



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Escola Politècnica Superior d'Alcoi
Universitat Politècnica de València

**Implementación de un sistema de medida de
capacidad de carga para caracterizar materiales
que se puedan comportar como
supercondensadores.**

Trabajo fin de grado

Grado en Ingeniería Química

Autor: Javier van Herpt Valdivia

Tutor: Francisco Javier Cases Iborra

Tutor: José Antonio Bonastre Cano

Convocatoria de defensa:
Septiembre de 2016

Resumen

El TFG está orientado a que el alumno adquiera destreza en el uso de métodos que permitan medir la capacidad de acumulación de carga eléctrica de materiales no convencionales. Se propone que el sustrato sea un tejido, o bien no conductor originalmente de la electricidad, o bien conductor de la electricidad. Dichos tejidos serán recubiertos previamente de polímeros conductores intrínsecos (ICP), de óxido de grafeno reducido (RGO) o de mezclas de ambos, valorándose la influencia, en el valor medido, de las condiciones de síntesis. En función de la naturaleza conductora del sustrato, dicho depósito se realizará químicamente o electroquímicamente. Se pretende, también estudiar la evolución de esta propiedad con el tiempo transcurrido entre la síntesis del recubrimiento y la medida de carga.

Palabras clave: Supercondensador, medida, caracterización, grafeno, RGO, polipirrol, PPy, material textil, polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, voltametría cíclica, carga/descarga galvanostática

Resum

El TFG està orientat a que l'alumne adquirisca destresa en l'ús de mètodes que permeten mesurar la capacitat d'acumulació de càrrega elèctrica de materials no convencionals. Es proposa que el substrat siga un teixit, o bé no conductor originàriament de l'electricitat, o bé conductor de l'electricitat. Aquests teixits seran recoberts prèviament de polímers conductors intrínsecs (ICP), d'òxid de grafeno reduït (RGO) o de mesclades d'ambdós, valorant-se la influència, en el valor mesurat, de les condicions de síntesi. En funció de la naturalesa conductora del substrat, el dit depòsit es realitzarà químicament o electroquímicament. Es pretén, també estudiar l'evolució d'esta propietat amb el temps transcorregut entre la síntesi del recobriment i la mesura de càrrega

Paraules clau: Supercondensador, mesura, caracterització, grafeno, RGO, polipirrol, PPy, material tèxtil, polarització potenciodinàmica, espectroscopia d'impedància electroquímica, voltametria cíclica, carrega/descarrega galvanostàtica

Abstract

The FDP is targeted to students acquire skills on the use of methods to measure the storage capacity of electric charge of unconventional materials. It is proposed that the substrate is a fabric either not originally electrically conductive or electrically conductive. These tissues will be precoated intrinsic conductive polymers (ICP), reduced graphene oxide (RGO) or mixtures of both, assessing the influence on the measured value of the synthesis conditions. Depending on the nature of the substrate conductor, said deposit electrochemically or chemically conducted. It also aims to study the evolution of this property with the time between coating and synthesis as the load time.

Key words: Supercapacitors, measurement, characterization, graphene, RGO, polypyrrole, PPy, textile material, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, galvanostatic load/unload

Índice general

Índice general	v
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	x

1	Introducción	1
1.1	Motivación	3
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Generales	3
1.2.2	Específicos	3
1.3	Metodología del trabajo	4
1.4	Equipo	5
1.4.1	Galvanostato-Potenciostato PGSTAT302	5
1.4.2	Celda electrolítica de 2 electrodos	5
1.4.3	Celda electrolítica ECC-Aqu de 3 electrodos	6
2	Métodos Experimentales	7
2.1	Polarización potenciodinámica y voltametría cíclica	7
2.1.1	Voltametría cíclica	7
2.1.2	Polarización potenciodinámica	9
2.1.3	Dispositivo experimental	9
2.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	9
2.2.1	Dispositivo experimental	10
2.3	Curvas de Carga/Descarga galvanostática	11
2.3.1	Dispositivo experimental	11
3	Métodos de ajuste y cálculo	13
3.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica	13
3.2	Polarización potenciodinámica	14
3.3	Curvas de carga/descarga galvanostática[6]	15
4	Desarrollo experimental	17
4.1	Preparación de la muestra	17
4.2	Medidas en seco	18
4.3	Medidas en presencia de electrolito	19
4.4	Limpieza y guardado de las muestras	21
5	Resultados experimentales	23
5.1	Polipirrol/Antraquinona sulfonato	23
5.1.1	Condiciones de ensayo	23
5.1.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica	24
5.1.3	Polarización y voltametría cíclica	30
5.1.4	Carga-Descarga	33
5.1.5	Resumen de resultados	35
5.2	PG5-9: Grafeno 9 deposiciones electroquímicas	36
5.2.1	Condiciones de ensayo	36
5.2.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica	37

5.2.3	Polarización y voltametría cíclica	43
5.2.4	Carga-Descarga	46
5.2.5	Resumen de resultados	48
6	Conclusiones	49
7	Estudio de costes	51
7.1	Costes fijos	51
7.2	Coste de reactivos y energía	51
7.3	Costes por ensayo	51
7.4	Conclusión de costes	52
8	Líneas futuras de investigación	53
	Bibliografía	55

Índice de figuras

1.1	Diagrama de Ragone en el que se puede comparar diferentes dispositivos electroquímicos con motores de combustión (CE) de H_2 y gasolina	2
1.2	Potenciostato-Galvanostato PGSTAT302 de la casa Metrohm-AUTOLAB.	5
1.3	Esquema general del montaje con un Potenciostato-Galvanostato. R) Electrodo de referencia, W) Electrodo de trabajo, C) Contraelectrodo.	5
1.4	Celda de 2 electrodos de teflón para medidas en seco.	5
1.5	Celda de 3 electrodos EL-CELL [®] ECC-Aqu.	6
1.6	Esquema general de la celda EL-CELL [®] ECC-Aqu. 1) Conexión del electrodo de trabajo. 2) Conexión del electrodo de referencia. 3) Conexión del contra-electrodo. 4) <i>Sandwich</i> muestra-separador-muestra	6
2.1	Evolución típica del potencial en una Voltametría Cíclica.	7
2.2	Ejemplo del resultado de un ciclo de una voltametría cíclica en un voltograma. 5 ^o Ciclo de una voltametría cíclica de un electrodo de oro en un medio electrolítico H_2SO_4 1M. Electrodo de referencia usado $Au/(H_2SO_4)$	8
2.3	Ejemplo del resultado de 5 ciclos de una voltametría cíclica en un voltograma. 5 Ciclos de una voltametría cíclica de un electrodo de oro en un medio electrolítico H_2SO_4 1M. Electrodo de referencia usado $Au/(H_2SO_4)$. Se observa la evolución de los picos.	9
2.4	Circuito equivalente de Randles.	10
2.5	Ejemplo del resultado de un ciclo de una voltametría cíclica en un voltograma en el que se marca la zona con comportamiento capacitivo. A-B) Rango de potencial con comportamiento capacitivo. C) Intensidad que tiene el material en su zona de capacitiva.	11
2.6	Ejemplo del resultado de 4 ciclos de carga/descarga galvanostática, potencial frente a tiempo, con anotaciones. El área roja del ciclo 3 corresponde a la energía descargada en el ciclo	11
3.1	Circuito eléctrico equivalente a la resistencia del electrolito e intercambio iónico de la interfase. R_p : Resistencia de intercambio iónico, C_{DL} : Capacitancia de la doble capa.	13
3.2	Circuito equivalente al comportamiento capacitivo del material textil. R: Resistencia en serie equivalente. C: Capacidad del material textil.	13
3.3	Circuito de ajuste. R_p : Resistencia de intercambio iónico, C_{DL} : Capacidad de la doble capa, C_1 : Capacidad del material textil.	13
4.1	Muestras de tejido con deposición de PPy/AQSA ensayadas. A la izquierda muestra utilizada como contraelectrodo, a la derecha muestra utilizada como electrodo de trabajo.	17
4.2	Esquema del montaje de la celda de teflón de 2 electrodos. La muestra en el centro y posición de las conexiones al galvanostato-potenciostato (Electrodo de trabajo, WE; Contra Electrodo CE; Referencia, Ref.)	18
4.3	Partes que componen el <i>sandwich</i> . De izquierda a derecha: contraelectrodo, separador de fibra de vidrio, electrodo de trabajo.	19

