcionamiento de la batería.

Primero se estudiará el intercambio catiónico de estos polímeros en diferentes disolventes y, a continuación, la capacidad del electrodo polimérico durante la carga y descarga del mismo, aplicando distintas intensidades de corriente.

2.- INTERÉS DEL PROYECTO

El uso de polímeros conjugados como cátodos permite obtener un dispositivo ligero que evitaría muchos de los problemas de contaminación medioambiental que plantea el uso de metales en la fabricación de baterías. En este proyecto se plantea un primer paso hacia la obtención de baterías totalmente orgánicas, beneficiosas para el medio ambiente y el mundo en que vivimos, en el que poco a poco nos concienciamos de lo importante que es nuestro entorno y su cuidado. Así, si se desarrolla esta idea, tendremos sistemas portátiles de generación y almacenamiento de carga eléctrica (en teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc) poco perjudiciales para el medio ambiente, consiguiendo una mejora importante del mismo.

Además, una de las aplicaciones más interesantes de este tipo de baterías es el desarrollo de los vehículos eléctricos, que necesitan de un sistema de acumulación de energía eléctrica que alargue el tiempo de autonomía de dichos vehículos y que sean lo menos perjudiciales posible para el medio ambiente (es el problema que están teniendo actualmente este tipo de vehículos).

En la Región de Murcia son escasos los grupos dedicados a la investigación en baterías, lo que confiere a este proyecto un interés adicional para nuestra región.

3.- MATERIAL UTILIZADO

Vamos a repasar el material y equipos empleados para dicho estudio:

3.1.- POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO: “BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS SP-50”

Este equipo (Figura 20) nos permite aplicar tanto corrientes como potenciales constantes mientras recoge la respuesta generada por el polímero. Controla una celda de tres electrodos: el *electrodo de trabajo* (WE), cuyo potencial es controlado en todo momento por el uso de un *electrodo de referencia* (RE); y el tercer electrodo es una placa de Pt que funcionará como *contraelectrodo* (CE).



Figura 20. Potenciostato/Galvanostato

En el esquema de la Figura 21 podemos ver el circuito eléctrico del potenciostato, que se describe generalmente en forma de simples op- amps.

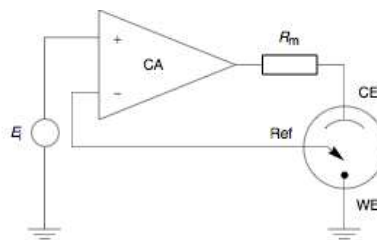


Figura 21. Esquema de un potenciostato

3.2.- CELDA ELECTROLÍTICA

En la celda electrolítica tiene lugar todo el proceso. Se introduce una disolución de electrolito, necesario para que exista conductividad eléctrica y se pueda cerrar el circuito. Como ya hemos dicho, la celda electrolítica está compuesta por tres electrodos (Figura 22): el *electrodo de referencia* (2), que marca el voltaje de trabajo, el *electrodo de trabajo* (1) y el *contraelectrodo* (3), ambos de platino. La tapa de la celda tiene cinco agujeros por los que se introducen los tres electrodos y el burbujeador de nitrógeno, cuyo fin es desplazar el oxígeno presente en la disolución y en la superficie de la misma para mantener una atmosfera inerte durante la realización de los ensayos. Las soluciones que se usan en la celda electrolítica son desoxigenadas con nitrógeno de pureza 99.999% de la firma S.E.O: el flujo de nitrógeno se mantiene durante todo el experimento pasando sobre la superficie de la disolución, con el fin de evitar la entrada de oxígeno.



Figura 22. Celda Electrolytica

3.3. BALANZA “SARTORIUS CP 124S “

Se ha utilizado una balanza analítica con capacidad desde 0.01 mg hasta 120 g, donde pesamos los gramos de cada compuesto para realizar las disoluciones y el polímero, además de los electrodos con y sin película de polímero.



Figura 23. Balanza Sartorius CP 124S

3.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO “HITACHI S-3500N”

El *Microscopio electrónico de barrido* (Figura 24) o *SEM (Scanning Electron Microscope)*, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que las características espacialmente cercanas en la muestra

pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.



Figura 24. Microscopio electrónico Hitachi S-3500N

3.5. SOFTWARE “EC-LAB EXPRESS V5.15”

Todas las experiencias se llevaron a cabo gracias a este Software de electroquímica especialmente diseñado para el potenciostato, el cual permite usar diferentes técnicas, tales como las expuestas en el Capítulo I de este proyecto (cronoamperometrías, voltametrías cíclicas, potenciometrías...)

4.- METODOLOGÍA

Teniendo en cuenta que nuestro objetivo principal es la obtención de electrodos poliméricos que permitan el intercambio catiónico de Zn^{++} y Mg^{++} , exclusivamente, y su uso como cátodos de baterías de Zinc y Mg, podemos seguir los siguientes pasos:

1. Preparación de las disoluciones de electrolito.
2. Disposición de la celda electrolítica y sus elementos.
3. Síntesis del PPy/PVS y del PPy/DBS y penetración del Zinc o Magnesio en el polímero mediante cronoamperometría.
4. Confirmación de la presencia del Zn o Mg en el polímero, mediante EDX.
5. Caracterización del intercambio iónico durante el proceso de oxido/reducción del Polímero PPy/PVS y PPy/DBS: lo realizamos mediante voltametría cíclica y potenciometría.

4.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Hemos preparado varias disoluciones de electrolitos para estudiar el comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. Los electrolitos preparados fueron (ver Figura 25):

- 1^a) Disolución de Zn(Tf)₂: Zn(F₃C-SO₃)₂
 2^a) Disolución de Mg(Tf)₂: Mg(F₃C-SO₃)₂

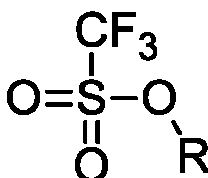


Figura 25. Estructura del R-(F₃C-SO₃)₂, R= Zinc o Magnesio

Procedimiento:

- Disolución de Zn(Tf)₂ 0,1M en 50 ml

$$P_m = 363,53 \text{ g/mol}$$

$$m = M * P_m * V = 0,1 * 363,53 * 0,05 = 1,8177 \text{ g}$$

- Disolución de Mg(Tf)₂ 0,1M en 50 ml

$$P_m = 322,45 \text{ g/mol}$$

$$m = M * P_m * V = 0,1 * 322,45 * 0,05 = 1,61225 \text{ g}$$

Una vez que tenemos los gramos del compuesto químico pesados, se le agrega agua desionizada (Mili-Q) hasta completar el volumen deseado (100 ó 50 ml). El agua desionizada (Mili-Q) tiene una resistividad mayor de 18 MΩ.

Todo el material antes de usarse, fue limpiado y enjuagado con agua desionizada, eliminando cualquier rastro de compuestos anteriores.

4.2. DISPOSICIÓN DE LA CELDA ELECTROLÍTICA Y SUS ELEMENTOS

El sistema electrolítico en el que hemos realizado los experimentos cuenta con los siguientes elementos:

- Recipiente de la *Celda electrolítica* con la disolución pertinente en su interior bañando a los electrodos.
- *Electrodo de trabajo*, sobre el cual se pretende conseguir la polimerización. Se ha utilizado un electrodo de Pt de 1 cm² para la realización de todos los experimentos, exceptuando un único experimento, realizado con electrodo de Zn.

- **Contraelectrodo**, que se coloca enfrentado al electrodo de trabajo, a corta distancia pero sin entrar en contacto para permitir un buen funcionamiento.
- **Electrodo de referencia** de Ag/AgCl, situado en un recipiente externo conectado a la celda mediante un puente salino. Este tercer electrodo sirve para fijar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia (la corriente sigue pasando entre el electrodo y el Contraelectrodo).
- **Puente salino**, que permite el intercambio iónico con el electrodo de referencia, evitando la contaminación de la muestra en la disolución.

4.3. SÍNTESIS DEL PPY/PVS Y DEL PPY/DBS Y PENETRACIÓN DEL ZINC O MAGNESIO EN EL POLÍMERO MEDIANTE CRONOAMPEROMETRÍA

Se han sintetizado varios polímeros para estudiar su comportamiento como cátodos en baterías de Zinc o Magnesio. Se realizaron síntesis de los siguientes polímeros:

1^a) PPy/PVS (Polipirrol/Polivinil sulfonato sódico), con distinto grosor de película y variando la concentración de cada componente.

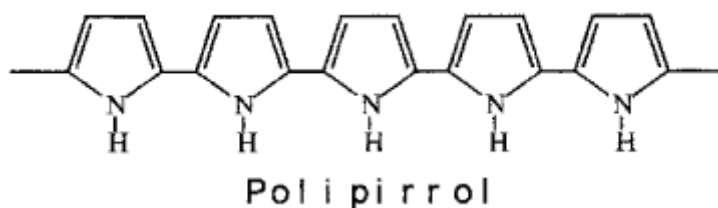


Figura 26. Estructura del Polipirrol

2^a) PPy/DBS (Polipirrol/ Dodecil-bencil-sulfonato), con distinto grosor de película y variando la concentración de cada componente.



Figura 27. Estructura del DBS

En este trabajo se usa como cátodo un polímero conductor, el Polipirrol (PPy) dopado con un surfactante, que puede ser el PVS (Polivinil sulfonato sódico) o DBS (Dodecil-bencil-sulfonato). El PPy es electroactivo, por lo que puede reducirse, perdiendo su carga positiva, mientras que el PVS y el DBS mantienen su carga negativa y no es expulsado durante el proceso de oxidoreducción. Por tanto, cuando se reduce el PPy, el co-polímero queda cargado negativamente, lo cual fuerza la entrada de cationes de la disolución, con el fin de mantener la electroneutralidad (ver Figura 28). El gran tamaño y entrecruzamiento de las cadenas de PVS y DBS no permiten su salida. De manera que, durante la descarga, el electrodo metálico (ánodo) se oxida y se forman cationes que se difunden hacia la disolución, mientras tanto, en el electrodo polimérico

(cátodo) se produce la reducción, lo que crea una carga negativa sobre el polímero que debe ser compensada con cationes provenientes del electrolito. En el caso de baterías reversibles, durante la recarga el proceso será el inverso, los cationes son expulsados del cátodo polimérico y se depositan en el ánodo metálico.

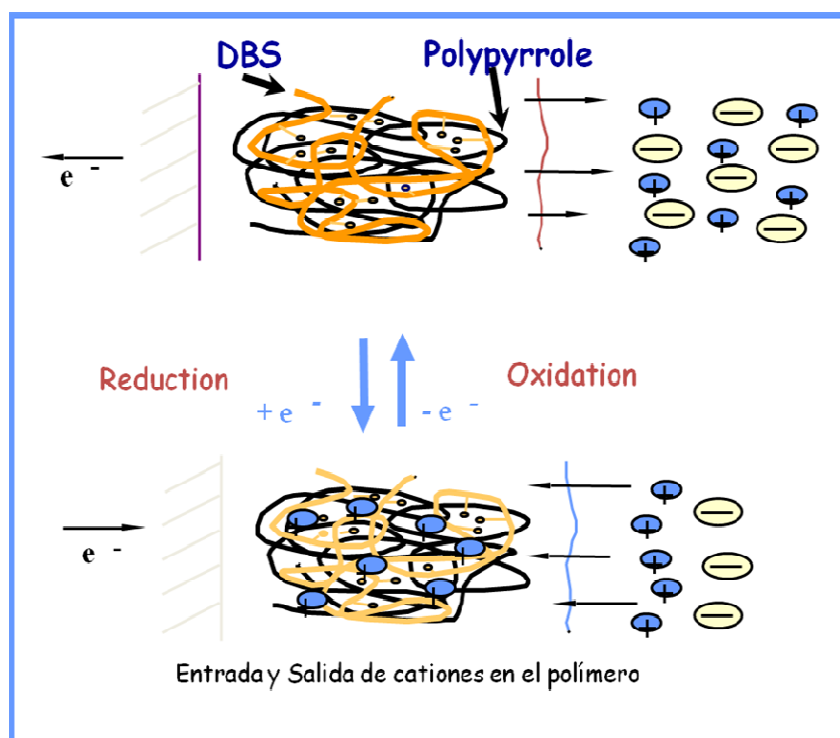
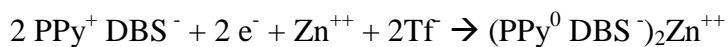
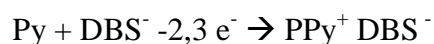
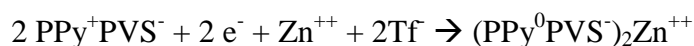
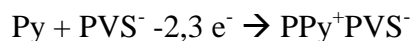
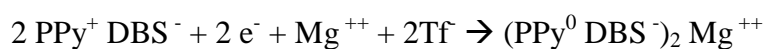
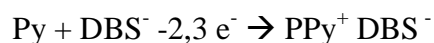
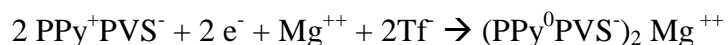
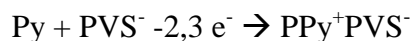


Figura 28. Esquema del proceso químico

Disolución de electrolito de $Zn(Tf)_2$:



Disolución de electrolito de $Mg(Tf)_2$:



Los polímeros sintetizados son los siguientes (el PPy, PVS y DBS son líquidos, con lo que hay que medir el volumen a emplear, enrasar hasta 25mL y si no se disuelven totalmente, se le obliga mediante ultrasonidos).

Se han sintetizado mediante cronoamperometría películas de PPy/PVS y PPy/DBS de diferente tamaño manteniendo un potencial constante de $E = +0.8$ V y dejándolo el tiempo necesario hasta alcanzar la carga de polimerización requerida. El polímero se ha depositado sobre un electrodo de Pt de 1 cm^2 (exceptuando el último experimento, realizado con electrodo de Zn con las mismas dimensiones). La masa depositada oscila entre 1 y 5 mg.

Veamos una tabla resumen de los experimentos realizados:

| EXPERIMENTO | DISOLUCIÓN en 50 mL | | POLÍMERO | | |
|---|---------------------|---------------------|------------|--------------|------------------------|
| | Zn(Tf) ₂ | Mg(Tf) ₂ | PPy/PVS | PPy/DBS | Carga de síntesis (mC) |
| 2 | 0,1M | | 0,1M/0,1M | | 220 |
| 3 | 0,1M | | 0,1M/0,1M | | 500 |
| 4 | 0,1M | | 0,1M/0,05M | | 930 |
| 5 | | 0,1M | 0,1M/0,05M | | 500 |
| 6 | | 0,1M | 0,1M/0,05M | | 920 |
| 7 | | 0,1M | 0,2M/0,05M | | 930 |
| 8 | | 0,1M | | 0,1M/0,05M | 940 |
| 9 | | 0,1M | | 0,1M/0,05M | 1500 |
| 10 | | 0,1M | | 0,1M/0,05M | 3000 |
| 11 | | 0,1M | | 0,1M/0,05M | 3800 |
| 12 | 0,1M | | | 0,1M/0,05M | 1000 |
| 13 | 0,1M | | | 0,1M/0,05M | 3000 |
| 14 | 0,1M | | | 0,1M/0,05M | 5000 |
| 15 | 0,1M | | | 0,248M/0,05M | 4000 |
| 16 (Realizado sobre electrodo de Zn) | 0,1M | | | 0,1M/0,05M | 3000 |

Tabla 1.- Resumen de la experimentación realizada

Una vez sintetizados los polímeros con la técnica de la *cronoamperometría* y antes de proceder a los ciclos de carga y descarga realizados mediante *potenciometría*, la película fue sometida a diferentes ciclos voltamétricos (*voltametría cíclica*) en disolución acuosa de $\text{Zn}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_2$ o $\text{Mg}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_2$ 0.1 M. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl. Los electrodos de Zn y Mg tienen un área de 1 cm^2 .

La película del polímero, en este caso PPy/PVS o PPy/DBS, se introduce en el electrodo de trabajo. En la Figura 29 se aprecia un electrodo polimerizado con PPy/PVS.



Figura 29. Electrodo polimerizado

Luego se introduce en la celda electroquímica descrita anteriormente. Como ya hemos dicho, en ella se coloca el electrodo de trabajo en el centro, el contraelectrodo a la izquierda y el electrodo de referencia a la derecha como se aprecia en la Figura 30.

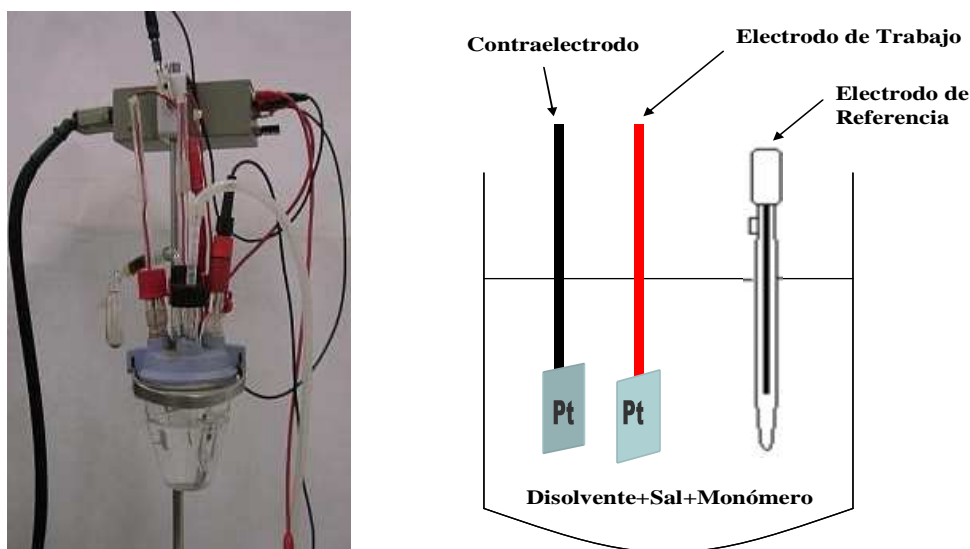


Figura 30. Celda electroquímica. Esquema celda electroquímica

Lo que se realizara en el interior de la celda electroquímica será un intercambio catiónico, es decir, durante la descarga, en el ánodo se producirán cationes ya sea de Zn^{++} o Mg^{++} y en el cátodo son estos mismos cationes los que son incorporados. Contrariamente, durante la recarga, los cationes de Zn^{++} o Mg^{++} son expulsados del polímero y se depositan sobre el ánodo.

En las reacciones de polimerización la celda contiene un gran volumen de disolución formada por un disolvente, una sal soluble y un monómero (Figura 30). La celda contiene el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Al pasar una corriente constante haciendo de ánodo el electrodo de trabajo, éste se recubre de polímero. Durante el proceso de oxidación a potenciales altos, el monómero de pirrol se va depositando sobre el electrodo formando cadenas poliméricas largas, es decir, formando cadenas de polipirrol, quedando el electrodo de trabajo recubierto por ambas caras por una capa de éste (Figura 29). La técnica que permite la polimerización es la cronoamperometría, la cual mediante la introducción en la celda de la disolución de Polipirrol y PVS, posibilita la polimerización sobre el electrodo de una película de PPy/PVS.

La electropolimerización (o polimerización electroquímica electroiniciada) es un proceso rápido: unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se recubre con una película negra. Los requerimientos tecnológicos no son restrictivos: con algunos monómeros es posible trabajar en soluciones acuosas con temperaturas y presiones ambientales, como es nuestro caso. La condición más restrictiva es el requerimiento de una atmósfera inerte si se desea producir películas para algunas aplicaciones específicas.

Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga. La disolución sólo contiene un disolvente, que puede ser diferente del empleado en la síntesis y una sal, que también puede ser diferente. Antes de realizar este estudio, todos los electrodos vuelven a ser enjuagados con Mili-Q para evitar así cualquier resto que pudiera quedar de la disolución anterior, así como el propio vaso de la celda electroquímica.

Resumiendo, hay que hacer dos ensayos en la celda electrolítica:

1º) Síntesis del polímero: se pone la disolución de polímero en la celda y los 3 electrodos. Hacemos una cronoamperometría, para que el polímero se deposite sobre el electrodo de trabajo. Cuanto mayor tiempo estemos sintetizando, más gruesa (más cargada) estará la película de polímero.

Una vez sintetizada la película de polímero en el electrodo, se calcula la masa depositada sobre el mismo:

$$M_{\text{electrodo con película}} - M_{\text{electrodo sin película}} = M_{\text{película sintetizada}}$$

Con la misma disolución hemos hecho distintos experimentos, únicamente cambiando el tiempo de carga.

2º) Quitamos la disolución de polímero de la celda, volvemos a lavar todo (incluido el electrodo sintetizado) con Mili-Q y vertimos la disolución de electrolito, previamente hecha. Introducimos los 3 electrodos (el de trabajo ya sintetizado), ponemos el puente salino para permitir el intercambio iónico y realizamos las pruebas pertinentes (voltametría cíclica, potenciometrías...).

Para que los cationes de Zn o Mg (Zn^{++} o Mg^{++}) se introduzcan en la matriz del polímero es preciso que en primer lugar la celda esté bañada en la disolución correspondiente. A continuación se debe proceder a la aplicación de la técnica *Voltametría Cíclica* (Figura 31).

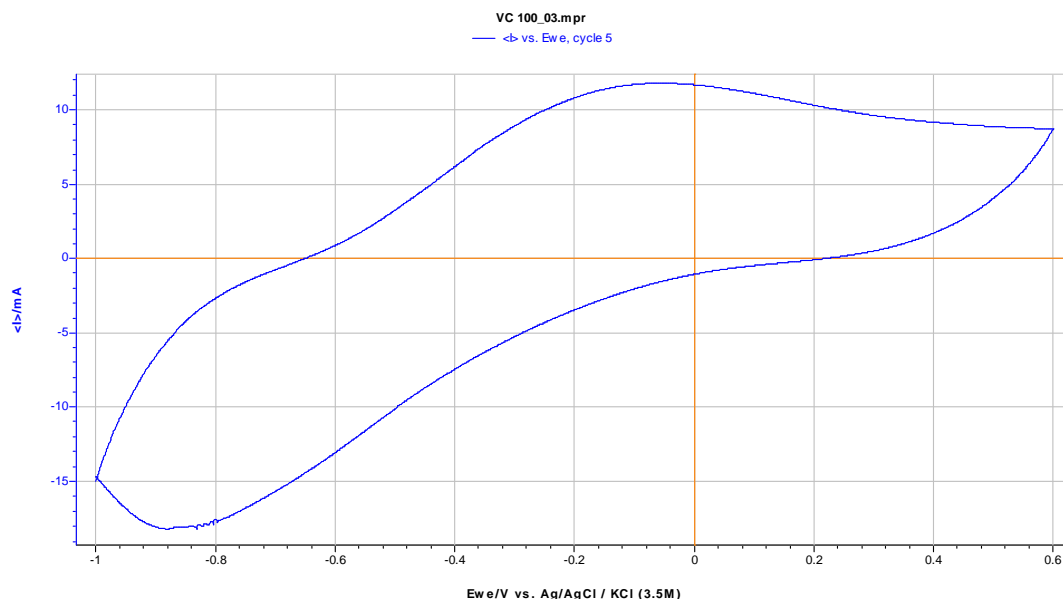


Figura 31.- Ejemplo de una Voltametría Cíclica

La Voltametría cíclica (VC) es la técnica más usada para la adquisición de información cualitativa sobre reacciones electroquímicas. Esta técnica proporciona información sobre procesos redox, reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y sobre procesos de adsorción. Esto ofrece una rápida localización del potencial redox de las especies electroactivas. La VC consiste en escanear linealmente el potencial de un electrodo de trabajo estacionario usando una onda de potencial triangular. Durante el cambio de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante de las reacciones electroquímicas (debidas a la aplicación de potencial). Como resultado se obtienen los denominados voltagramas.

4.4. CONFIRMACIÓN DE LA PRESENCIA DE ZN O MG EN EL POLÍMERO

Para confirmar la presencia o no del Zn o del Mg, utilizaremos el Microscopio electrónico (Figura 24), en el cual introducimos las películas formadas en los electrodos, y podemos determinar los elementos químicos de los que está compuesta dicha película.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. Este equipo además, posee un accesorio que nos posibilita la realización de estudios de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). Esta técnica nos permite conocer la composición de las películas de polímeros. Se utilizará para estudiar el intercambio iónico, así como para confirmar la presencia de Zn o Mg en nuestro polímero.

4.5.- CARACTERIZACIÓN DEL INTERCAMBIO IÓNICO DURANTE EL PROCESO DE OXIDO/REDUCCIÓN DEL POLÍMERO PPy/PVS Y PPy/DBS

Como caracterización de la batería entendemos, el conjunto de aquellos ensayos y cálculos, que nos proporcionen información relativa a las propiedades de nuestra batería tales como capacidad, ciclos de carga y descarga, voltaje a circuito abierto, etc.

Nosotros hemos usado la cronopotenciometría para estudiar los ciclos de carga y descarga. Estas técnicas y las medidas realizadas serán explicadas y comentadas en el apartado de Resultados y Discusión (Capítulo III).



CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMERO

La síntesis de las películas de polímero se ha realizado mediante la técnica de cronoamperometría, usando un potencial constante de 0.8 V. Este potencial se aplica durante el tiempo necesario para obtener la carga necesaria para cada caso. En la Figura 32 podemos ver cómo se va cargando la película de polímero a lo largo del tiempo (a medida que aumenta el tiempo, la cantidad de polímero que se deposita sobre el electrodo de Platino aumenta).

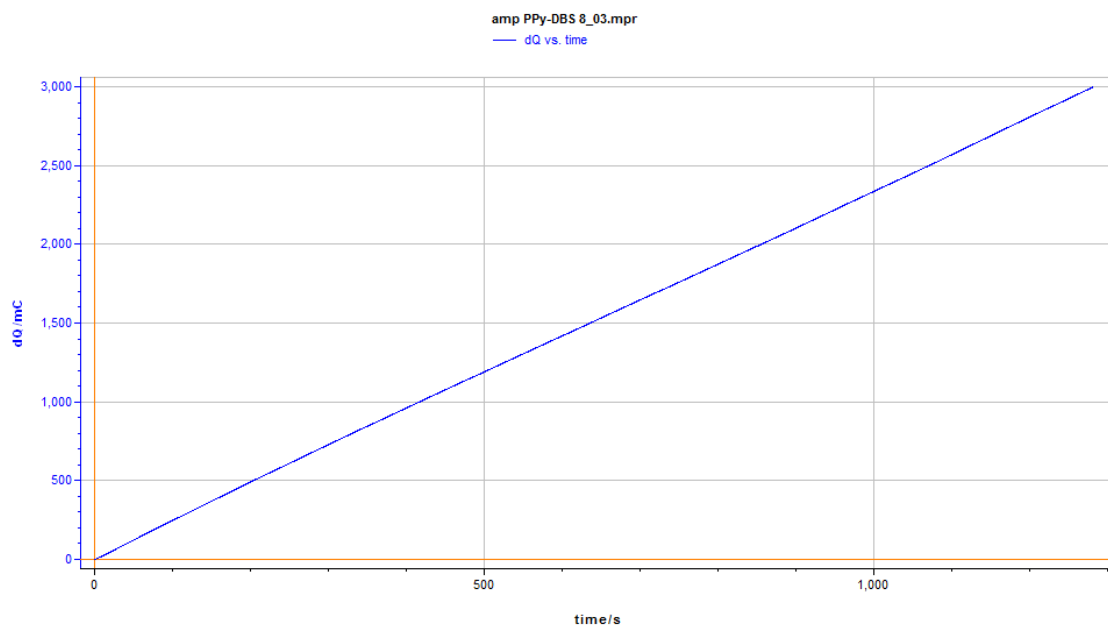


Figura 32. Carga de síntesis de una película polimérica

2.- PENETRACIÓN DEL Zn O Mg DENTRO DEL POLÍMERO

Una vez que se ha generado el polímero PPy-DBS o PPy-PVS sobre el electrodo de Platino, éste se extrae y se introduce en una disolución electrolítica libre de monómero con el fin de estudiar los ciclos de carga y descarga usando el polímero conductor como electrodo de trabajo, una placa de Pt como contraelectrodo y un Ag/AgCl como referencia. En este proyecto se han usado disoluciones de $ZnTf_2$ o $MgTf_2$ 0.1 M.

Con anterioridad a llevar a cabo los ciclos de carga y descarga, se ha examinado el comportamiento de la película de polímero en el seno de una disolución electrolítica como la especificada anteriormente.

Para este estudio se registran varios ciclos voltamétricos consecutivos entre +0.6 V y -0,8 V. Como se muestra en la Figura 33, el primer ciclo presenta una menor carga de reducción que los siguientes, observándose cómo la carga aumenta en ciclos consecutivos hasta llegar a un valor constante.

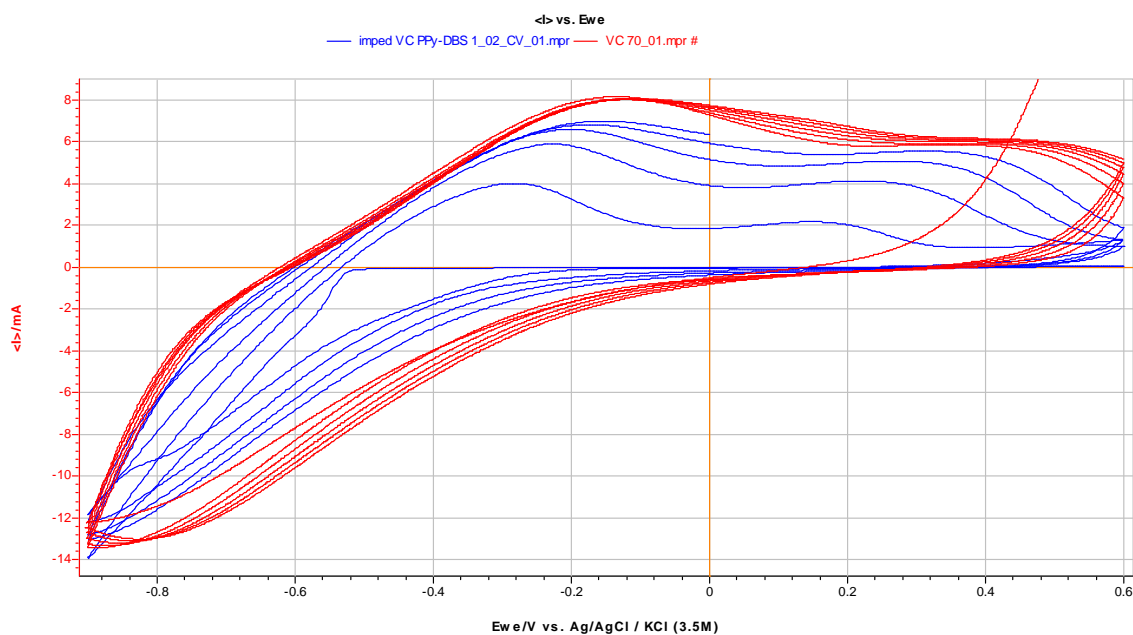


Figura 33. Voltograma completo

Hemos tabulado los valores de las cargas correspondientes a lo largo de los ciclos de la Figura 33 para ver cómo se van acercando a un valor determinado:

| Número de ciclo | Carga de oxidación (mC) | Carga de reducción (mC) |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 2 | 30,67 | -12,59 |
| 3 | 44,68 | -21,25 |
| 4 | 52,66 | -27,49 |
| 5 | 57,90 | -30,61 |
| 6 | 67,67 | -41,67 |
| 7 | 67,38 | -40,76 |
| 8 | 66,63 | -44,74 |
| 9 | 66,59 | -47,20 |
| 10 | 67,90 | -50,06 |

Tabla 2.- Capacidades de carga y descarga en 10 ciclos de una voltametría cíclica completa

En Tabla 2 se aprecia claramente cómo la carga aumenta con el ciclado, en este caso, para la oxidación, desde 30,67 mC en el primer ciclo, hasta los 67,9 mC en el décimo.

Este hecho nos demuestra que la película de polímero recién sintetizada presenta una alta resistencia a la penetración de cationes en su interior y a medida que vamos ciclando, los cationes de la disolución acceden más fácilmente a las partes más internas del polímero.

Esta misma conclusión también se puede extraer cuando se realizan ciclos de carga y descarga con la película recién preparada, es decir, se realiza una potenciometría sin realizar previamente una voltametría cíclica. En este caso la capacidad resultante es pequeña. Sin embargo, si una vez que se ha ciclado la película en el electrolito se hacen

los ciclos de carga y descarga (primero hacemos una voltametría cíclica y luego la potenciometría), las capacidades obtenidas resultan mucho mayores.

Esta hipótesis se vuelve a comprobar en la Figura 34 en la que se han obtenido los espectros de impedancias de una película de PPy/DBS con 2008 mC de carga de polimerización en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M, antes y después de ciclarla: antes de realizar la voltametría cíclica (en rojo) y después (en azul). Es sabido que cuanto más resistiva es una película, el semicírculo obtenido en el espectro de impedancias es mayor. En nuestro caso, el semicírculo obtenido antes de la voltametría cíclica es mucho mayor que el obtenido después de efectuarla, es decir, tiene mayor resistencia a la penetración de cationes antes de darle los ciclos que después.

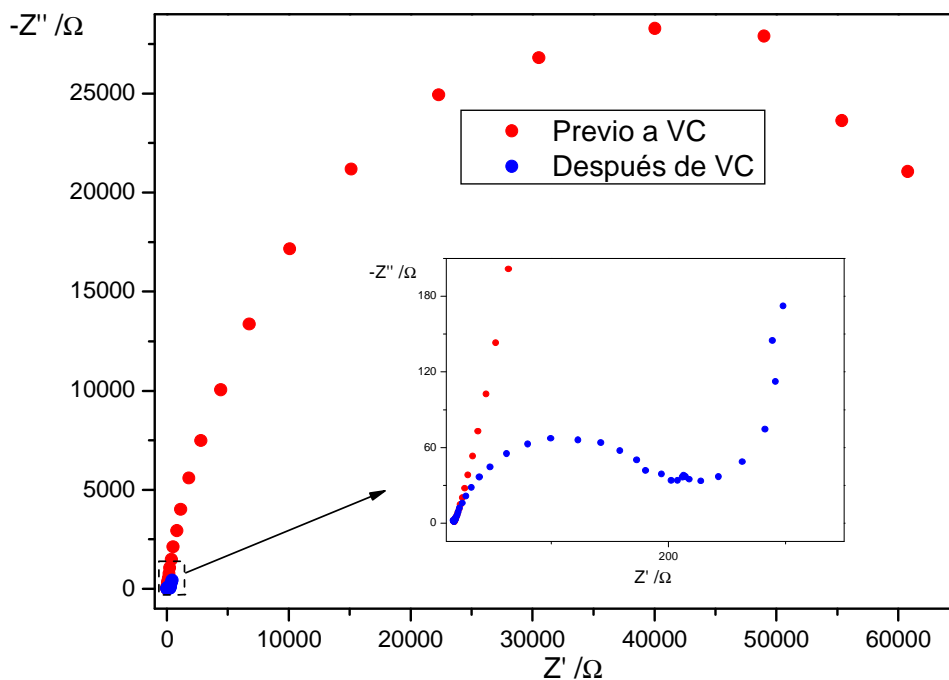


Figura 34.- Impedancias de una película de PPy/DBS con 2008 mC de carga de polimerización en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M antes y después de ciclarla.

De esta forma, se ha concluido que las películas de polímero han de ser activadas mediante una serie de ciclos voltamétricos consecutivos en el electrolito, hasta alcanzar un resultado estable. Además, como es lógico, el número de ciclos que se llevan a cabo es mayor cuanto más gruesa es la película de polímero depositada en el electrodo de platino, ya que es mayor la resistencia a la penetración de cationes en el interior de la película. Ver otro ejemplo en el punto 1 del Anexo I.

3.- CONFIRMACIÓN DE LA PRESENCIA DE ZN O MG EN EL POLÍMERO

La confirmación de la presencia de cationes Mg^{++} o Zn^{++} en el interior del polímero se ha obtenido mediante **espectroscopia de Emisión Dispersiva de Rayos X (EDX)** de películas de polímero oxidadas y reducidas, sometidas previamente a varios ciclos voltamétricos en la disolución de $Mg(F_3C-SO_3)_2$ y $Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M. Una vez cicladas en el correspondiente electrolito, la voltametría se termina a un potencial positivo, para obtener una película oxidada, o a un potencial negativo si queremos obtener la película reducida. Para las películas cicladas en $Mg(F_3C-SO_3)_2$, tanto oxidada como reducida (ver Figura 36), se observa un pico correspondiente al Mg, lo que nos demuestra la existencia de cationes Mg^{++} dentro de la película, tanto cuando el polímero está reducido como oxidado. Esto nos demuestra que el Mg^{++} penetra en la película durante la reducción, aunque no todo es expulsado en la oxidación y, por tanto, algo de triflato debe penetrar para compensar el exceso de carga positiva. Este hecho se demuestra por la presencia de un pico correspondiente a F, en ambas películas, indicando que existe un intercambio mixto de cationes y aniones. Similar conclusión puede extraerse de las películas de polímero cicladas en $Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M (ver Figura 35).

El pico del Al se observa debido a que el soporte sobre el que se depositan las películas de polímero es de este material, lo que hace se observe en todos los casos. El S proviene del DBS y del $Zn(Tf)_2$ y del $Mg(Tf)_2$.

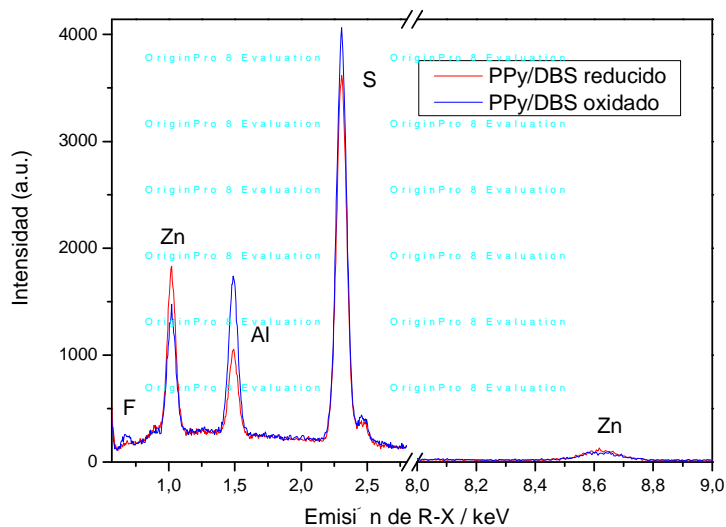


Figura 35. Espectro de emisión EDX de PPy/DBS ciclado en $Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M

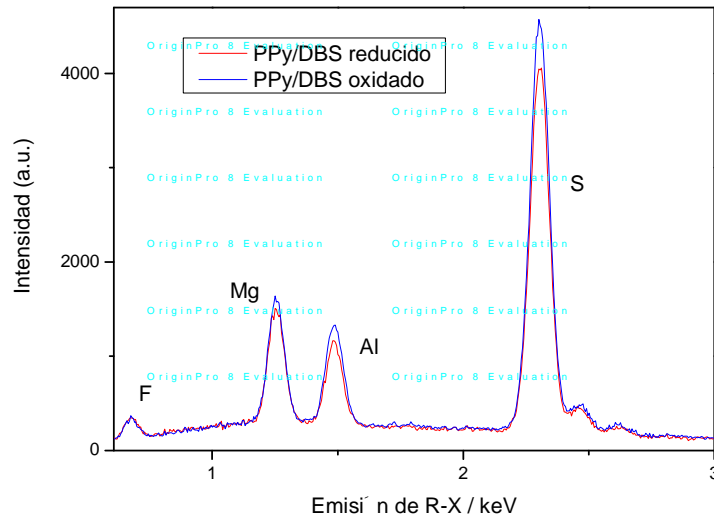


Figura 36. Espectro de emisión EDX de PPy/DBS ciclado en $\text{Mg}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_2$ 0.1 M

4.- RESULTADOS DE LAS POTENCIOMETRÍAS

Con la potenciometría observamos cómo varía el potencial al aplicar una intensidad de corriente constante. Durante la carga el potencial aumenta, mientras que durante la descarga el potencial va disminuyendo. Un electrodo con utilidad para ser usado en una batería debe mantener durante la descarga un valor lo más constante posible y el mayor tiempo posible dentro de un rango de potenciales. Además, necesitamos que la capacidad de carga y descarga sea similar en el mayor número de ciclos posible.

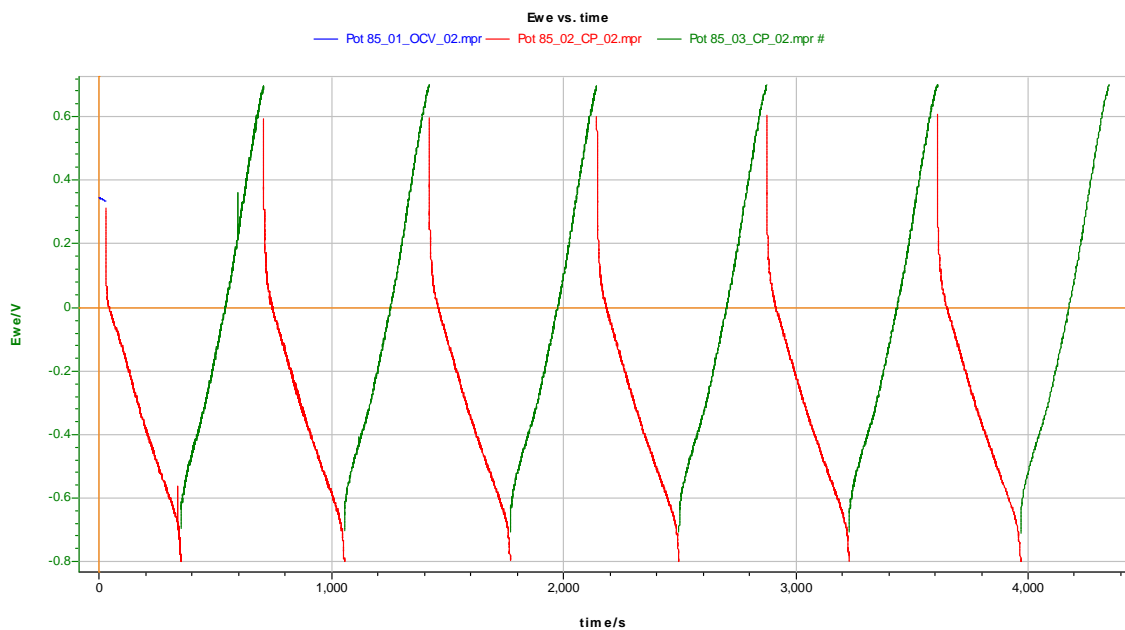


Figura 37. Ejemplo de potenciometría

En la Figura 37 se muestra seis ciclos consecutivos de carga (en verde) y descarga (en rojo) para una película de PPy/PBS estudiada en una disolución de $Mg(Tf)_2$ con una carga de polimerización de 1500 mC a una intensidad de corriente de $\pm 0,2$ mA.

Con el fin de poder comparar más fácilmente las capacidades de carga y descarga a distinta intensidad de corriente se pueden utilizar la Figura 38, en las que se recogen la carga y descarga a cada intensidad de corriente.