4.4	Imagen esquemática del <i>sandwich</i>	19
4.5	Partes de la celda EL-CELL ECC-AQU. A) Soporte. B) Base/Conector Contra electrodo. C) Junta. D) Manguito. E y G) Colectores. F) <i>Sandwich</i> . H) Electrodo de Referencia. I) Pistón/Electrodo de trabajo. J) Muelle de compresión. K) Tapa/Conector electrodo de trabajo.	19
4.6	Esquema del montaje de la celda EL-CELL ECC-Aqu. Puntos 1-3 verdes: Puntos de adición de H_2SO_4 1M. Flechas 1-4: Dirección del montaje. A-K: Componentes de la celda (descritos en figura 4.5).	20
4.7	Celda EL-CELL ECC-Aqu conectada al galvanostato-potenciostato. WE: Electrodo de trabajo, conectado a la tapa; Ref: Referencia, conectado al electrodo de referencia; CE: Contra electrodo, conectado en la parte inferior de la base.	21
5.1	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial. En verde el ajuste.	24
5.2	Diagrama de bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial. En verde el ajuste.	24
5.3	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	24
5.4	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en pre- sencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	24
5.5	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste. 25	25
5.6	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste. 25	25
5.7	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	26
5.8	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en pre- sencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	26
5.9	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida. En verde el ajuste.	27
5.10	Diagrama de bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida. En verde el ajuste.	27
5.11	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecido en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	27
5.12	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	27
5.13	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	28
5.14	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	28
5.15	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	29
5.16	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	29
5.17	Gráfica I vs. E de PPy/AQSA en seco con un barrido de pontencial de -0.1V a +0.1V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 2º Ciclo.	30
5.18	Voltagrama de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barri- do de potencial de -0.3V a +0.7V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 5 Ciclos.	30

5.19	Gráfica I vs. E de PPy/AQSA envejecido en seco con un barrido de potencial de -0.1V a +0.1V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 2 Ciclos.	31
5.20	Voltagrama de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de -0.3V a +0.7V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 5 Ciclos.	31
5.21	Gráfica I vs. E del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.17, y la envejecida, figura 5.19, sin presencia de electrolito.	32
5.22	Voltagrama del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.18, y la envejecida, figura 5.20, en presencia de electrolito H_2SO_4 1M.	32
5.23	Curva de carga/descarga galvanostática de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 4 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.3V a +0.7V. 4 Ciclos.	33
5.24	Curva de carga/descarga galvanostática de PPy/AQSA envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 2 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.3V a +0.7V. 4 + 8Ciclos. Los 8 ciclos finales se han realizado en un ensayo posterior y retardado para incluir a continuación.	33
5.25	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial. En verde el ajuste.	37
5.26	Diagrama de bode de la muestra de tejido con PG5 inicial. En verde el ajuste.	37
5.27	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	37
5.28	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	37
5.29	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	38
5.30	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	38
5.31	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	39
5.32	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	39
5.33	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida. En verde el ajuste.	40
5.34	Diagrama de bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida. En verde el ajuste.	40
5.35	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecido en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	40
5.36	Del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	40
5.37	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	41
5.38	Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	41
5.39	Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	42
5.40	Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.	42
5.41	Gráfica I vs. E de PG5-9 en seco con un barrido de potencial de -0.1V a +0.1V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 2 Ciclos,se solapan.	43

5.42	Voltagrama de PG5-9 inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de -0.4V a +0.8V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 5 Ciclos.	43
5.43	Gráfica I vs. E de PPy/AQSA envejecido en seco con un barrido de potencial de -0.1V a +0.1V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 2 Ciclos.	44
5.44	Voltagrama de PG5-9 envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de -0.4V a +0.8V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 4 Ciclos.	44
5.45	Gráfica I vs. E del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.41, y la envejecida, figura 5.43, sin presencia de electrolito.	45
5.46	Voltagrama del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.42, y la envejecida, figura 5.44, en presencia de electrolito, H_2SO_4	45
5.47	Curva de carga/descarga galvanostática de PG5-9 inicial en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 1 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.4V a +0.8V. 8 Ciclos.	46
5.48	Curva de carga/descarga galvanostática de PG5-9 envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 1 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.4V a +0.8V. 12 Ciclos.	46
5.49	Comparación de las curvas de carga y descarga de la muestra inicial (Azul), figura 5.47, y la envejecida (Naranja), figura 5.48, en presencia de electrolito H_2SO_4 1M.	47

Índice de tablas

5.1	Comparación de los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de PPy/AQSA.	35
5.2	Comparación de los resultados de la polarización de las muestras de PPy/AQSA tras su envejecimiento.	35
5.3	Comparación de los resultados de carga/descarga galvanostática de las muestras de PPy/AQSA tras su envejecimiento.	35
5.4	Comparación de los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de PG5.	48
5.5	Comparación de los resultados de polarización de las muestras de PG5 tras su envejecimiento.	48
5.6	Comparación de los resultados de carga/descarga galvanostática de las muestras de PG5 tras su envejecimiento.	48
7.1	Costes de implementación del sistema de caracterización.	51
7.2	Costes por ensayo de reactivos y energía.	52

CAPÍTULO 1

Introducción

Hoy día el almacenamiento de energía es una preocupación mayor desde el punto de vista medioambiental y social.

Las nuevas tecnologías y la sociedad piden fuentes de energía móviles de dimensiones reducidas y altas prestaciones. Estas fuentes de energía no se limitan únicamente a las aplicaciones en dispositivos móviles de consumo, cómo cámaras, portátiles y teléfonos móviles, también tienen un papel importante en campos relacionados con el transporte, medicina, defensa y telecomunicaciones entre otros.

Estudios estiman que los combustibles fósiles se acabarán en 2112, siendo el carbón el único que quede desde 2042 [1]. Este motivo, el aumento del efecto invernadero causado principalmente por las emisiones de dióxido de carbono por su combustión y el incremento de la población estimado para 2050, de 7,000 millones a 10,000 millones, con su consecuente aumento en la demanda energética, de 14 TW actuales a 28 TW [2], nos conducen a un modelo de sustentación energética dónde la fuente principal de energía es la renovable debida a su escasa huella de carbono. El problema es que estas fuentes energéticas no son constantes. Hay picos de generación de energía durante los cuales no se esta consumiendo la energía producida y momentos en que la demanda es elevada y la generación no.

Para que las energías renovables sean una realidad cómo fuente principal, o incluso única, es necesario encontrar una forma de gestión eficiente y segura de conversión y almacenaje de energía, así cómo de bajo coste y aplicable a escala mundial. Esto implica una generación más eficiente de la energía, un transporte con un efecto Joule minimizado y sistemas de almacenamiento como las *baterías* y supercondensadores que permitan almacenarla de forma química. El almacenaje de la energía de forma química tiene la ventaja de que comparten el electrón como vector energético.[2]

Existen diferentes dispositivos electroquímicos capaces de realizar esta transformación:

- **Células de combustible:** Dispositivo que se basa en el principio inverso a la electrolisis.
- **Supercondensadores:** Dispositivos que se basan en las propiedades capacitivas de la doble capa electrón-ion en interfases electrolito-electrodo.
- **Acumuladores (o baterías comúnmente):** Pueden almacenar o suministrar energía eléctrica generada a partir de reacciones redox reversibles.