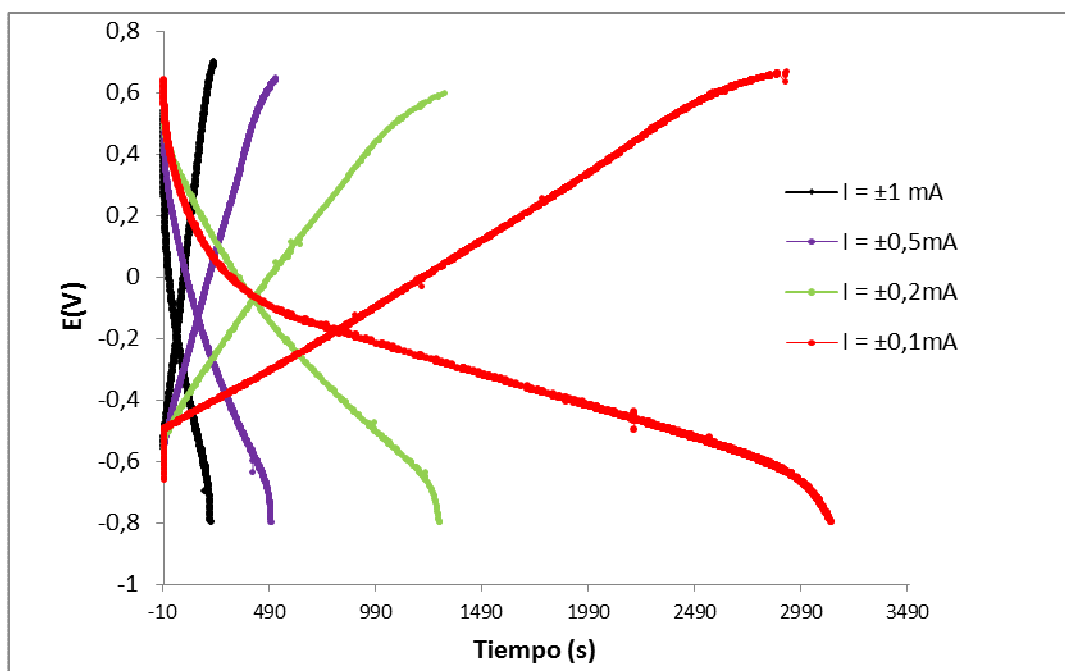


Figura 38.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

En los siguientes puntos vamos a ir comparando distintas características de las películas cambiando las variables en estudio y las variables fijas. Con este trabajo conseguiremos realizar un estudio detallado de qué polímero, qué cantidad y qué medio es el mejor para diseñar nuestras baterías.

4.1.- GRÁFICAS INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA (s)

4.1.1.- INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA (s) DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

En este apartado comparamos los experimentos que tienen la misma disolución de electrolito ($Zn(Tf)_2$ o $Mg(Tf)_2$) y el mismo polímero (en este ejemplo PPy/PVS), comparamos su tiempo de carga y descarga medio.

Con estas gráficas obtenemos los ciclos de carga y descarga para las diferentes intensidades, obteniendo el tiempo de cada carga y cada descarga. Cuando tenemos dichos tiempos tabulados, calculamos su media y comparamos los experimentos.

La Tabla 3 es un resumen de los resultados obtenidos en uno de los experimentos realizados:

Experimento 2

| ELECTRODO | Carga sintetizada (mC) | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | | |
|--------------|------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----|
| | | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | | |
| | | Tiempo de descarga (s) | Tiempo de carga (s) | Tiempo de descarga (s) | Tiempo de carga (s) | Tiempo de descarga (s) | Tiempo de carga (s) | Tiempo de descarga (s) | Tiempo de carga (s) | |
| E1 | 210 | 4 | 4 | 34,7 | 38,7 | 78 | 78 | 151 | 123 | |
| | | 4 | 3 | 32 | 35 | 72 | 68 | 132 | 110 | |
| | | 3 | | 30 | | 65 | | 122 | | |
| Media | | 3,5 | 3,67 | 32,23 | 36,85 | 71,67 | 73 | 135 | 116,5 | |
| E2 | 211 | | | 37,1 | 42,5 | 81,3 | 83 | 148 | 140,2 | |
| | | | | 34 | 37 | 74 | 73 | | 135 | |
| | | | | 31 | | 69 | | | | |
| Media | | * | * | 34,03 | 39,75 | 74,77 | 78 | 148 | 137,6 | |
| E3 | 208 | | 10,2 | | 100,5 | | 180 | | 174 | |
| | | | 10,5 | 10,1 | 54 | 74 | 105 | 119 | 159 | 141 |
| | | | 10,3 | 10 | 49 | 48 | 88 | 94 | 145 | 126 |
| Media | | 10,4 | 10,1 | 51,5 | 74,17 | 96,5 | 131 | 152 | 147 | |

Tabla 3. Toma de datos de un experimento completo: PPy/PVS con carga de polimerización de 210, 211 y 208 mC en $Zn(Tf)_2$ 0,1M

* Los datos de este experimento no son fiables y hemos decidido omitirlos.

Ahora haremos una comparación de los tiempos de carga y descarga, a las mismas Intensidades de Corriente, de cada uno de los electrodos usados en un mismo experimento, para hacer una media del tiempo que tarda ese polímero en cargarse y descargarse en una disolución de electrolito dada (ver Tabla 4). También lo representamos en la Figura 39 y la Figura 40.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|--------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | 3,5 | 3,67 | 32,23 | 36,85 | 71,67 | 73 | 135 | 116,5 |
| E2 | * | * | 34,03 | 39,75 | 74,77 | 78 | 148 | 137,6 |
| E3 | 10,4 | 10,1 | 51,5 | 74,17 | 96,5 | 131 | 152 | 147 |
| Media | 7,04 | 6,89 | 39,25 | 50,26 | 80,98 | 94 | 145 | 133,7 |

Tabla 4. Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 210 mC en $Zn(Tf)_2$ 0,1M

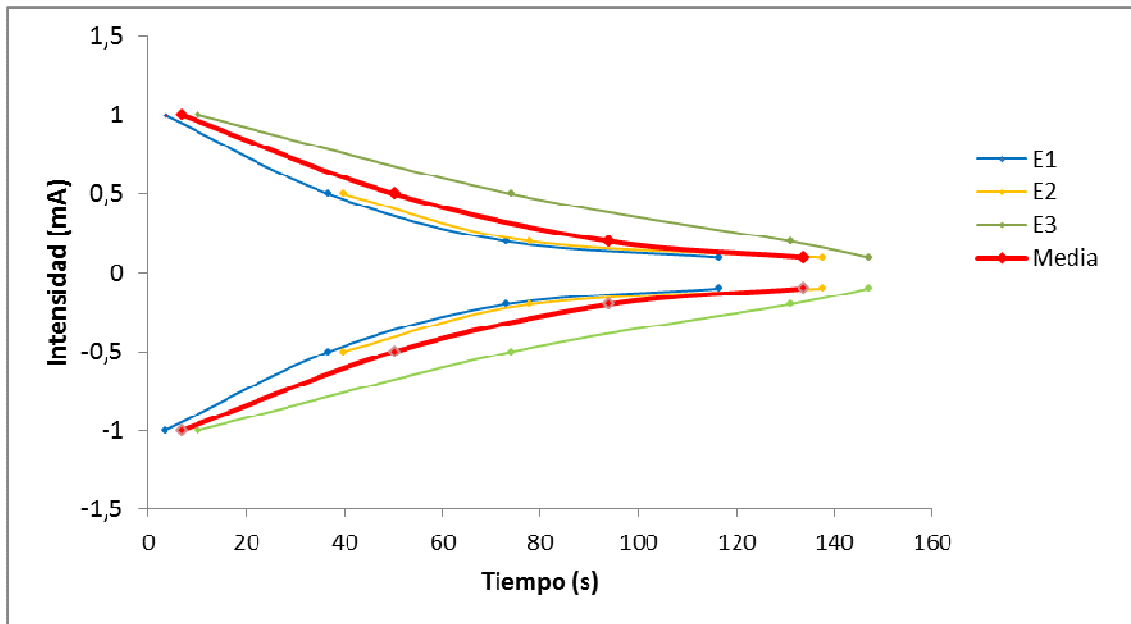


Figura 39. Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 220 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

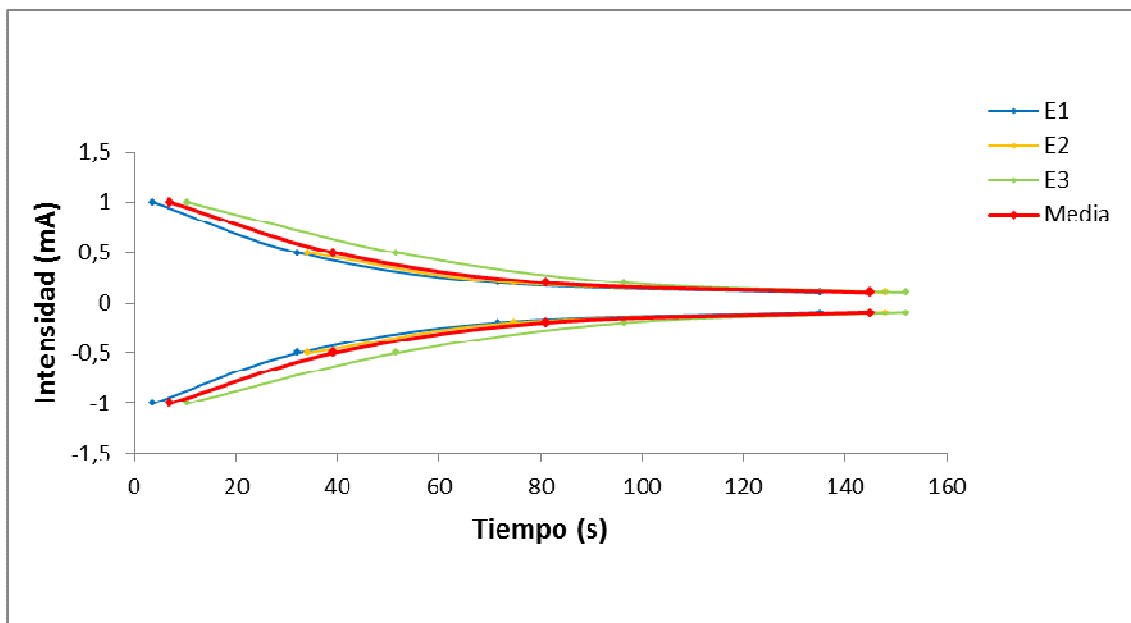


Figura 40. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 220 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

Como vemos en ambas gráficas (Figura 39 y Figura 40), para las condiciones del Experimento 2 (210 mC de 0,1M/0,1M PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M) obtenemos un tiempo de descarga de 7, 40, 80 y 145 segundos para ± 1 , ± 0.5 , ± 0.2 y ± 0.1 mA y un tiempo de carga de 7, 50, 94 y 134 segundo para las mismas intensidades. Cuanta mayor es la intensidad de corriente utilizada menor es el tiempo que tarda la batería en descargarse, lo que provoca una menor capacidad de la batería. Estas gráficas se encuentran en el punto 3 del Anexo I.

4.1.2.- INTENSIDAD (mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y CON EL MISMO POLÍMERO, VARIANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN

En la Tabla 5 se comparan los tiempos medios de carga y descarga de películas de PPy/DBS (Experimentos 8, 9, 10 y 11) llevadas a cabo en disolución de $Mg(Tf)_2$ 0,1M. Se incluyen las medias de los tiempos de carga y descarga obtenidos para diferentes cargas de polimerización: 940, 1500, 3000 y 3800 mC.

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|-------------------------|--------|---------|---------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 8 | 940 | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |
| 9 | 1500 | Tiempo descarga (s) | 148,4 | 323,85 | 908,19 | 1231,16 |
| | | Tiempo de carga (s) | 152,89 | 339,3 | 950,016 | 1155,87 |
| 10 | 3000 | Tiempo descarga (s) | 188,75 | 445,2 | 1352,32 | 3145,02 |
| | | Tiempo de carga (s) | 192,5 | 439,31 | 1317,29 | 3207,10 |
| 11 | 3800 | Tiempo descarga (s) | 293,6 | 766,67 | 2341,63 | 5306,18 |
| | | Tiempo de carga (s) | 327,30 | 731,92 | 2080,93 | 4896,95 |

Tabla 5. Tiempos medios de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para películas con diferentes cargas de polimerización de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

Si hacemos una gráfica comparando los experimentos 8,9,10 y 11 obtenemos cómo se comporta el polímero de PPy/DBS en el electrolito $Mg(Tf)_2$, observando cómo aumenta el tiempo de carga y descarga a medida que aumentamos la carga de polímero sintetizada, es decir, la capacidad de la batería es mayor cuanto más grueso es el polímero sintetizado. Este hecho aparece reflejado en la Figura 41 y Figura 42.

En este apartado, las intensidades de corriente de carga y descarga se representarán con valor positivo para que las gráficas sean más claras.

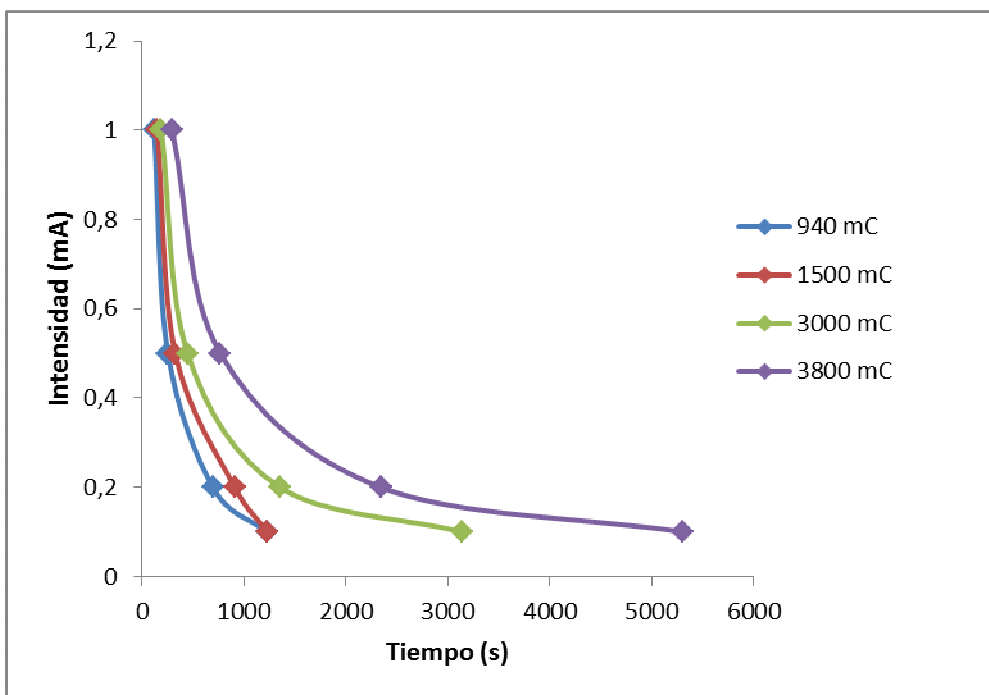


Figura 41. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas con diferentes cargas de polimerización de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

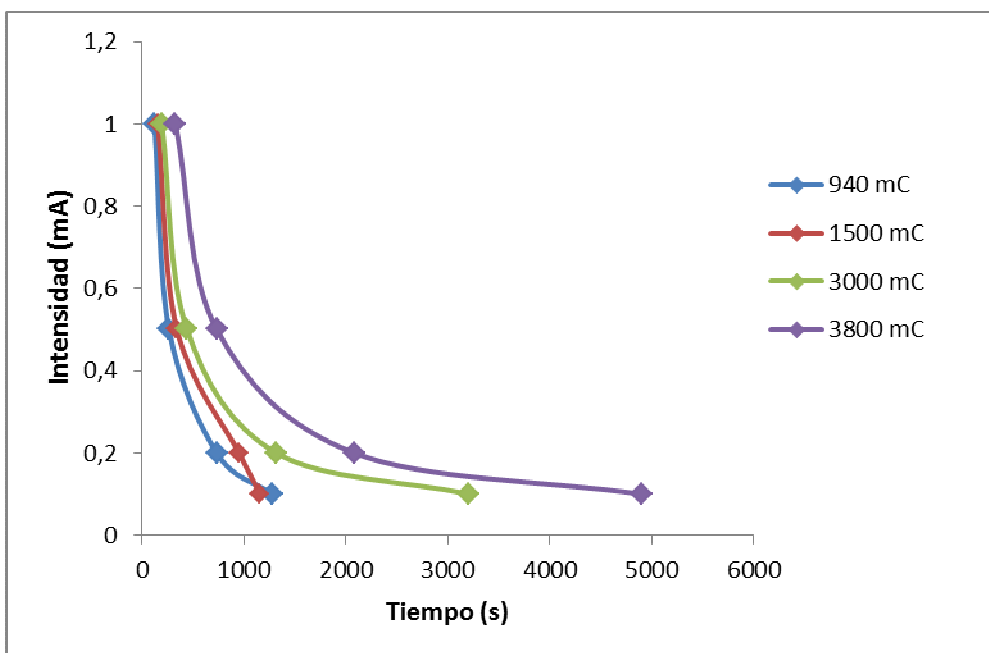


Figura 42. Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas con diferentes cargas de polimerización de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

Los resultados de todos los experimentos llevados a cabo para confeccionar estas gráficas se recogen en el punto 1.1 de Anexo II.

4.1.3.- GRÁFICAS INTENSIDAD(mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN Y POLÍMERO Y COMPARANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO

Comparamos ahora la disolución de electrolito a emplear: $Mg(Tf)_2$ o $Zn(Tf)_2$. Para ello escogemos experimentos en los que hemos utilizado el mismo polímero con una carga de polimerización similar para que la única variable de estudio sea la disolución de electrolito (ver Figura 43 y Figura 44).

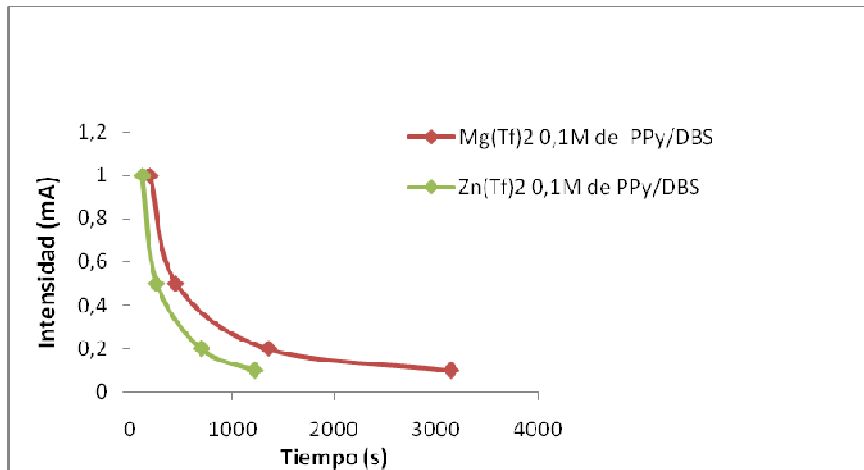


Figura 43. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes disoluciones de electrolito.

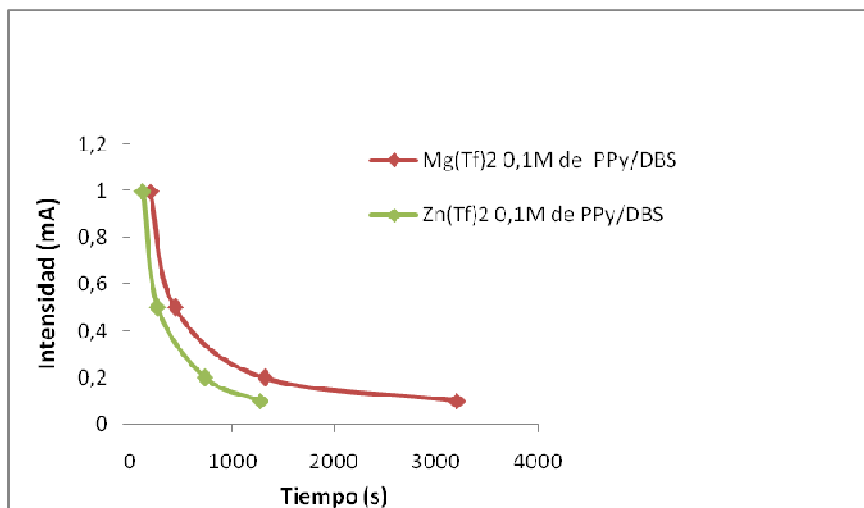


Figura 44. Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes disoluciones de electrolito.

Observamos que, cuando tenemos $Mg(Tf)_2$ como electrolito, la batería se descarga más lentamente que cuando la disolución es de $Zn(Tf)_2$, fijando como referencia una idéntica polimerización del electrodo. En la carga vemos que esto también se cumple. Esta información se amplía en el punto 2.1 del Anexo 2.

4.1.4.- GRÁFICAS INTENSIDAD(mA) vs. TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA(s) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN, LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y COMPARANDO LOS POLÍMEROS UTILIZADOS

Comparamos ahora el polímero para ver cuál trabaja mejor: el PPy/PVS o el PPy/DBS.

Para ello escogemos experimentos en los que hemos utilizado la misma disolución de electrolito con una carga de polimerización similar para que la única variable de estudio sean los polímeros empleados.

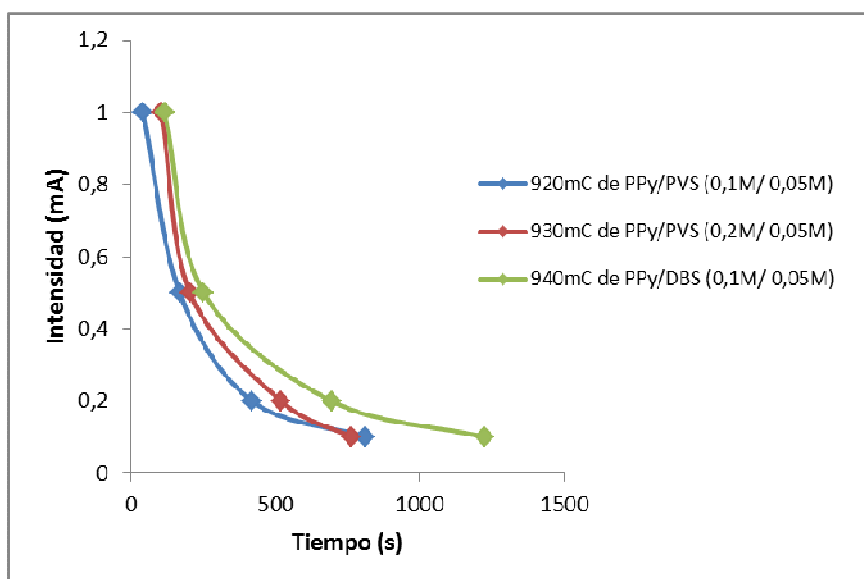


Figura 45. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 950 mC de carga de polimerización en $Mg(Tf)_2$ (0,1M) para diferentes poliméricos.

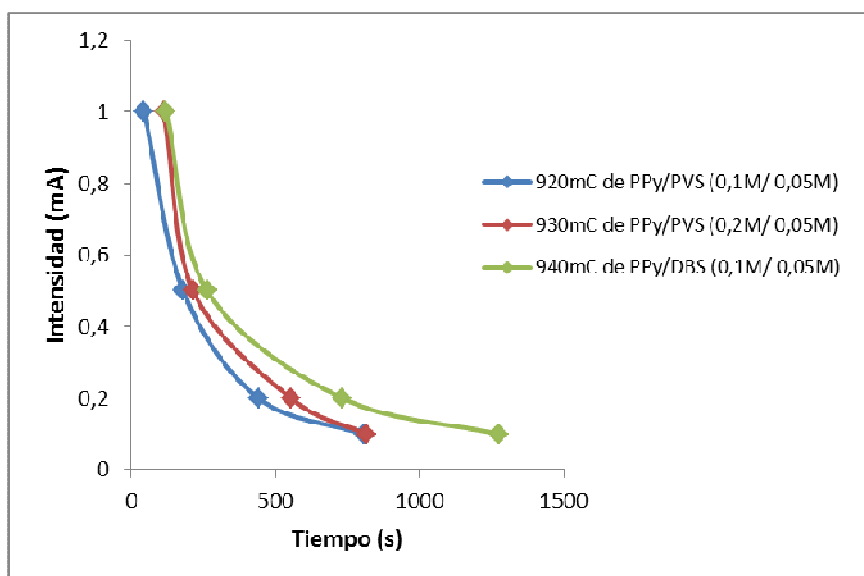


Figura 46. Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 950 mC de carga de polimerización en $Mg(Tf)_2$ (0,1M) para diferentes poliméricos.

Como se ve en la Figura 45 y Figura 46, la batería se descarga y se carga más lentamente cuando la película de polímero empleada es PPy/DBS en lugar de PPy/PVS, fijando como referencia una idéntica polimerización del mismo. De esta forma, concluimos que las películas de PPy/DBS nos permiten una mayor capacidad de descarga, por lo que serán más interesantes que las de PPy/PVS para ser utilizadas como cátodos en una batería de Zn o Mg. Esta información se amplía en el punto 3.1 del Anexo II.

4.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC)

4.2.1.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

Si representamos ahora todas las intensidades de un mismo experimento en la misma gráfica podemos estudiar cómo afecta a la batería la intensidad de corriente aplicada durante los ciclos de carga y descarga. Mirar las gráficas del punto 4 del Anexo I.

Tomando el Experimento 10, cuyas características son una carga de polimerización de 3000 mC de PPy/DBS en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M, podemos estudiar dicho comportamiento en la Tabla 6.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | | $\pm 0,5\text{mA}$ | | $\pm 0,2\text{mA}$ | | $\pm 0,1\text{mA}$ | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 201,15 | -197,73 | 216,38 | -221,24 | 241,10 | -256,66 | 252,19 | -271,05 |
| E3 | 206,04 | -125,95 | 243,34 | -254,19 | 284,87 | -316,73 | 362,35 | -345,20 |
| E4 | 169,88 | -165,17 | 198,04 | -115,87 | 264,08 | -241,80 | 347,02 | -276,08 |
| Media | 192,36 | -162,95 | 219,25 | -197,10 | 263,35 | -271,73 | 320,52 | -297,44 |

Tabla 6. Capacidades de carga y descarga del Experimento 10: 3000 mC de PPy/DBS en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ (0,1M)

Si dibujamos ahora estos resultados obtenemos una gráfica como la Figura 47.

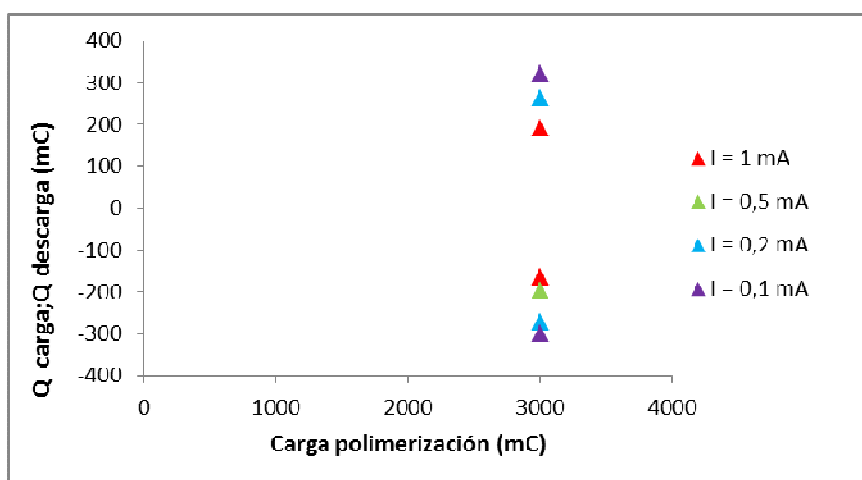


Figura 47. Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

La Intensidad aplicada durante la carga y descarga afecta claramente a la capacidad de descarga: para Intensidades de $\pm 0,2$ y $\pm 0,1$ mA las capacidades suelen ser mayores que cuando utilizamos $\pm 0,5$ o ± 1 mA.

4.2.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO Y CON EL MISMO POLÍMERO, VARIANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN

Vemos ahora cómo cambia la capacidad de carga y descarga teniendo como parámetro de comparación la carga de polímero sintetizada. Los datos obtenidos se han presentado en la Tabla 7.

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | ± 1 mA | $\pm 0,5$ mA | $\pm 0,2$ mA | $\pm 0,1$ mA |
| 12 | 1000 | Capacidad de carga (mC) | 121,59 | 136,55 | 146,55 | 108,70 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -118,63 | -130,22 | -137,93 | -112,35 |
| 13 | 3000 | Capacidad de carga (mC) | 208,23 | 249,23 | 261,74 | 200,83 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -200,95 | -242,57 | -237,64 | -206,88 |
| 14 | 5000 | Capacidad de carga (mC) | 401,23 | 452,55 | 430,86 | 417,98 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -380,23 | -417,38 | -423,91 | -465,81 |
| 15 | 4000 | Capacidad de carga (mC) | 394,30 | 473,87 | 553,71 | 527,56 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -373,24 | -439,49 | -487,67 | -504,39 |
| 16 | 3000 | Capacidad de carga (mC) | 273,57 | 297,26 | 266,39 | 287,28 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -271,04 | -296,73 | -279,91 | -291,07 |

Tabla 7. Capacidades de carga y descarga del PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M) para distintas cargas de polimerización.

Estudiamos ahora el comportamiento de varios experimentos en los que la disolución de electrolito es la misma para todos ($\text{Mg}(\text{Tf})_2$ (0,1M)), al igual que el polímero utilizado (PPy/DBS). Se va a observar cómo afecta la variación de la carga de polimerización, que varían entre 1000 y 5000 mC, a la capacidad de descarga del polímero (ver Figura 48).

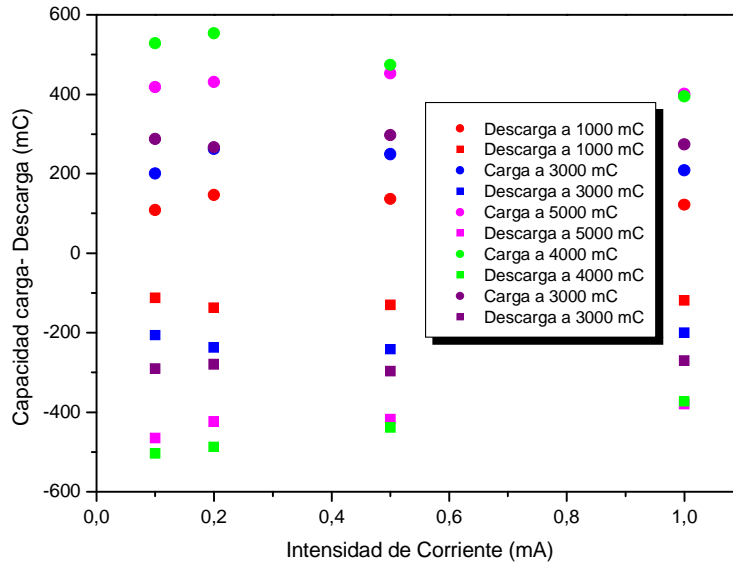


Figura 48.- Variación de las capacidades de carga y descarga a distintas intensidades de corriente del PPy/DBS en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ (0,1M) para distintas cargas de polimerización.

La capacidad de carga y descarga de las películas poliméricas varía con el tamaño de éstas: la capacidad de la película para cargarse y descargarse se incrementa con la carga de polimerización empleada en el mismo. Esta información se amplía en el punto 1.2 del Anexo II.

También podemos comprobar que si aumentamos la molaridad de la disolución de Py durante la síntesis, aumenta su capacidad de carga y descarga: la experiencia a 4000 mC se realizó con 0,248M de PPy, y la capacidad es mayor que la del experimento realizado a 5000 mC, donde utilizamos 0,1M de PPy.

4.2.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON EL MISMO POLÍMERO Y LA MISMA CARGA DE SÍNTESIS, VARIANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO

En este apartado vamos a comparar las capacidades de carga y descarga de un mismo polímero con las mismas cargas de polimerización, variando la disolución de electrolito: comprobamos el comportamiento del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC tanto en $Zn(Tf)_2$ (Experimento 13) como en $Mg(Tf)_2$ (Experimento 10).

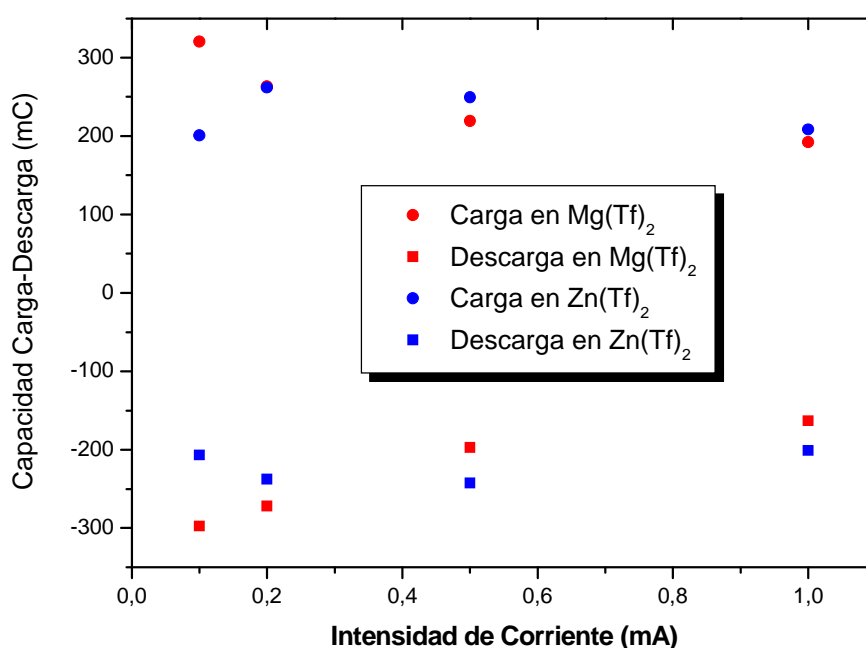


Figura 49.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en diferentes disoluciones de electrolito

Las capacidades obtenidas para películas del mismo grosor en disolución de $Zn(F_3C-SO_3)_2$ y $Mg(F_3C-SO_3)_2$ son similares, un poco mayores las de $Mg(F_3C-SO_3)_2$, pero no mucho más. Se observa que a menores intensidades de corriente la disolución de $Mg(F_3C-SO_3)_2$ tiene mayor capacidad de descarga y cuando las intensidades son mayores pasa lo contrario, pero no son resultados muy diferentes. Esta información se amplía en el punto 2.2 del Anexo II.

4.2.4.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) CON LA MISMA CARGA DE POLIMERIZACIÓN Y LA MISMA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO, VARIANDO EL POLÍMERO EMPLEADO

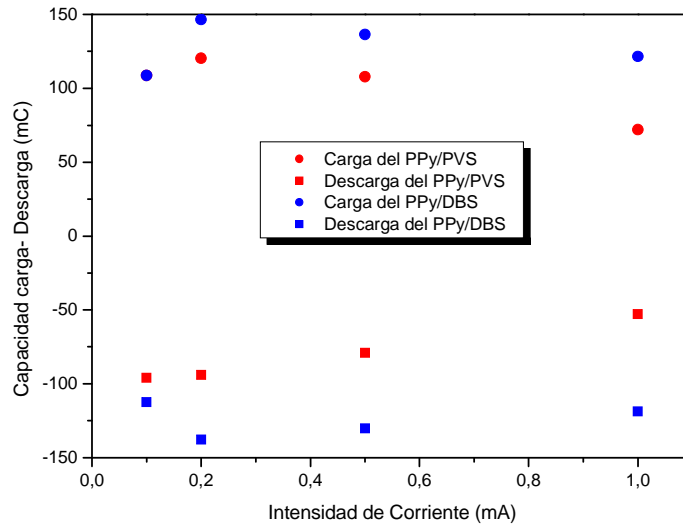


Figura 50.- Variación de las capacidades de carga y descarga distintas intensidades de corriente en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ con diferentes polímeros con una carga de polimerización de 1000 mC.

En la Figura 50 se observa que la descarga es mayor para la película de PPy/DBS que la de PPy/PVS, por lo que aquella es más útil para ser usada como cátodo en una batería. Esta información se amplía en el punto 3.2 del Anexo II.

4.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS

4.3.1.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS Y COCIENTE ENTRE CAPACIDAD DE CARGA Y DE DESCARGA DE UN EXPERIMENTO

Al realizar estas gráficas estudiamos la variación que soporta tanto la capacidad de carga como de descarga a lo largo de un número de ciclos de potenciometría que realizados en unas condiciones dadas.

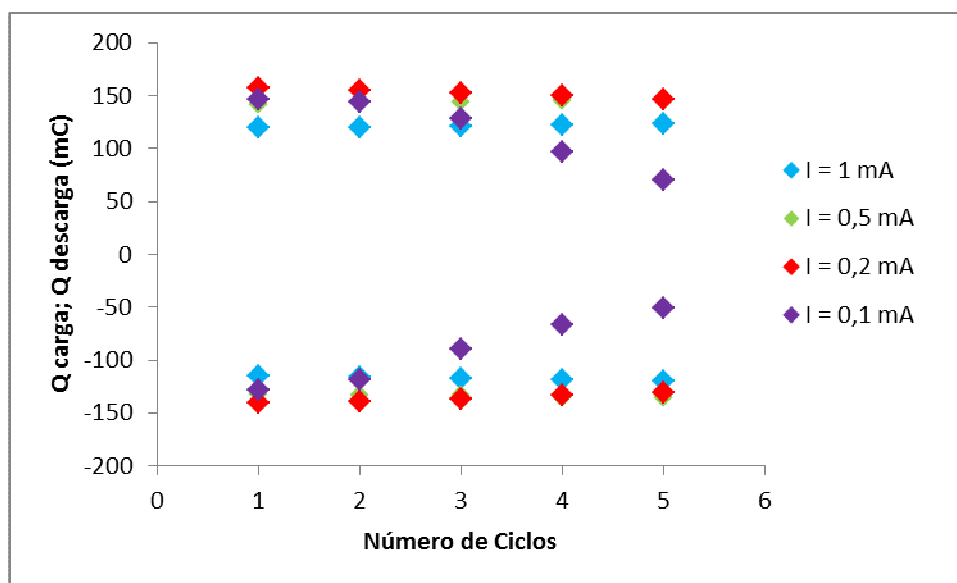


Figura 51. Variación de las capacidades de carga y descarga con el número de ciclos a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).

La capacidad de carga y descarga (ver Figura 51) disminuye a medida que aumenta el número de ciclos (un ciclo corresponde a una carga más una descarga) para todas las intensidades usadas en una disolución de $Zn(F_3C-SO_3)_2$. Sin embargo, en la disolución de $Mg(F_3C-SO_3)_2$ parece que conforme pasan los ciclos, las capacidades no disminuyen tanto como en la de Zn, siendo este hecho mejor que el de Zn ya que podemos trabajar más tiempo con dicha batería. Esta información se amplía en el punto 5 del Anexo I.

Aquí tenemos otra experiencia con un número mayor de ciclos de carga y descarga, donde se ve mucho más clara la disminución de las capacidades de carga y descarga del polímero. También se ha añadido el cociente entre ambas capacidades, siendo el resultado bastante estable a lo largo de los ciclos (ver Figura 52).

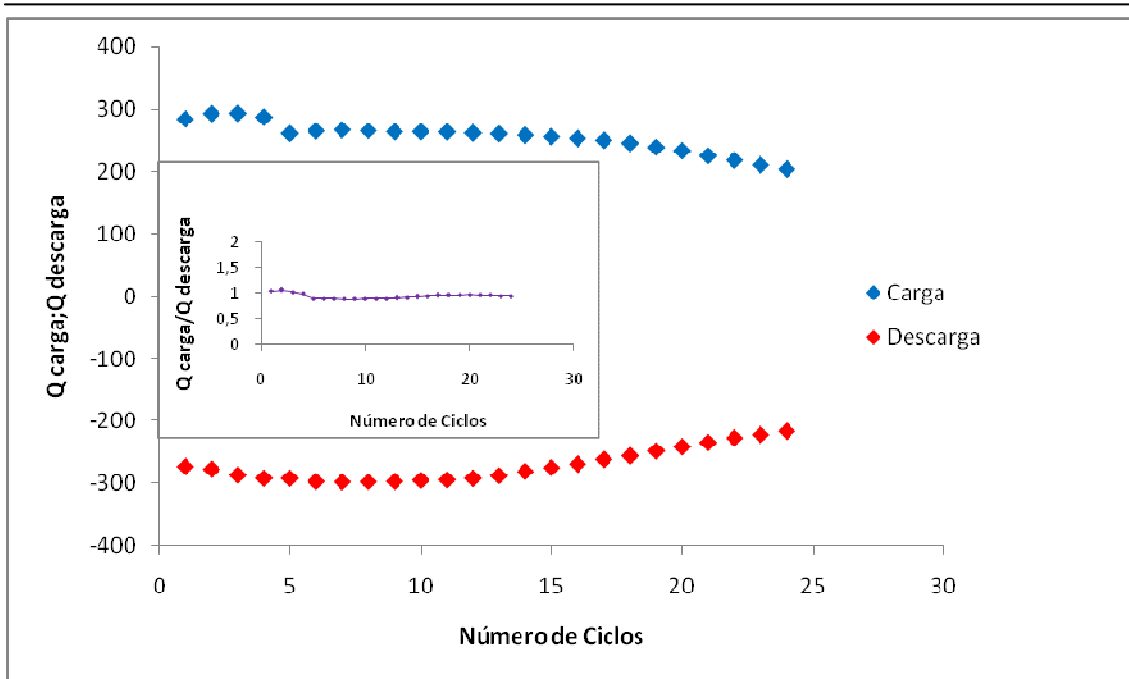


Figura 52.- Variación de las capacidades de carga y descarga con el número de ciclos a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 2000 mC en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ (0,1M).

Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

En este ejemplo (Figura 52) vemos mucho más claro la pérdida de capacidad de carga y descarga de la película a lo largo de los ciclos. A medida que damos ciclos vamos debilitando la película y permitiendo una entrada cada vez más fácil de cationes en ella. La capacidad de descarga es estable con el número de ciclos, manteniendo un 78,9 % de capacidad después de 24 ciclos.

El cociente entre la capacidad de carga y la capacidad de descarga es aproximadamente 1 (ver Figura 52). Este resultado es el esperado debido a que se debe cumplir que la capacidad que tiene la batería para cargarse tiene que ser igual a su capacidad de descargarse. Esta información se amplía en el punto 6 del Anexo I.

4.3.2.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) VS NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO LA CARGA DE POLIMERIZACIÓN

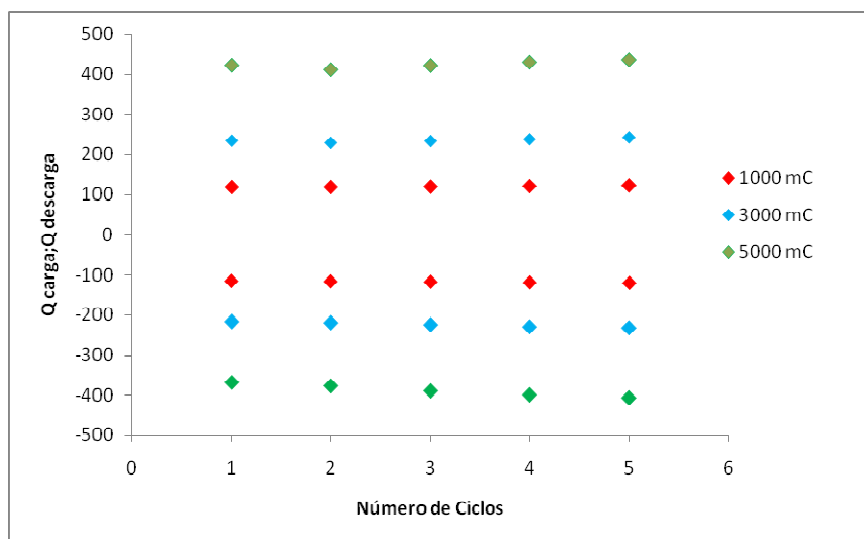


Figura 53.- Variación de las capacidades de carga y descarga a lo largo de los ciclos a una intensidad de corriente de ± 1 mA en $Zn(Tf)_2$ (0,1M) con PPy/DBS y cargas de polimerización diferentes.

En la Figura 53 se puede comprobar que a mayor carga de polimerización mayor capacidad de carga y descarga tiene nuestras baterías. La capacidad se mantiene bastante bien, incluso aumenta en algunos casos, para los cinco ciclos representados.