Comparando los dispositivos electroquímicos en el diagrama 1.1, las células de combustible son las que mayor autonomía tienen, seguidas de los acumuladores y finalmente los supercondensadores. En cuanto a los que refiere a la potencia el orden se invierte. Si comparamos estos dispositivos con los motores de combustión interna, se observa que estos últimos tienen una gran ventaja respecto a los dispositivos electroquímicos, ya que tienen alta potencia y autonomía. Sólo un 1L de combustible suministra 15 veces más energía

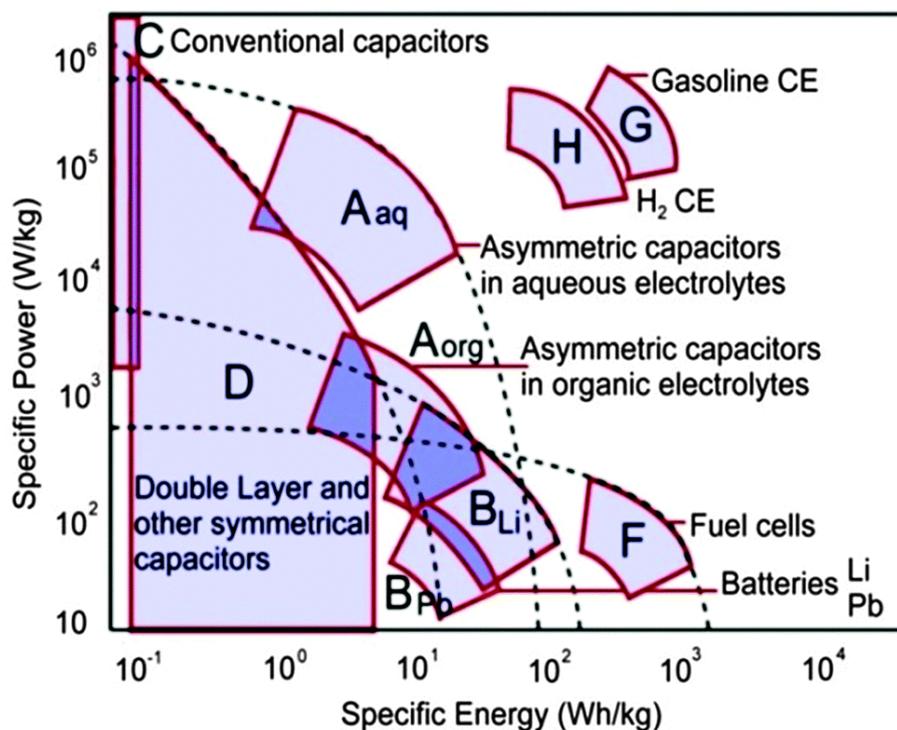


Figura 1.1: Diagrama de Ragone en el que se puede comparar diferentes dispositivos electroquímicos con motores de combustión (CE) de H_2 y gasolina

que la tecnología Li-ion[2]. Esto implica que la tecnología electroquímica ha de mejorar antes de poder competir con los motores de combustión en lo que respecta a un equilibrio entre energía y potencia.

Los supercondensadores han mejorado mucho desde su primera patente en 1957 por H.I. Becker, que los describió como un *"low voltage electrolytic capacitor with porous carbon electrodes"*, a partir de electrodos porosos de carbono y un electrolito. A pesar de ser poco práctico, Robert A. Rightmore patentó en 1962, trabajando para SOHIO, un dispositivo en el formato que es comúnmente usado en la actualidad. Estos condensadores electroquímicos se comercializaron y trabajaban a un bajo potencial, 6V, y con una capacidad que comparada con las que se obtienen hoy día puede resultar irrisoria, 0.6F frente a los 100-300 F/cm² que se obtienen en la actualidad.

Hoy día para saltar el obstáculo de la potencia en aplicaciones que requieran mucha potencia de arranque, como los vehículos eléctricos, se utilizan combinaciones de supercondensador-acumulador. De esta forma se consigue un sistema en el que la potencia de arranque la suministra el supercondensador y la potencia de cruce la suministra la batería. Así se logra que la vida útil del acumulador se prolongue al no realizar descargas tan agresivas además de un mejor funcionamiento en climas fríos.

El uso del polipirrol y otros polímeros conductores en los supercondensadores se encuentra consolidado desde la década del 1990[3]. Este avance ha permitido reducir el uso de metales como manganeso o silicio en su fabricación, implicando en el desarrollo de condensadores cuyo impacto ambiental es menor.

El uso convencional de los polímeros para esta finalidad ha sido en forma de film. Unas líneas de investigación estudian su uso depositado sobre materiales textiles. La superfi-

cie específica que tienen es uno de sus principales atractivos. Se espera lograr mayores capacidades específicas que las que se obtienen con las formas convencionales

Las investigaciones en este campo junto al descubrimiento de nuevos materiales permiten que la tecnología referente a la generación, transporte y almacenaje de energía mejoren y permitan en un futuro que se conviertan en una realidad respetuosa con el medio ambiente cómo alternativa a los combustibles fósiles.

1.1 Motivación

Los métodos convencionales de caracterización de materiales que puedan comportarse cómo supercondensadores depositados sobre materiales textiles presentan el inconveniente de mostrar una gran señal de fondo que impide obtener mucha información del material.

Por este motivo y por otros atractivos que presentan los materiales textiles, destacan su superficie específica y materia prima utilizada para la deposición frente a la utilizada en los films, existe la necesidad de implementar un método que permita soslayar los inconvenientes que tienen las células electroquímicas convencionales a la hora de caracterizar materiales textiles.

1.2 Objetivos

1.2.1. Generales

- Implementación de un sistema efectivo a la hora de caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales textiles.
- Validar el procedimiento experimental con la célula EL-CELL[®] ECC-Aqu para materiales textiles modificados cómo posibles supercondensadores.

1.2.2. Específicos

Estudiar el comportamiento como supercondensador de dos tejidos con dos deposiciones distintas mediante el sistema que se quiere implementar.

1.3 Metodología del trabajo

La metodología del trabajo para los objetivos estipulados es:

1. Realización de medidas en seco con la muestra.
 - a) Montaje en celda electroquímica de 2 electrodos.
 - b) Caracterización electroquímica de la muestra mediante:
 - 1) Polarización.
 - 2) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
2. Realización de medidas en celda electroquímica de 3 electrodos.
 - a) Tratamiento previo de las muestras en H_2SO_4 .
 - b) Montaje de la celda de 3 electrodos.
 - c) Caracterización electroquímica de la muestra mediante:
 - 1) Voltametría cíclica.
 - 2) Espectroscopía de impedancia electroquímica.
 - 3) Curvas de carga/descarga galvanostática.
 - d) Limpieza de la celda electroquímica.
3. Análisis y procesado de los datos obtenidos.

1.4 Equipo

En este apartado se detalla el equipo utilizado.

1.4.1. Galvanostato-Potenciostato PGSTAT302

Galvanostato-Potenciostato PGSTAT 302 (figura 1.2) de la casa Metrohm-AUTOLAB[4]

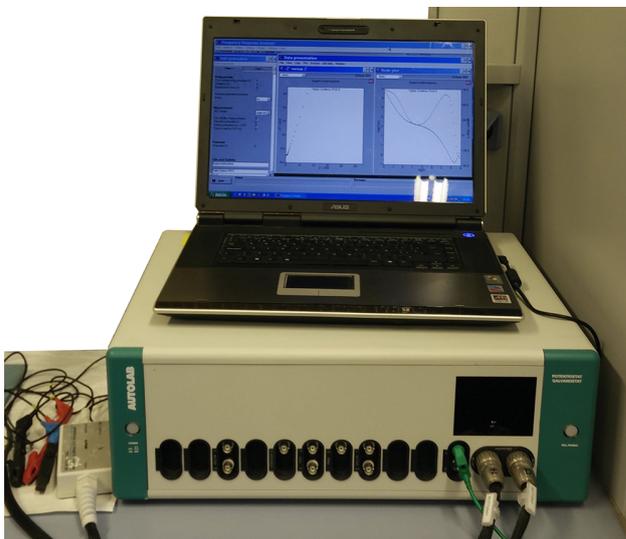


Figura 1.2: Potenciostato-Galvanostato PGSTAT302 de la casa Metrohm-AUTOLAB.

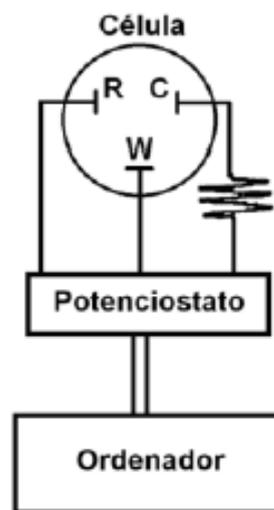


Figura 1.3: Esquema general del montaje con un Potenciostato-Galvanostato.
R) Electrodo de referencia,
W) Electrodo de trabajo, C) Contraelectrodo.

1.4.2. Celda electrolítica de 2 electrodos

Cilindro de teflón con dos extremos de rosca en los que se encuentran los electrodos como se puede observar en la figura 1.4. La muestra se introduce en una de las peanas de bronce que se encuentran en los electrodos y se fija con el otro electrodo, quedando atrapada entre los dos como se puede observar en la figura 4.2.



Figura 1.4: Celda de 2 electrodos de teflón para medidas en seco.

Esta celda se conecta al galvanostato-potenciostato con un electrodo a la toma del electrodo de trabajo (WE) y el otro electrodo a las tomas de electrodo de contra (CE) y referencia (Ref) como se puede observar en el esquema de la figura 4.2.

1.4.3. Celda electrolítica ECC-Aqu de 3 electrodos

Celda electrolítica de la casa EL-CELL[®] (figura 1.5). Es una celda equipada con tres electrodos de oro y una cámara dónde se introduce un *sandwich* con las muestras a ensayar en medio electrolítico, figura 1.6.



Figura 1.5: Celda de 3 electrodos EL-CELL[®] ECC-Aqu.

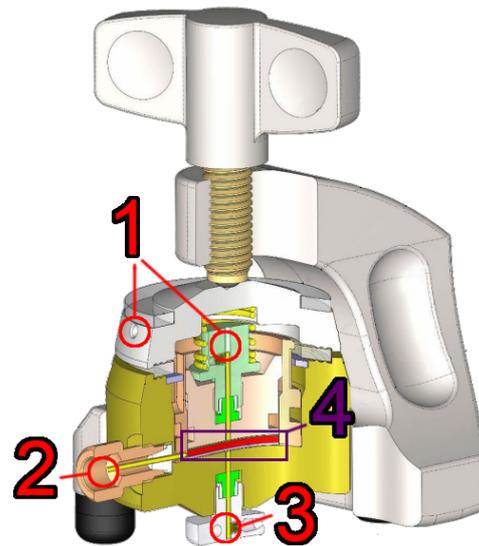


Figura 1.6: Esquema general de la celda EL-CELL[®] ECC-Aqu. 1) Conexión del electrodo de trabajo. 2) Conexión del electrodo de referencia. 3) Conexión del contra-electrodo. 4) *Sandwich* muestra-separador-muestra

CAPÍTULO 2

Métodos Experimentales

En esta sección se explican los fundamentos teóricos en que se basan las técnicas experimentales empleadas y el dispositivo experimental utilizado. Las técnicas utilizadas han sido las siguientes:

- Voltametría cíclica
- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
- Curvas de carga/descarga galvanostática

2.1 Polarización potenciodinámica y voltametría cíclica

2.1.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica[2][5] es una técnica electroquímica que se basa en la aplicación de un potencial que varía de forma lineal entre dos límites definidos partiendo desde un punto inicial, de acuerdo con la figura 2.1 barrido entre E_0 y E_1 partiendo desde E_2 .

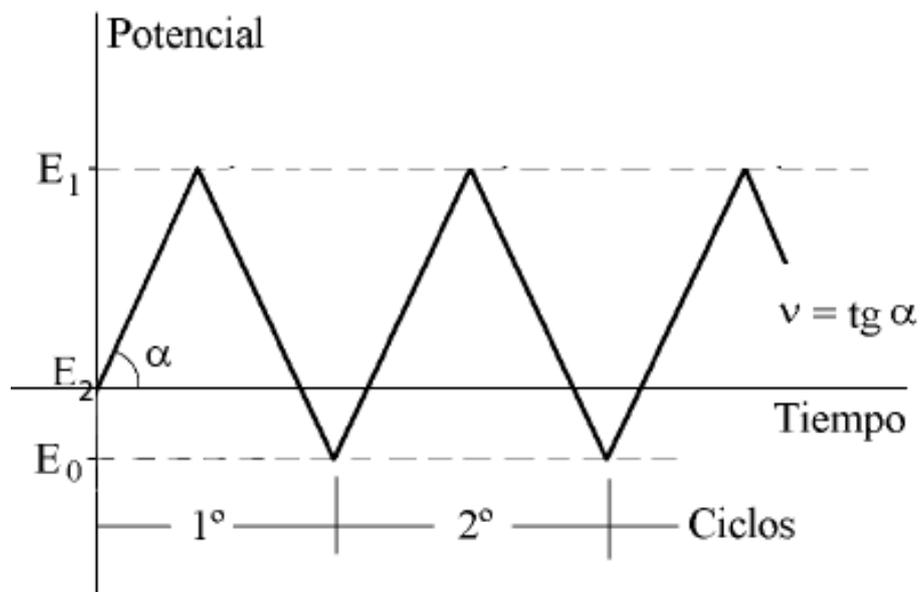


Figura 2.1: Evolución típica del potencial en una Voltametría Cíclica.

La velocidad de barrido, ν , se define desde unos pocos mV s^{-1} hasta varios cientos de V s^{-1} .

Cómo se observa en la figura 2.1, cuando el potencial llega al límite superior E_1 el barrido comienza a disminuir con la misma velocidad hasta el límite inferior E_0 . El conjunto de aumento y descenso del potencial es un ciclo.

La aplicación del potencial en el sistema tiene una respuesta por parte del electrodo de trabajo en forma de corriente. Al representar gráficamente los resultados obtenidos por unidad de área o masa de electrodo respecto al potencial aplicado se obtiene el voltagrama (Ejemplo en figura 2.2).

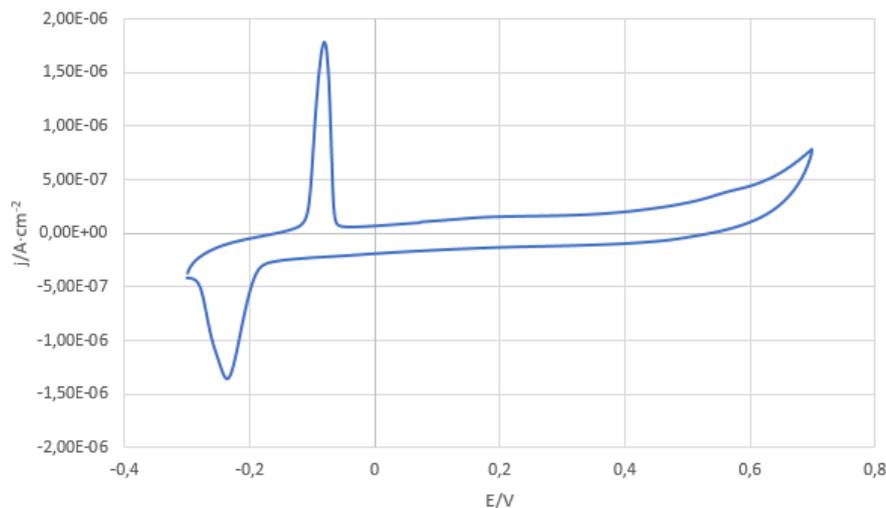


Figura 2.2: Ejemplo del resultado de un ciclo de una voltametría cíclica en un voltagrama. 5º Ciclo de una voltametría cíclica de un electrodo de oro en un medio electrolítico H_2SO_4 1M. Electrodo de referencia usado $Au/(H_2SO_4)$.