4.3.3.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO LA DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO

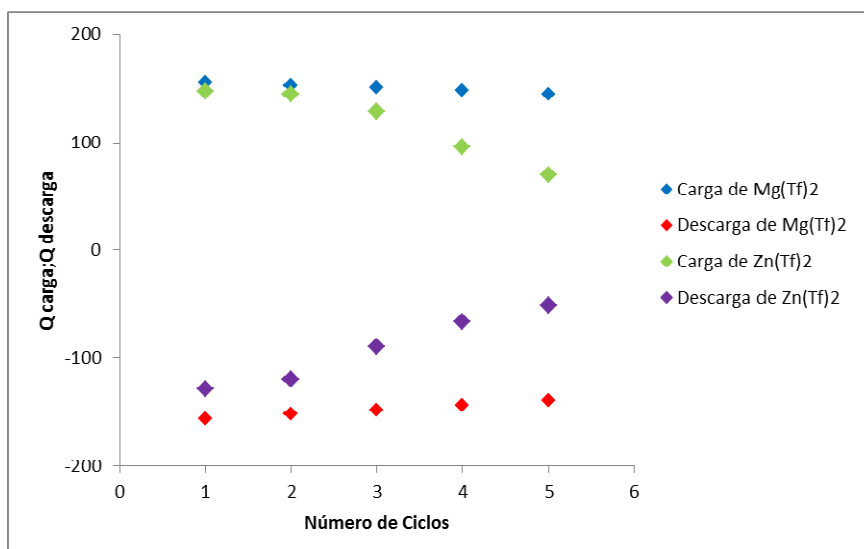


Figura 54. Variación de las capacidades de carga y descarga a lo largo de los ciclos a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1000 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

Como vemos en Figura 54, la capacidad de carga y descarga tanto en PPy/PVS como en PPY/DBS es mayor con Mg(Tf)₂ que con Zn(Tf)₂, además de mantenerse constante con el número de ciclos. Seguimos obteniendo mejores resultados con el electrolito de Mg que con el Zn.

4.3.4.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA; DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE VARIOS EXPERIMENTOS COMPARANDO EL POLÍMERO UTILIZADO

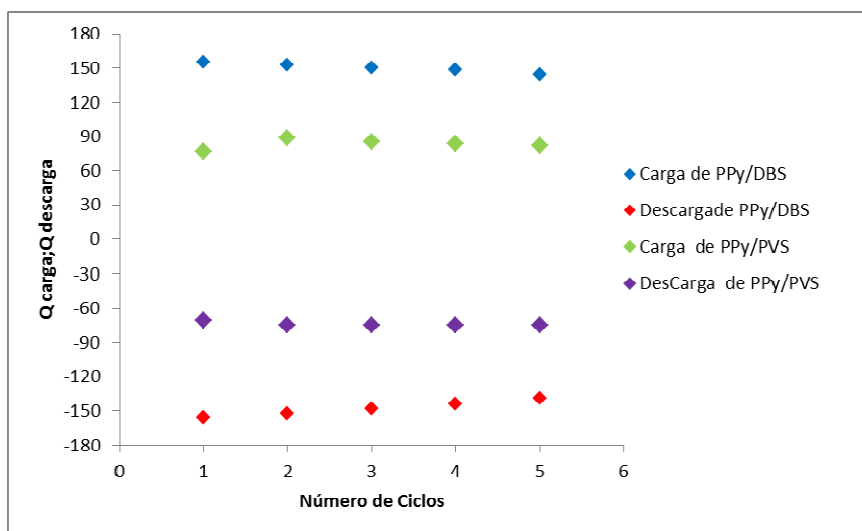


Figura 55. Variación de las capacidades de carga y descarga a lo largo de los ciclos a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ en Mg(Tf)₂ (0,1M) con una carga de polimerización de 1000 mC utilizando polímeros diferentes.

El PPy/DBS tiene mayor capacidad de carga y descarga que el PPy/PVS (ver Figura 55), como ya se había observado anteriormente.

4.3.5.- CÁLCULO DE LA ENERGÍA OBTENIDA CON PELÍCULAS DE POLÍMERO

En la Figura 56 se muestra cómo varían las curvas de carga y descarga al aplicar distintas intensidades de corriente, tanto en disolución acuosa de Zn⁺⁺ como de Mg⁺⁺.

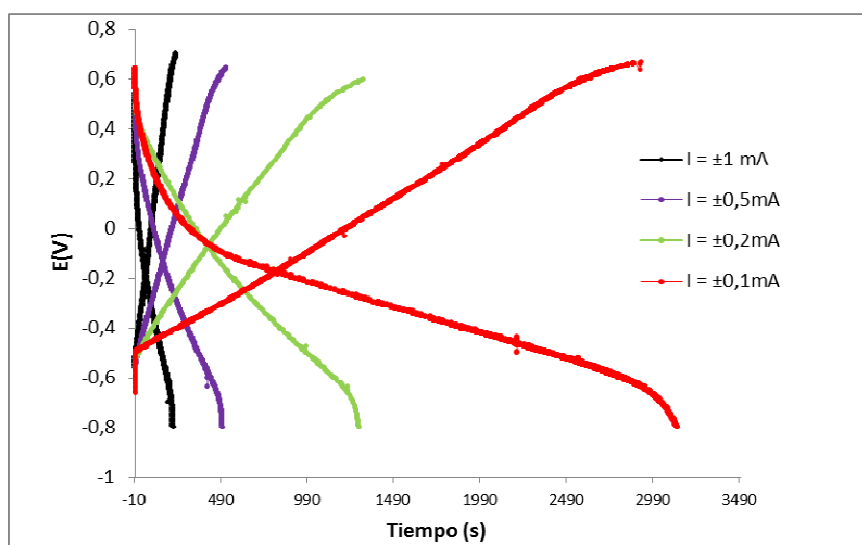


Figura 56.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

En la Tabla 8 se muestra el cálculo de la Energía consumida en cada carga y cada descarga de la Figura 56. Además también se incluye los valores de densidad de energía.

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| Energía de Carga(mJ) | 161,20 | 188,02 | 201,63 | 225,20 |
| Energía de Descarga(mJ) | 100,86 | 130,91 | 148,71 | 151,84 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 13,99 | 16,32 | 17,50 | 19,55 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 8,76 | 11,36 | 12,91 | 13,18 |

Tabla 8.- Energía consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

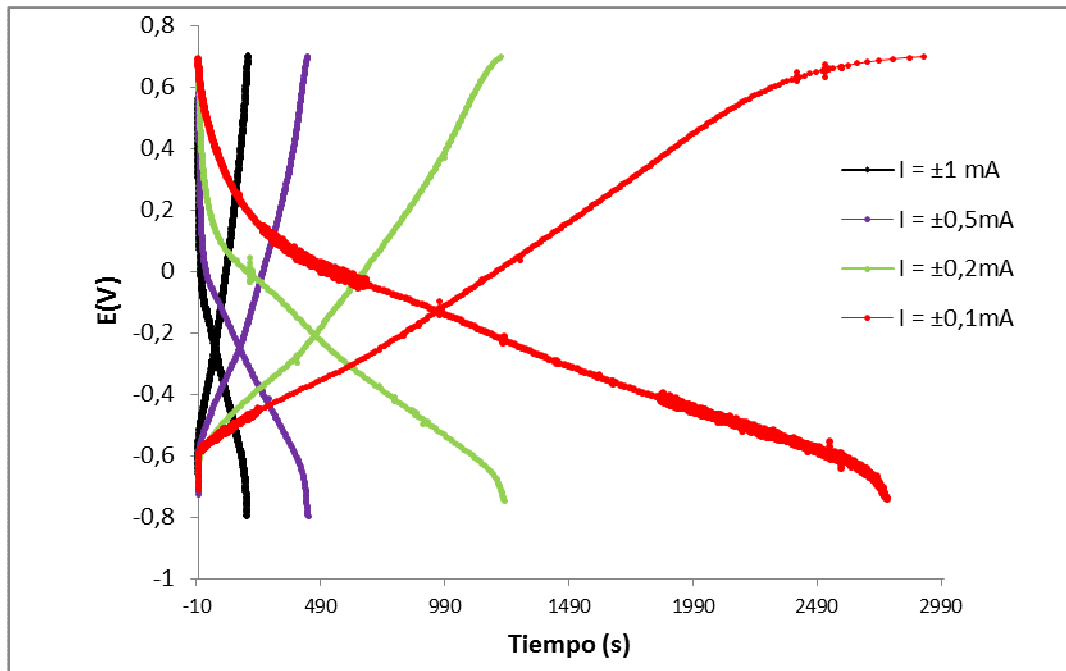


Figura 57.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Mg^{++} .

En la Tabla 9 se muestra el cálculo de la Energía consumida y densidad de energía en cada carga y cada descarga de la Figura 57.

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 128,76 | 146,48 | 168,18 | 246,92 |
| Energía de Descarga(mJ) | 90,26 | 101,99 | 115,42 | 138,45 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 10,52 | 11,97 | 13,74 | 20,17 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 7,37 | 8,33 | 9,43 | 11,31 |

Tabla 9.- Energía consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Mg^{++} .

Como vemos en Tabla 8 y Tabla 9, la energía generada va aumentando de valor conforme disminuimos la intensidad de corriente empleada en la experiencia. Esta información se amplía en el punto 2 del Anexo I.

Si comparamos estos resultados con los resultados publicados en revistas científicas vemos que obtenemos valores menores: la densidad de carga en los artículos ronda los 160 Wh/kg y la de descarga 140 Wh/kg y los nuestros 20 Wh/kg y 13 Wh/kg, respectivamente. [13]

5.- BATERÍA DE Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS

Hemos montado una batería completa utilizando como ánodo un electrodo de Zn, como cátodo el electrodo que contiene la película de PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC y como electrolito una disolución acuosa de Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M.

Se han efectuado ciclos de carga y descarga de dicha batería cuyo resultado se presenta en la Figura 58.

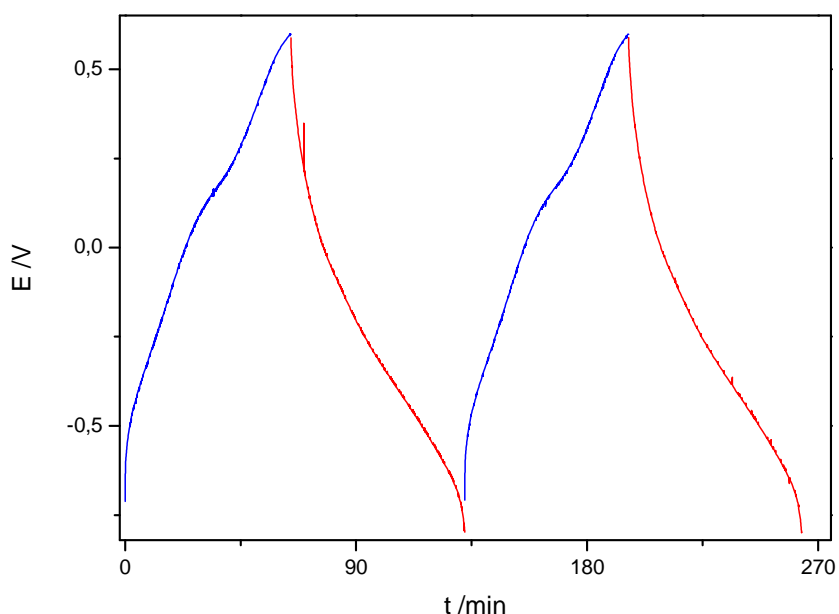


Figura 58.- Curvas de Carga y Descarga (2 ciclos) de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS, aplicando un I= 0,1 M.

La Tabla 10 refleja los tiempos de carga y descarga y las capacidades de carga y descarga de la batería de Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS y se han representado en la Figura 59 y Figura 60:

| BATERIA Zn Zn(F ₃ C-SO ₃) ₂ 0.1 M PPy/DBS | | | | |
|---|------------|------------|----------------|-------------------|
| | Tiempo (s) | | Capacidad (mC) | |
| Intensidad | Carga | Descarga | Carga | Descarga |
| ±1mA | 269,5 | 271,4 | 273,57 | -271,0408 |
| ±0,5mA | 598 | 593,8 | 297,26 | -296,7306 |
| ±0,2mA | 1344,02083 | 1392,15652 | 266,39 | -279,909939130435 |
| ±0,1mA | 2887,34428 | 2907,75276 | 287,28 | -291,065310920677 |

Tabla 10.- Tiempos de carga y descarga y capacidad de carga y descarga de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC.

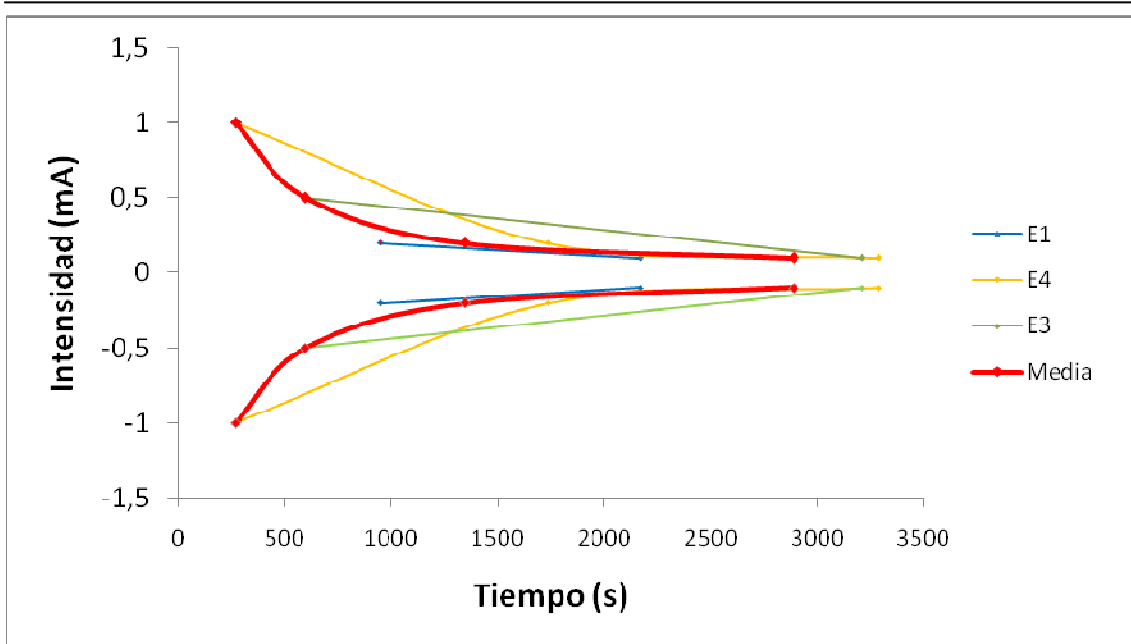


Figura 59.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC

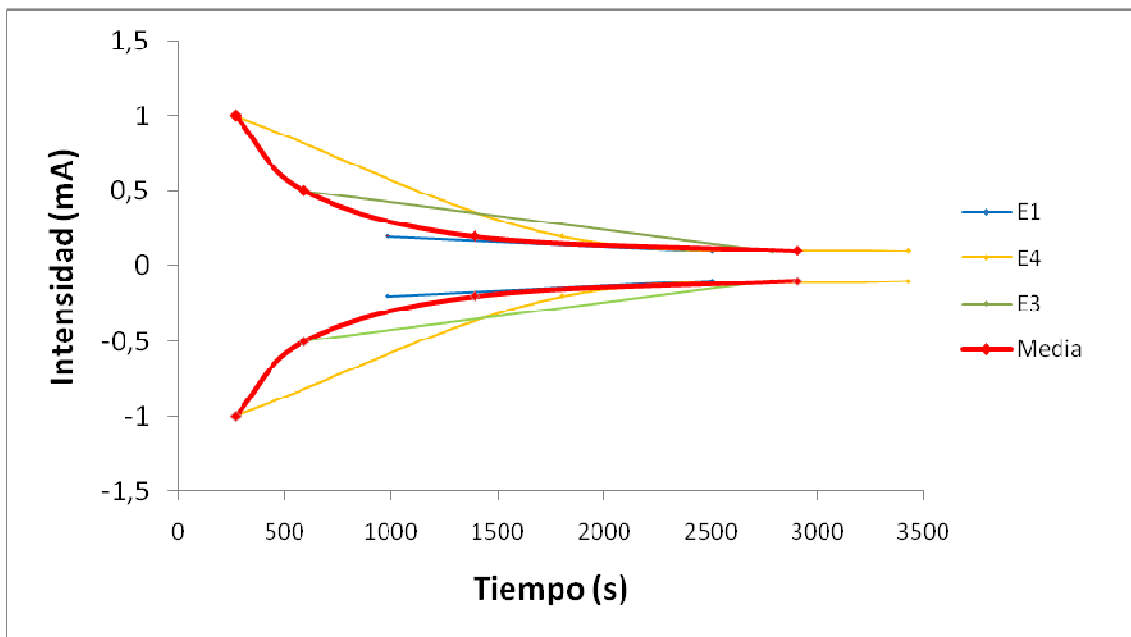


Figura 60.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC.

En la Figura 61 se observa el buen funcionamiento de la batería a lo largo de los ciclos: la capacidad de descarga es bastante estable con el número de ciclos, manteniendo un 82.8 % de capacidad después de 20 ciclos y de 71 % después de 37 ciclos. Además, la relación entre la capacidad de carga y descarga se mantiene con el número de ciclos entorno a 1.

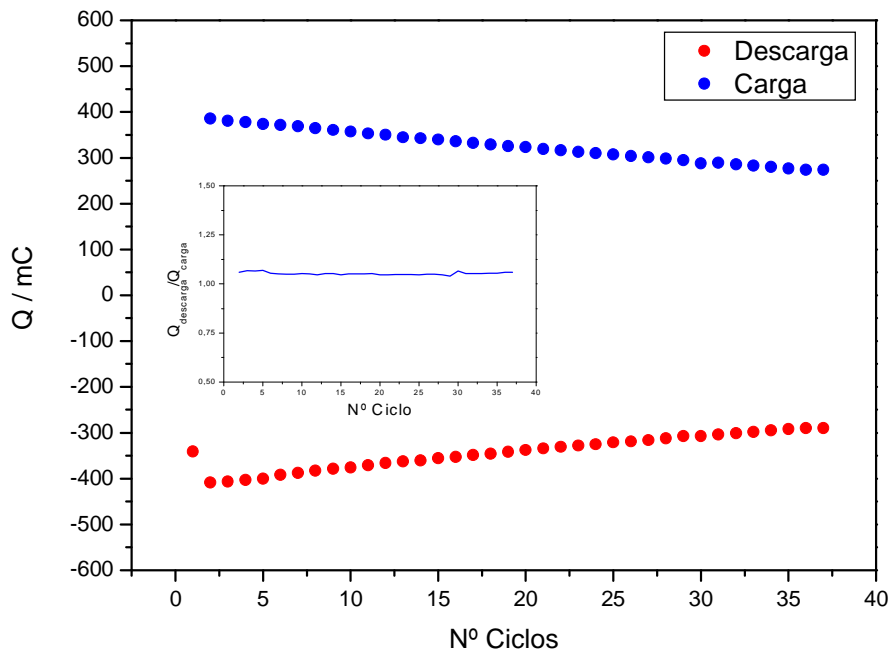


Figura 61.- Cociente entre las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).
 Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

En la Figura 62 se muestra cómo varía las curvas de carga y descarga al aplicar distintas Intensidades de Corriente.

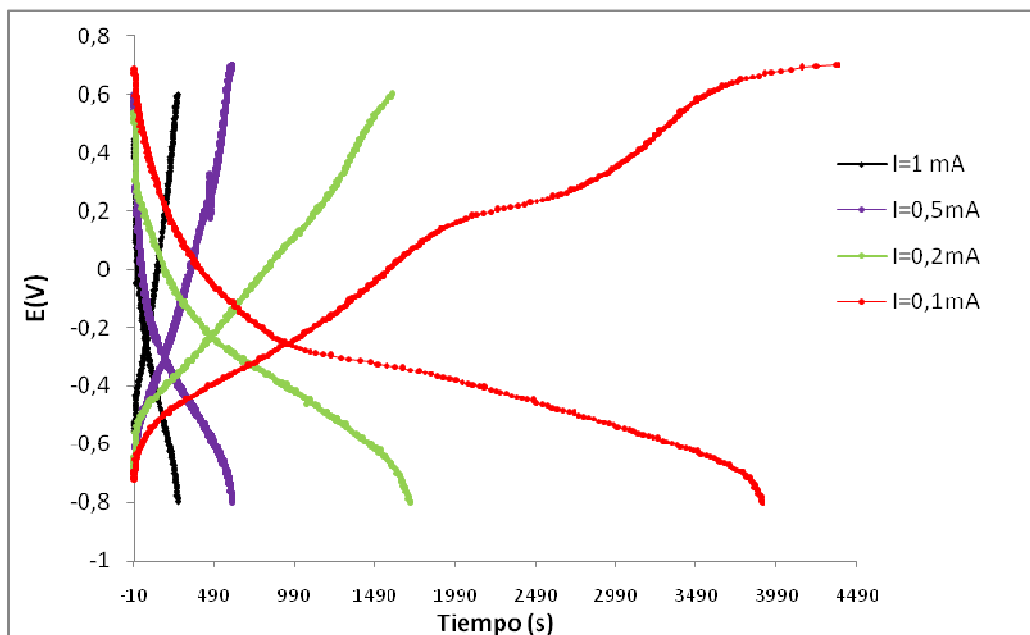


Figura 62.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente de la batería $Zn|Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC).

En la Tabla 11 se muestra el cálculo de la Energía consumida en cada carga y cada descarga de la Figura 62, al igual que los valores de densidad de energía.

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | $\pm 0,5\text{mA}$ | $\pm 0,2\text{mA}$ | $\pm 0,1\text{mA}$ |
| Energía de Carga(mJ) | 150,78 | 194,62 | 214,48 | 379,35 |
| Energía de Descarga(mJ) | 107,00 | 121,26 | 157,36 | 181,46 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 19,04 | 24,57 | 27,08 | 47,90 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 13,51 | 15,31 | 19,87 | 22,91 |

Tabla 11.- Energía consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente de la batería $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3)_2 \text{ 0.1 M} | \text{PPy/DBS}$ (3000 mC).

Si comparamos estos resultados de Energía y Densidad de energía con los resultados obtenidos en experimentos similares con un electrodo de Platino (Tabla 8 y Tabla 9) vemos que la energía consumida por la batería es algo mayor que la energía consumida con el electrodo de Pt, pero no mucho mayor. Sin embargo, no ocurriendo lo mismo con la densidad de energía, que es más o menos el doble que la densidad obtenida con el electrodo de Pt: con el electrodo de Zn obtenemos una densidad de energía entre 15-50 Wh/kg, mientras que con el electrodo de Pt obtenemos una densidad de energía del orden de 7-20 Wh/kg, tanto en la carga como en la descarga. [13]

Si comparamos ahora los ánodo de Zinc y Platino (Figura 63) vemos que el Zinc sí permite un buen intercambio iónico con la disolución, por lo que el uso de un cátodo de Zinc permite trabajar durante más tiempo y con una mayor capacidad, tanto de carga como de descarga. Esto es debido a que el Pt funciona como electrodo bloqueante. no permitiendo el intercambio iónico.

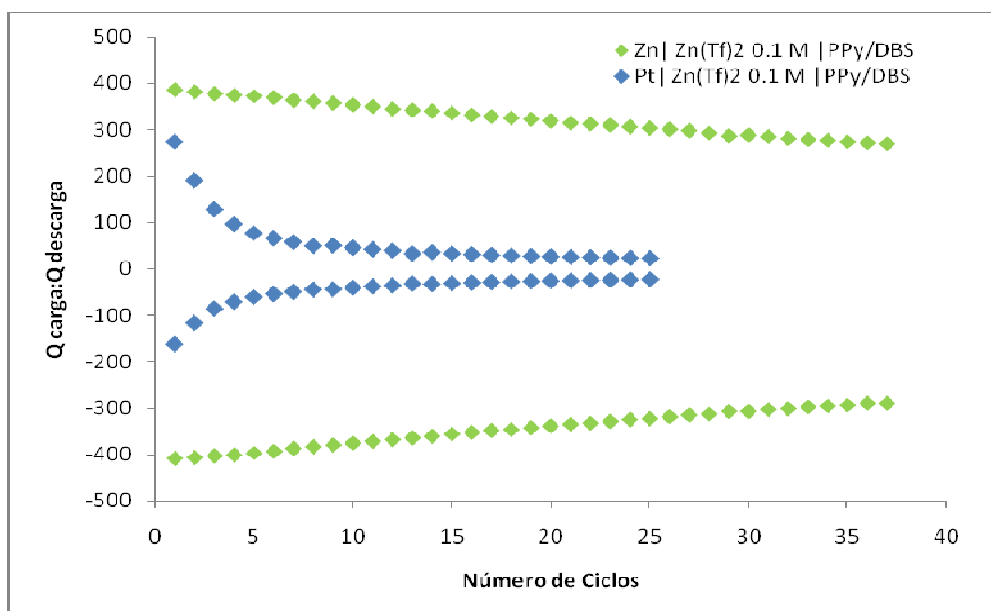


Figura 63.- Variación de las capacidades de carga y descarga a lo largo de los ciclos a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ de una batería completa de $\text{Zn} | \text{Zn}(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3)_2 \text{ 0.1 M} | \text{PPy/DBS}$ frente a otra de $\text{Pt} | \text{Zn}(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3)_2 \text{ 0.1 M} | \text{PPy/DBS}$ con una carga de polimerización similar (3000 mC). (exp. 13 y 16)

Vemos que la batería completa de Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS trabaja mejor a lo largo de los ciclos que la batería de Pt| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS. La capacidad de descarga de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS es bastante estable a lo largo de los ciclos: tras 20 ciclos mantiene su capacidad de descarga en un 82,8% y tras 37 ciclos mantiene su capacidad en un 71 %.



CONCLUSIONES

Después de estudiar los resultados obtenidos en los experimentos, podemos concluir que:

1º) Cuanto más carguemos la película de polímero, mayor será su tiempo de carga y descarga. Esto se traduce en que la batería tendrá mayor tiempo de autonomía, tardando más en descargarse. La contra es que también tarda más en cargarse y, por tanto, no podremos utilizarla durante ese tiempo.

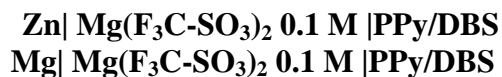
2º) En cuanto a la Disolución de electrolito, es mejor utilizar $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ que $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ ya que se obtiene una mayor capacidad de descargar.

3º) Respecto a la película de polímero el PPy/DBS tiene un mayor tiempo de descarga que el PPy/PVS, en las misma condiciones, lo que le permite ser una batería mejor.

4º) La capacidad de la batería es mayor al disminuir la intensidad de corriente usada.

5º) Para todas las intensidades de corriente, la capacidad de la batería aumenta conforme aumentamos la carga de polimerización hasta llegar a un determinado valor.

6º) Comparando los resultados obtenidos para las dos baterías examinadas:



- La capacidad de carga y descarga de la batería de Mg se mantiene constante durante un mayor número de ciclos que la de Zn.
- La Energía obtenida es similar en ambos casos: ronda los 20 Wh/kg tanto en carga como en descarga.

En definitiva, la mejor batería que hemos estudiado ha sido: una batería que tenga una disolución de electrolito de $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0.1 M, el cátodo debe ser una película polimérica de PPy/DBS con una alta carga de polimerización (unos 4000-5000 mC) y un ánodo de Mg.

Es una batería del tipo secundaria, ya que la entrada y salida de iones se puede llevar a cabo de manera reversible.



CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Seymour Raimond y Carraher Charles, “*Introducción a la química de los polímeros*”
- [2] Uribe Velasco Miguel y Mehrenberger Pierre, “*Los polímeros. Síntesis y caracterización*” (1990) Ed. Limusa
- [3] Información obtenida de Wikipedia, Octubre 2011
- [4] Información obtenida de www.detextiles.com/files/ESTRUCTURA%20DE%20LOS%20POLIMEROS, Octubre 2011
- [5] Información obtenida de www.xente.mundo-r.com/explora/quimica3/Polimeros, Octubre 2011
- [6] Información obtenida de www.unizar.es/actividades_fq/identificacion_plasticos/documentos/intro_polimeros.pdf, Octubre 2011
- [7] Baeza Alejandro, “*Polímeros conductores inteligentes*”, Facultad de Química UNAM, Octubre 2011
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Articulo_Polimeros_Conductores_2084.pdf
- [8] Padilla Martínez Javier, y otros, “*Polímeros conductores*”, 2010, Ed. Reverté
- [9] Información obtenida de www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/6-9.pdf, Octubre 2011
- [10] González García Iván, “*Medidor de voltametría cíclica para dispositivos de transmitancia controlable*”, PFC Universidad Carlos III de Madrid
- [11] Información obtenida de www.lluisvives.com/servlet/SirveObras/12257293308944839432091/028887_0025.pdf,
- [12] Skoog Douglas, Holler James y Nieman Timothy, “*Principios de análisis instrumental*”, Ed. Mc Graw Hill
- [13] Shengqi Li, Guolin Jing, Jinqing Kan, *Synthetic Metals*, 158 (2008) 242-245.
- [14] B. Z. Jugovic, T. Lj. Trisovic, J. S. Stevanovic, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6268-6274.
- [15] B. N. Grgur, M. M. Gvozdenovic, J. Stevanovic, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4627- 4632.



**ANEXO I. TABLAS Y GRÁFICAS
DE CADA EXPERIMENTO**

1.- GRÁFICAS DE IMPEDANCIAS

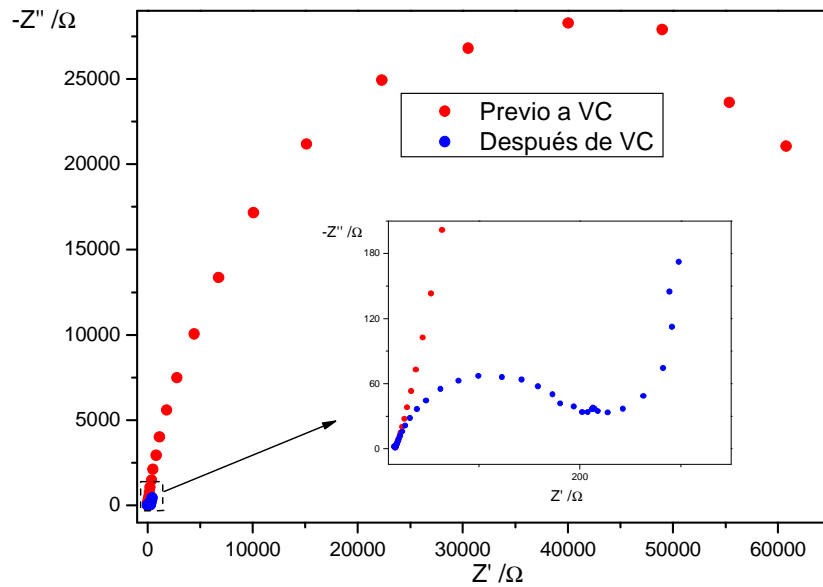


Figura 64.- Impedancias de una película de PPy/DBS con 2008 mC de carga de polimerización en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M antes y después de ciclarla.

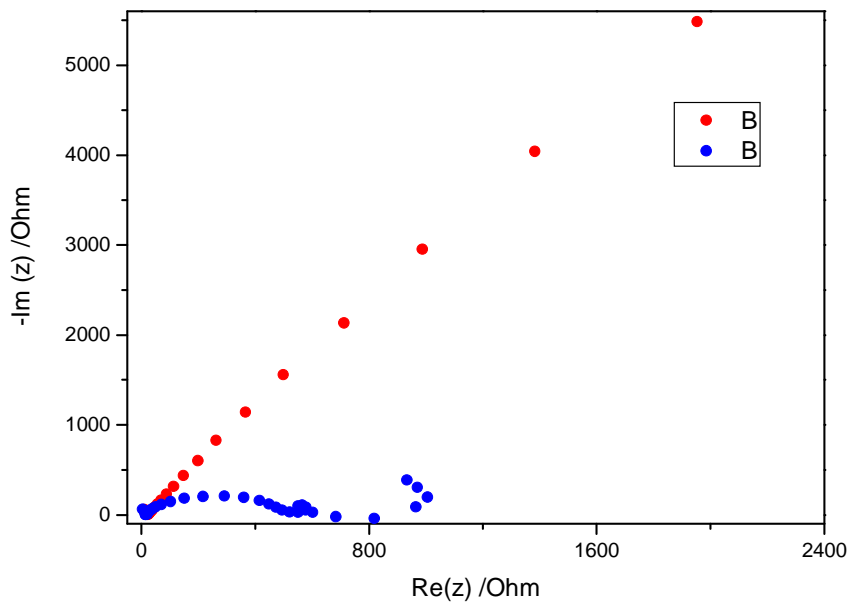


Figura 65.- Impedancias de una película de PPy/DBS con 3000 mC de carga de polimerización en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M antes (rojo) y después (azul) de ciclarla.

2.- GRÁFICAS DEL TIEMPO DE CARGA Y DESCARGA A DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE Y TABLAS DE ENERGÍA CORRESPONDIENTES A ESTAS GRÁFICAS

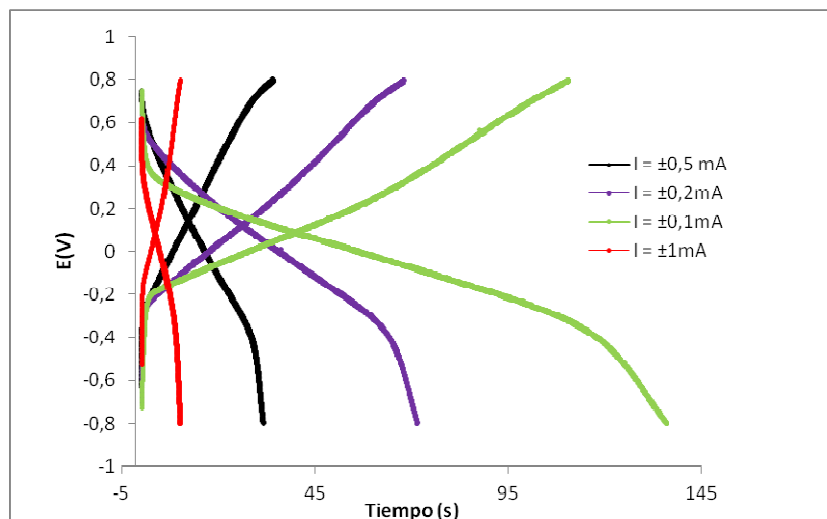


Figura 66.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 220 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 7,56299625 | 15,5041775 | 13,0202271 | 10,148005 |
| Energía de Descarga(mJ) | 7,44319768 | 12,8163589 | 11,1167473 | 9,09353601 |

Tabla 12.- Energía consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 220 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

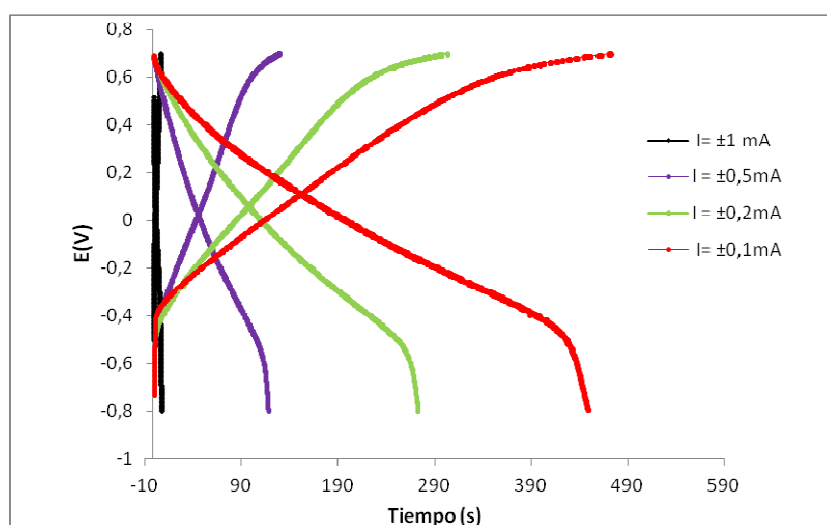


Figura 67.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 500 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | $\pm 0,5\text{mA}$ | $\pm 0,2\text{mA}$ | $\pm 0,1\text{mA}$ |
| Energía de Carga(mJ) | 5,54 | 55,68 | 58,06 | 47,51 |
| Energía de Descarga(mJ) | 4,56 | 41,98 | 40,48 | 33,20 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 0,62 | 6,19 | 6,45 | 5,28 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 0,51 | 4,66 | 4,50 | 3,69 |

Tabla 13.-Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 500 mC en disolución acuosa de Zn^{++} y un peso de polímero de 2,5 mg.

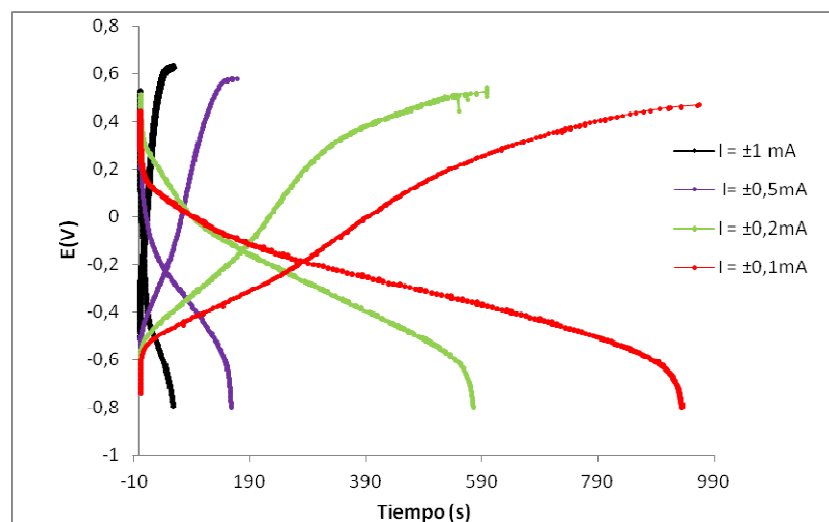


Figura 68.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 930 mC en disolución acuosa de Zn^{++} .

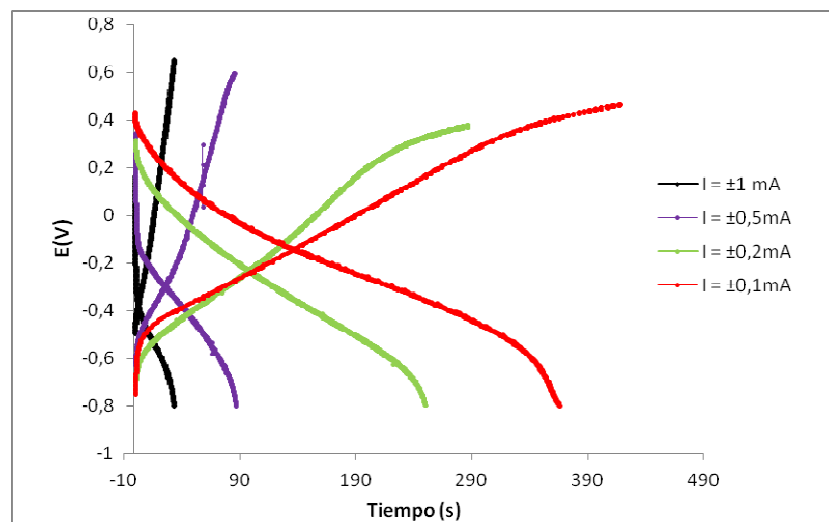


Figura 69.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 500 mC en disolución acuosa de Mg^{++} .