Esta técnica permite acotar rangos de potencial en los que aparecen picos voltamétricos (en la figura 2.2 en -0.2V, -0.1V y 0.7V). Estos picos se deben a procesos que tienen lugar en la interfase electrodo/disolución. El rango en que se encuentran los picos están relacionados con las especies que reaccionan, aunque estos también están condicionados por el material que forma el electrodo, su estructura y el medio electrolítico en el que se encuentra.

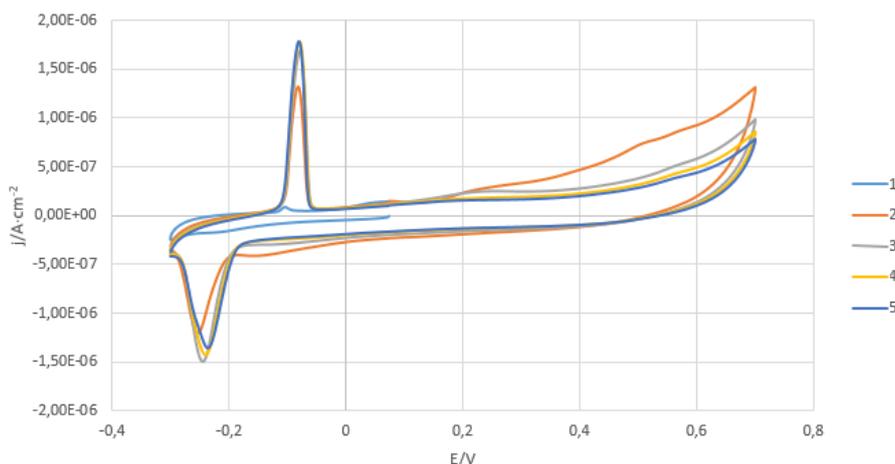


Figura 2.3: Ejemplo del resultado de 5 ciclos de una voltametría cíclica en un voltagrama. 5 Ciclos de una voltametría cíclica de un electrodo de oro en un medio electrolítico H_2SO_4 1M. Electrodo de referencia usado $Au/(H_2SO_4)$. Se observa la evolución de los picos.

La información que proporciona el voltagrama no se limita sólo a la forma de las curvas que forma. Dado que es de carácter cíclico y consecutivo se puede deducir la evolución del comportamiento superficial comparando la evolución de las curvas entre los barridos sucesivos (figura 2.3), tanto en el barrido completo como en tramos determinados.

2.1.2. Polarización potenciodinámica

Esta técnica sigue el mismo principio de la voltametría cíclica. La diferencia se basa en que esta no se realiza en presencia de electrolito y permite caracterizar la resistencia propia del material sin el ruido que pueda ocasionar el electrolito.

2.1.3. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental para llevar a cabo las experiencias voltamétricas está compuesto por:

- Una celda electroquímica:
 - Celda de 2 electrodos de teflón para experiencias en seco (figura 1.4).
 - Celda de 3 electrodos ECC-Aqu para experiencias en presencia de medio electrolítico (figuras 1.5 y 1.6).
- Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302 (figuras 1.2 y 1.3). Conectado a software de adquisición y tratamiento de datos General Purpose Electrochemical System GPES v4.9 suministrado por la misma casa.

El barrido de potencial se realiza a una velocidad $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es un método eficaz para caracterizar sistemas electroquímicos. Consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable sobre la muestra que se está estudiando para medir la corriente de respuesta dentro de la celda electroquímica. Presenta la ventaja de poder diferenciar fenómenos físicos y químicos si el rango de frecuencias aplicado es suficientemente amplio. Los resultados obtenidos se pueden interpretar mediante los diagramas de Nyquist y Bode.

Los diagramas de Nyquist representan la impedancia en su parte capacitiva y resistiva - parte imaginaria y real de la impedancia. Los diagramas de Bode representan el logaritmo del módulo de la impedancia y su fase frente al logaritmo de la frecuencia.

Haciendo uso de los dos diagramas se pueden diferenciar rangos que representan la resistencia del electrolito, resistencia electrónica del material, resistencia del intercambio iónico y electrón-ion, etc. También se pueden distinguir elementos capacitivos como las capacidades de un material dieléctrico y la de la doble capa electroquímica de las interfaces. También se puede analizar la difusión de iones mediante la resistencia característica de Warburg.

Para distinguir y caracterizar el material y el electrolito, se suele hacer un ajuste de los

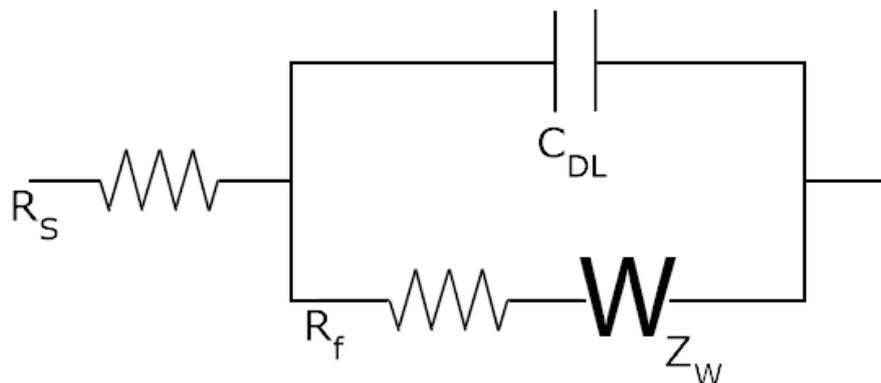


Figura 2.4: Circuito equivalente de Randles.

datos obtenidos a un circuito de Randles, figura 2.4, circuito equivalente eléctrico de una resistencia electrolítica R_S propia del electrolito, en serie con el paralelo de una capacitancia de la doble capa C_{DL} y la impedancia de la reacción faradámica, compuesta por la resistencia a la transferencia de carga R_f en serie con el elemento Warburg Z_W que representa la resistencia de difusión, o a un circuito similar.

2.2.1. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental para llevar a cabo las experiencias de espectroscopía de impedancia electroquímica está compuesto por:

- Una celda electroquímica:
 - Celda de 2 electrodos de teflón para experiencias en seco (figura 1.4).
 - Celda de 3 electrodos ECC-Aqu para experiencias en presencia de medio electrolítico (figuras 1.5y 1.6).
- Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302 (figuras 1.2 y 1.3). Conectado a software de adquisición y tratamiento de datos Frequency Response Analyser FRA v4.9 suministrado por la misma casa.
- Software de ajuste ZView v2.70, de la casa Scribner Associates, para ajustar los datos al circuito equivalente.

Las medidas se realizan cuándo el sistema se encuentra en equilibrio, es decir, cuándo el potencial del sistema a circuito abierto se estabiliza.

Se utiliza una amplitud de potencial de ± 10 mV con un rango de frecuencias de 10^{-3} a 10^5 Hz.

2.3 Curvas de Carga/Descarga galvanostática

Las curvas de carga/descarga galvanostática permiten estudiar el comportamiento capacitivo del material que está siendo estudiado. Idealmente, el voltagrama de un condensador forma un rectángulo. Dado que los materiales que se están estudiando muestran alteraciones en su estructura debidas a oxidaciones y reducciones, principalmente, la forma del *rectángulo capacitivo* se ve algo deformado. En la figura 2.5 se puede localizar este comportamiento en el rango de potencial de A a B.