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 17,83 | 25,55 | 38,16 | 33,03 |
| Energía de Descarga(mJ) | 8,31 | 16,58 | 24,28 | 21,16 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 49,53 | 70,97 | 106,00 | 91,74 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 23,09 | 46,05 | 67,43 | 58,77 |

Tabla 14.-Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 500 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

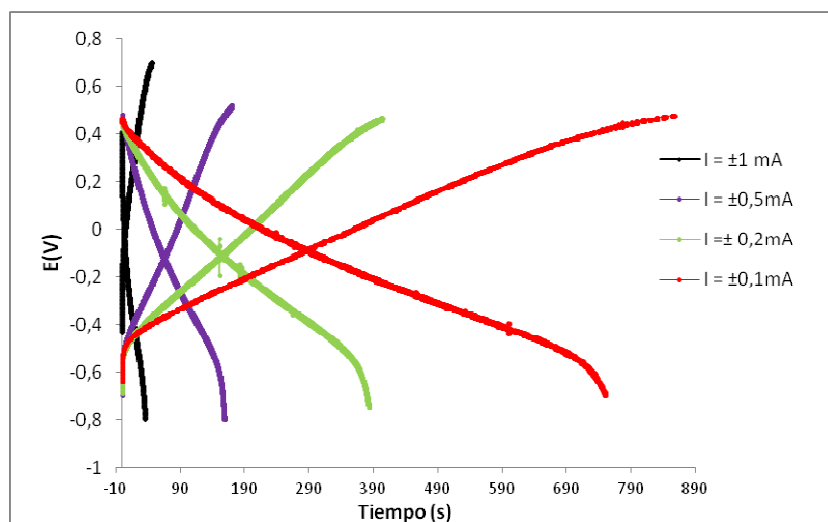


Figura 70.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 920 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 36,06 | 0,00 | * | * |
| Energía de Descarga(mJ) | 14,28 | 59,28 | * | * |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 4,35 | 0,00 | * | * |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 1,72 | 7,16 | * | * |

Tabla 15.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 920 mC en disolución acuosa de Mg^{++} y un peso de polímero de 2,3 mg

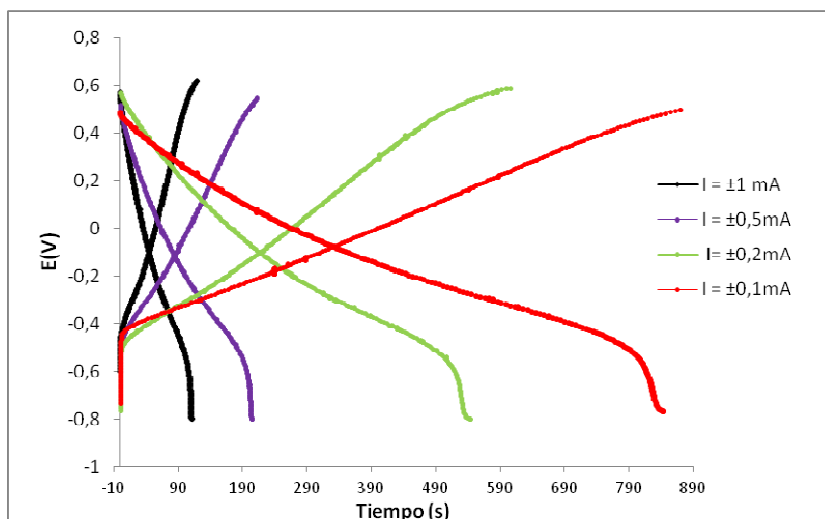


Figura 71.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/PVS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 930 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

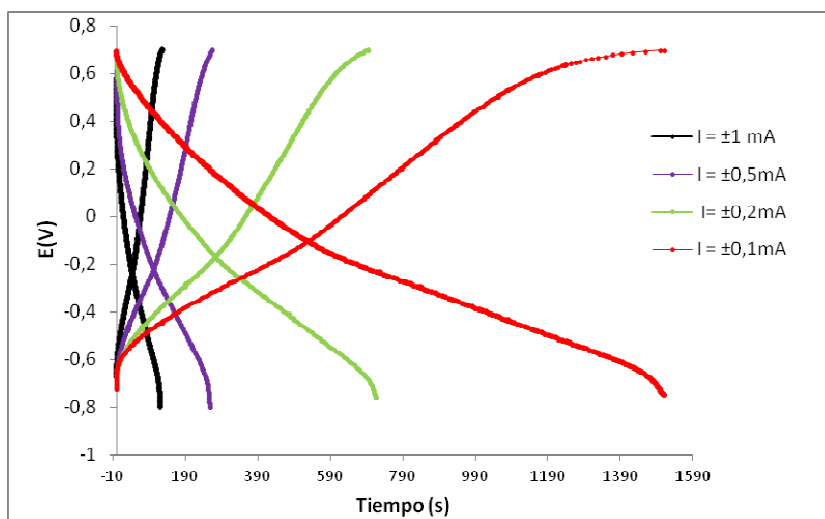


Figura 72.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 940 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 85,85 | 89,58 | 104,60 | 127,75 |
| Energía de Descarga(mJ) | 55,90 | 68,19 | 76,06 | 83,22 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 14,90 | 15,55 | 18,16 | 22,18 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 9,70 | 11,84 | 13,20 | 14,45 |

Tabla 16.-Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 940 mC en disolución acuosa de Mg^{++} y un peso de polímero de 1,6 mg

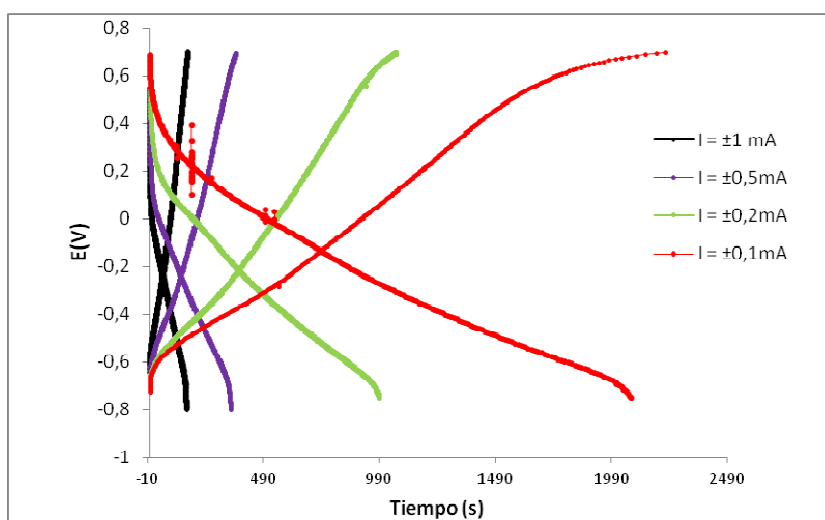


Figura 73.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 1500 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 106,74 | 126,94 | 148,10 | 188,55 |
| Energía de Descarga(mJ) | 71,10 | 82,73 | 87,40 | 102,72 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 17,44 | 20,74 | 24,20 | 30,81 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 11,62 | 13,52 | 14,28 | 16,78 |

Tabla 17.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 1500 mC en disolución acuosa de Mg^{++} y un peso de polímero de 1,7 mg

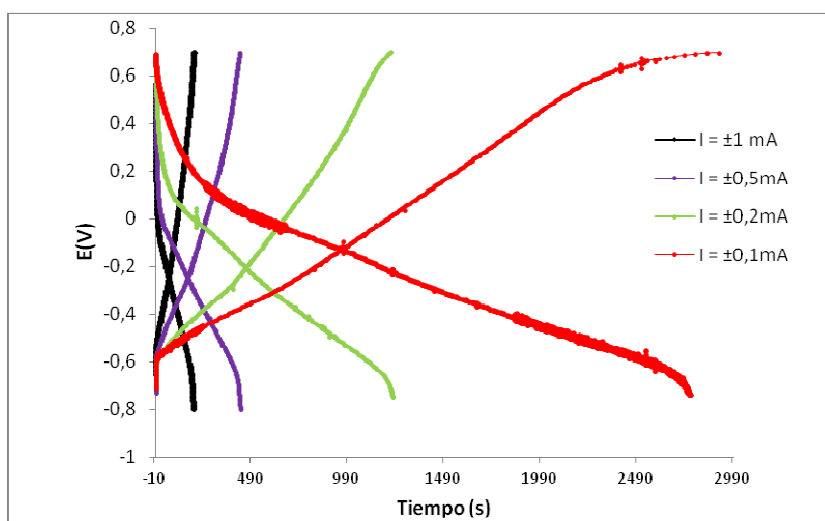


Figura 74.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | $\pm 0,5\text{mA}$ | $\pm 0,2\text{mA}$ | $\pm 0,1\text{mA}$ |
| Energía de Carga(mJ) | 128,76 | 146,48 | 168,18 | 246,92 |
| Energía de Descarga(mJ) | 90,26 | 101,99 | 115,42 | 138,45 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 10,52 | 11,97 | 13,74 | 20,17 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 7,37 | 8,33 | 9,43 | 11,31 |

Tabla 18.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Mg^{++} y un peso de polímero de 3,4 mg

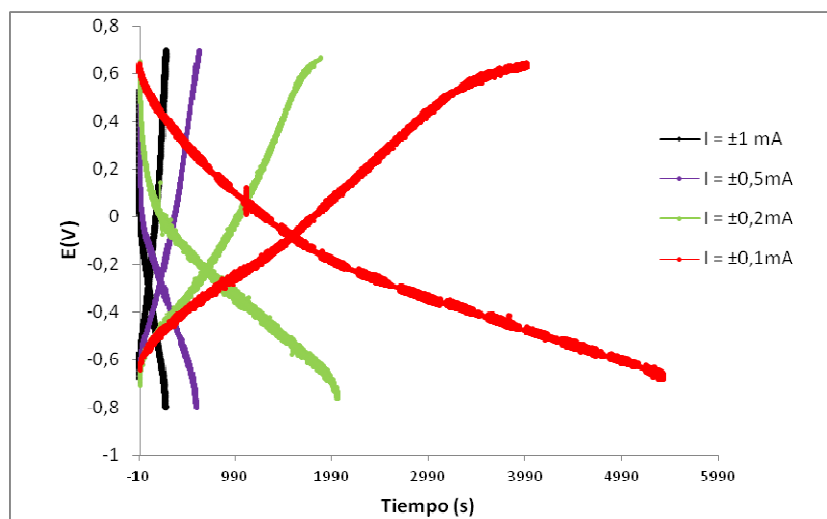


Figura 75.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 3800 mC en disolución acuosa de Mg^{++}

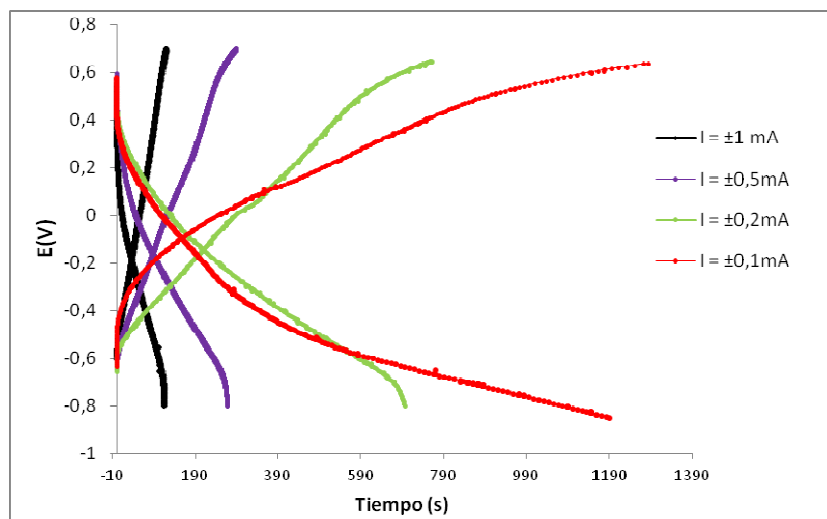


Figura 76.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 1000 mC en disolución acuosa de Zn^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 79,28 | 103,42 | 115,27 | 115,16 |
| Energía de Descarga(mJ) | 54,42 | 64,10 | 67,99 | 41,10 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 5,01 | 6,53 | 7,28 | 7,27 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 3,44 | 4,05 | 4,29 | 2,59 |

Tabla 19.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 1000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} y un peso de polímero de 4,4 mg

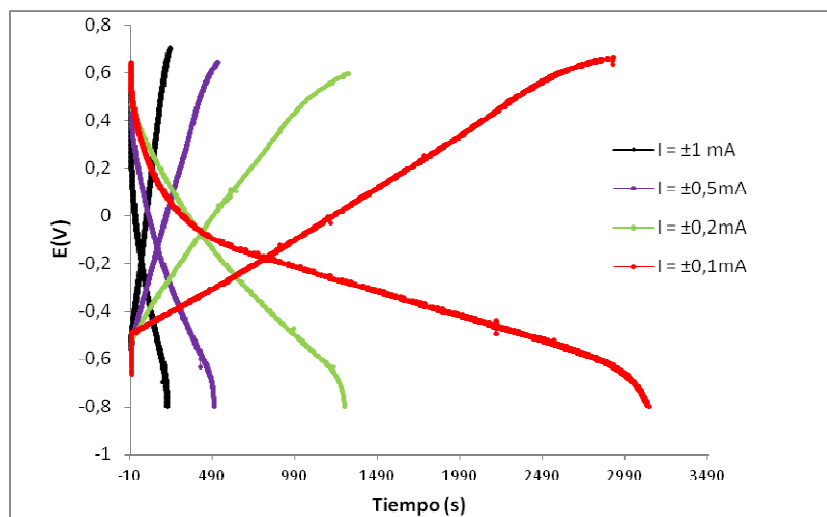


Figura 77.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Zn^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 161,20 | 188,02 | 201,63 | 225,20 |
| Energía de Descarga(mJ) | 100,86 | 130,91 | 148,71 | 151,84 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 13,99 | 16,32 | 17,50 | 19,55 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 8,76 | 11,36 | 12,91 | 13,18 |

Tabla 20.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} y un peso de polímero de 3,2 mg

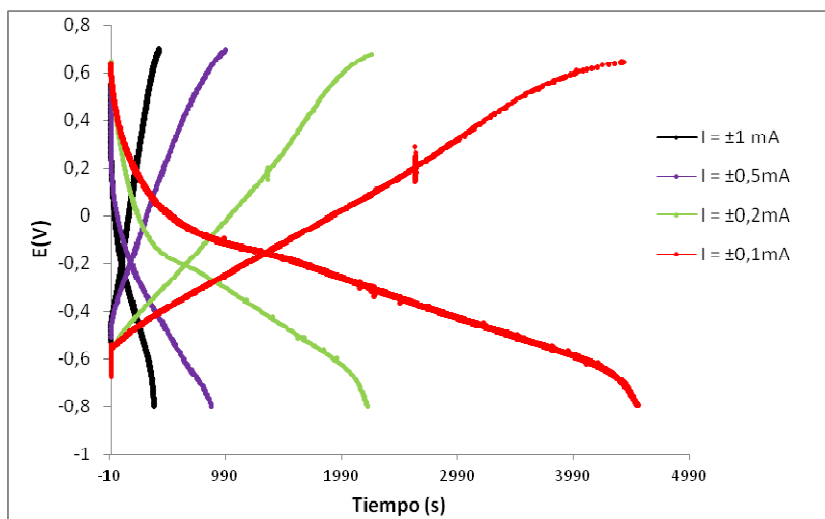


Figura 78.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 5000 mC en disolución acuosa de Zn^{++}

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| Energía de Carga(mJ) | 285,29 | 351,09 | 322,35 | 333,92 |
| Energía de Descarga(mJ) | 163,91 | 165,40 | 186,94 | 222,96 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 8,09 | 9,95 | 9,14 | 9,46 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 4,65 | 4,69 | 5,30 | 6,32 |

Tabla 21.- Energía y densidad consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,1M/ 0,05M) con una carga de polimerización de 5000 mC en disolución acuosa de Zn^{++} y un peso de polímero de 9,8 mg

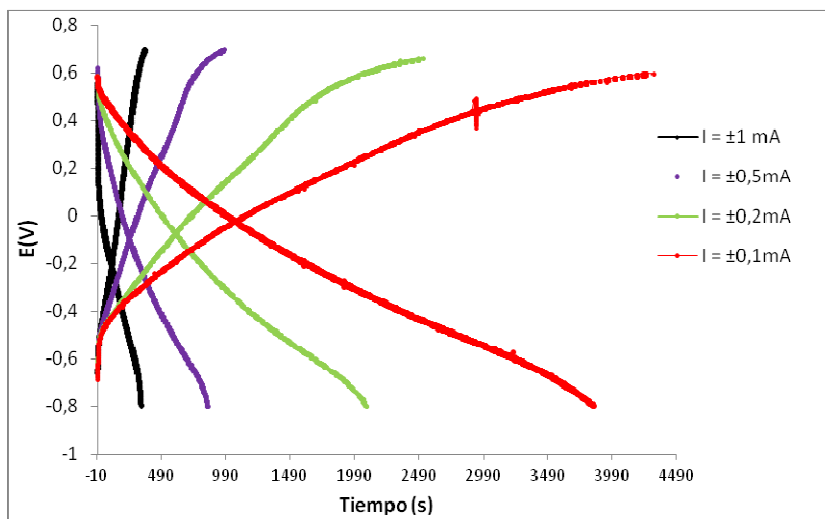


Figura 79.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente utilizando PPy/DBS (0,248M/0,05M) con una carga de polimerización de 4000 mC en disolución acuosa de Zn^{++}

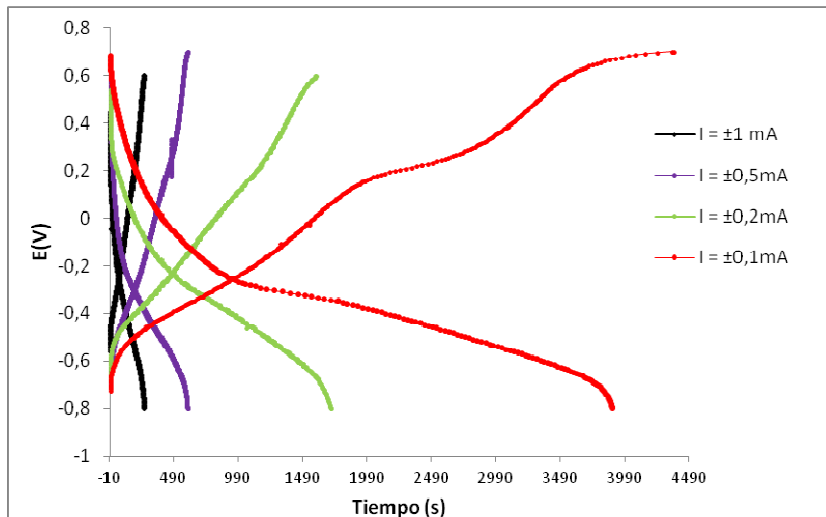


Figura 80.- Curvas de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente de la batería $Zn|Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

| | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | ± 1 mA | $\pm 0,5$ mA | $\pm 0,2$ mA | $\pm 0,1$ mA |
| Energía de Carga(mJ) | 150,78 | 194,62 | 214,48 | 379,35 |
| Energía de Descarga(mJ) | 107,00 | 121,26 | 157,36 | 181,46 |
| Densidad de Carga(Wh/kg) | 19,04 | 24,57 | 27,08 | 47,90 |
| Densidad de Descarga(Wh/kg) | 13,51 | 15,31 | 19,87 | 22,91 |

Tabla 22.- Energía consumida en la carga y la descarga a diferentes intensidades de corriente de la batería $Zn|Zn(F_3C-SO_3)_2$ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC) y un peso de polímero de 2,2 mg

3.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s) DE CARGA Y DESCARGA

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | 3,67 | 3,5 | 32,23 | 36,85 | 71,67 | 73 | 135 | 116,5 |
| E2 | * | * | 34,03 | 39,75 | 74,77 | 78 | 148 | 137,6 |
| E3 | 10,4 | 10,1 | 51,5 | 74,17 | 96,5 | 131 | 152 | 147 |
| Media | 7,04 | 6,89 | 39,25 | 50,26 | 80,98 | 94 | 145 | 133,7 |

Tabla 23.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 210 mC en $Zn(Tf)_2$ 0,1M

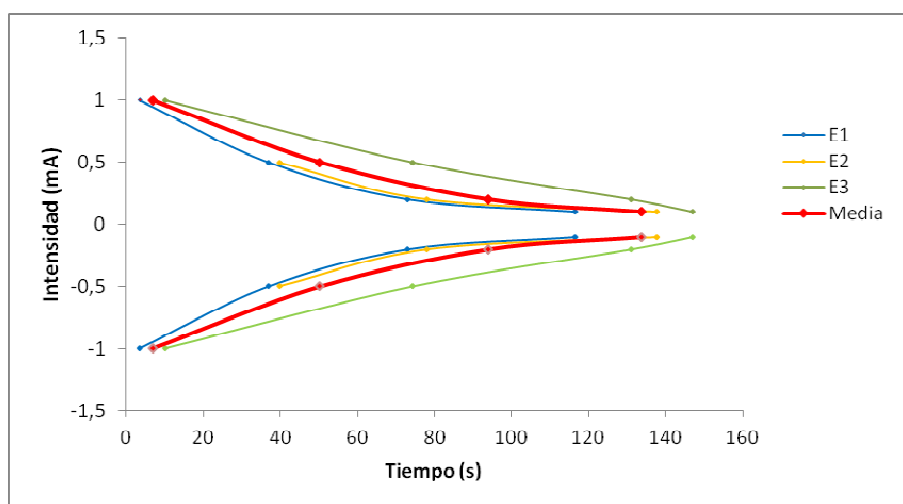


Figura 81.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 220 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

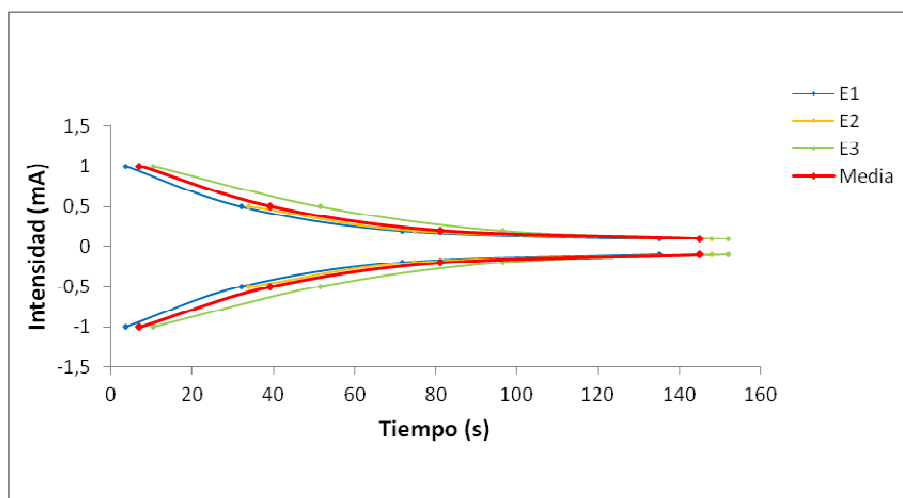


Figura 82. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 220 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | * | * | 148 | 287,67 | 88 | 112 | 365,5 | 417,33 |
| E2 | 7,8 | 7,22 | 93,8 | 104,08 | 223,33 | 251,14 | 368,6 | 419 |
| E3 | 11,76 | 11,37 | 115 | 129 | 262,8 | 294,67 | 427,6 | 466 |
| Media | 9,78 | 9,29 | 118,93 | 173,58 | 191,38 | 219,27 | 387,23 | 434,11 |

Tabla 24.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 500 mC en $Zn(Tf)_2$ 0,1M

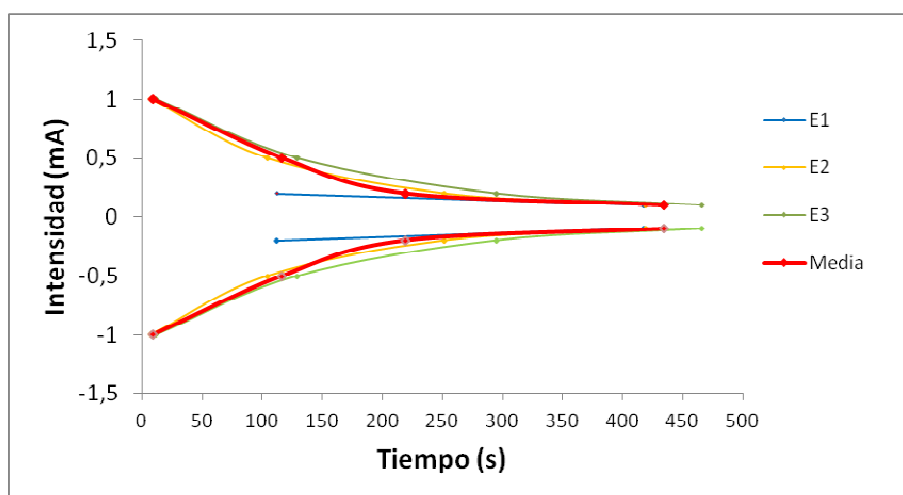


Figura 83.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 500 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

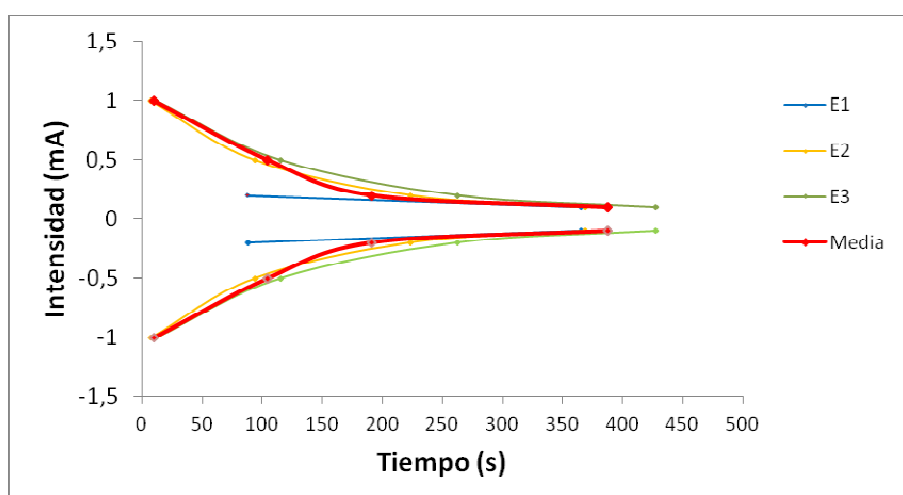


Figura 84.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 500 mC de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | * | * | 160,8 | 230,67 | 442 | 493,5 | 955,25 | 960,8 |
| E2 | 53,42 | 71,75 | 157,4 | 198,67 | 499,8 | 709 | 966,43 | 1201,43 |
| E3 | 11,76 | 11,37 | 115 | 129 | 262,8 | 294,67 | 427,6 | 466 |
| Media | 32,59 | 41,56 | 144,40 | 186,11 | 401,53 | 499,06 | 783,09 | 876,08 |

Tabla 25.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 930 mC en Zn(Tf)₂ 0,1M

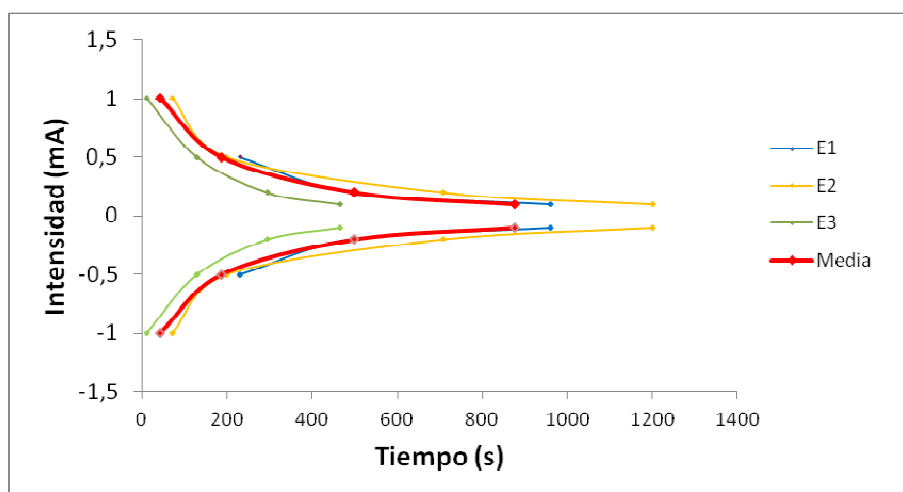


Figura 85.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 930 mC de PPy/PVS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

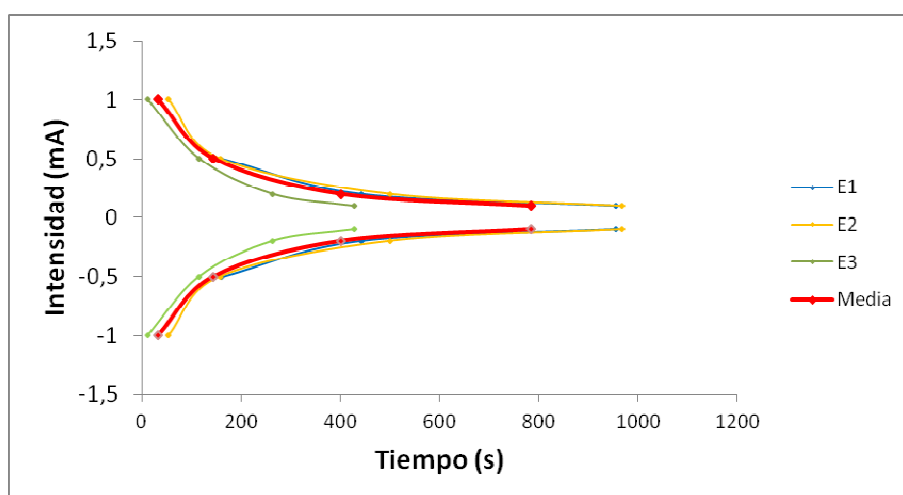


Figura 86.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 930 mC de PPy/PVS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | 33,29 | 33,04 | 85,43 | 86 | 246,25 | 270,56 | 479,63 | 633,38 |
| E2 | 43 | 58,37 | 91,14 | 164 | 189 | 217,17 | 365,50 | 406,78 |
| Media | 38,14 | 45,70 | 88,29 | 125 | 217,63 | 243,86 | 422,56 | 520,08 |

Tabla 26.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 500 mC en $Mg(Tf)_2$ 0,1M

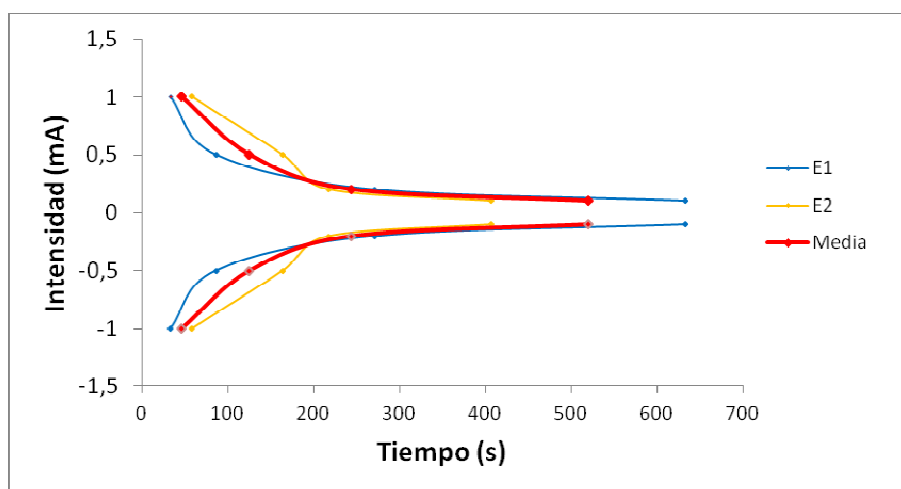


Figura 87.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 500 mC de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

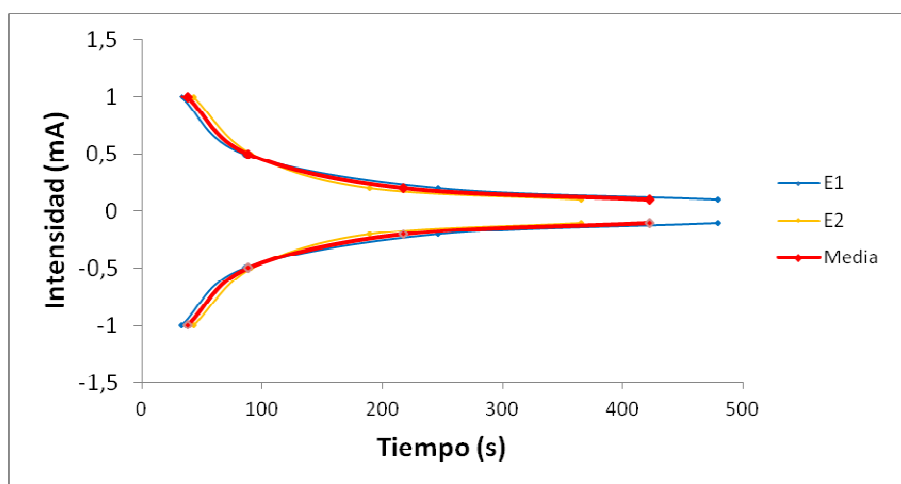


Figura 88.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 500 mC de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | * | * | 191 | 201,4 | 471,71 | 453 | 945,8 | 845,5 |
| E2 | * | * | 157,8 | 171,5 | 401 | 463 | 742,71 | 823,38 |
| E3 | 42,66 | 44,17 | 158,2 | 167,33 | 384,4 | 406 | 750 | 749,5 |
| Media | 42,66 | 44,17 | 169 | 180,08 | 419,04 | 440,67 | 812,84 | 806,13 |

Tabla 27.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de unos 920 mC en $Mg(Tf)_2$ 0,1M

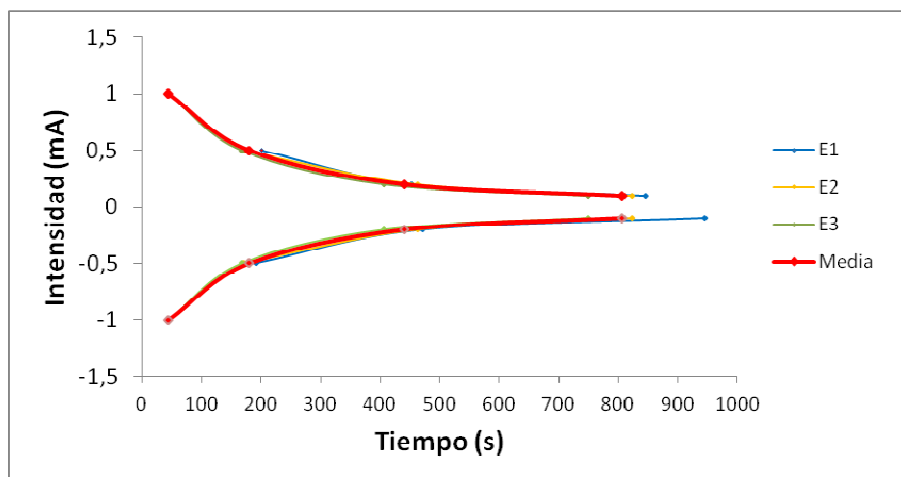


Figura 89.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 920 mC de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

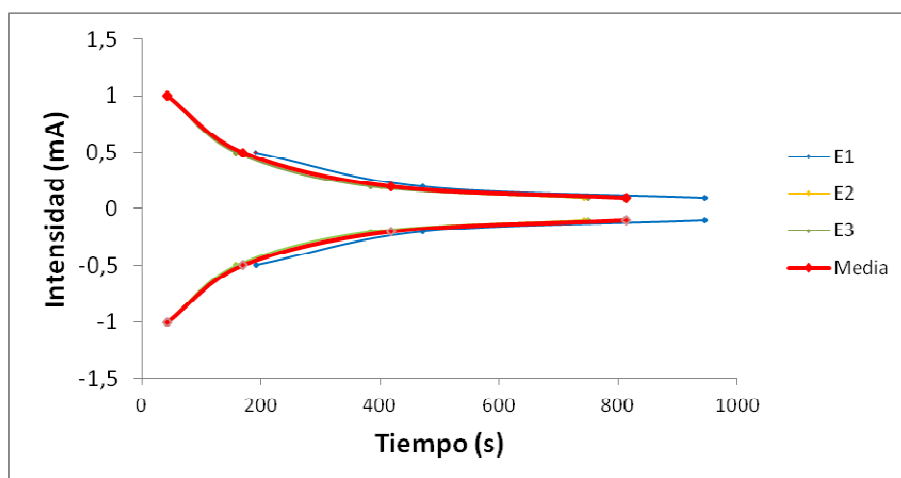


Figura 90.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 920 mC de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 111,8 | 123,33 | 203,6 | 212,67 | 519,4 | 556,07 | 782,61 | 819,83 |
| E4 | 100,2 | 104,67 | 206,2 | 216,33 | 520,20 | 550,93 | 747,17 | 810,3 |
| Media | 106 | 114 | 204,9 | 214,5 | 519,8 | 553,5 | 764,89 | 815,08 |

Tabla 28.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS (0,2M/0,05M) con carga de polimerización de unos 930 mC en Mg(Tf)₂ 0,1M

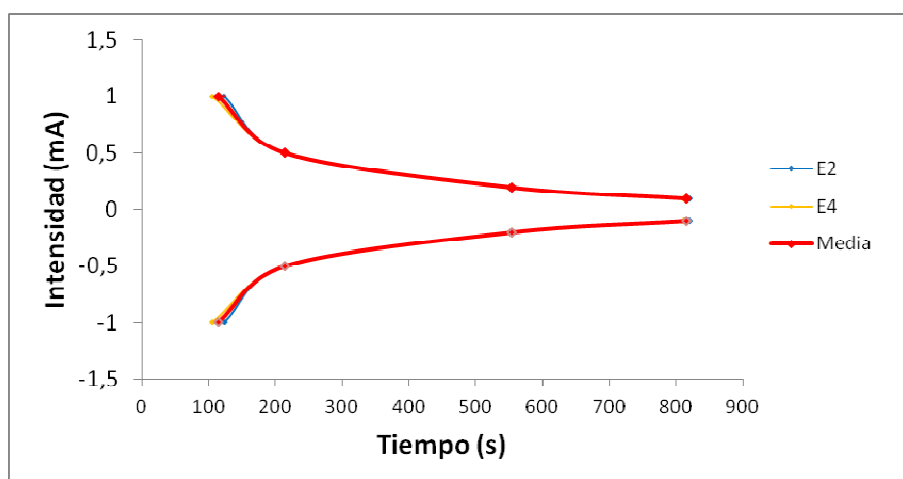


Figura 91.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 930 mC de PPy/PVS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

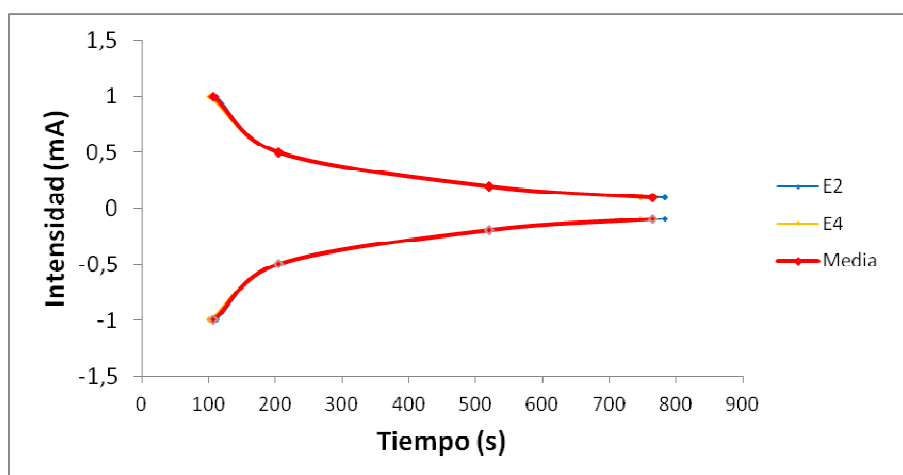


Figura 92.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 930 mC de PPy/PVS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | | $\pm 0,5\text{mA}$ | | $\pm 0,2\text{mA}$ | | $\pm 0,1\text{mA}$ | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 120,2 | 124,67 | 258,6 | 266,33 | 720,8 | 694,83 | 1242,47 | 1237,44 |
| E3 | 128,8 | 131,5 | 271 | 285 | 727 | 830,6 | 1025,27 | 1282,38 |
| E4 | 104,2 | 106,5 | 226,4 | 237,17 | 635,36 | 670,92 | 1406 | 1300,5 |
| Media | 117,73 | 120,89 | 252 | 262,83 | 694,39 | 732,12 | 1224,58 | 1273,44 |

Tabla 29.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 940 mC en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M

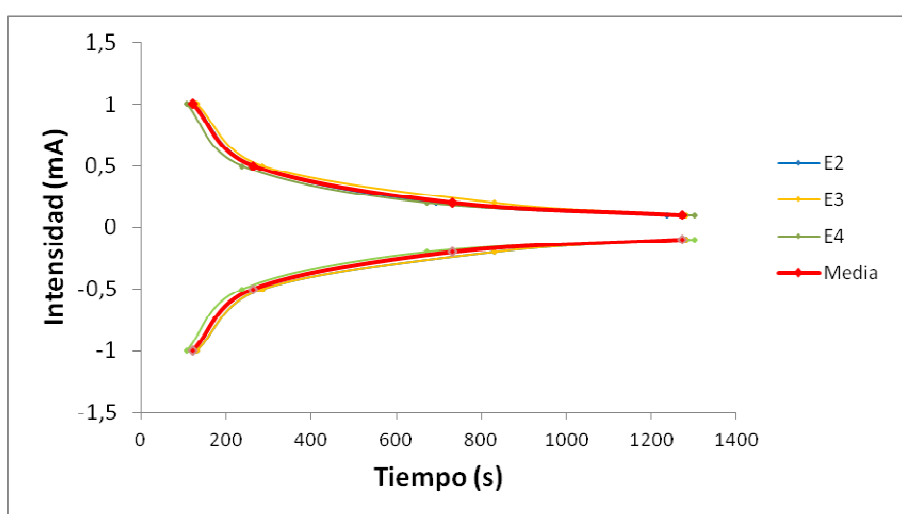


Figura 93.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 940 mC de PPy/DBS en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M.

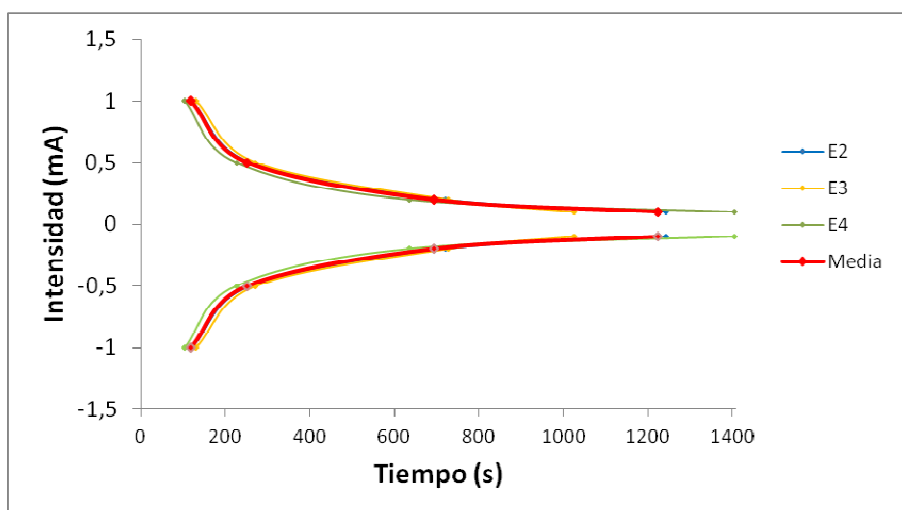


Figura 94.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 940 mC de PPy/DBS en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 159,4 | 165 | 354 | 370,5 | 1000,14 | 1061,86 | 1204,58 | 1169,66 |
| E3 | 148 | 153,67 | 322,75 | 340 | 891,43 | 961,86 | 1587,5 | 1458,96 |
| E4 | 137,8 | 140 | 294,8 | 307,5 | 833 | 826,33 | 901,4 | 839 |
| Media | 148,4 | 152,89 | 323,85 | 339,33 | 908,19 | 950,02 | 1231,16 | 1155,87 |

Tabla 30.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 1500 mC en Mg(Tf)₂ 0,1M

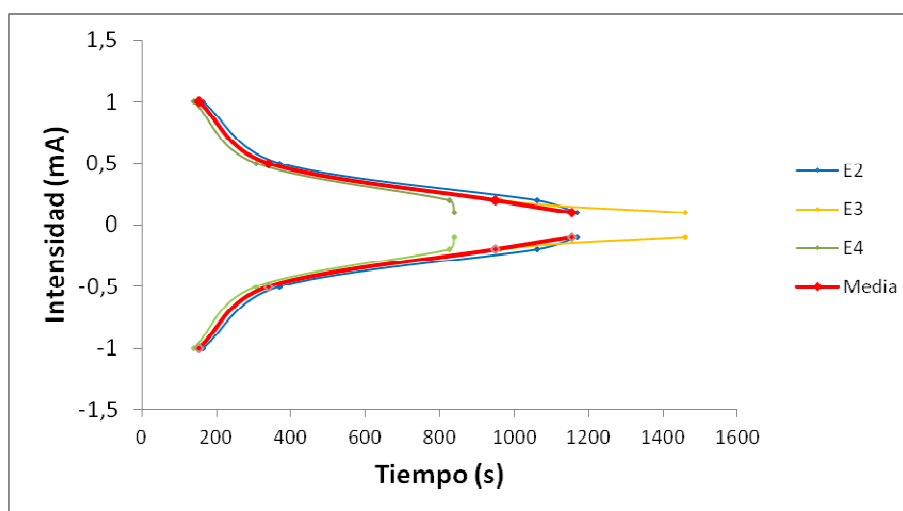


Figura 95.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 1500 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

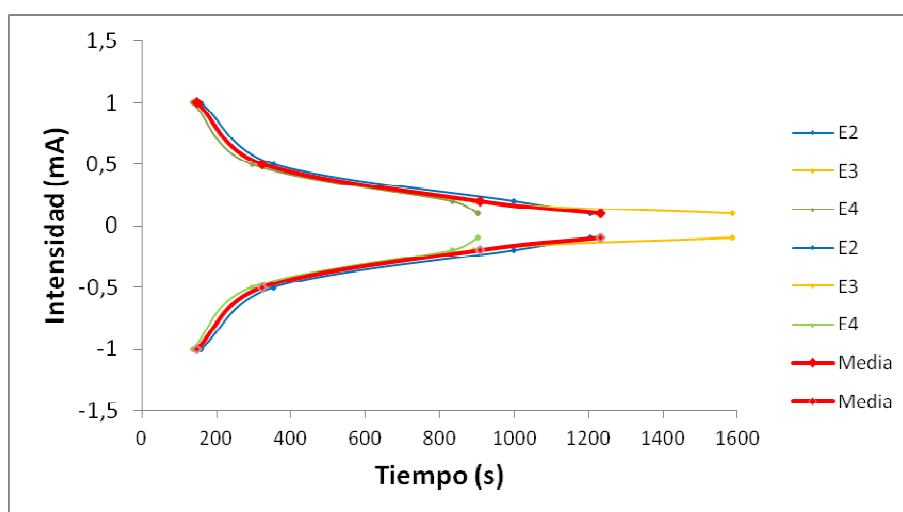


Figura 96.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 1500 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 198 | 201,17 | 442,8 | 432,8 | 1263,78 | 1200,2 | 2707,38 | 2505,4 |
| E3 | 203 | 206,33 | 508,4 | 487,8 | 1581,4 | 1430,67 | 3974,94 | 3628,11 |
| E4 | 165,25 | 170 | 384,4 | 397,32 | 1211,78 | 1321 | 2752,75 | 3487,8 |
| Media | 188,75 | 192,5 | 445,2 | 439,31 | 1352,32 | 1317,29 | 3145,02 | 3207,10 |

Tabla 31.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 3000 mC en Mg(Tf)₂ 0,1M

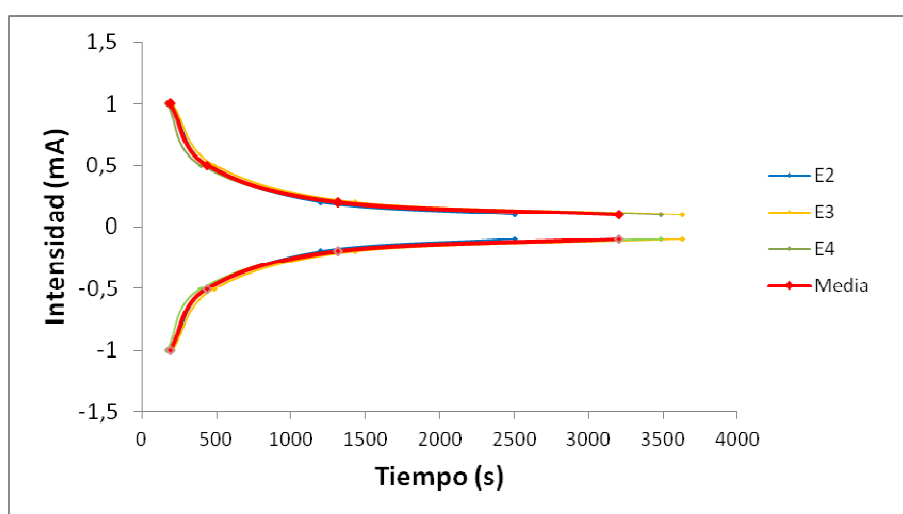


Figura 97.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3000 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