Las curvas de carga/descarga galvanostática se realizan cargando el material estudiado en una celda acuosa a una intensidad constante que se encuentre dentro de la zona capacitiva que se ha definido (figura 2.5, zona C) y restringiendo el potencial de carga y descarga al que tiene el rectángulo.

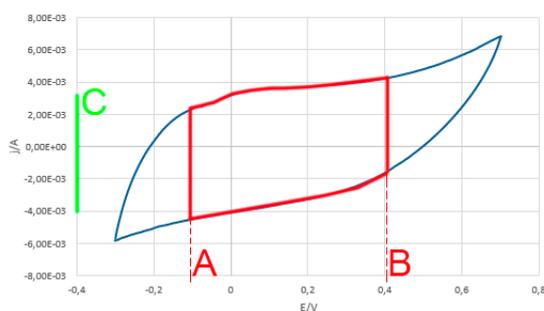


Figura 2.5: Ejemplo del resultado de un ciclo de una voltametría cíclica en un voltagrama en el que se marca la zona con comportamiento capacitivo. A-B) Rango de potencial con comportamiento capacitivo. C) Intensidad que tiene el material en su zona de capacitiva.

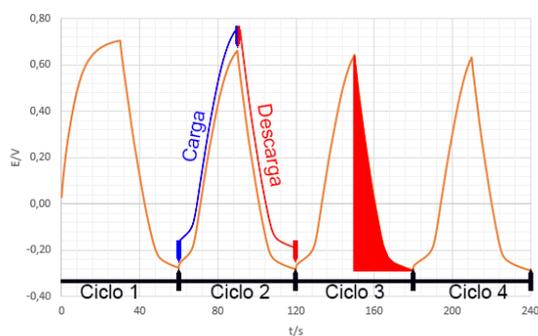


Figura 2.6: Ejemplo del resultado de 4 ciclos de carga/descarga galvanostática, potencial frente a tiempo, con anotaciones. El área roja del ciclo 3 corresponde a la energía descargada en el ciclo

Al realizar una carga y descarga, a la intensidad de corriente que corresponda y con sus restricciones de potencial, se obtiene un ciclo de carga-descarga. Al realizar un número determinado de ciclos (figura 2.6) de carga y descarga se puede simular el estrés al que se somete un acumulador, la capacidad que puede almacenar este y cuantos ciclos de carga y descarga puede realizar antes de presentar un deterioro en su comportamiento eléctrico.

2.3.1. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental para llevar a cabo las experiencias de carga/descarga galvanostática está compuesto por:

- Una celda electroquímica de 3 electrodos ECC-Aqu para experiencias en presencia de medio electrolítico (figuras 1.5 y 1.6).
- Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302 (figuras 1.2 y 1.3). Conectado a software de adquisición y tratamiento de datos General Purpose Electrochemical System GPES v4.9 suministrado por la misma casa.

La intensidad de carga y descarga y el rango de potencial dependerá del material ensayado.

CAPÍTULO 3

Métodos de ajuste y cálculo

3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los datos obtenidos mediante esta técnica se ajustan a diferentes modelos de circuitos eléctricos.

Los resultados obtenidos se ajustan mediante 2 modelos de circuitos eléctricos. El primer circuito eléctrico modeliza la resistencia del electrolito y el intercambio iónico de la interfase material textil/disolución (figura 3.1). El circuito de la figura 3.2 modeliza el comportamiento capacitivo del material textil/disolución..

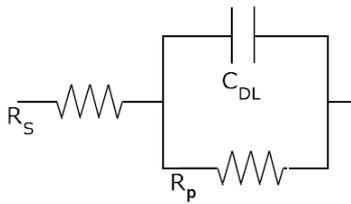


Figura 3.1: Circuito eléctrico equivalente a la resistencia del electrolito e intercambio iónico de la interfase. R_p : Resistencia de intercambio iónico, C_{DL} : Capacitancia de la doble capa.

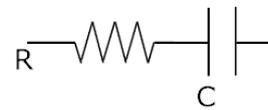


Figura 3.2: Circuito equivalente al comportamiento capacitivo del material textil. R : Resistencia en serie equivalente. C : Capacidad del material textil.

El ajuste final se realiza mediante un cálculo iterativo en el software. Los valores iniciales para la iteración se toman de los valores anteriores y se ajustan al circuito equivalente de la figura 3.3.

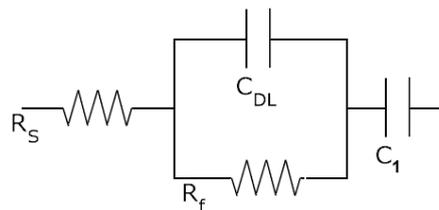


Figura 3.3: Circuito de ajuste. R_p : Resistencia de intercambio iónico, C_{DL} : Capacidad de la doble capa, C_1 : Capacidad del material textil.

3.2 Polarización potenciodinámica

Los resultados de la recta pueden ajustarse mediante una regresión lineal. De aquí se obtiene la dependencia de la variable dependiente (y) respecto de la independiente (a) y un término constante (b):

$$y = a \cdot m + b \quad (3.1)$$

Aplicando este modelo matemático a los datos obtenidos:

$$I = V \cdot m + b \quad (3.2)$$

Dado que la polarización tienen un valor de intensidad=0 en potencial=0 no hay término aleatorio:

$$I = V \cdot m \quad (3.3)$$

Dejando esta ecuación en función del potencial:

$$V = I \cdot \frac{1}{m} \quad (3.4)$$

Si se compara con la Ley de Ohm:

$$V = I \cdot R \rightarrow R = \frac{1}{m} \quad (3.5)$$

Mediante este modelo es posible obtener la resistencia electrónica del tejido a partir de los resultados de la polarización.

3.3 Curvas de carga/descarga galvanostática[6]

La capacidad (F) de un condensador de doble capa eléctrica no ideal se puede calcular a partir de la energía descargada, $E_{int/D}$ (W·s), a partir de la integral escalón de la descarga (CD) de las curvas de carga/descarga galvanostática:

$$E_{int/D} = I \cdot \int_{t(U_{max})}^{t(U_{min})} U(t) dt \quad (3.6)$$

Dónde U es el potencial (V).

La capacitancia de descarga $C_{int/D}$ se puede extraer de $E_{int/D}$:

$$C_{int/D} = \frac{2 \cdot E_{int/D}}{U_{max}^2} \quad (3.7)$$

Para obtener la capacitancia específica del electrodo, $C_{el,int/D}$ (F/g), se hace uso de la siguiente ecuación:

$$C_{el,int/D} = \frac{C_{int/D}}{m_{el}} \quad (3.8)$$

Mediante el uso de estas ecuaciones se obtiene la capacitancia específica

CAPÍTULO 4

Desarrollo experimental

En este capítulo se detalla el procedimiento seguido para realizar los experimentos.

4.1 Preparación de la muestra

Durante el contacto con la muestra a ensayar se trabaja con guantes de nitrilo para evitar que puedan depositarse contaminantes sobre su superficie.

En caso de primer ensayo realizado, se recortan dos muestra del tejido con la deposición de polímero o grafeno, rectangulares y de dimensiones similares que puedan ser puestas en el interior del área de un círculo de 16 mm de diámetro (figura 4.1).

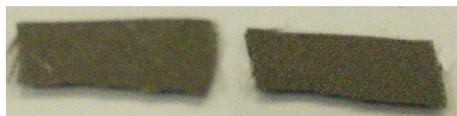


Figura 4.1: Muestras de tejido con deposición de PPy/AQSA ensayadas. A la izquierda muestra utilizada como contraelectrodo, a la derecha muestra utilizada como electrodo de trabajo.