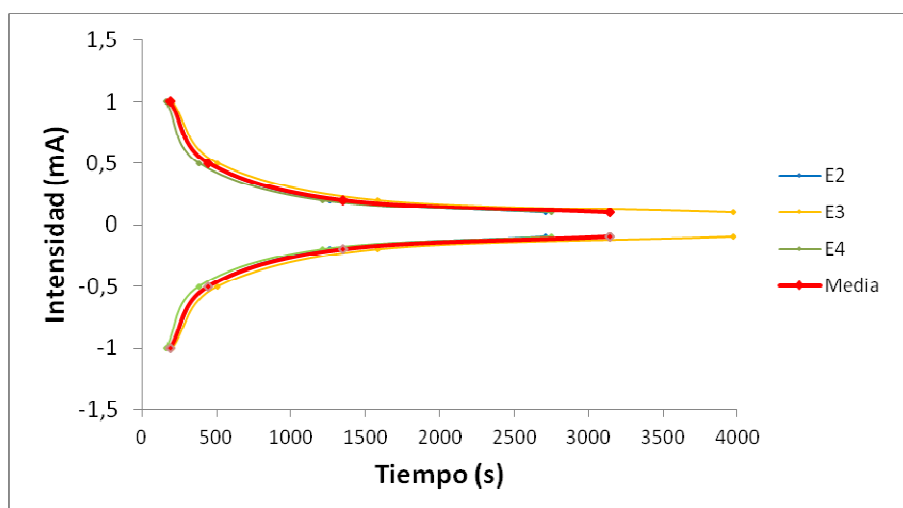


Figura 98.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3000 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 269,8 | 273,83 | 640,78 | 627,7 | 2175,2 | 1916,56 | 5119,89 | 3946,67 |
| E3 | 271 | 271,67 | 616,3 | 620,18 | 2020,87 | 1862,07 | 4507,29 | 4447,2 |
| E4 | 340 | 325,5 | 750,3 | 732,18 | 2296,93 | 2040,06 | 5472,13 | 4749,25 |
| E3(2) | 436,39 | 438,18 | 1059,31 | 947,63 | 2873,5 | 2505,03 | 6125,4 | 6444,67 |
| Media | 293,6 | 327,30 | 766,67 | 731,92 | 2341,63 | 2080,93 | 5306,18 | 4896,95 |

Tabla 32.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 3800 mC en Mg(Tf)₂ 0,1M

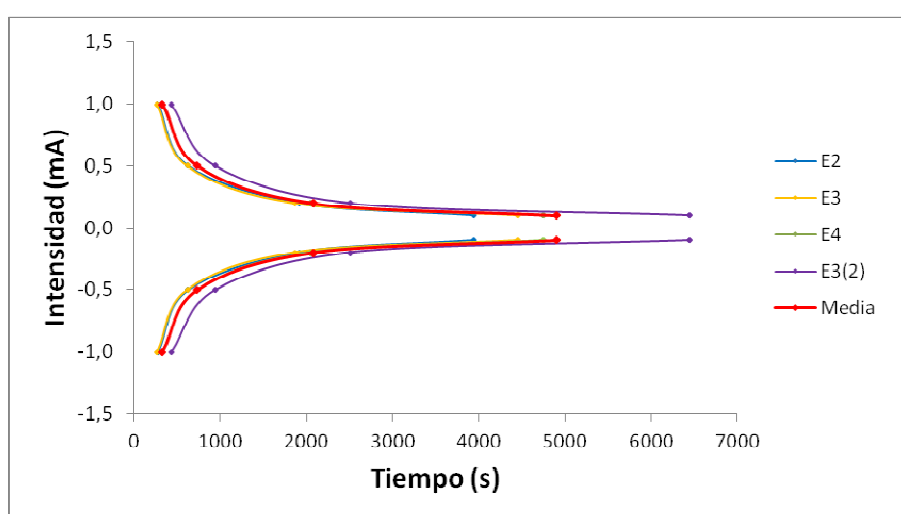


Figura 99.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3800 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

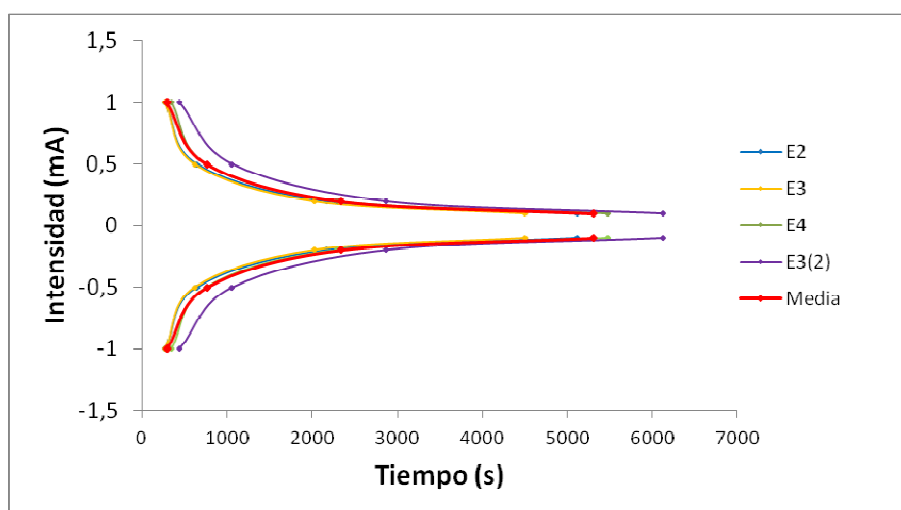


Figura 100.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3800 mC de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | | $\pm 0,5\text{mA}$ | | $\pm 0,2\text{mA}$ | | $\pm 0,1\text{mA}$ | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 117,2 | 122,17 | 268,4 | 289,67 | 682,6 | 751,33 | 777,43 | 894,88 |
| E5 | 121 | 121,483 | 253,5 | 258,78 | 703,75 | 710,56 | 1321,25 | 1121,67 |
| Media | 119,1 | 121,83 | 260,95 | 274,22 | 693,18 | 730,94 | 1049,34 | 1008,27 |

Tabla 33.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 1000 mC en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ 0,1M

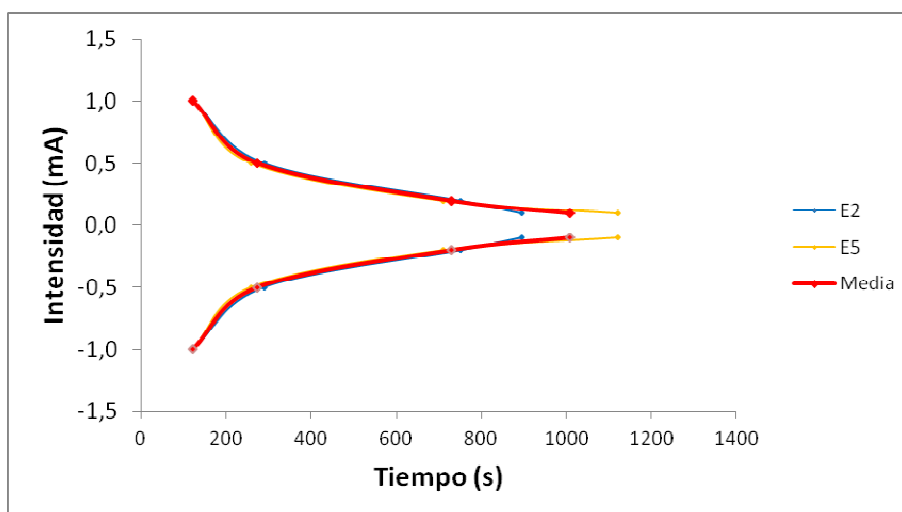


Figura 101.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 1000 mC de PPy/DBS en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ 0,1M.

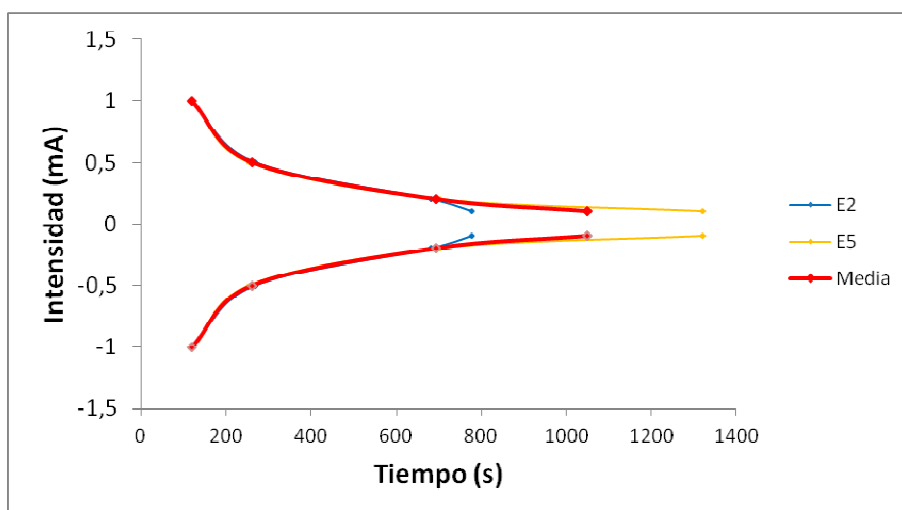


Figura 102.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 1000 mC de PPy/DBS en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 120,2 | 124,67 | 258,6 | 266,33 | 720,8 | 694,83 | 1242,47 | 1237,44 |
| E3 | 128,8 | 131,5 | 271 | 285 | 727 | 830,6 | 1025,27 | 1282,38 |
| E5 | 104,2 | 106,5 | 226,4 | 237,17 | 635,36 | 670,92 | 1406 | 1300,5 |
| Media | 117,73 | 120,89 | 252 | 262,83 | 694,39 | 732,12 | 1224,58 | 1273,44 |

Tabla 34.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 3000 mC en Zn(Tf)₂ 0,1M

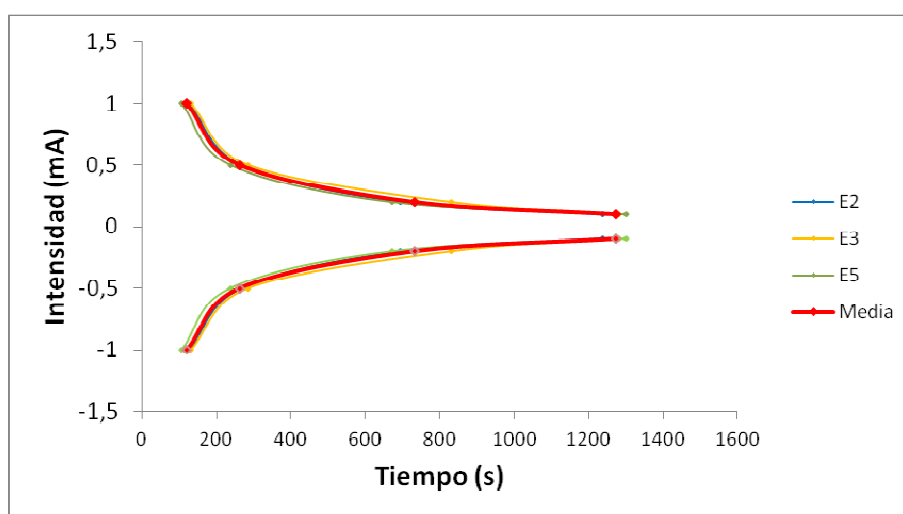


Figura 103.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

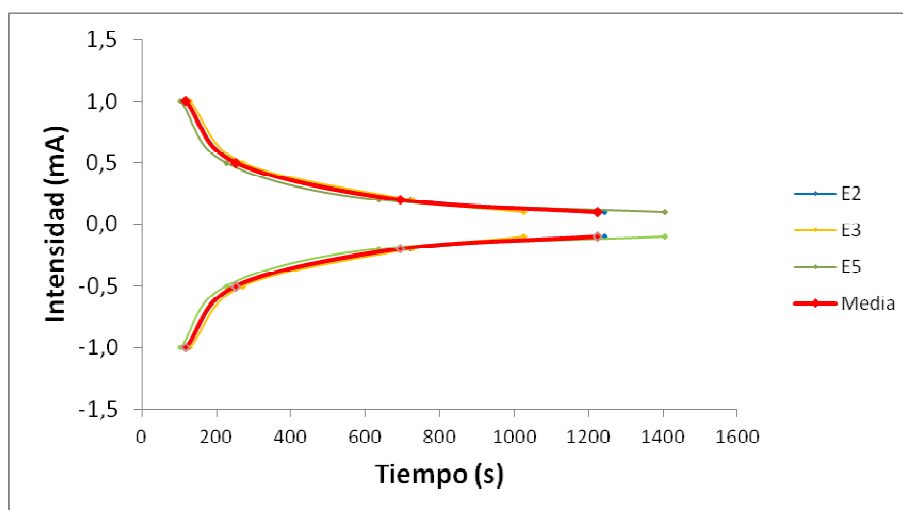


Figura 104.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 3000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 388 | 428,5 | 796 | 934,5 | * | * | * | * |
| E3 | 360,2 | 371,67 | 810 | 838,5 | 2120,5 | 2154,64 | 4684,67 | 4168,6 |
| E5 | 390,4 | 408,67 | 890,33 | 956,5 | * | * | * | * |
| Media | 379,53 | 402,94 | 832,11 | 909,83 | 2120,5 | 2154,64 | 4684,67 | 4168,6 |

Tabla 35.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) con carga de polimerización de unos 5000 mC en Zn(Tf)₂ 0,1M

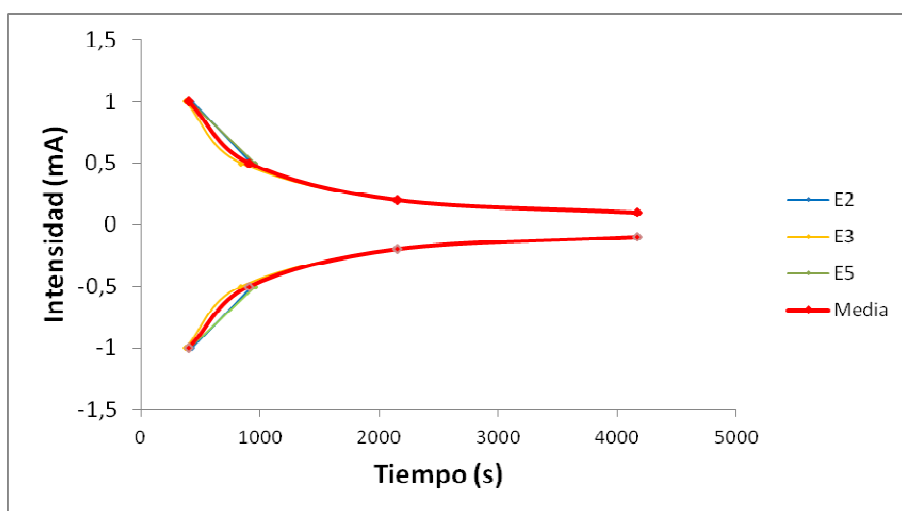


Figura 105.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 5000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

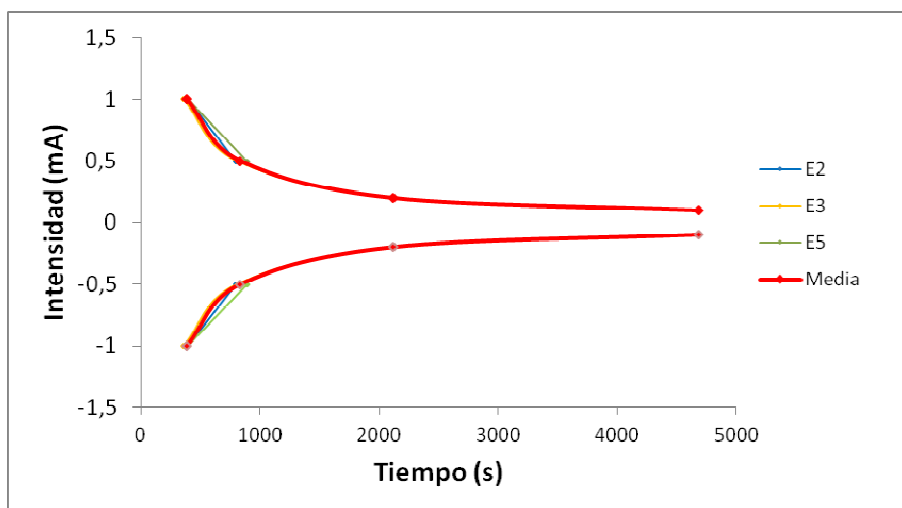


Figura 106.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 5000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E2 | 353,4 | 385,36 | 830,5 | 918,6 | 2048,6 | 2311,27 | 3901 | 4574,67 |
| E5 | 391,5 | 405,4 | 921,5 | 988,67 | 2858 | 3215,5 | 6157,4 | 6010,83 |
| Media | 372,45 | 395,38 | 876 | 953,63 | 2453,3 | 2763,39 | 5029,2 | 5292,75 |

Tabla 36. Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,248M/0,05M) con carga de polimerización de unos 4000 mC en Zn(Tf)₂ 0,1M

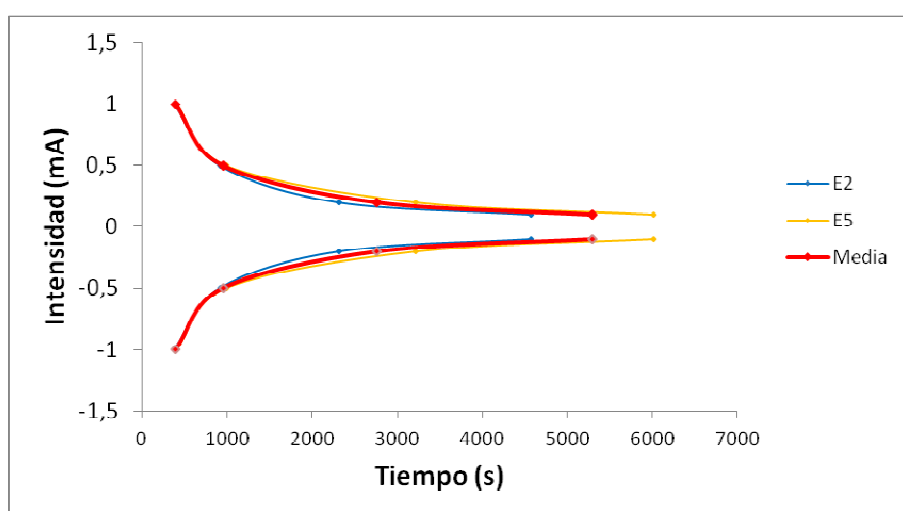


Figura 107.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 4000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

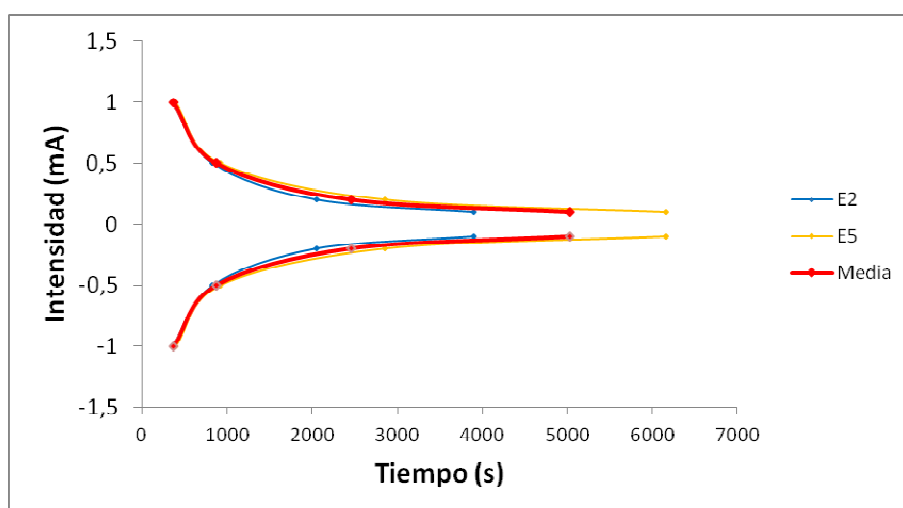


Figura 108.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película con carga de polimerización de 4000 mC de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) | Tiempo medio de descarga (s) | Tiempo medio de carga (s) |
| E1 | * | * | * | * | 982,4 | 951,5 | 2511,2 | 2167,17 |
| E4 | 271,4 | 269,5 | * | * | 1801,91 | 1736,54 | 3421,28 | 3283,38 |
| E3 | * | * | 593,8 | 598 | | | 2790,78 | 3211,49 |
| Media | 271,4 | 269,5 | 593,8 | 598 | 1392,16 | 1344,02 | 2907,75 | 2887,34 |

Tabla 37.- Tiempo medio de carga y descarga de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

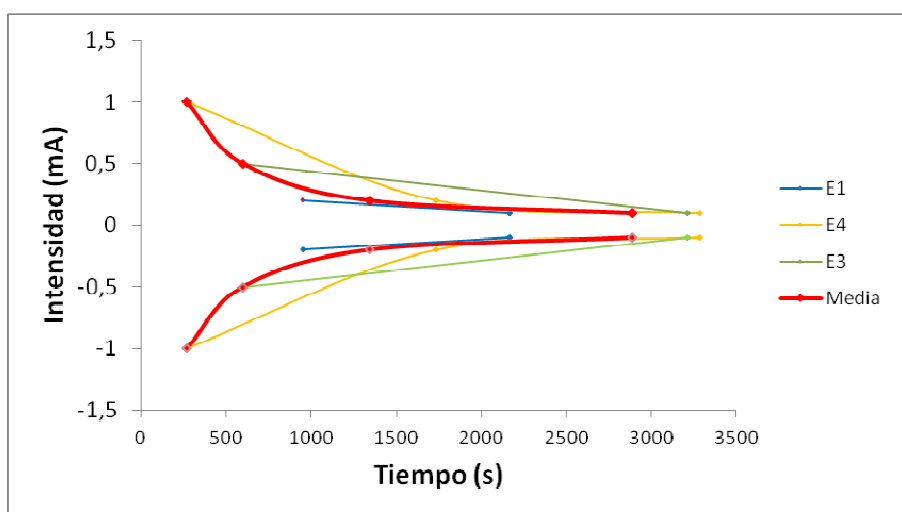


Figura 109.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

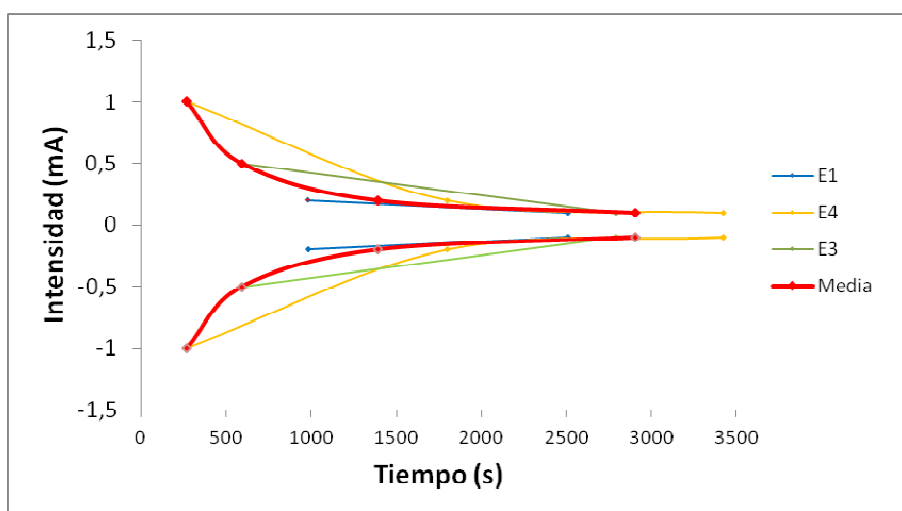


Figura 110.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

4.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) DE CADA EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad de descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad de descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad de descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad de descarga (mC) |
| E1 | 3,52 | -3,61 | 18,26 | -15,96 | 14,49 | -14,43 | 11,60 | -13,66 |
| E2 | * | * | 19,90 | -16,97 | 15,65 | -14,88 | 13,76 | -14,83 |
| E3 | 9,99 | -10,22 | 39,51 | -25,41 | 26,14 | -19,24 | 14,69 | -15,14 |
| Media | 6,75 | -6,91 | 25,89 | -19,45 | 18,76 | -16,185 | 13,35 | -14,55 |

Tabla 38.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 2: 220 mC de PPy/PVS (0,1M/0,1M) en Zn(Tf)₂ (0,1M)

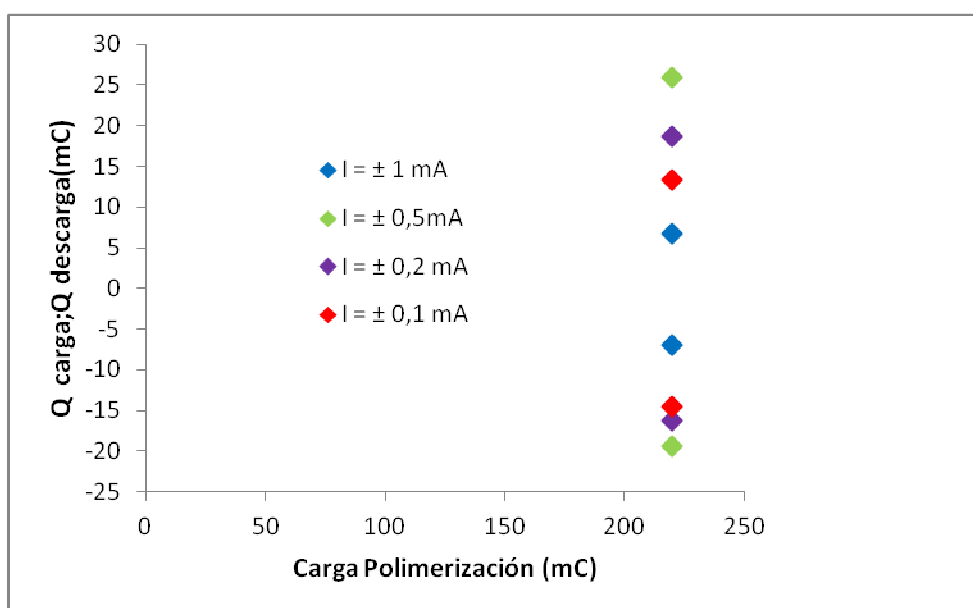


Figura 111.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 220 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E1 | * | * | 144,14 | -73,06 | 22,4 | -17,6 | 41,64 | -36,66 |
| E2 | 7,22 | -7,8 | 51,98 | -46,60 | 50,13 | -44,44 | 42,082 | -36,63 |
| E3 | 11,32 | -11,65 | 64,55 | -57,15 | 59,28 | -51,92 | 46,53 | -42,29 |
| Media | 9,27 | -9,73 | 86,89 | -58,94 | 43,94 | -37,99 | 43,42 | -38,53 |

Tabla 39.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 3: 500 mC de PPy/PVS (0,1M/0,1M) en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

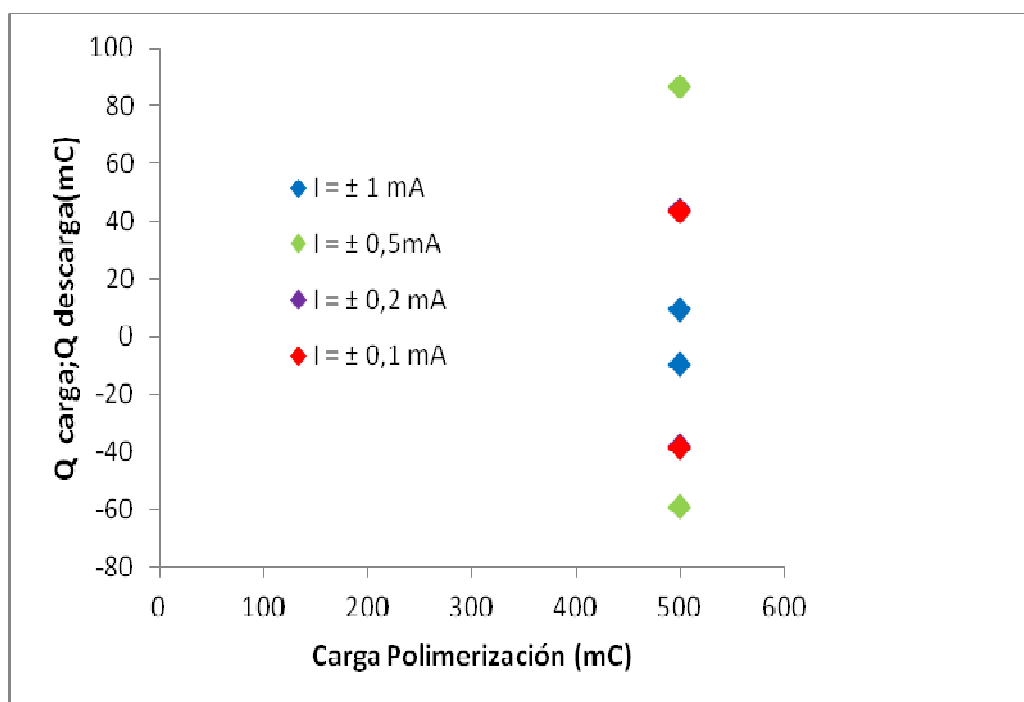


Figura 112.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 500 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E1 | * | * | 115,56 | -80,06 | 98,28 | -88,85 | 96,54 | -95,38 |
| E2 | 71,99 | -52,85 | 100,26 | -77,99 | 142,48 | -99,18 | 121,06 | -96,62 |
| Media | 71,99 | -52,85 | 107,91 | -79,03 | 120,38 | -94,01 | 108,80 | -96,00 |

Tabla 40.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 4: 930 mC de PPy/PVS (0,1M/0,05M) en Zn(Tf)₂ (0,1M)

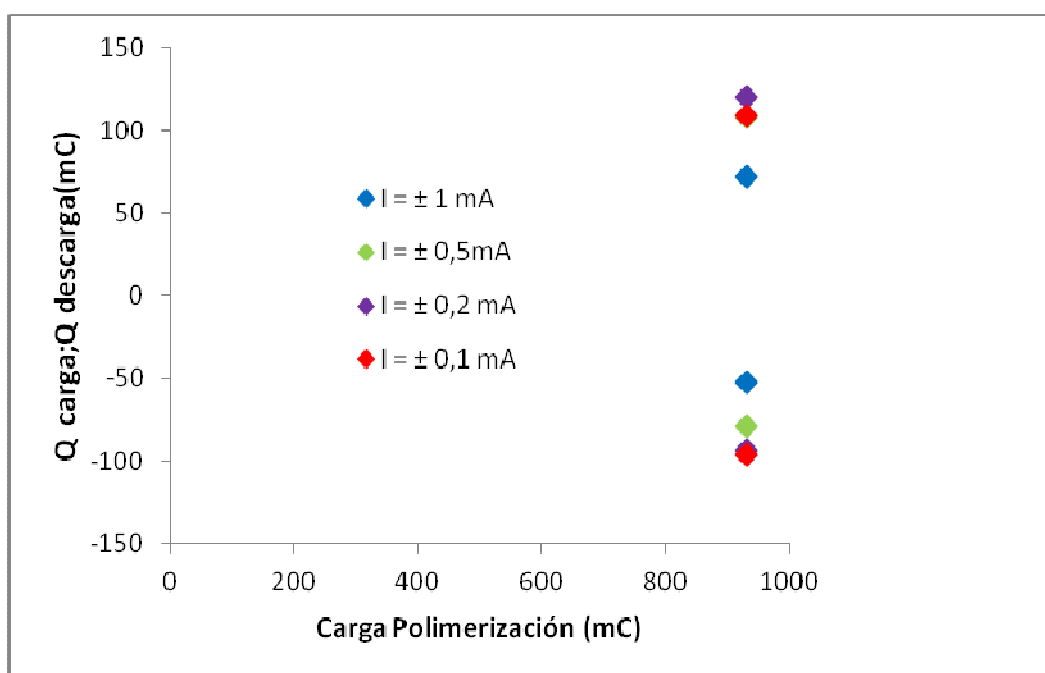


Figura 113.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 930 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E1 | 33,04 | -32,91 | 43,11 | -42,38 | 54,86 | -48,74 | * | * |
| E2 | 49,96 | -42,65 | 82,13 | -44,74 | 43,66 | -37,48 | 40,80 | -36,49 |
| Media | 41,50 | -37,78 | 62,62 | -43,56 | 49,26 | -43,11 | 40,80 | -36,49 |

Tabla 41.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 5: 500 mC de PPy/PVS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

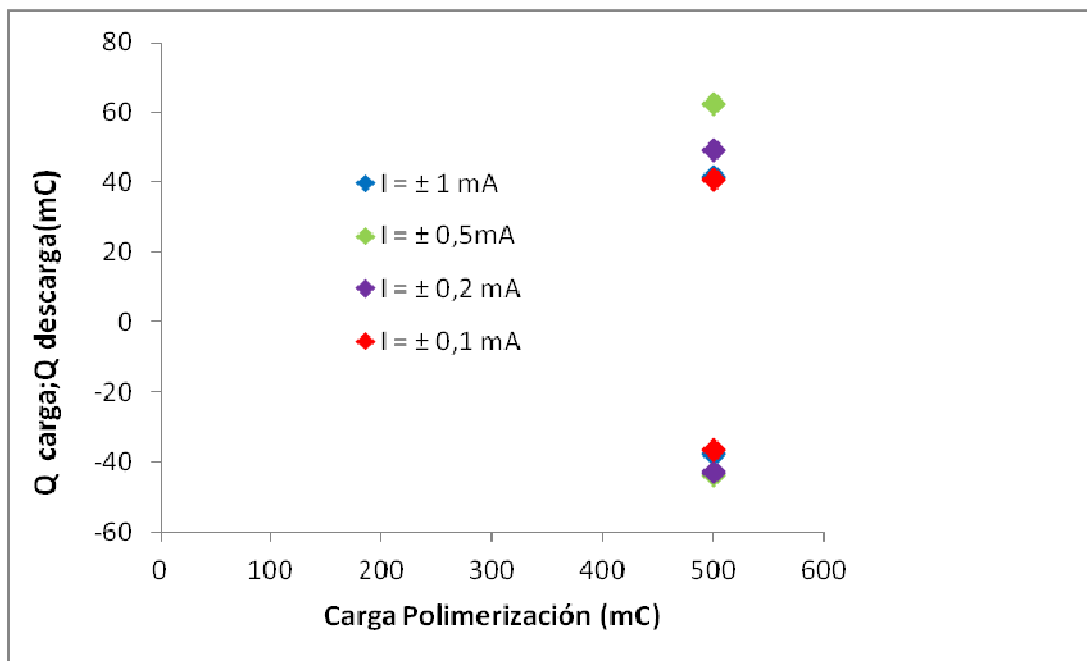


Figura 114.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 500 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E1 | * | * | 100,91 | -95,35 | 90,20 | -94,13 | 85,27 | -57,04 |
| E2 | * | * | 86,00 | -78,62 | 92,77 | -79,83 | 82,15 | -74,33 |
| E3 | 44,19 | -42,46 | 83,65 | -78,63 | 81,33 | -76,33 | 74,85 | -74,78 |
| Media | 44,19 | -42,46 | 90,19 | -84,20 | 88,10 | -83,43 | 80,76 | -68,72 |

Tabla 42. Capacidades de carga y descarga del Experimento 6: 920 mC de PPy/PVS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

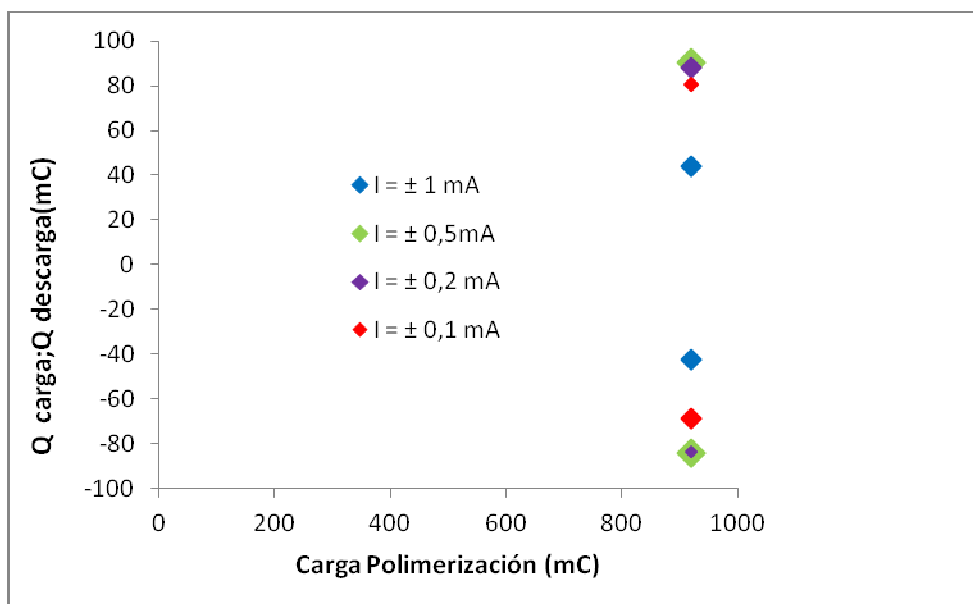


Figura 115.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 920 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | | $\pm 0,5\text{mA}$ | | $\pm 0,2\text{mA}$ | | $\pm 0,1\text{mA}$ | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 123,41 | -111,03 | 106,23 | -101,20 | 111,58 | -103,46 | 81,90 | -78,03 |
| E4 | 104,81 | -100,20 | 108,16 | -103,01 | 110,35 | -104,14 | 80,98 | -74,94 |
| Media | 114,11 | -105,61 | 107,19 | -102,10 | 110,97 | -103,80 | 81,44 | -76,49 |

Tabla 43.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 7: 930 mC de PPy/PVS (0,2M/0,05M) en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ (0,1M)

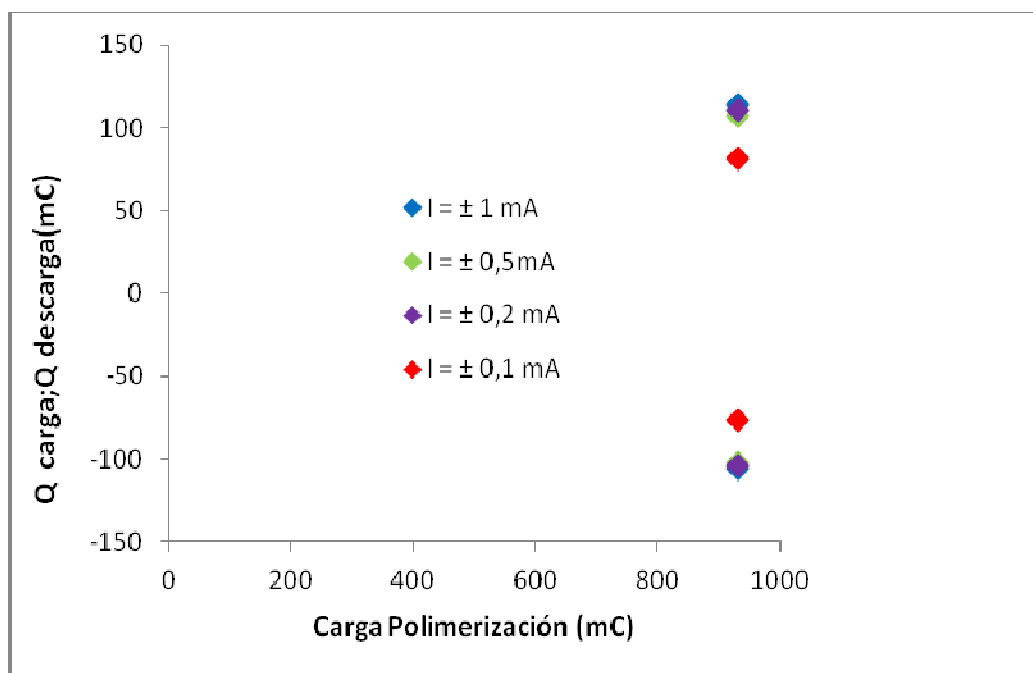


Figura 116.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 930 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en $\text{Mg}(\text{Tf})_2$ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 123,07 | -119,95 | 132,83 | -129,16 | 139,14 | -144,22 | * | * |
| E3 | 131,44 | -128,14 | 142,14 | -135,61 | 166,49 | -144,45 | 128,07 | -102,19 |
| E4 | 106,24 | -103,68 | 118,11 | -112,64 | 134,70 | -126,37 | 131,00 | -139,49 |
| Media | 120,25 | -117,26 | 131,03 | -125,80 | 146,78 | -138,35 | 129,54 | -120,84 |

Tabla 44.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 8: 940 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

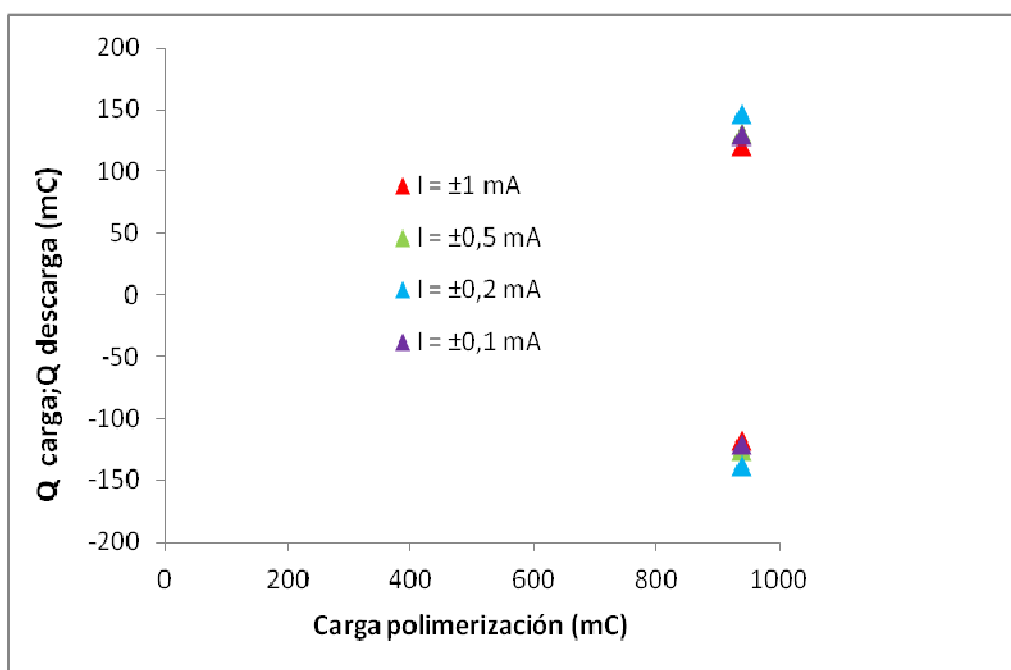


Figura 117.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 940 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 164,71 | -95,70 | 185,26 | -176,99 | 212,54 | -200,01 | 115,96 | -120,18 |
| E3 | 153,05 | -147,12 | 170,21 | -161,33 | 191,94 | -177,33 | 144,95 | -159,62 |
| E4 | 138,93 | -137,44 | 152,66 | -89,10 | 165,71 | -165,40 | * | * |
| Media | 152,23 | -126,75 | 169,38 | -142,47 | 190,06 | -180,91 | 130,46 | -139,90 |

Tabla 45.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 9: 1500 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