Las muestras, secas, son pesadas en una balanza de precisión y se separan en dos sobres diferentes que las identifiquen. La muestra de menor peso es utilizada como electrodo de trabajo y la de mayor peso es utilizada como contra electrodo en los ensayos en presencia de electrolito.

Si es un ensayo del tejido envejecido se utilizan las muestras utilizadas en el ensayo anterior.

4.2 Medidas en seco

La realización de las medidas en seco se realizan haciendo uso de la celda de 2 electrodos, figura 1.4.

Se comprueba visualmente el estado de los electrodos y si es correcto se coloca sobre la peana de uno de ellos la muestra. Después se coloca la otra peana sobre la muestra y encerrada entre los dos electrodos como se puede observar en la figura 4.2.

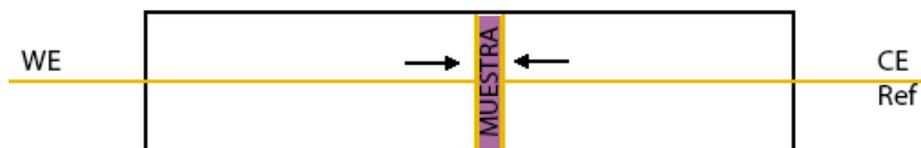


Figura 4.2: Esquema del montaje de la celda de teflón de 2 electrodos. La muestra en el centro y posición de las conexiones al galvanostato-potenciostato (Electrodo de trabajo, WE; Contra Electrodo CE; Referencia, Ref.)

Se conecta el electrodo de trabajo (WE) a uno de los electrodos indistintamente y la referencia (Ref) y contra electrodo (CE) en serie conectados al otro.

Una vez conectado al galvanostato-potenciostato, se inicia el software GPES y se realiza polarización del material textil entre -0.1 y 0.1 V y se guardan los resultados.

Se cierra el software GPES y se inicia el software FRA. Se realiza la espectroscopía de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz. Se guardan los datos en formato ASCII y se procede al desmontado de la celda.

Para el desmontado de la celda primero se desconectan las conexiones al galvanostato-potenciostato, se desenrosca uno de los electrodos de la celda y es extraída la muestra de la peana del electrodo con la ayuda de unas pinzas. La muestra se extrae con delicadeza para evitar un deterioro en la superficie que pueda afectar a futuras medidas.

Al trabajar con muestras secas la celda no requiere una limpieza intensiva, se pasa un papel por las peanas de los electrodos.

4.3 Medidas en presencia de electrolito

Las medidas en presencia de electrolito se realizan en la celda de 3 electrodos EL-CELL ECC-Aqu, figura 1.5.[7]

El primer paso en el montaje de la celda es la preparación del *sandwich*, figuras 4.3 y 4.5 F. Para su montaje se coloca las muestras y el separador de fibra de vidrio, figura 4.3, sobre una superficie de vidrio y se empapan en el electrolito.



Figura 4.3: Partes que componen el *sandwich*. De izquierda a derecha: contraelectrodo, separador de fibra de vidrio, electrodo de trabajo.

Figura 4.4: Imagen esquemática del *sandwich*.

A continuación se pone a un lado del separador de fibra de vidrio el electrodo de trabajo (superior) y en el otro el contra electrodo (inferior), figura 4.4. Deben ponerse centrados y si no hubiese separador deberían quedar solapados.

Una vez preparado el *sandwich*, se continua el montaje de la celda (figura 4.5).



Figura 4.5: Partes de la celda EL-CELL ECC-AQU. A) Soporte. B) Base/Conector Contra electrodo. C) Junta. D) Manguito. E y G) Colectores. F) *Sandwich*. H) Electrodo de Referencia. I) Pistón/Electrodo de trabajo. J) Muelle de compresión. K) Tapa/Conector electrodo de trabajo.

En primer lugar se introduce el manguito (D) en el soporte (B), se coloca una gota de H_2SO_4 1M en la punta del contra electrodo (Punto 1 en figura 4.6) y se coloca uno de los colectores de oro (E).

A continuación se introduce el *sandwich* (E) sobre el colector, dejando la parte de la muestra que será electrodo de trabajo en la parte superior, y se coloca el otro colector (G) sobre el *sandwich*. Se pone una gota de H_2SO_4 1M en la parte central superior de este colector (Punto 2 en figura 4.6) y se pone el pistón (I), el muelle (J), la junta (C) y la

tapa (K) sobre el en este orden.

Acto seguido se pone una gota de H_2SO_4 1M en el punto que se introduce el electrodo de referencia (Punto 3 en figura 4.6) y se introduce el electrodo de referencia (B).

Finalmente se introduce este montaje en el soporte (A) y se aprieta. Esquemáticamente el montaje es el descrito en la figura 4.6.

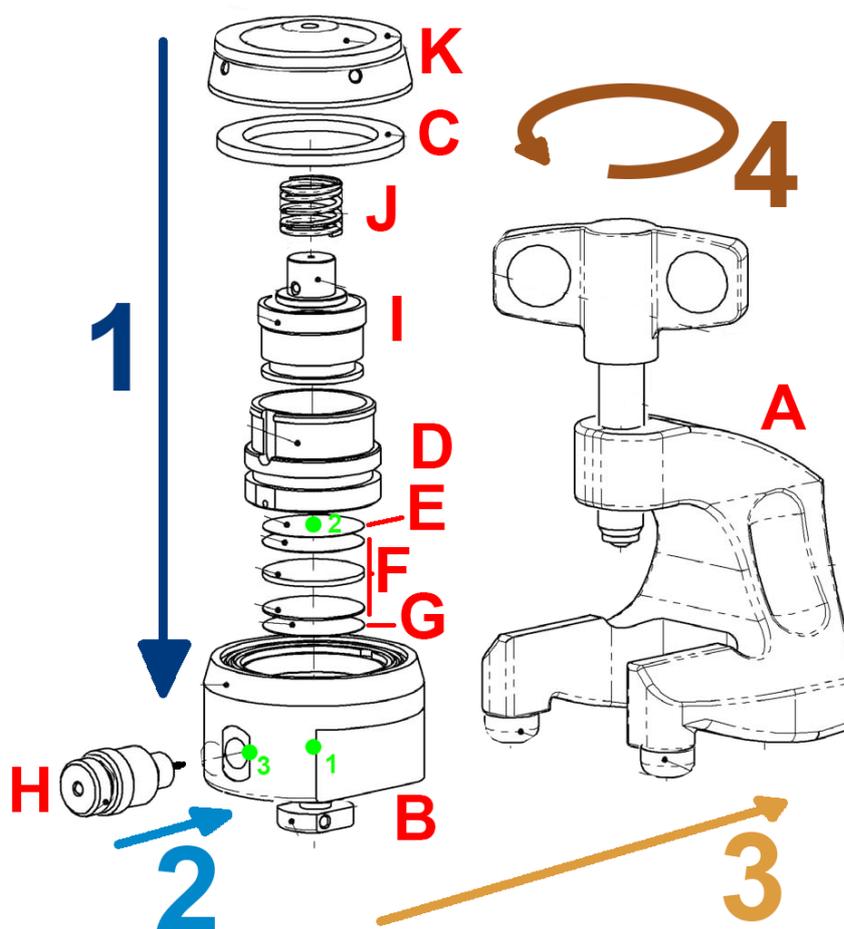


Figura 4.6: Esquema del montaje de la celda EL-CELL ECC-Aqu. Puntos 1-3 verdes: Puntos de adición de H_2SO_4 1M. Flechas 1-4: Dirección del montaje. A-K: Componentes de la celda (descritos en figura 4.5).

Terminado el montaje de la celda se procede con su conexión al galvanostato-potenciostato.