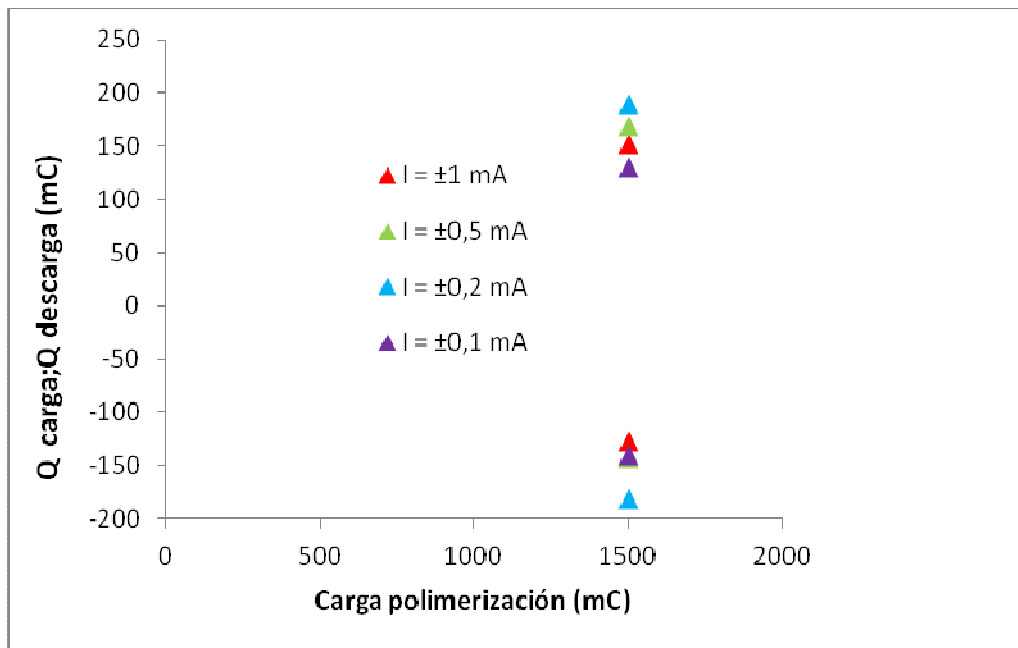


Figura 118.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 1500 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 201,15 | -197,73 | 216,38 | -221,24 | 241,10 | -256,66 | 252,19 | -271,05 |
| E3 | 206,04 | -125,95 | 243,34 | -254,19 | 284,87 | -316,73 | 362,35 | -345,20 |
| E4 | 169,88 | -165,17 | 198,04 | -115,87 | 264,08 | -241,80 | 347,02 | -276,08 |
| Media | 192,36 | -162,95 | 219,25 | -197,10 | 263,35 | -271,73 | 320,52 | -297,44 |

Tabla 46.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 10: 3000 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

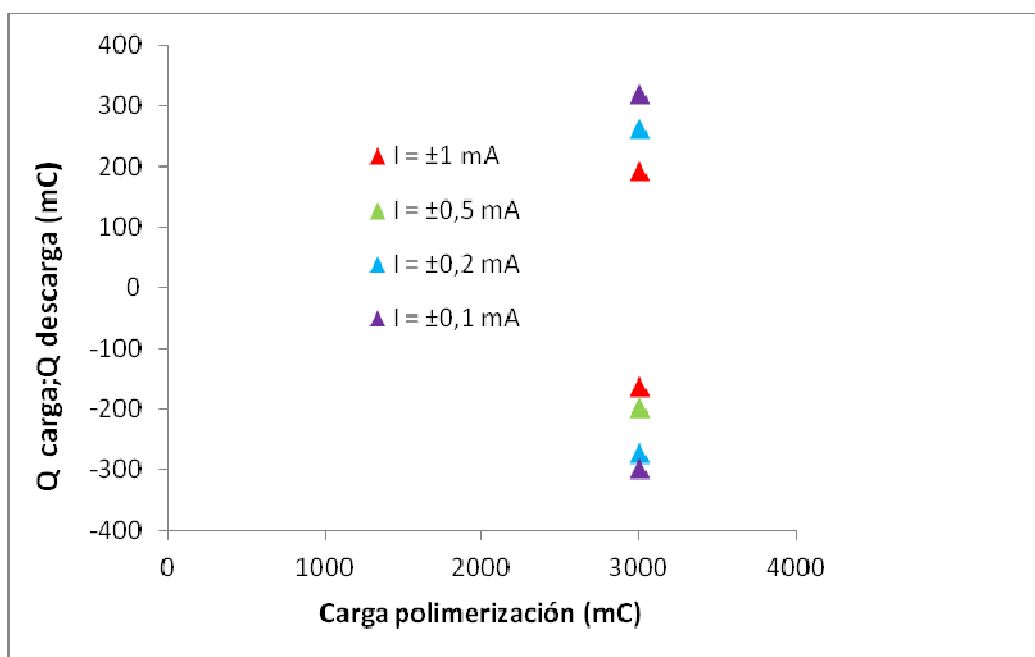


Figura 119.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 274,12 | -271,52 | 313,73 | -318,76 | 382,25 | -434,55 | 393,75 | -406,67 |
| E3 | 271,68 | -265,98 | 310,27 | -306,59 | 372,51 | -347,69 | 443,03 | -452,88 |
| E4 | 326,00 | -338,43 | 362,59 | -377,86 | 407,01 | -459,76 | 474,62 | -546,75 |
| E3(2) | 436,15 | -437,44 | 472,40 | -529,97 | 500,18 | -575,34 | 640,58 | -615,80 |
| Media | 290,60 | -328,34 | 364,75 | -383,30 | 415,49 | -454,33 | 487,99 | -505,52 |

Tabla 47.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 11: 3800 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Mg(Tf)₂ (0,1M)

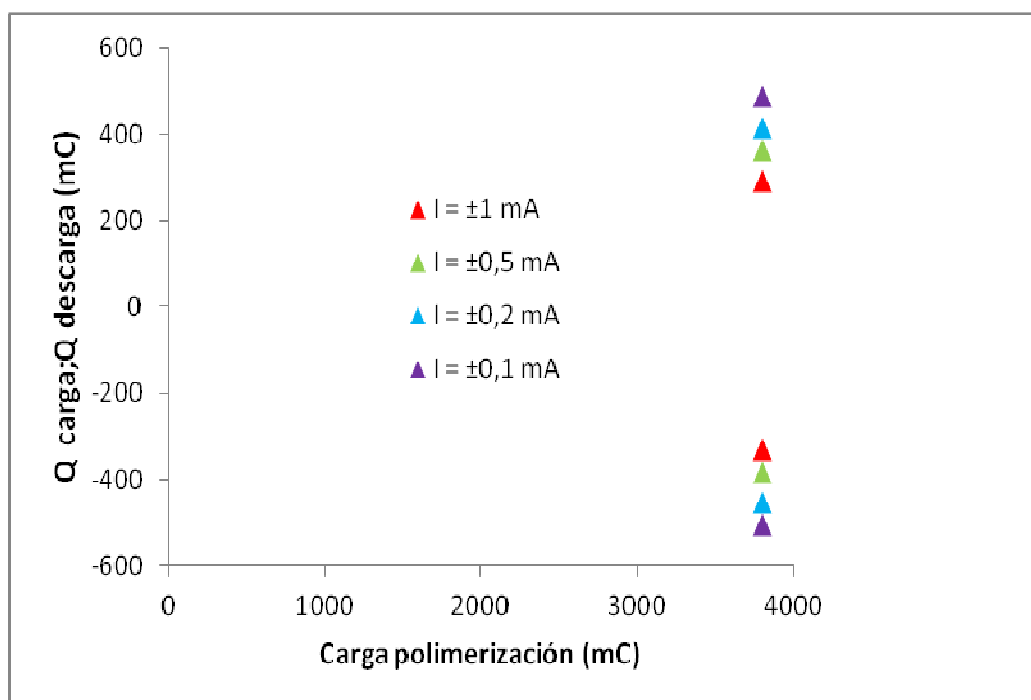


Figura 120.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 3800 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Mg(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 121,61 | -117,18 | 144,25 | -133,82 | 150,45 | -136,06 | 90,07 | -76,68 |
| E5 | 121,57 | -120,07 | 128,85 | -126,62 | 142,64 | -139,79 | 127,34 | -148,02 |
| Media | 121,59 | -118,63 | 136,55 | -130,22 | 146,55 | -137,93 | 108,70 | -112,35 |

Tabla 48.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 12: 1000 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Zn(Tf)₂ (0,1M)

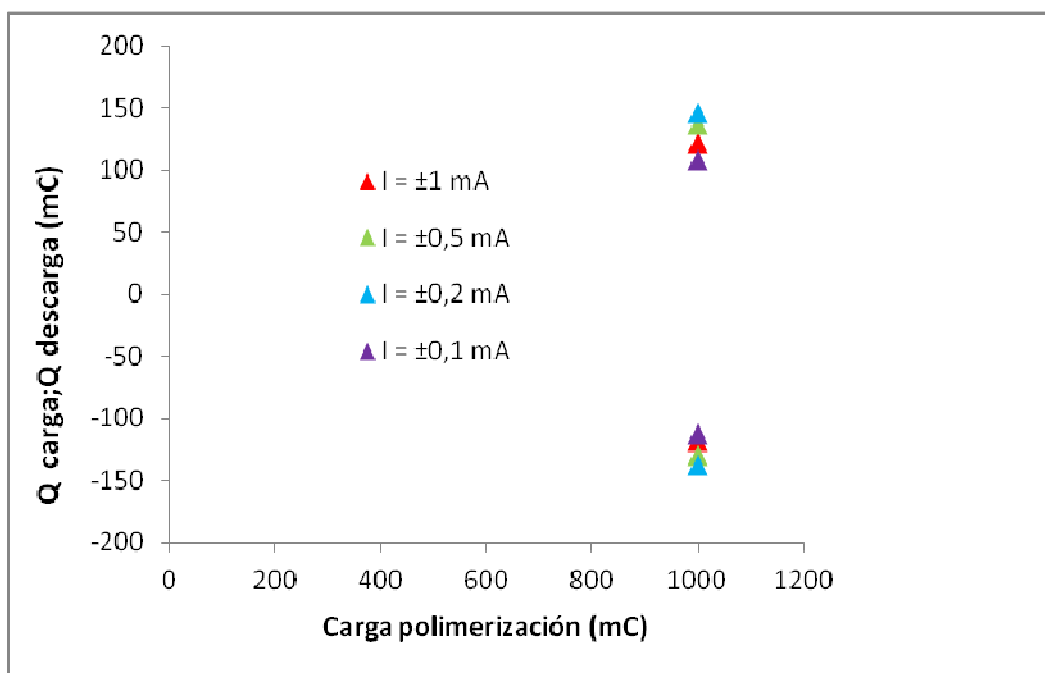


Figura 121.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 1000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\pm 1\text{mA}$ | | $\pm 0,5\text{mA}$ | | $\pm 0,2\text{mA}$ | | $\pm 0,1\text{mA}$ | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 238,33 | -223,50 | 263,89 | -252,94 | 251,75 | -251,77 | 251,75 | -258,48 |
| E3 | 211,61 | -203,14 | 246,31 | -236,90 | 261,53 | -223,51 | 57,54 | -45,55 |
| E5 | 174,76 | -176,20 | 237,49 | -237,88 | 271,94 | -237,64 | 293,21 | -316,62 |
| Media | 208,23 | -200,95 | 249,23 | -242,57 | 261,74 | -237,64 | 200,83 | -206,88 |

Tabla 49.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 13: 3000 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ (0,1M)

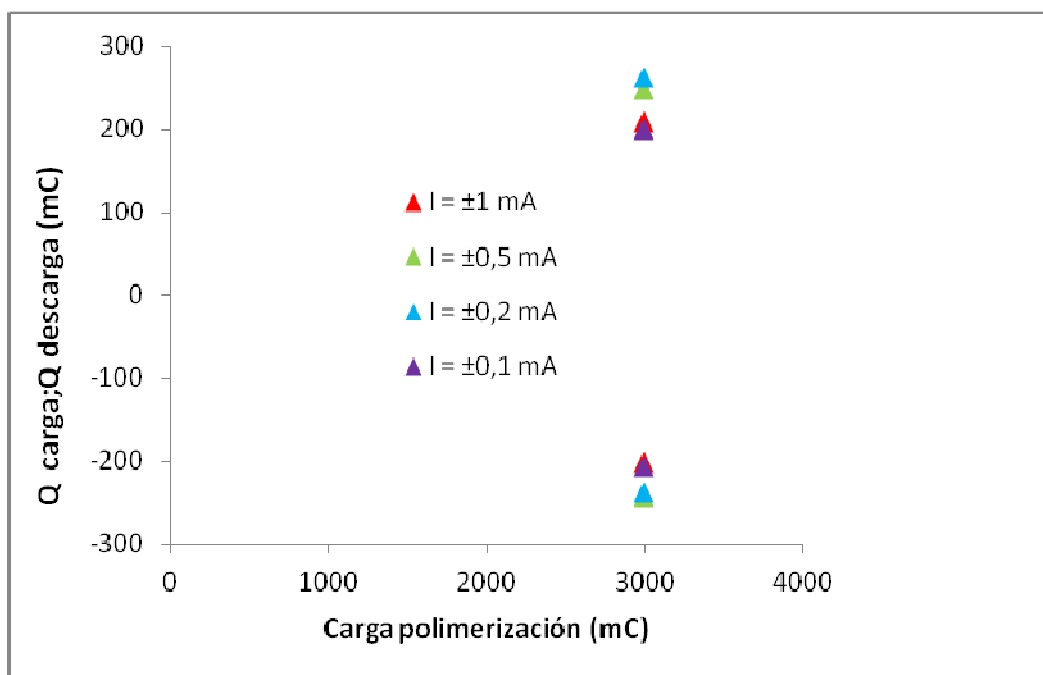


Figura 122.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 427,33 | -388,17 | 464,78 | -398,67 | * | * | * | * |
| E3 | 370,09 | -360,45 | 417,23 | -406,07 | 430,86 | -423,91 | 417,98 | -465,81 |
| E5 | 406,27 | -392,08 | 475,66 | -447,42 | * | * | * | * |
| Media | 401,23 | -380,23 | 452,55 | -417,38 | 430,86 | -423,91 | 417,98 | -465,81 |

Tabla 50.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 14: 5000 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Zn(Tf)₂ (0,1M)

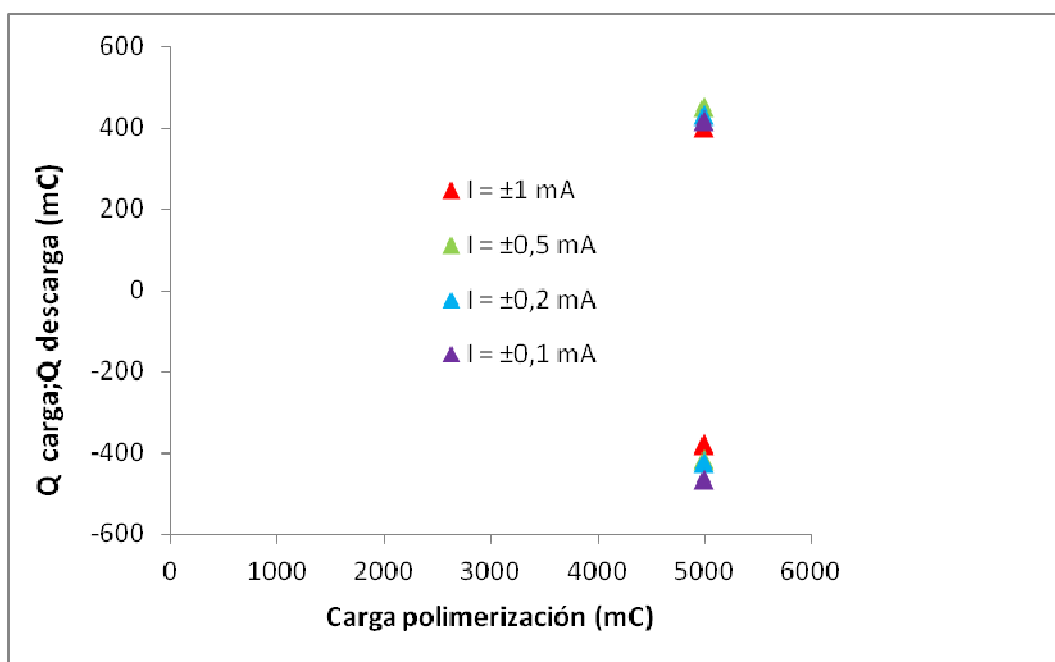


Figura 123.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 5000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E2 | 384,59 | -353,12 | 457,16 | -416,53 | 459,09 | -412,57 | 454,57 | -392,31 |
| E5 | 404,02 | -393,37 | 490,58 | -462,45 | 648,33 | -562,76 | 600,56 | -616,47 |
| Media | 394,30 | -373,24 | 473,87 | -439,49 | 553,71 | -487,67 | 527,56 | -504,39 |

Tabla 51.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 15: 4000 mC de PPy/DBS (0,248M/0,05M) en Zn(Tf)₂ (0,1M)

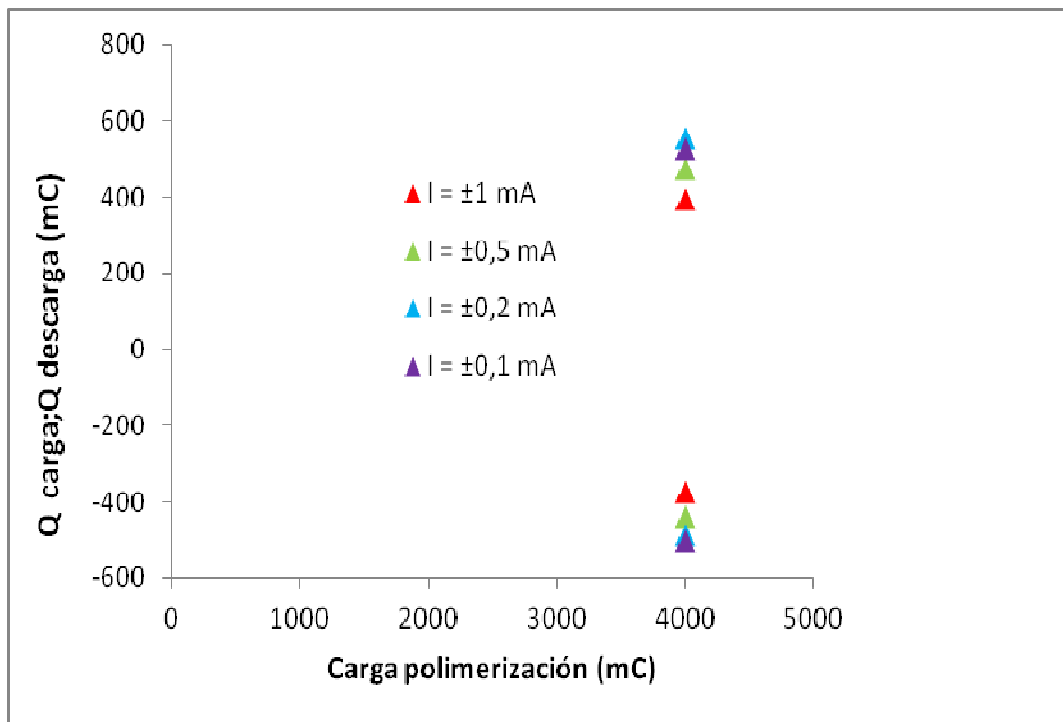


Figura 124.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de 4000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

| ELECTRODO | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | | | | | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ±1mA | | ±0,5mA | | ±0,2mA | | ±0,1mA | |
| | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) | Capacidad de carga (mC) | Capacidad descarga (mC) |
| E1 | * | * | * | * | 187,96 | -197,91 | 215,91 | -251,89 |
| E4 | * | * | 297,26 | -296,73 | * | * | 321,86 | -277,24 |
| E3 | 273,57 | -271,04 | * | * | 344,83 | -361,91 | 324,07 | -344,07 |
| Media | 273,57 | -271,04 | 297,26 | -296,73 | 266,39 | -279,91 | 287,28 | -291,07 |

Tabla 52.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 16: batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

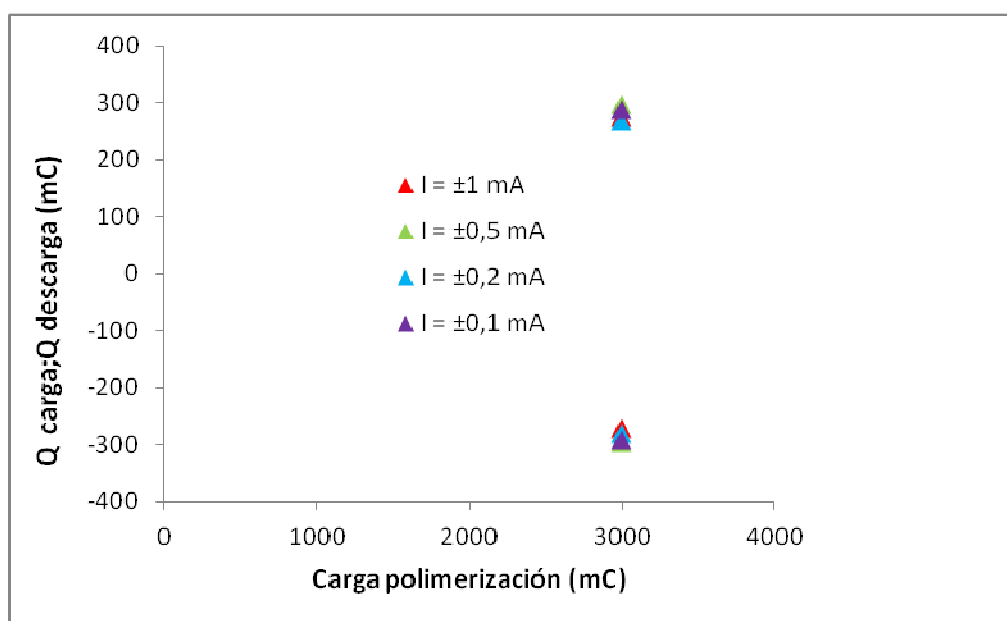


Figura 125.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

5.- GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS DE UN EXPERIMENTO A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

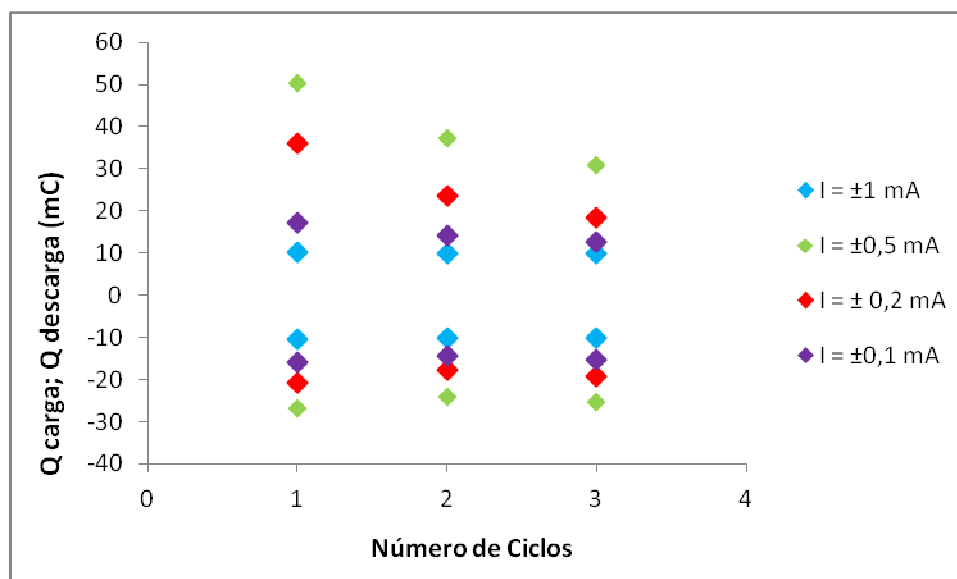


Figura 126.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 220 mC en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ (0,1M).

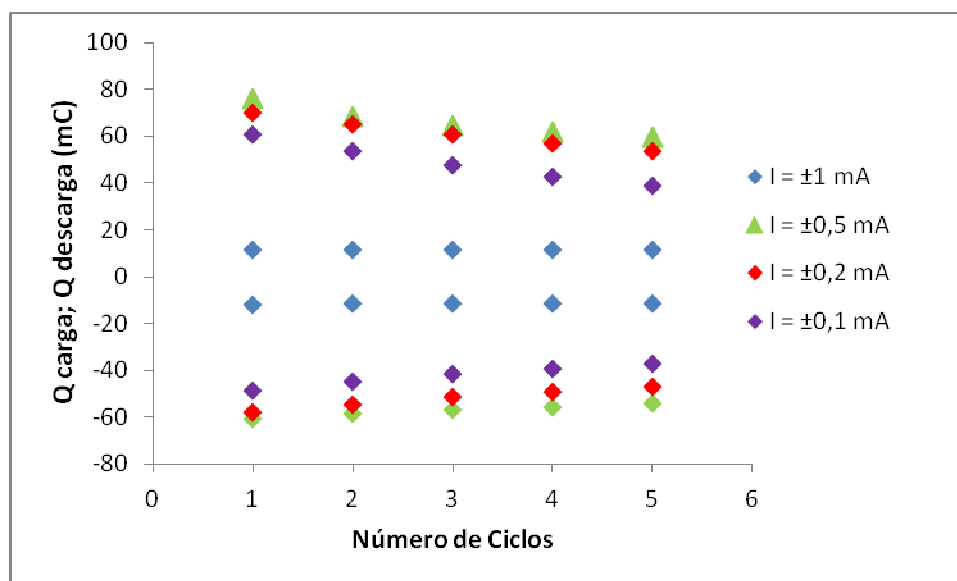


Figura 127.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 500 mC en $\text{Zn}(\text{Tf})_2$ (0,1M).

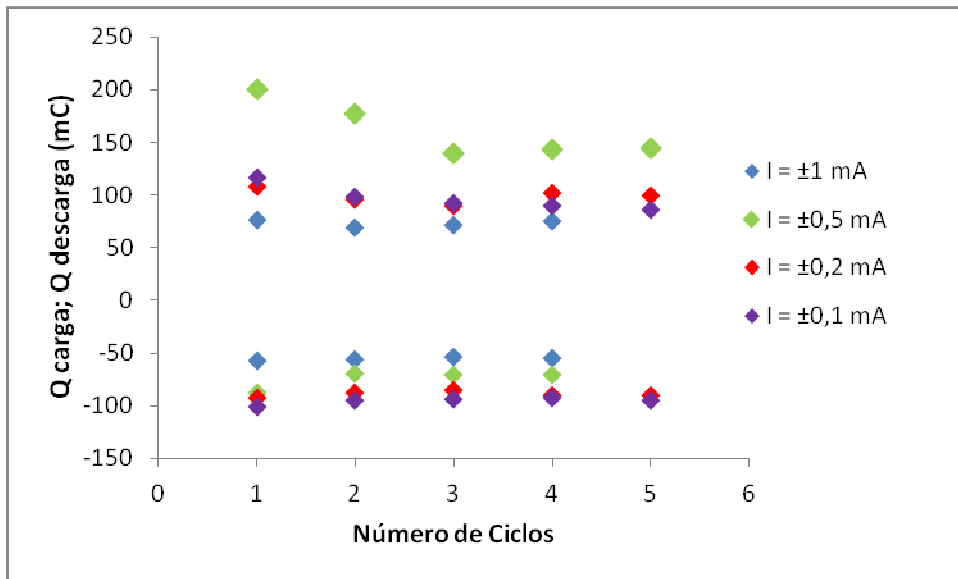


Figura 128.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPY/PVS con una carga de polimerización de 930 mC en Zn(Tf)₂ (0,1M)

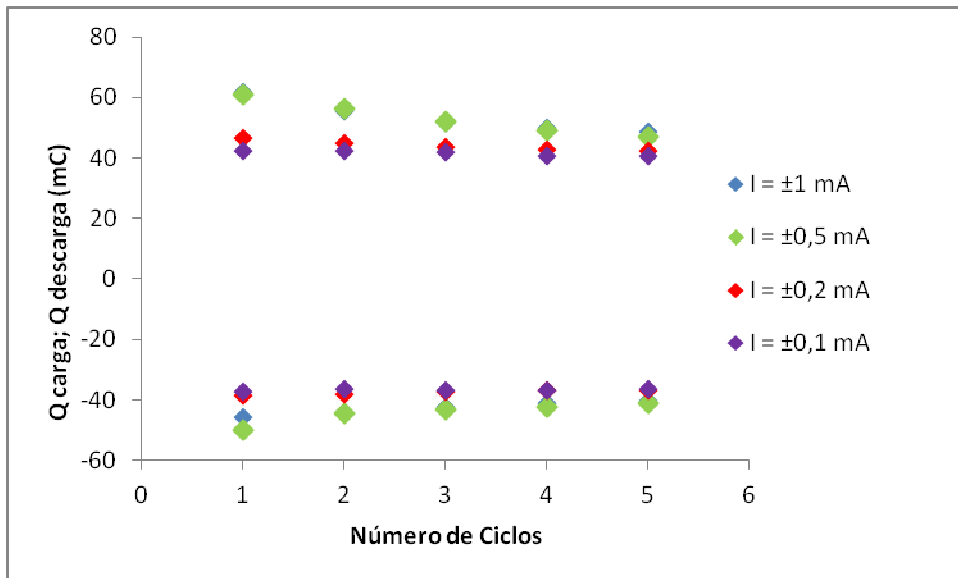


Figura 129.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPY/PVS con una carga de polimerización de 500 mC en Mg(Tf)₂ (0,1M)

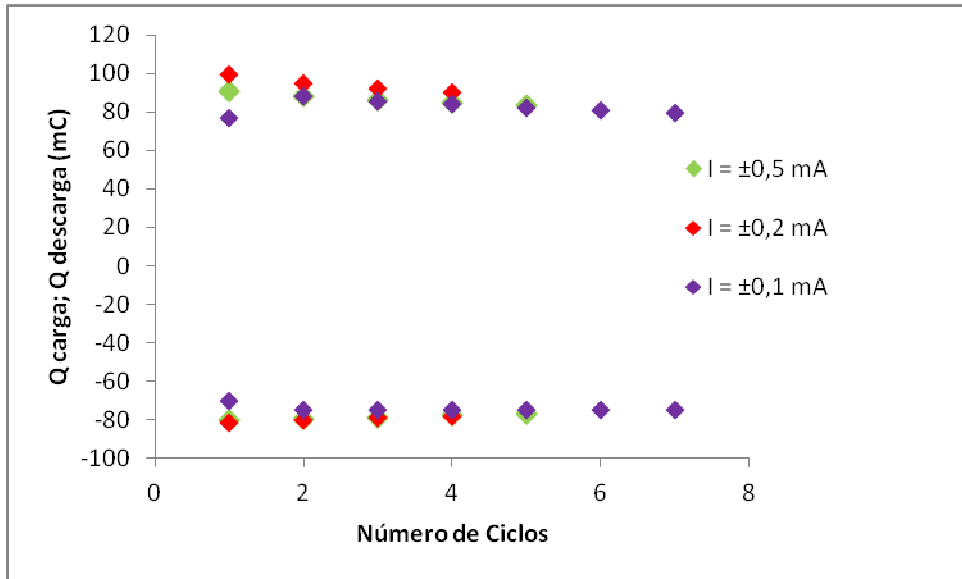


Figura 130.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 920 mC en Mg(Tf)₂ (0,1M)

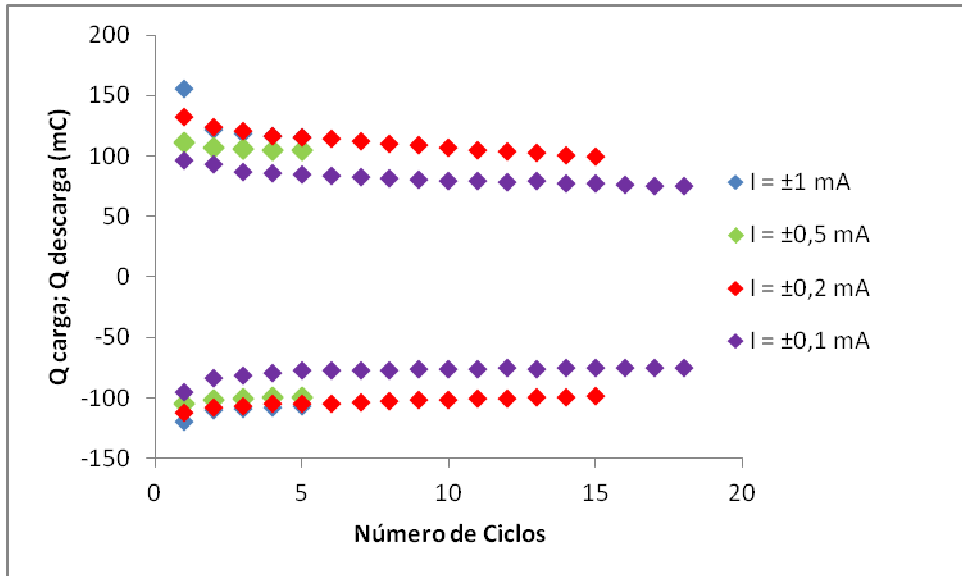


Figura 131.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 930 mC en Mg(Tf)₂ (0,1M)

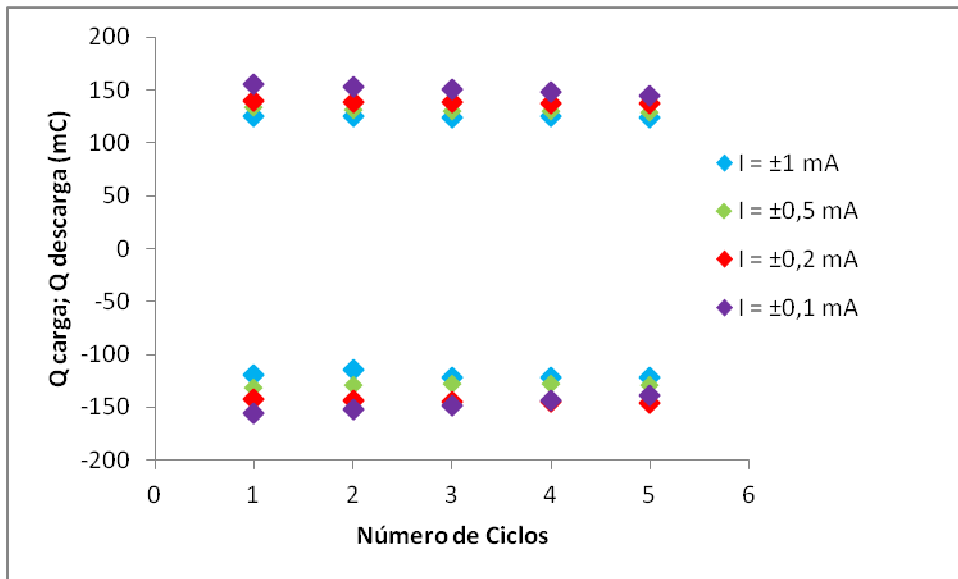


Figura 132.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 940 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

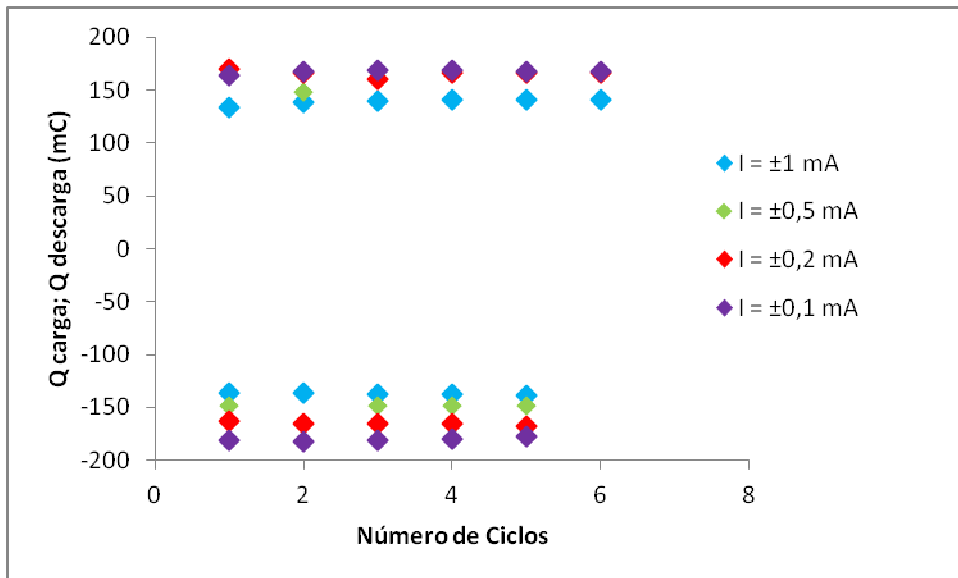


Figura 133.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1500 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

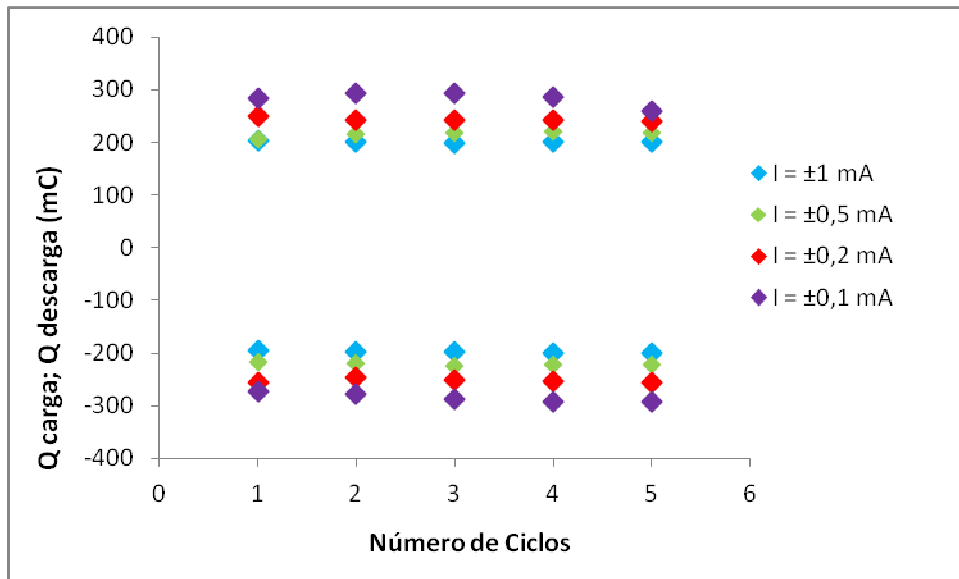


Figura 134.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

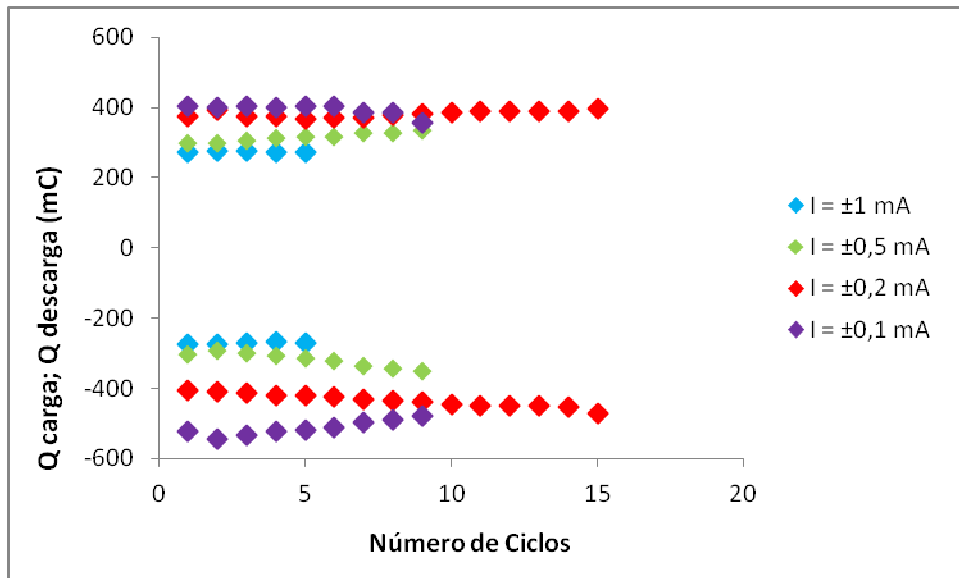


Figura 135.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3800 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

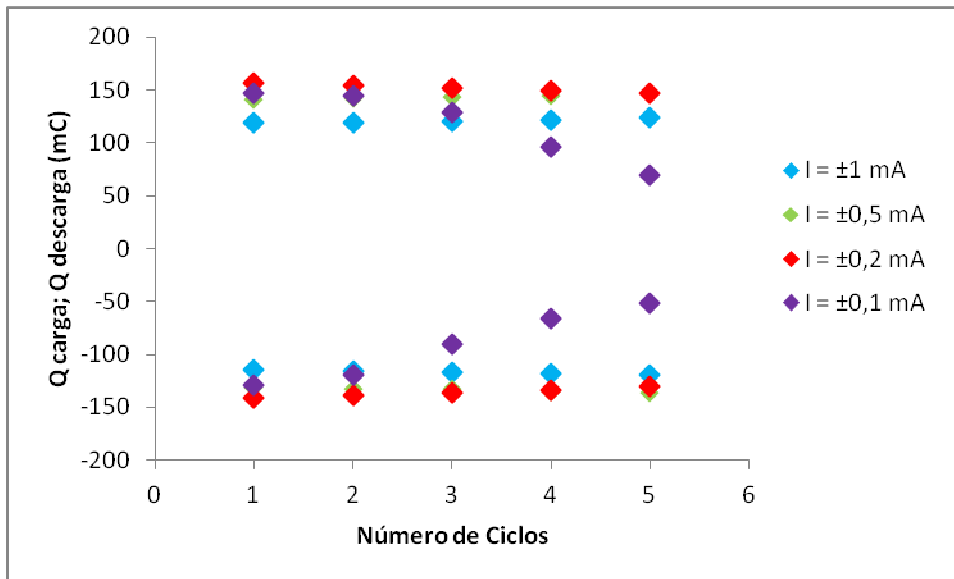


Figura 136.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

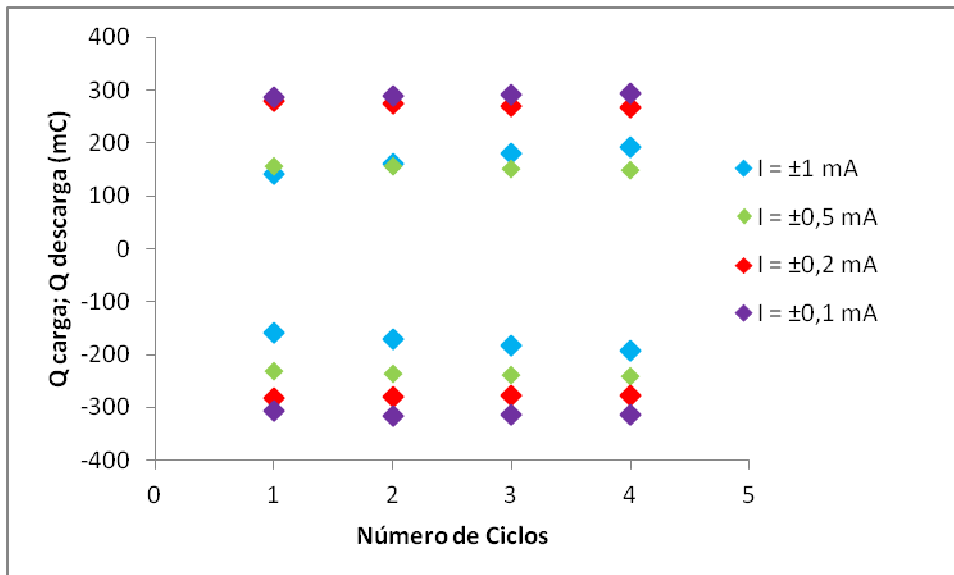


Figura 137.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

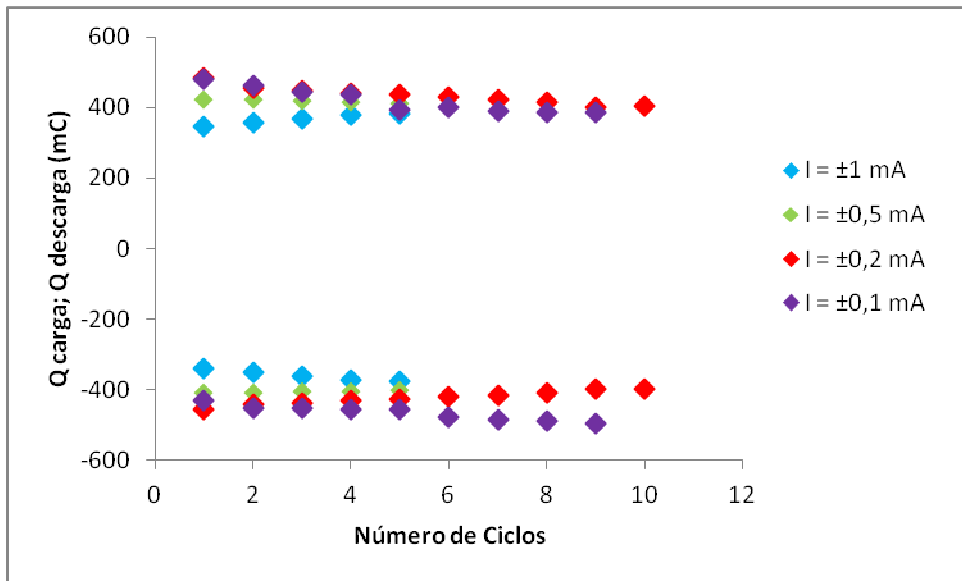


Figura 138.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 5000mC en Zn(Tf)₂ (0,1M)

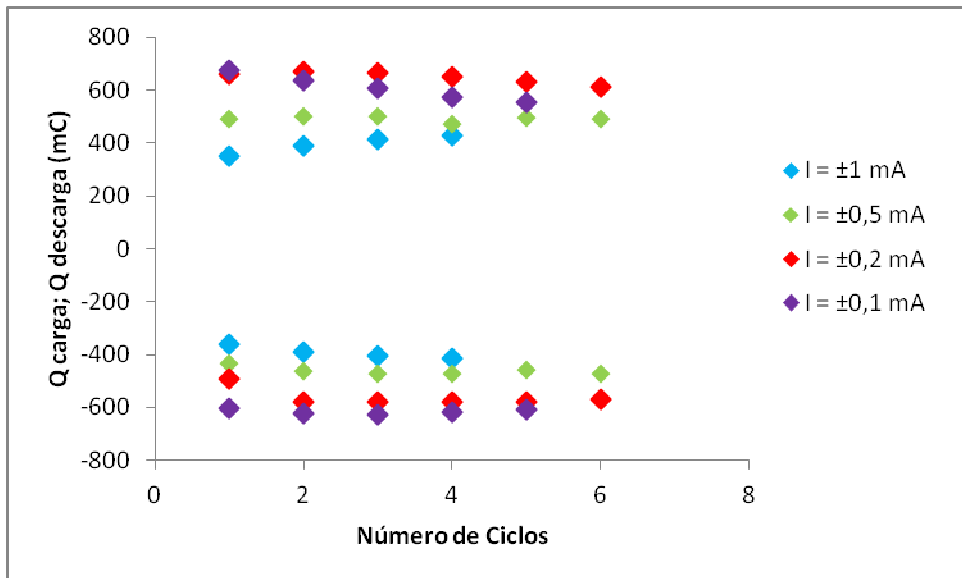


Figura 139.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 4000 mC en Zn(Tf)₂ (0,1M)

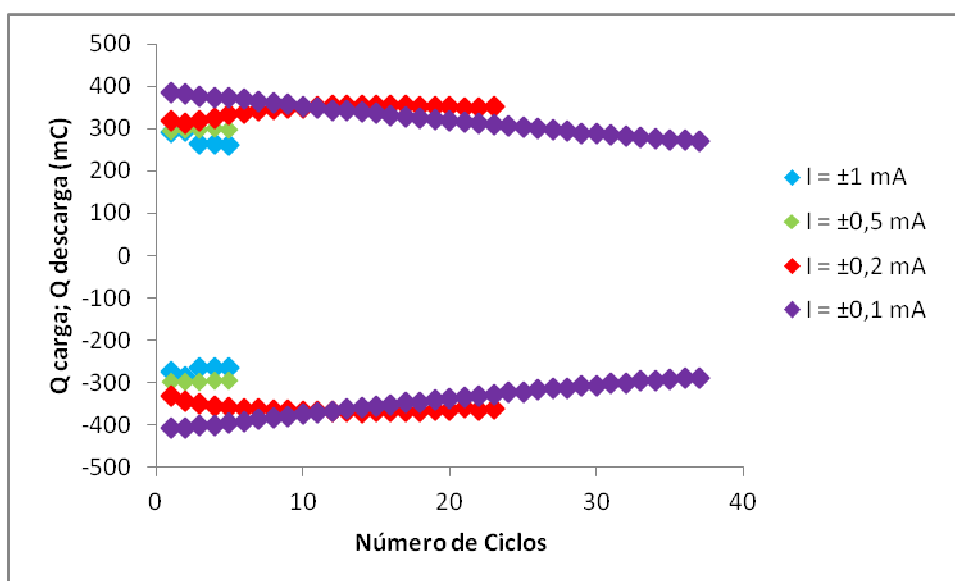


Figura 140.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente de la batería Zn| Zn(F₃C-SO₃)₂ 0.1 M |PPy/DBS (3000 mC)

6.- GRÁFICAS DE LA CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. NÚMERO DE CICLOS Y COCIENTE ENTRE CAPACIDAD DE CARGA Y DE DESCARGA

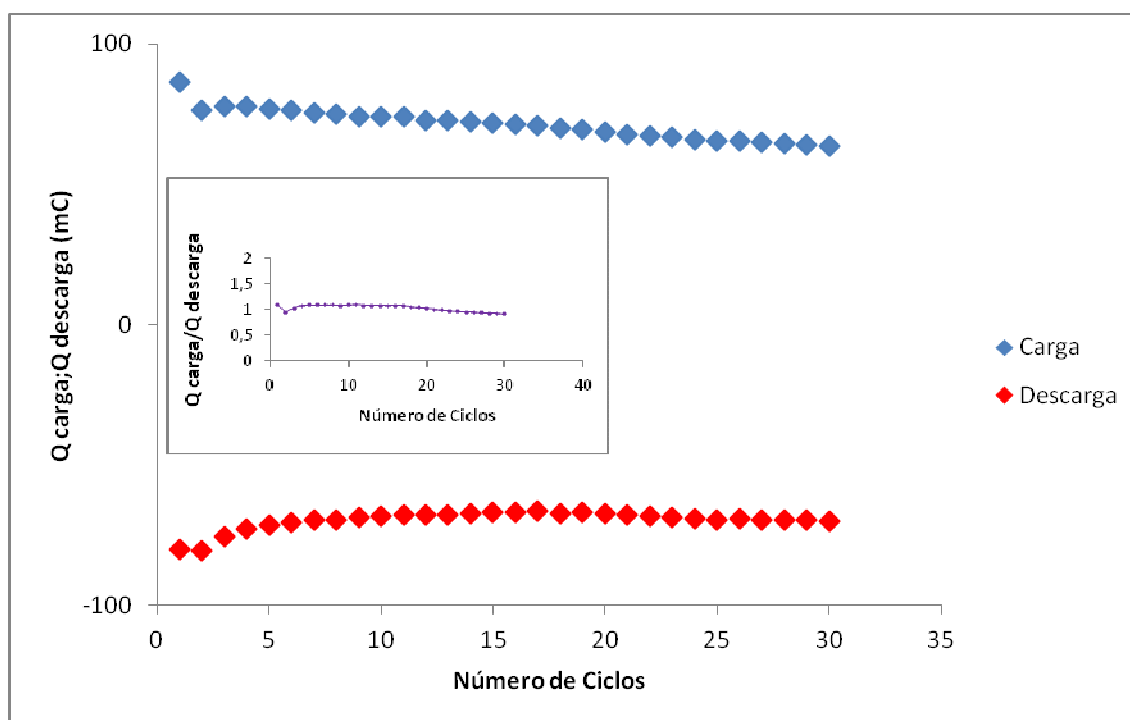


Figura 141.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/PVS con una carga de polimerización de 920 mC en Mg(Tf)₂ (0,1M).
 Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

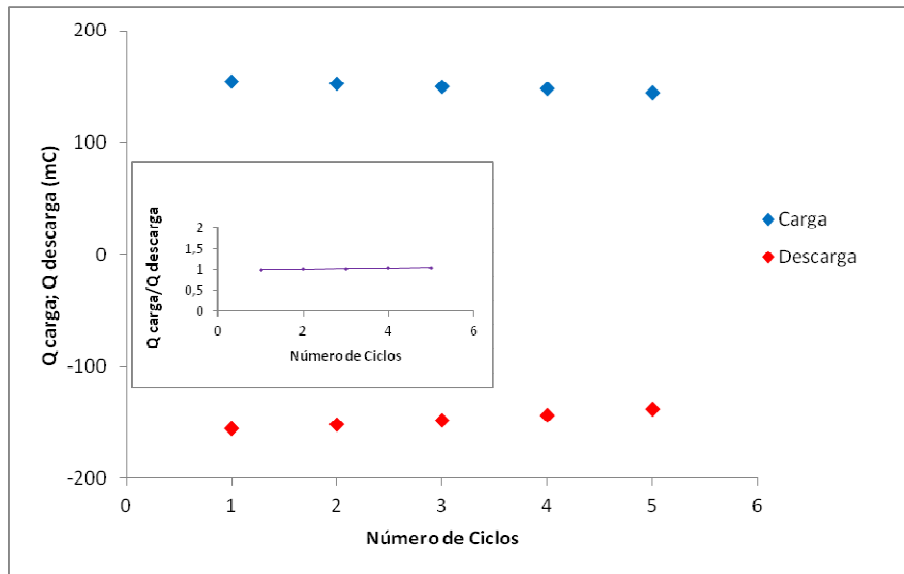


Figura 142.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 940 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M).
Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

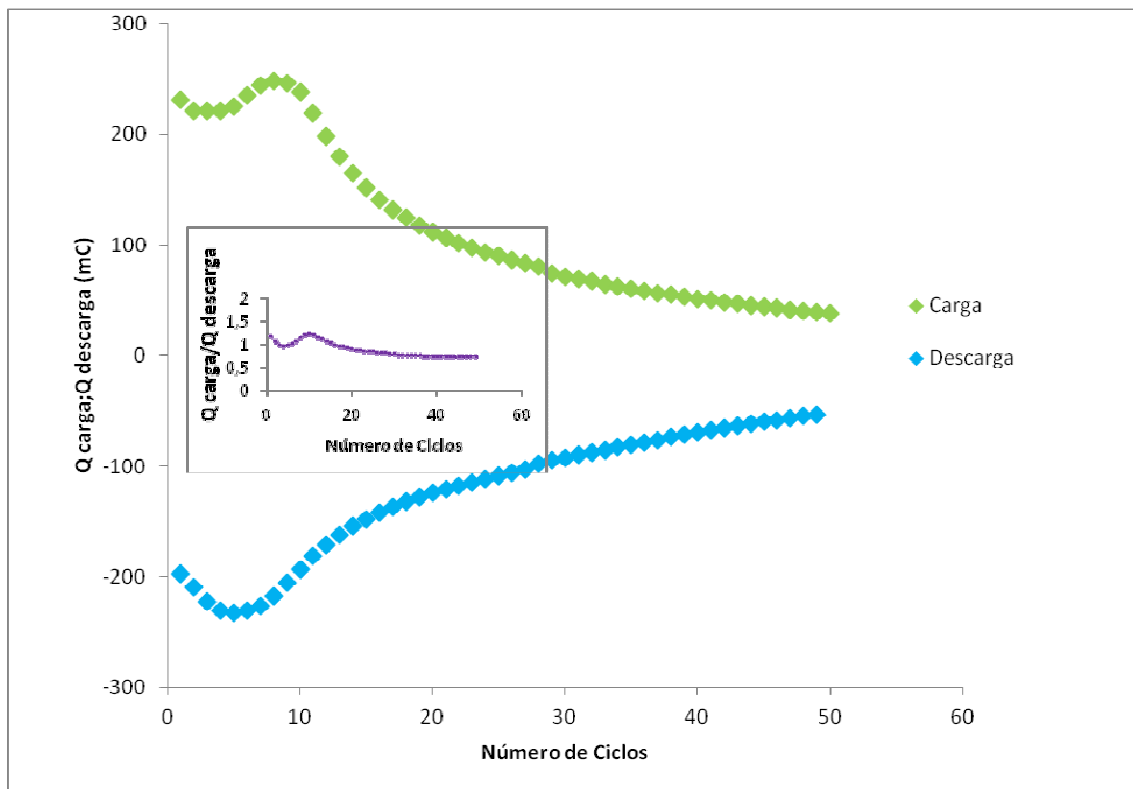


Figura 143.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1500 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M).
Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

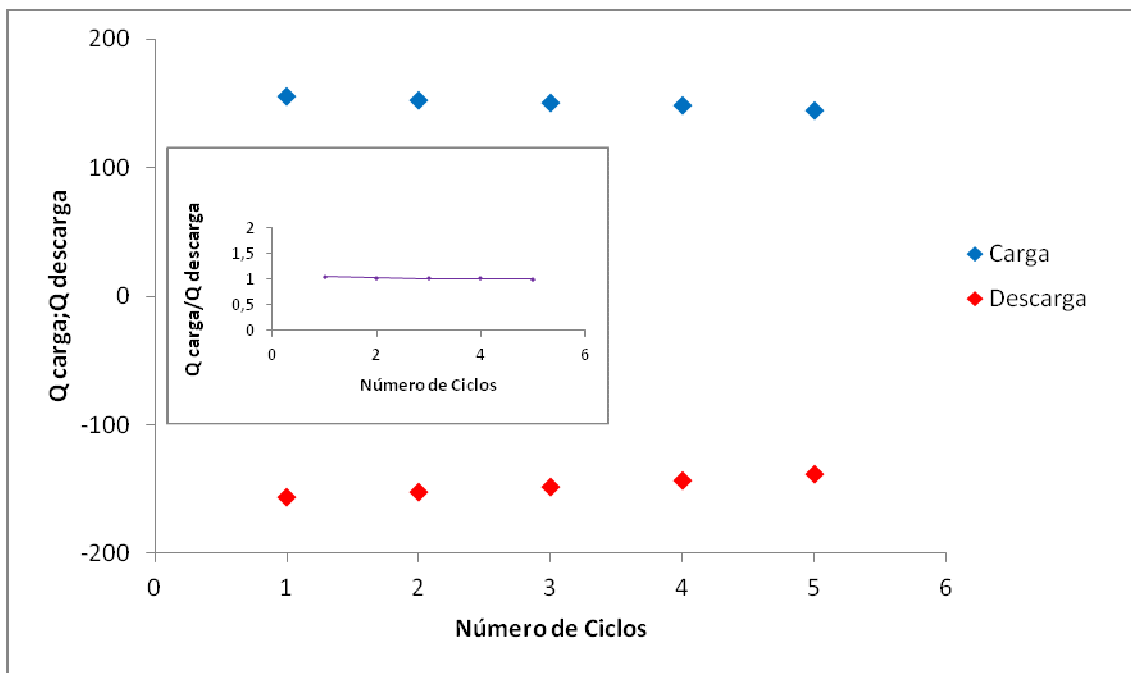


Figura 144.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M).
Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

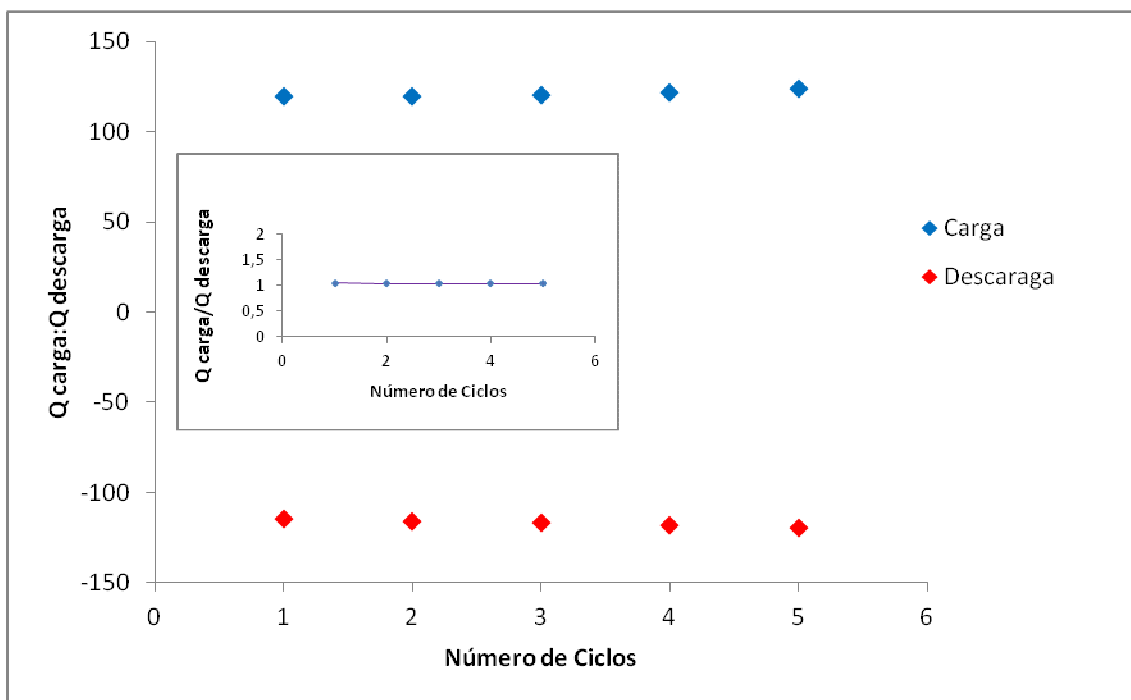


Figura 145.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).
Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.

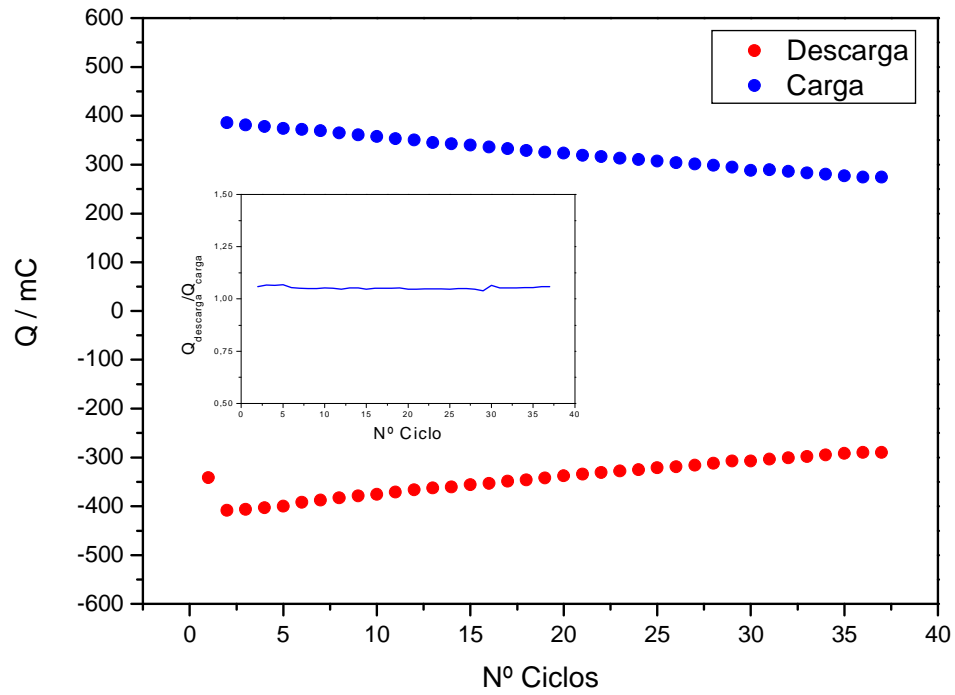


Figura 146.- Variación de las capacidades de carga y descarga a una intensidad de corriente de $\pm 0,1$ mA del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).
Inset: Relación entre la capacidad de Descarga y la de Carga.



**ANEXO II. TABLAS Y GRÁFICAS
DE EXPERIMENTOS
COMPARABLES**

ANEXO II. TABLAS Y GRÁFICAS DE EXPERIMENTOS COMPARABLES

Hay varios parámetros en estudio que son comparables, como son:

- 1) Carga de polimerización.
- 2) Disolución de electrolito: $Zn(Tf)_2$ y $Mg(Tf)_2$
- 3) Polímero utilizado: PPy/PVS y PPy/DBS

1.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTE CARGA DE SÍNTESIS DE LA PELÍCULA DE POLÍMERO.

1.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)

1.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Zn(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 2 | 220 | Tiempo descarga (s) | 7,04 | 39,25 | 80,98 | 145 |
| | | Tiempo de carga (s) | 6,89 | 50,26 | 94 | 133,7 |
| 3 | 500 | Tiempo descarga (s) | 9,78 | 118,93 | 191,38 | 387,23 |
| | | Tiempo de carga (s) | 9,29 | 173,58 | 219,27 | 434,11 |
| 4 | 930 | Tiempo descarga (s) | 32,59 | 144,4 | 401,5 | 783,1 |
| | | Tiempo de carga (s) | 41,56 | 186,11 | 499,06 | 876,08 |

Tabla 53.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M

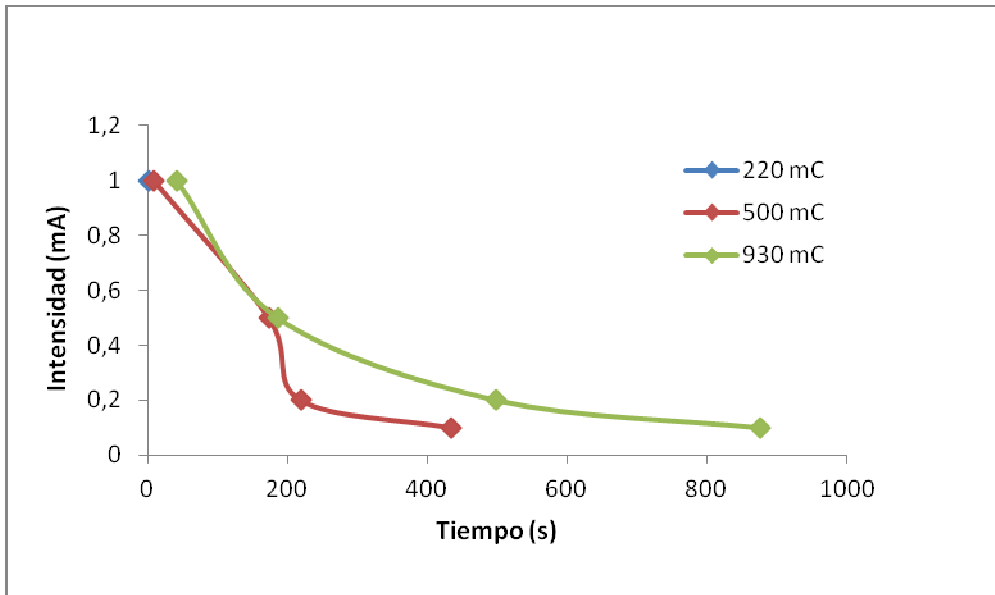


Figura 147.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

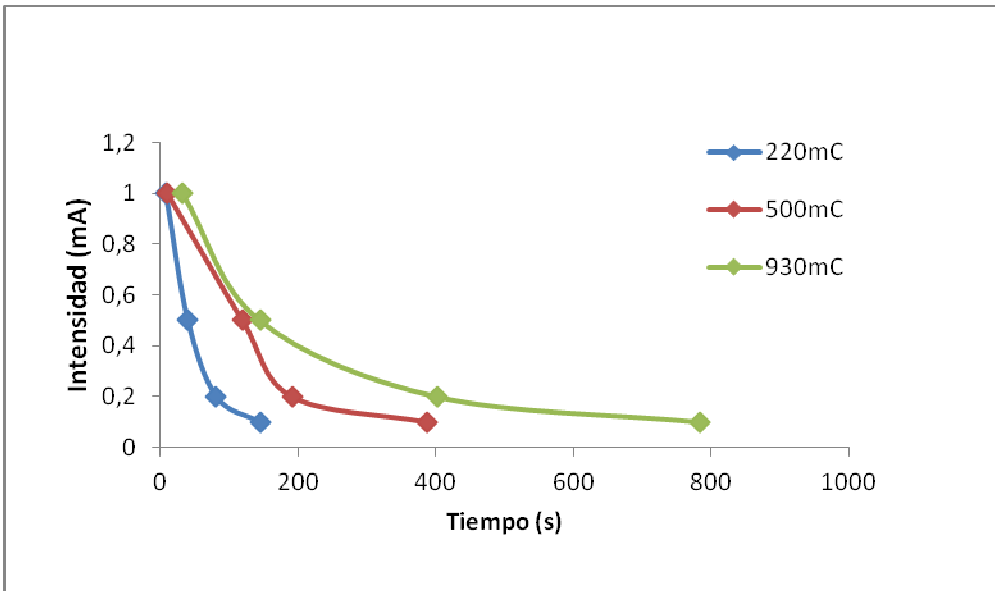
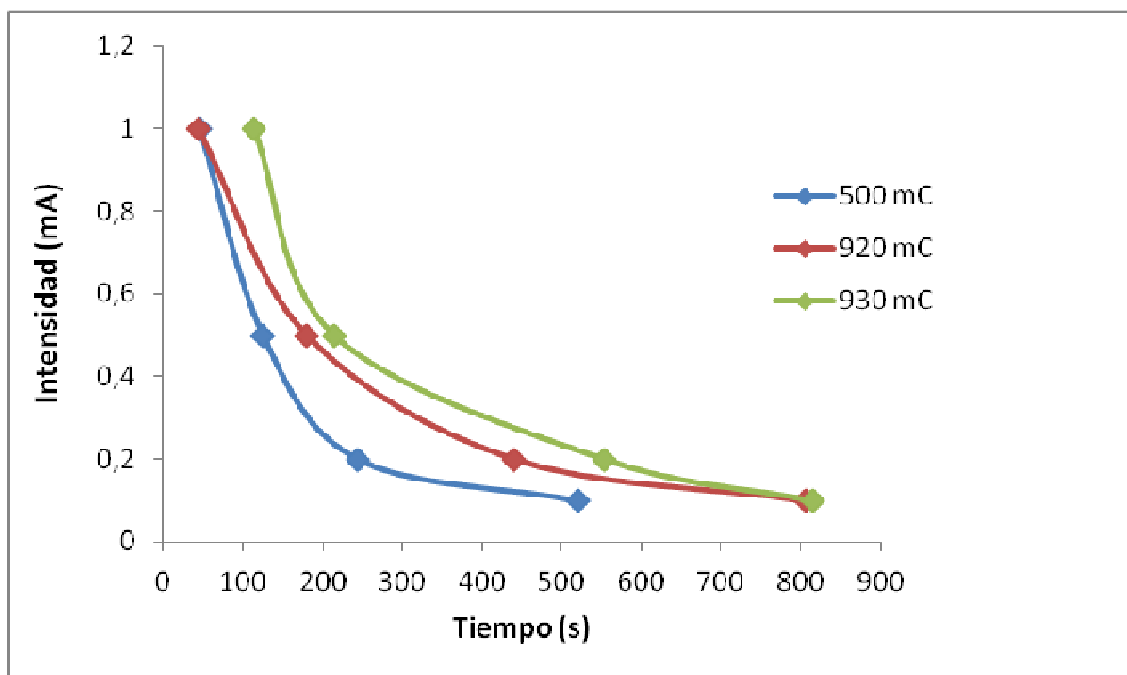


Figura 148.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

1.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Mg(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 5 | 500 | Tiempo descarga (s) | 38,14 | 88,29 | 217,63 | 422,56 |
| | | Tiempo de carga (s) | 45,70 | 125 | 243,86 | 520,08 |
| 6 | 920 | Tiempo descarga (s) | 42,66 | 169 | 419,04 | 812,84 |
| | | Tiempo de carga (s) | 44,17 | 180,08 | 440,67 | 806,13 |
| 7 | 930 | Tiempo descarga (s) | 106 | 204,9 | 519,8 | 764,9 |
| | | Tiempo de carga (s) | 114 | 214,5 | 553,5 | 815,08 |

Tabla 54.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1MFigura 149.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

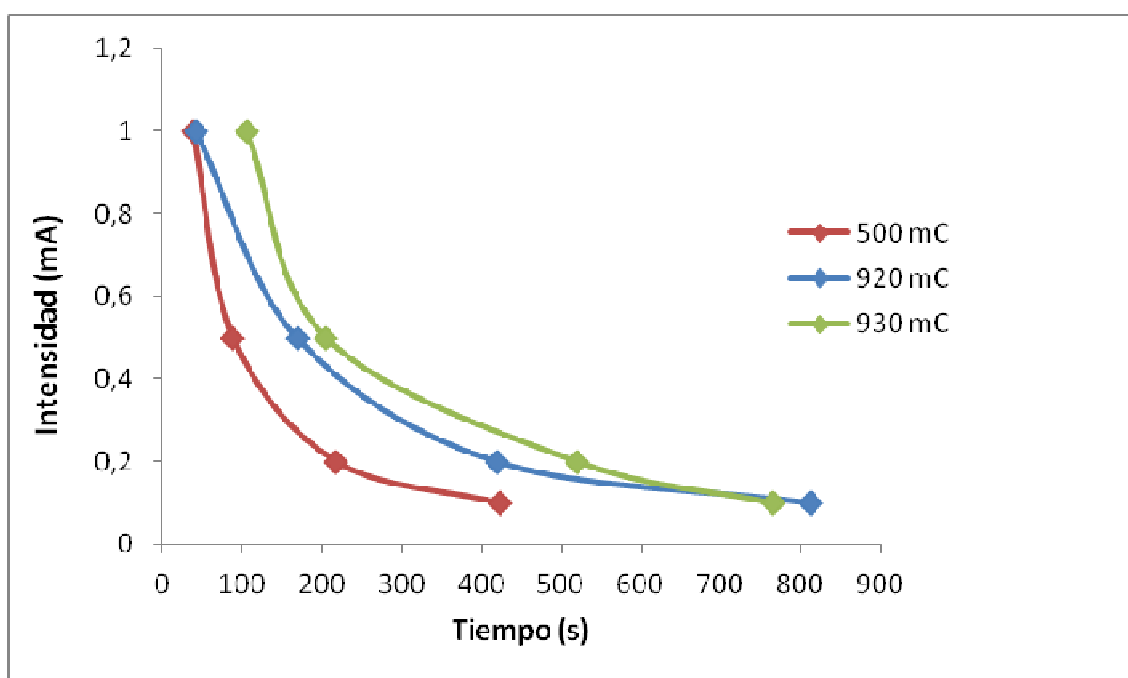


Figura 150.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

1.1.3.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Mg(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 8 | 940 | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |
| 9 | 1500 | Tiempo descarga (s) | 148,4 | 323,85 | 908,19 | 1231,16 |
| | | Tiempo de carga (s) | 152,89 | 339,3 | 950,016 | 1155,87 |
| 10 | 3000 | Tiempo descarga (s) | 188,75 | 445,2 | 1352,32 | 3145,02 |
| | | Tiempo de carga (s) | 192,5 | 439,31 | 1317,29 | 3207,10 |
| 11 | 3800 | Tiempo descarga (s) | 293,6 | 766,67 | 2341,63 | 5306,18 |
| | | Tiempo de carga (s) | 327,30 | 731,92 | 2080,93 | 4896,95 |

Tabla 55.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M

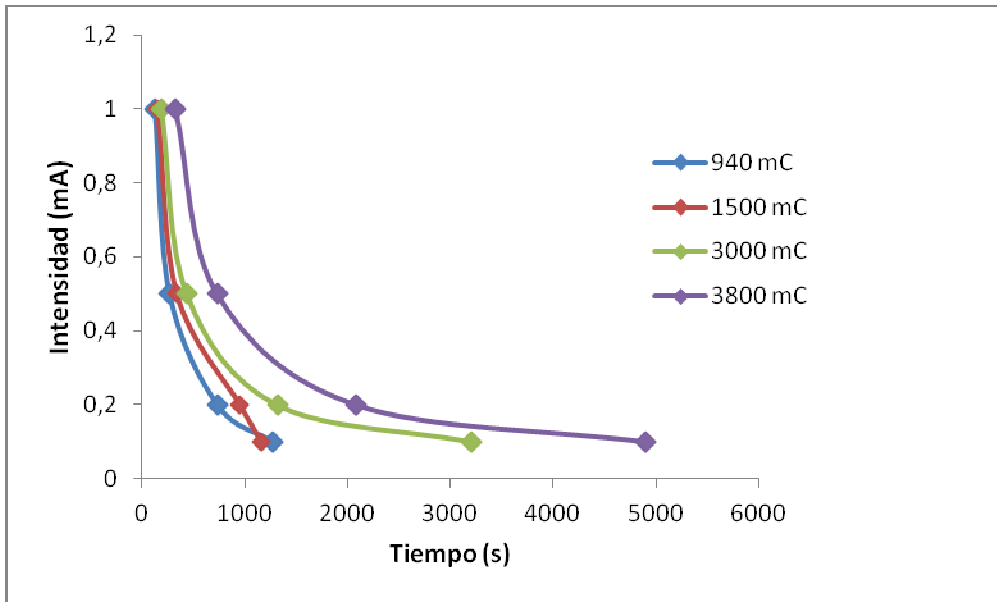


Figura 151.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

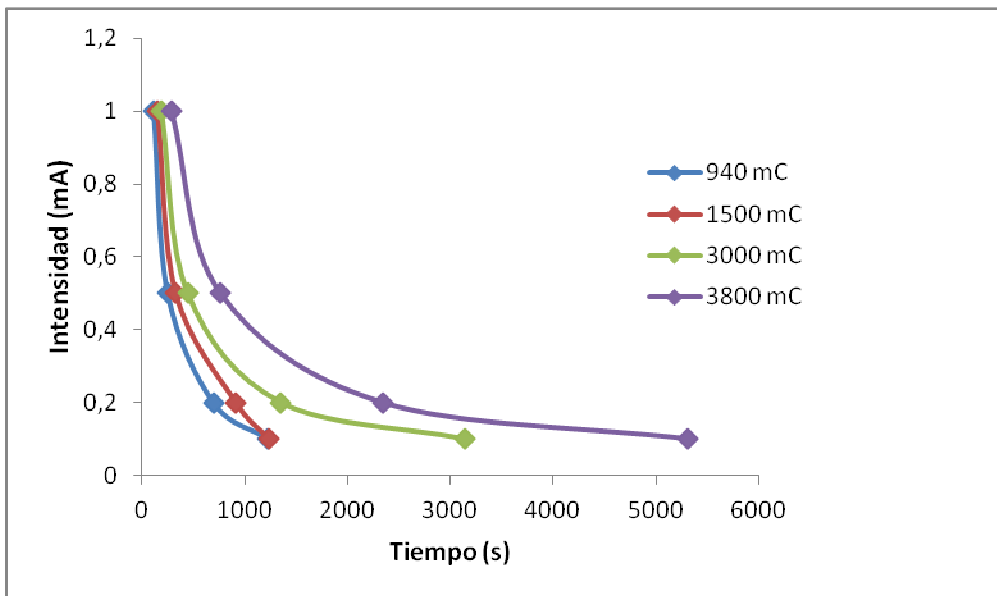


Figura 152.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ 0,1M.

1.1.4.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN Zn(Tf)₂

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|-------------------------|--------|---------|---------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 12 | 1000 | Tiempo descarga (s) | 119,1 | 260,95 | 693,18 | 1049,34 |
| | | Tiempo de carga (s) | 121,83 | 274,22 | 730,94 | 1008,27 |
| 13 | 3000 | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |
| 14 | 5000 | Tiempo descarga (s) | 379,53 | 832,11 | 2120,5 | 4684,67 |
| | | Tiempo de carga (s) | 402,94 | 909,83 | 2154,64 | 4168,6 |
| 15 | 4000 | Tiempo descarga (s) | 372,45 | 876 | 2453,3 | 5029,2 |
| | | Tiempo de carga (s) | 395,38 | 953,63 | 2763,39 | 5292,75 |
| 16 | 3000 | Tiempo descarga (s) | 271,4 | 593,8 | 1392,16 | 2907,75 |
| | | Tiempo de carga (s) | 269,5 | 598 | 1344,02 | 2887,34 |

Tabla 56.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS (0,1M/0,05M) en Zn(Tf)₂ 0,1M a diferente carga de polimerización

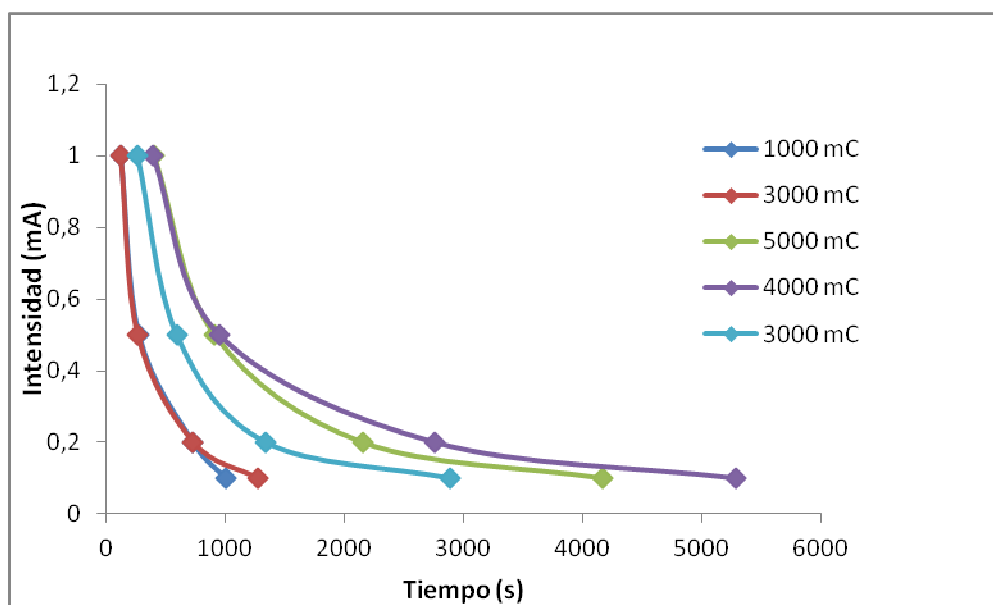


Figura 153.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en Zn(Tf)₂ 0,1M.

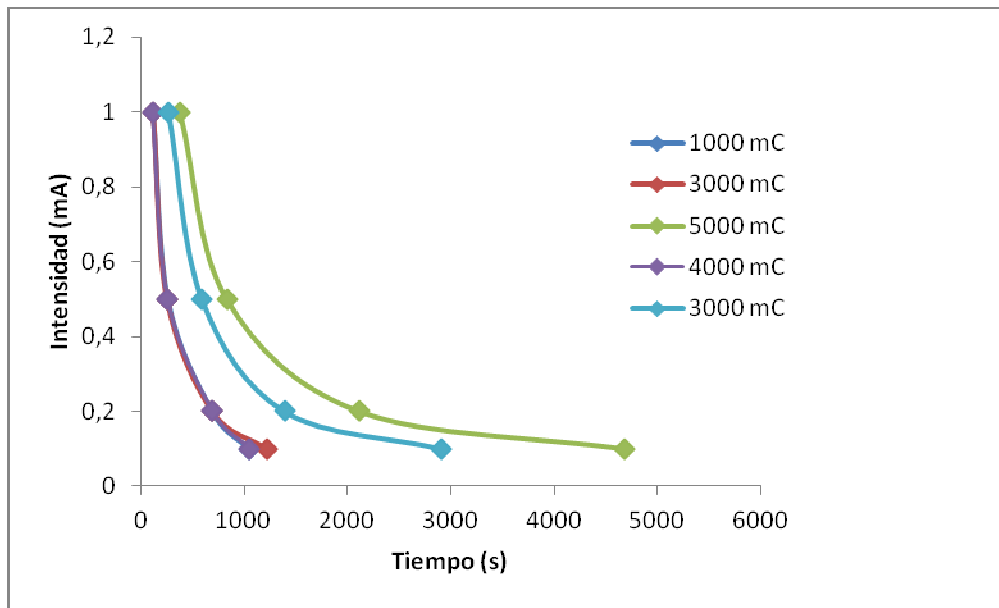


Figura 154.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en $Zn(Tf)_2$ 0,1M.

1.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

1.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN Zn(Tf)₂

| Experimento | Carga de síntesis de polimerización (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|--|----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 2 | 220 | Capacidad de descarga (mC) | -6,91 | -19,45 | -16,19 | -14,55 |
| | | Capacidad de carga (mC) | 6,75 | 25,89 | 18,76 | 13,35 |
| 3 | 500 | Capacidad de descarga (mC) | -9,73 | -58,94 | -37,99 | -38,53 |
| | | Capacidad de carga (mC) | 9,27 | 86,89 | 43,94 | 43,42 |
| 4 | 930 | Capacidad de descarga (mC) | -52,85 | -79,03 | -94,01 | -96,00 |
| | | Capacidad de carga (mC) | 71,99 | 107,91 | 120,38 | 108,80 |

Tabla 57.- Capacidades de carga y descarga de PPy/PVS en Zn(Tf)₂

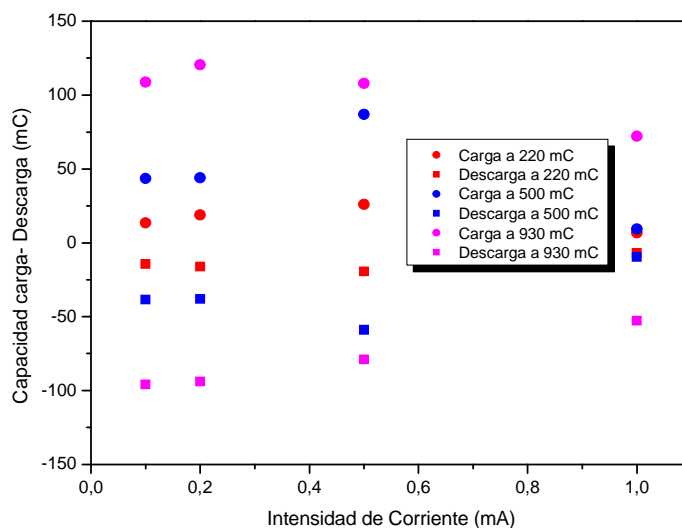
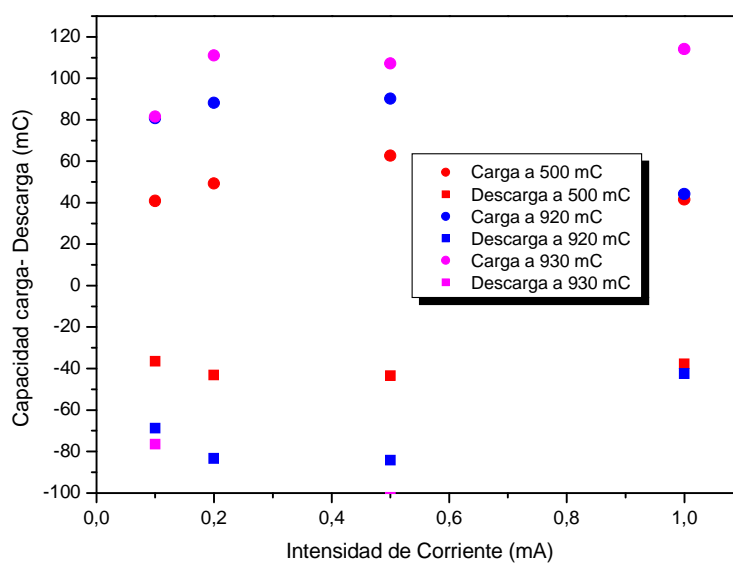


Figura 155.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en Zn(Tf)₂ (0,1M).

1.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS EN $Mg(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 5 | 500 | Capacidad de carga (mC) | 41,50 | 62,62 | 49,2602694 | 40,7980111 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -37,78 | -43,56 | -43,11 | -36,49 |
| 6 | 920 | Capacidad de carga (mC) | 44,19 | 90,19 | 88,10 | 80,76 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -42,46 | -84,20 | -83,43 | -68,72 |
| 7 | 930 | Capacidad de carga (mC) | 114,11 | 107,19 | 110,97 | 81,44 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -105,61 | -102,10 | -103,80 | -76,49 |

Tabla 58.- Capacidades de carga y descarga de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)Figura 156.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/PVS en $Mg(Tf)_2$ (0,1M).

1.2.3.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Mg(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 8 | 940 | Capacidad de carga (mC) | 120,25 | 131,03 | 146,78 | 129,54 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -117,26 | -125,80 | -138,35 | -120,84 |
| 9 | 1500 | Capacidad de carga (mC) | 152,23 | 169,38 | 190,06 | 130,46 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -126,75 | -142,47 | -180,91 | -139,90 |
| 10 | 3000 | Capacidad de carga (mC) | 192,36 | 219,25 | 263,35 | 320,52 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -162,95 | -197,10 | -271,73 | -297,44 |
| 11 | 3800 | Capacidad de carga (mC) | 290,60 | 364,75 | 415,49 | 487,99 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -328,34 | -383,30 | -454,33 | -505,52 |

Tabla 59.- Capacidades de carga y descarga de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

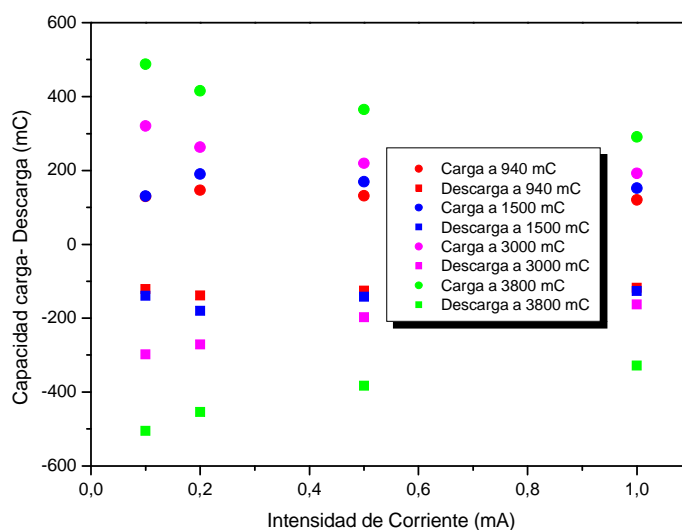


Figura 157.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en $Mg(Tf)_2$ (0,1M).

1.2.4.- EXPERIENCIAS USANDO y PPy/DBS EN $Zn(Tf)_2$

| Experimento | Carga de síntesis (mC) | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 12 | 1000 | Capacidad de carga (mC) | 121,59 | 136,55 | 146,55 | 108,70 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -118,63 | -130,22 | -137,93 | -112,35 |
| 13 | 3000 | Capacidad de carga (mC) | 208,23 | 249,23 | 261,74 | 200,83 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -200,95 | -242,57 | -237,64 | -206,88 |
| 14 | 5000 | Capacidad de carga (mC) | 401,23 | 452,55 | 430,86 | 417,98 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -380,23 | -417,38 | -423,91 | -465,81 |
| 15 | 4000 | Capacidad de carga (mC) | 394,30 | 473,87 | 553,71 | 527,56 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -373,24 | -439,49 | -487,67 | -504,39 |
| 16 | 3000 | Capacidad de carga (mC) | 273,57 | 297,26 | 266,39 | 287,28 |
| | | Capacidad descarga (mC) | -271,04 | -296,73 | -279,91 | -291,07 |

Tabla 60.- Capacidades de carga y descarga del Experimento 12: 1000 mC de PPy/DBS (0,1M/0,05M) en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

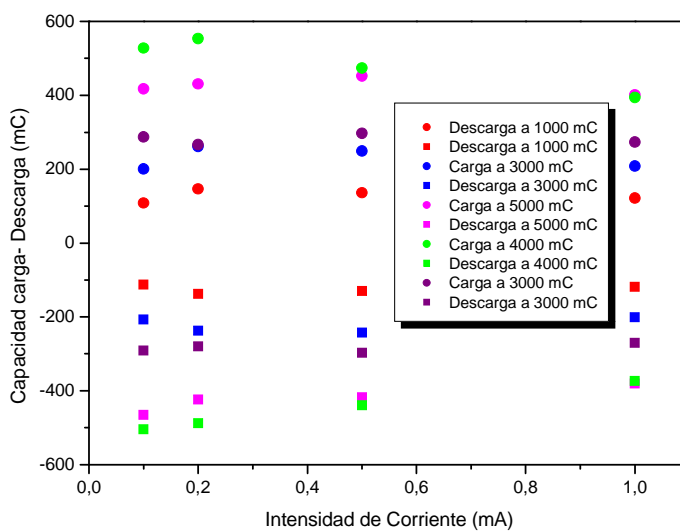


Figura 158.- Variación de la capacidad de carga y descarga a distintas intensidades de corriente para una película de PPy/DBS en $Zn(Tf)_2$ (0,1M).

2.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTE DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO: Zn(Tf)₂ o Mg(Tf)₂

2.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)

2.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 500 mC

| Experimento (500 mC) | Disolución de electrolito | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 3 | Zn(Tf) ₂ | Tiempo descarga (s) | 9,78 | 118,93 | 191,38 | 387,23 |
| | | Tiempo de carga (s) | 9,29 | 173,58 | 219,27 | 434,11 |
| 5 | Mg(Tf) ₂ | Tiempo descarga (s) | 38,14 | 88,29 | 217,63 | 422,56 |
| | | Tiempo de carga (s) | 45,70 | 125 | 243,86 | 520,08 |

Tabla 61.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de 500 mC en distinta disolución de electrolito

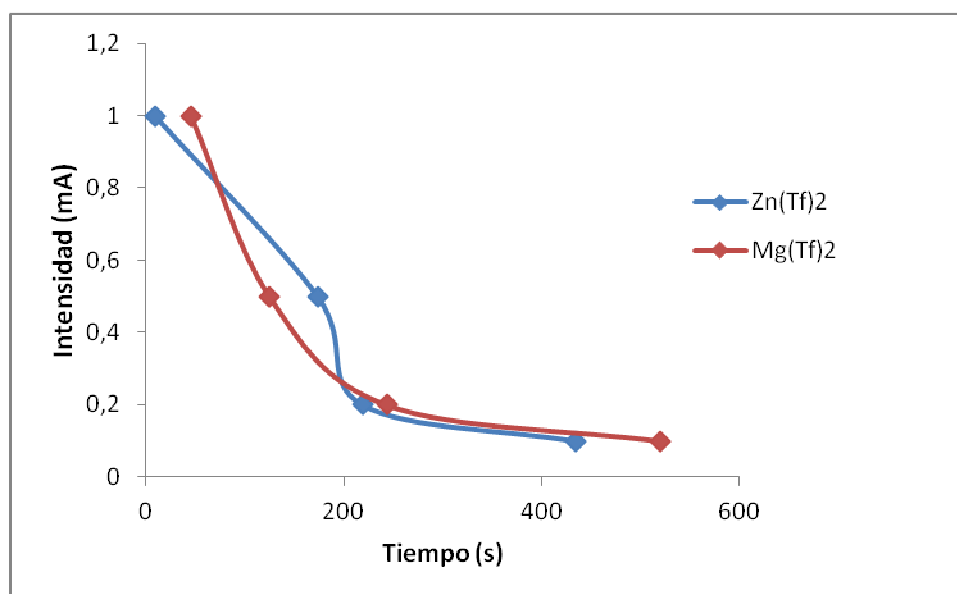


Figura 159.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 500 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en diferentes Disoluciones de electrolito.

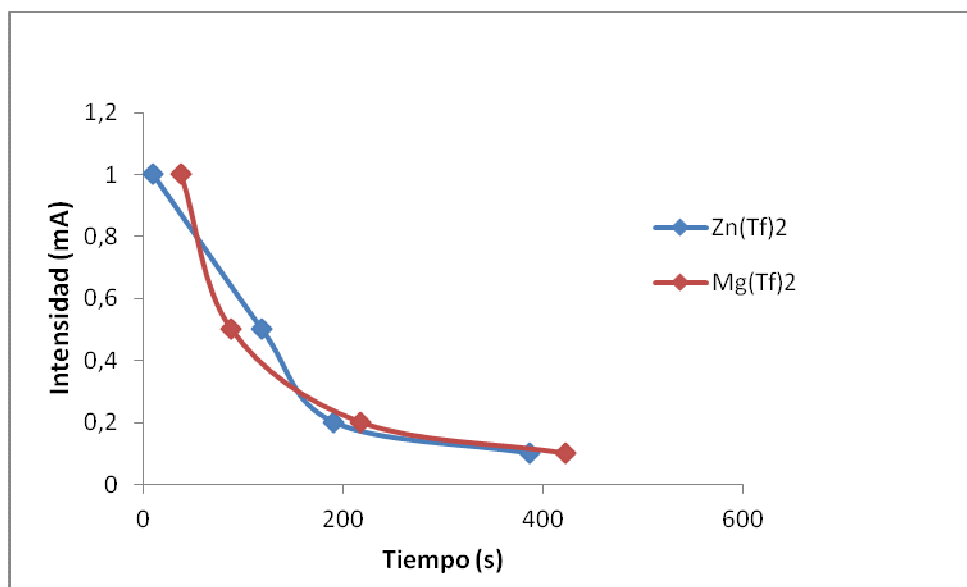


Figura 160.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 500 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en diferentes Disoluciones de electrolito.

2.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 930 mC

| Experimento (930 mC) | Disolución de electrolito | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 4 | Zn(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 32,59 | 144,4 | 401,53 | 783,09 |
| | | Tiempo de carga (s) | 41,56 | 186,11 | 499,06 | 876,08 |
| 6 | Mg(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 42,66 | 169 | 419,04 | 812,84 |
| | | Tiempo de carga (s) | 44,17 | 180,08 | 440,67 | 806,13 |
| 7 | Mg(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 106 | 204,9 | 519,8 | 764,89 |
| | | Tiempo de carga (s) | 114 | 214,5 | 553,50 | 815,08 |

Tabla 62.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/PVS con carga de polimerización de 930 mC en distinta disolución de electrolito

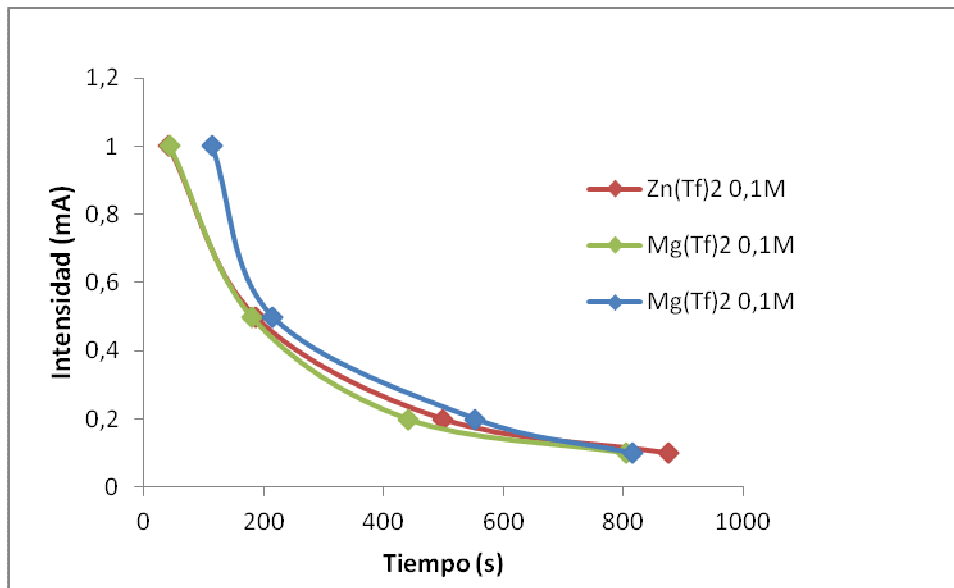


Figura 161.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 930 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en diferentes Disoluciones de electrolito.

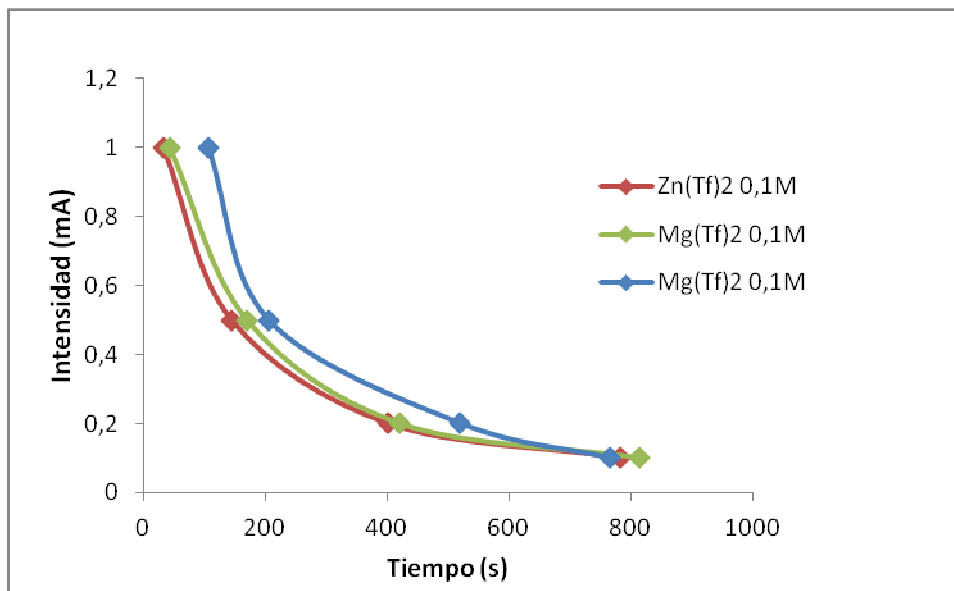


Figura 162.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 930 mC de carga de polimerización de PPy/PVS en diferentes Disoluciones de electrolito.

2.1.3.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 1000/1500 mC

| Experimento | Disolución de electrolito | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|--------|--------|---------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 8 (940 mC) | Mg(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |
| 9 (1500 mC) | Mg(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 148,4 | 323,85 | 908,19 | 1231,16 |
| | | Tiempo de carga (s) | 152,89 | 339,33 | 950,02 | 1155,87 |
| 12 (1000 mC) | Zn(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 119,1 | 260,95 | 693,18 | 1049,34 |
| | | Tiempo de carga (s) | 121,83 | 274,22 | 730,94 | 1008,27 |

Tabla 63.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS con carga de polimerización de 940/1500 mC en distinta disolución de electrolito

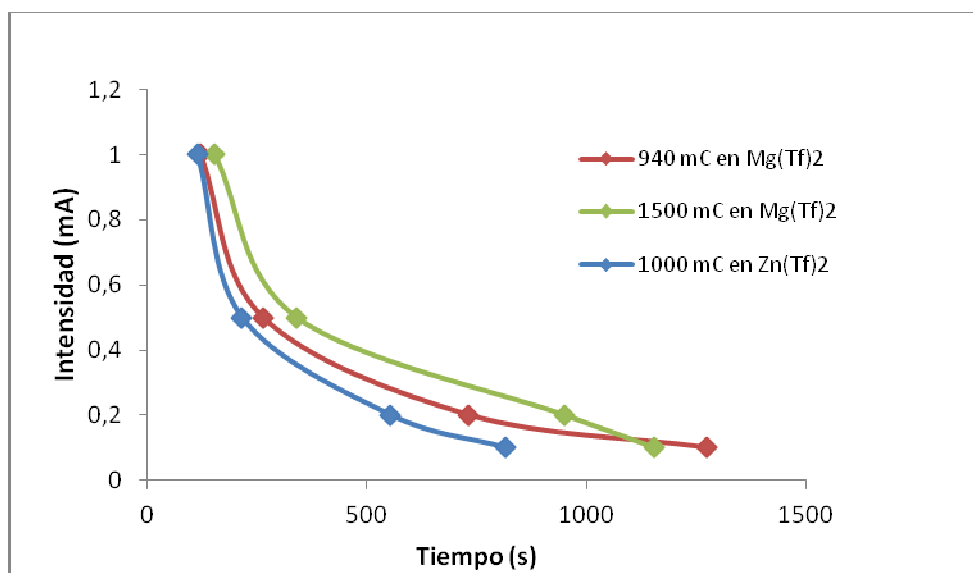


Figura 163.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de PPy/DBS con carga de polimerización de 940/1500 mC en distinta disolución de electrolito

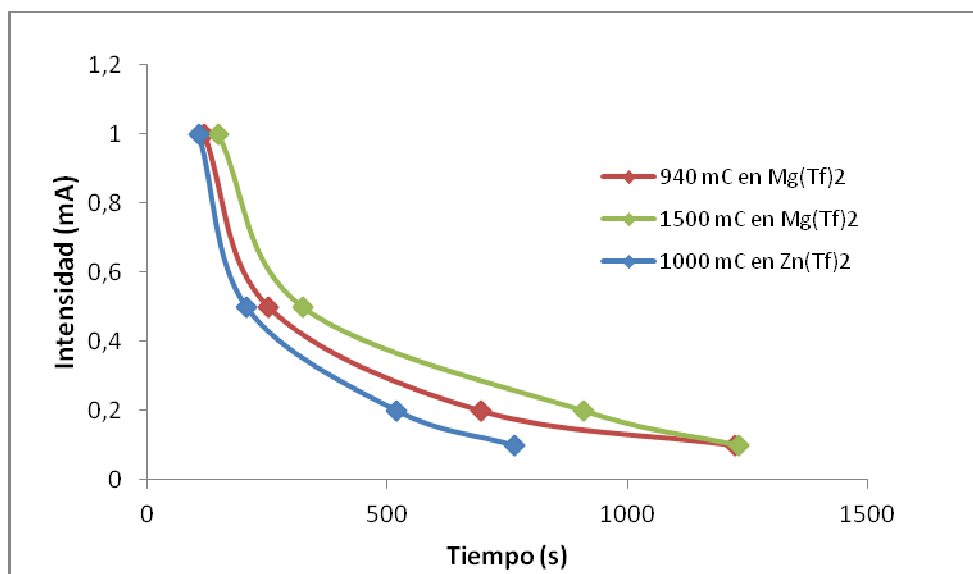


Figura 164.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de PPy/DBS con carga de polimerización de 940/1500 mC en distinta disolución de electrolito

2.1.4.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 3000 mC

| Experimento (3000 mC) | Disolución de electrolito | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|---------|---------|---------|
| | | | ±1 mA | ±0,5 mA | ±0,2 mA | ±0,1 mA |
| 10 | Mg(Tf) ₂ | Tiempo descarga (s) | 188,75 | 445,2 | 1352,32 | 3145,02 |
| | | Tiempo de carga (s) | 192,50 | 439,31 | 1317,29 | 3207,10 |
| 13 | Zn(Tf) ₂ | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |
| 16 | Zn(Tf) ₂ | Tiempo descarga (s) | 271,4 | 593,8 | 1392,16 | 2907,75 |
| | | Tiempo de carga (s) | 269,5 | 598 | 1344,02 | 2887,34 |

Tabla 64.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS con carga de polimerización de 3000 mC en distinta disolución de electrolito

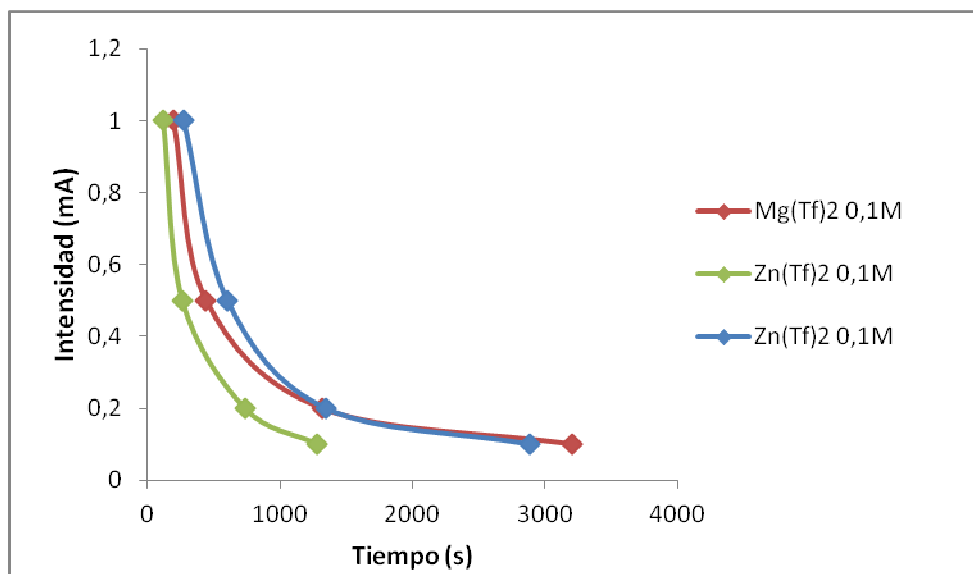


Figura 165.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes Disoluciones de electrolito.

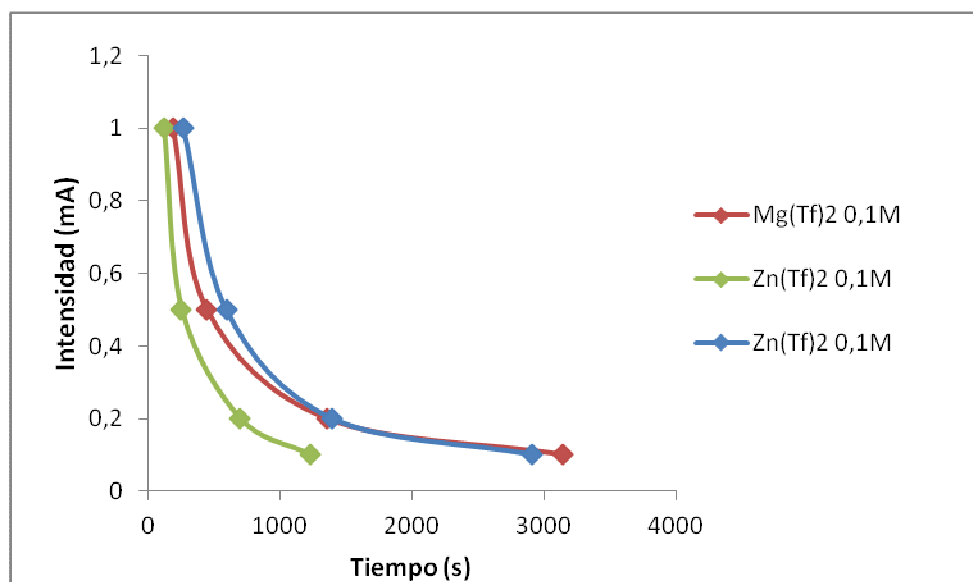


Figura 166.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 3000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes Disoluciones de electrolito.

2.1.5.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 4000 mC

| Experimento | Disolución de electrolito | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|--------|---------|---------|
| | | | ±1mA | ±0,5mA | ±0,2mA | ±0,1mA |
| 11 (3800 mC) | Mg(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 293,6 | 766,67 | 2341,63 | 5306,18 |
| | | Tiempo de carga (s) | 327,30 | 731,92 | 2080,93 | 4896,95 |
| 15 (4000 mC) | Zn(Tf)2 | Tiempo descarga (s) | 372,45 | 876 | 2453,3 | 5029,2 |
| | | Tiempo de carga (s) | 395,38 | 953,63 | 2763,39 | 5292,75 |

Tabla 65.- Tiempo medio de carga y descarga del PPy/DBS con carga de polimerización de 4000 mC en distinta disolución de electrolito

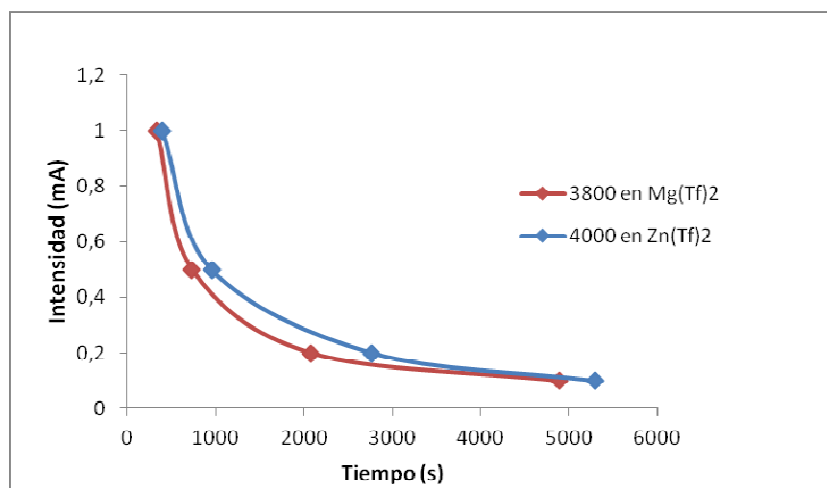


Figura 167.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 4000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes Disoluciones de electrolito.

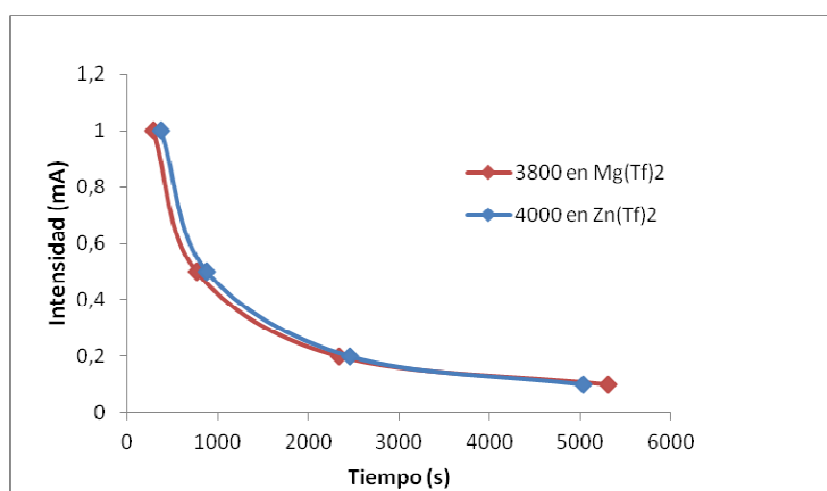


Figura 168.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 4000 mC de carga de polimerización de PPy/DBS en diferentes Disoluciones de electrolito.

2.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs. CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

2.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 500 mC

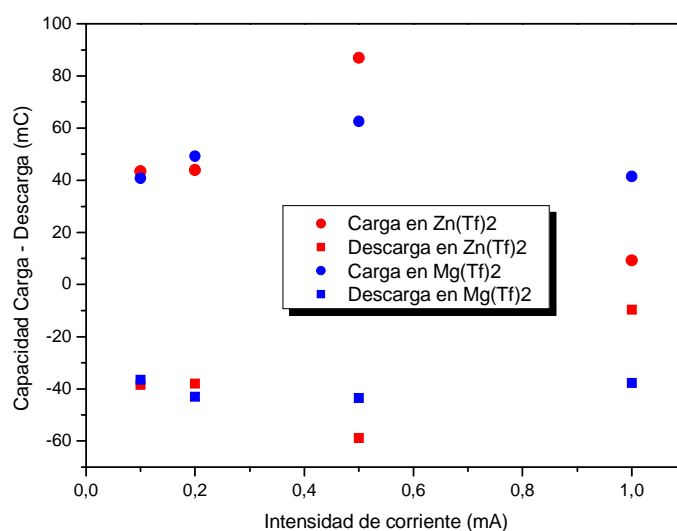


Figura 169.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 500 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

2.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/PVS y 930 mC

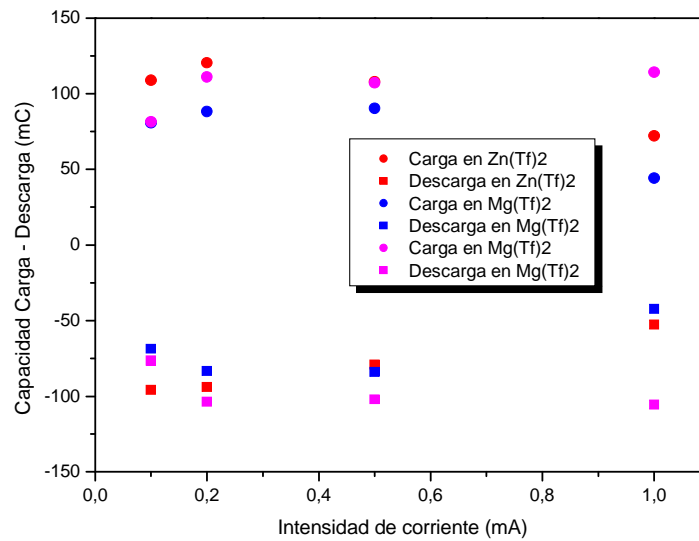


Figura 170.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/PVS con una carga de polimerización de 930 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

2.2.3.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 1000/1500 mC

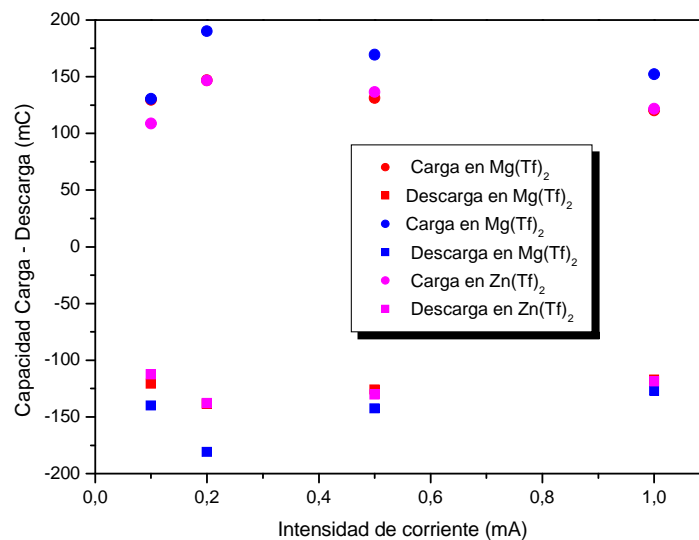


Figura 171.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 1000/1500 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

2.2.4.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 3000 mC

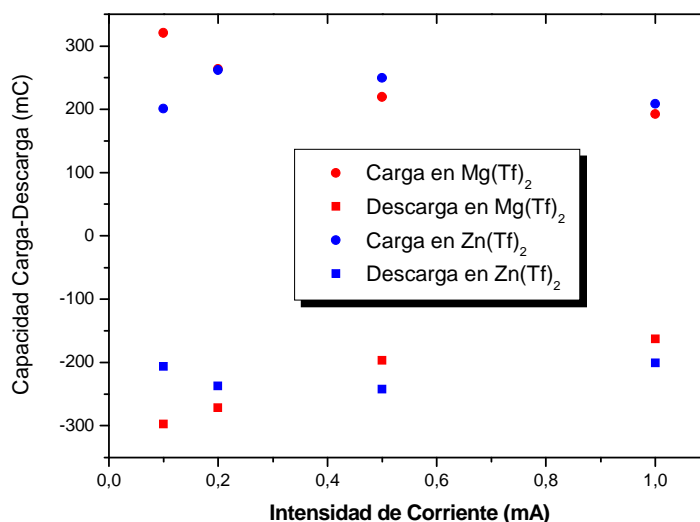


Figura 172.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 3000 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

2.2.5.- EXPERIENCIAS USANDO PPy/DBS y 4000 mC

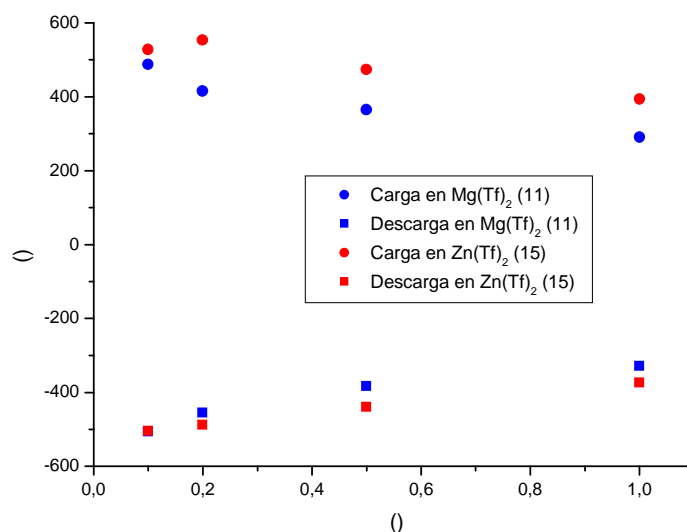


Figura 173.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente del PPy/DBS con una carga de polimerización de 4000 mC en diferentes disoluciones de electrolito.

3.- EXPERIMENTOS DE IDÉNTICAS CONDICIONES Y DIFERENTES POLÍMEROS: PPy/PVS o PPy/DBS

3.1.- TABLAS Y GRÁFICAS I(mA) vs. T(s)

3.1.1.- EXPERIENCIAS USANDO $Zn(Tf)_2$ y 1000 mC

| Experimento | Polímero | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|-----------------|----------|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 4 (930 mC) | PPy/PVS | Tiempo descarga (s) | 32,59 | 144,4 | 401,53 | 783,09 |
| | | Tiempo de carga (s) | 41,56 | 186,11 | 499,06 | 876,08 |
| 12 (1000 mC) | PPy/DBS | Tiempo descarga (s) | 119,1 | 260,95 | 693,18 | 1049,34 |
| | | Tiempo de carga (s) | 121,83 | 274,22 | 730,94 | 1008,27 |

Tabla 66.- Tiempo medio de carga y descarga de películas con carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

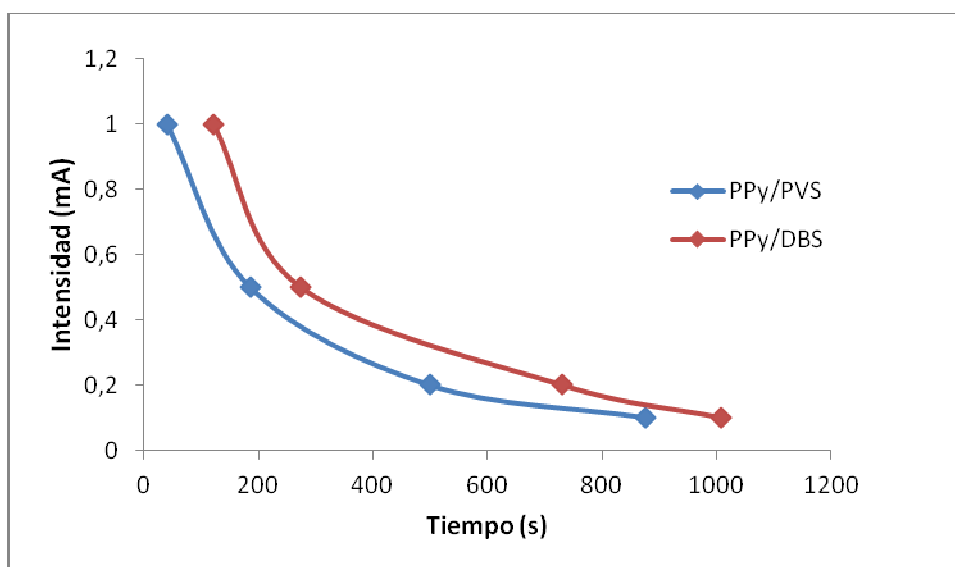


Figura 174.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas con carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

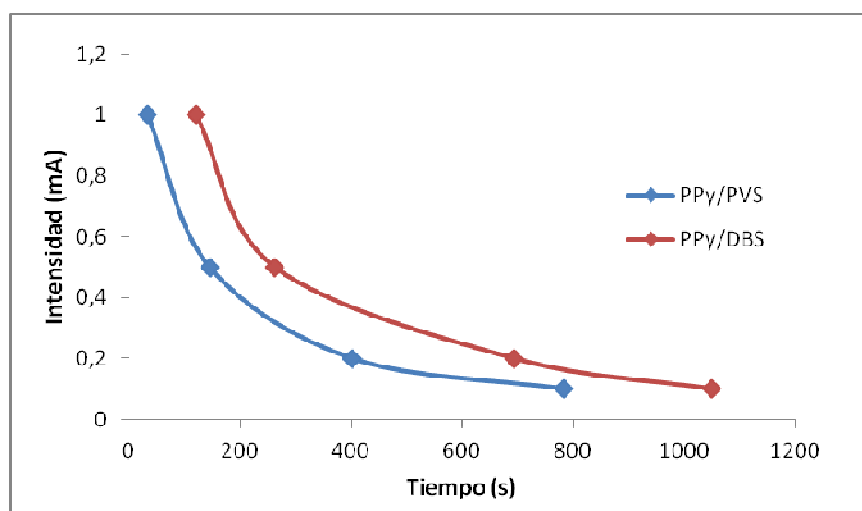


Figura 175.- Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas con carga de polimerización de 1000 mC en $Zn(Tf)_2$ (0,1M)

3.1.2.- EXPERIENCIAS USANDO $Mg(Tf)_2$ y 950 mC

| Experimento | Polímero | | INTENSIDAD DE CORRIENTE | | | |
|---------------|----------|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | $\pm 1mA$ | $\pm 0,5mA$ | $\pm 0,2mA$ | $\pm 0,1mA$ |
| 6 (920 mC) | PPy/PVS | Tiempo descarga (s) | 42,66 | 169 | 419,04 | 812,84 |
| | | Tiempo de carga (s) | 44,17 | 180,08 | 440,67 | 806,13 |
| 7 (930 mC) | PPy/PVS | Tiempo descarga (s) | 106 | 204,9 | 519,8 | 764,89 |
| | | Tiempo de carga (s) | 114 | 214,5 | 553,5 | 815,08 |
| 8 (940 mC) | PPy/DBS | Tiempo descarga (s) | 117,73 | 252 | 694,39 | 1224,58 |
| | | Tiempo de carga (s) | 120,89 | 262,83 | 732,12 | 1273,44 |

Tabla 67.- Tiempo medio de carga y descarga de películas con carga de polimerización de 950 mC en $Mg(Tf)_2$ (0,1M)

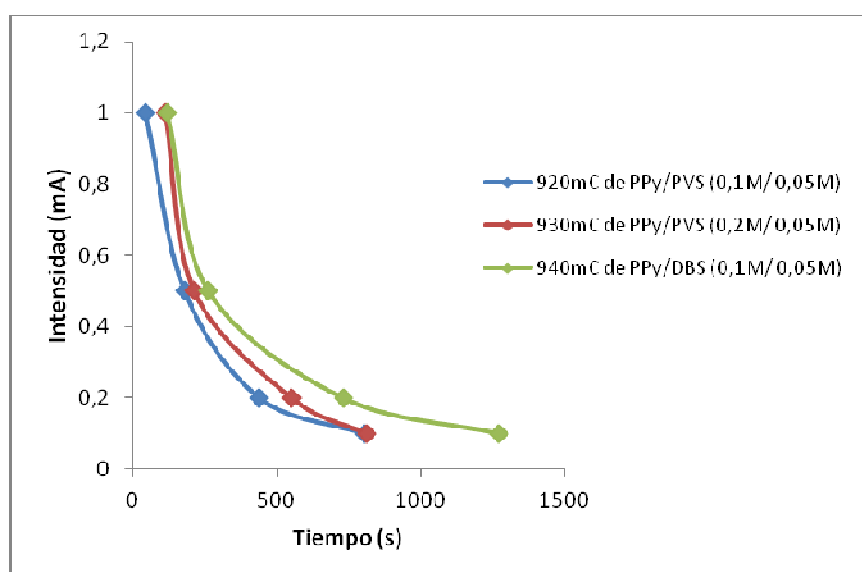


Figura 176.- Variación del tiempo de carga a distintas intensidades de corriente para películas de 950 mC de carga de polimerización en $Mg(Tf)_2$ (0,1M) para diferentes poliméricos.

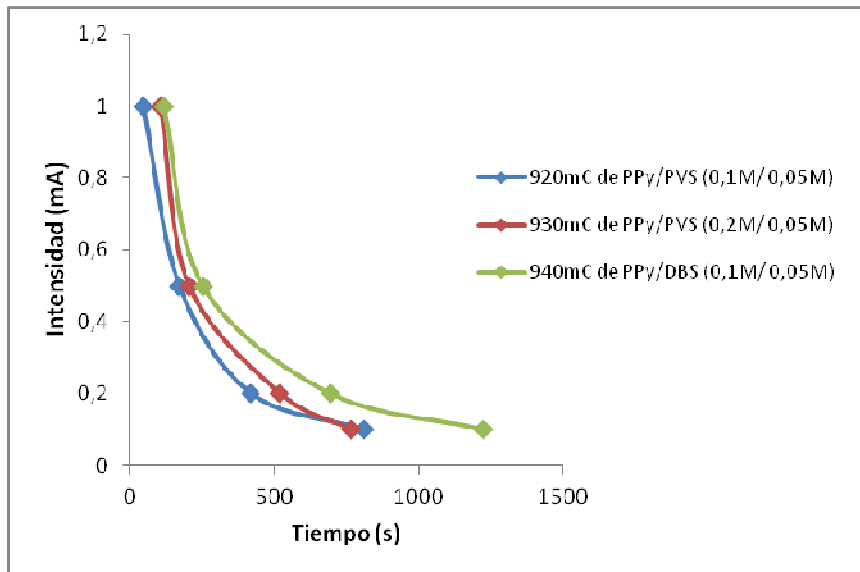


Figura 177. Variación del tiempo de descarga a distintas intensidades de corriente para películas de 950 mC de carga de polimerización en $Mg(Tf)_2$ (0,1M) para diferentes poliméricos.

3.2.- TABLAS Y GRÁFICAS CAPACIDAD DE CARGA Y DESCARGA (mC) vs CARGA DE POLIMERIZACIÓN (mC) A DISTINTAS INTENSIDADES DE CORRIENTE

3.2.1.- EXPERIENCIAS USANDO $Zn(Tf)_2$ y 1000 mC

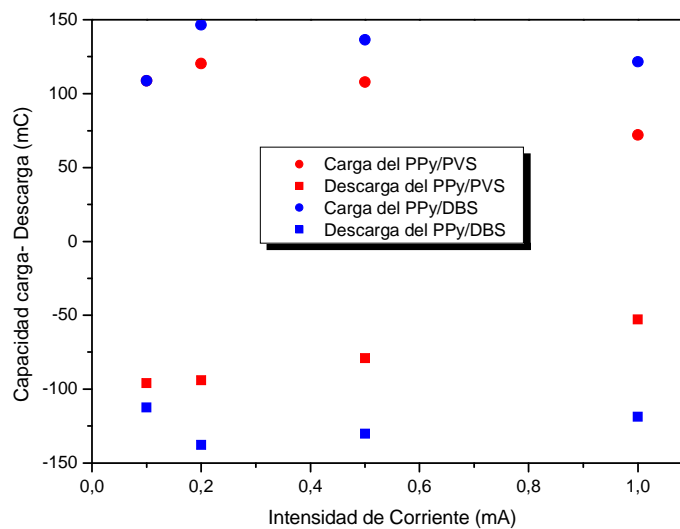


Figura 178.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente en $Zn(Tf)_2$ con una carga de polimerización de 1000 mC de diferentes polímeros.

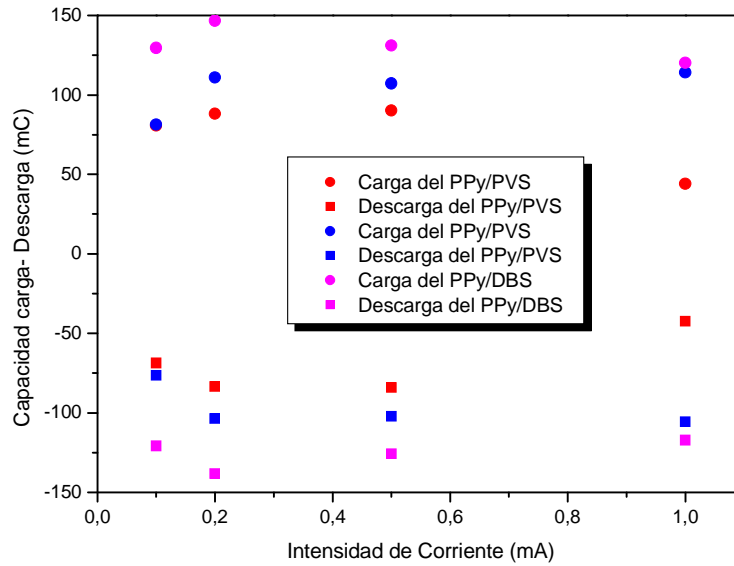
3.2.2.- EXPERIENCIAS USANDO Mg(Tf)₂ y 950 mC

Figura 179.- Variación de las capacidades de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente en Mg(Tf)₂ con una carga de polimerización de 930 mC de diferentes polímeros.