Se conecta mediante el uso de pinzas y banana. En primer lugar se conecta el electrodo de referencia, seguido del contra electrodo y finalmente el electrodo de trabajo como se observa en la figura 4.7

Finalizado el montaje y conexión de la celda se arranca el software GPES y se realiza la voltametría cíclica (5 ciclos). En un principio se realiza un barrido de $-0.3V$ a $0.7V$, pero si no se observan picos de generación de H_2 o O_2 se puede ampliar este rango. Se guardan los datos y se cierra el software GPES.



Figura 4.7: Celda EL-CELL ECC-Aqu conectada al galvanostato-potenciostato. WE: Electrodo de trabajo, conectado a la tapa; Ref: Referencia, conectado al electrodo de referencia; CE: Contra electrodo, conectado en la parte inferior de la base.

A continuación se arranca el software FRA y se realiza la espectroscopía de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias de 10^{-2} Hz a 10^5 Hz. Se guardan los datos en formato ASCII y se cierra el software.

Acto seguido arrancamos de nuevo GPES y realizamos las curvas de carga/descarga galvanostática limitando el rango de potencial y la intensidad de carga/descarga de acuerdo a los resultados de la voltamperometría cíclica.

Finalizadas las curvas de carga/descarga galvanostática se guardan los resultados y se procede al desmontaje y limpieza de la celda.

Para el desconectado de la celda en primer lugar se desconecta el electrodo de trabajo, seguido de la referencia y el contra electrodo.

A continuación se procede a su desmontado en orden inverso al de montaje.

Finalmente se limpian con agua ultrapura todos los componentes de celda que han estado en contacto con el electrolito.

4.4 Limpieza y guardado de las muestras

Las muestras que han estado en contacto con el electrolito se limpian con delicadeza con agua ultrapura. Después son colocadas sobre papel absorbente para secarlas y se guardan dentro de un sobre que las identifique en el interior de un bote sellado.

CAPÍTULO 5

Resultados experimentales

En este apartado se presentan los resultados del estudio del comportamiento eléctrico de los diferentes tejidos con recubrimientos poliméricos y su comportamiento tras envejecer.

5.1 Polipirrol/Antraquinona sulfonato

A partir de una muestra de polipirrol/Antraquinona sulfonato (PPy/AQSA) se estudia su comportamiento eléctrico mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización, voltametría cíclica y curvas de carga y descarga.

5.1.1. Condiciones de ensayo

Condiciones

El electrolito utilizado es ácido sulfúrico 1M.
El rango de potencial utilizado es de -0.3V a 0.7V vs Au/ H_2SO_4 1M.

Muestras

- Estado inicial
 - Fecha 22/02/2016
 - Electrodo de trabajo: 0.00659 g
 - Contraelectrodo: Disco de oro

- Estado envejecido
 - Fecha 24/05/2016
 - Electrodo de trabajo: 0.00524 g
 - Contraelectrodo: Disco de oro

5.1.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Inicial

En las figura 5.1 y 5.2 se puede observar en el gráfico de Nyquist que la resistencia del material sin electrolito es en conjunto 120Ω . Ajustando los datos con ZView a un circuito resistencia-condensador en serie (RC) se obtiene $R_s = 46\Omega$, $R_p = 76\Omega$ y $C = 1,2 \cdot 10^{-9}F$

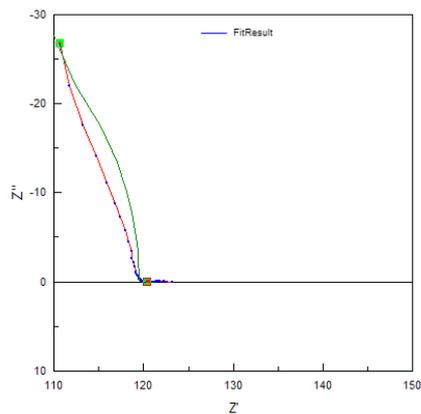


Figura 5.1: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial. En verde el ajuste.

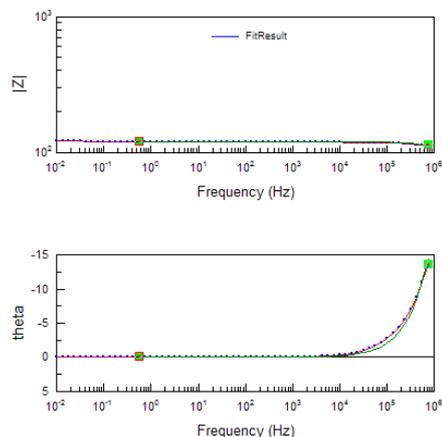


Figura 5.2: Diagrama de bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial. En verde el ajuste.

En las figura 5.3 y 5.4 se puede observar la respuesta tipo RC del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un se obtiene $R_s = 0,5\Omega$, $R_p = 8\Omega$ y $C = 8 \cdot 10^{-6}F$

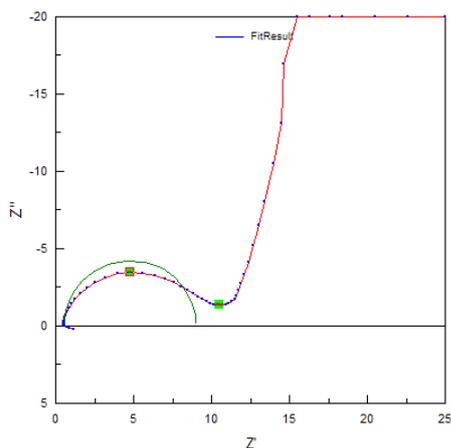


Figura 5.3: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

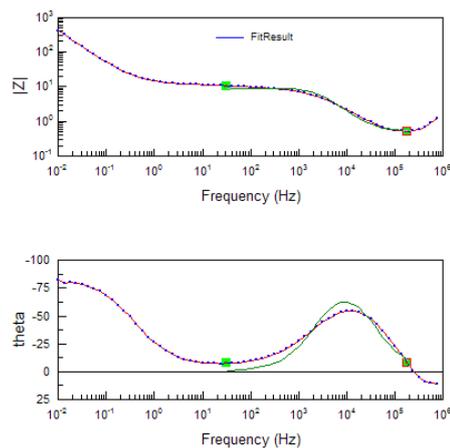


Figura 5.4: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

En las figura 5.5 y 5.6 se puede observar el comportamiento pseudocapacitivo del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un comportamiento capacitivo (condensador en serie con una resistencia) se obtiene $R = 12 \Omega$, $C = 3 \cdot 10^{-2} F$

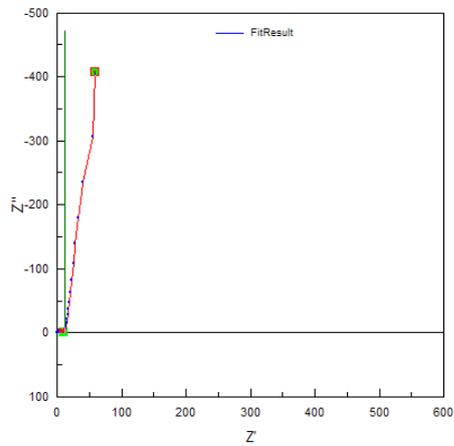


Figura 5.5: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

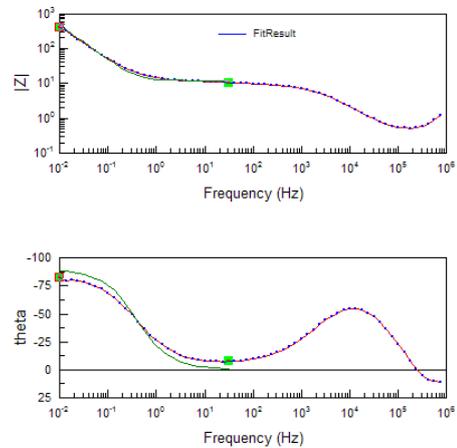


Figura 5.6: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Haciendo un ajuste iterativo con los datos obtenidos al circuito equivalente el comportamiento del material simulado se observa en las figuras 5.7 y 5.8.

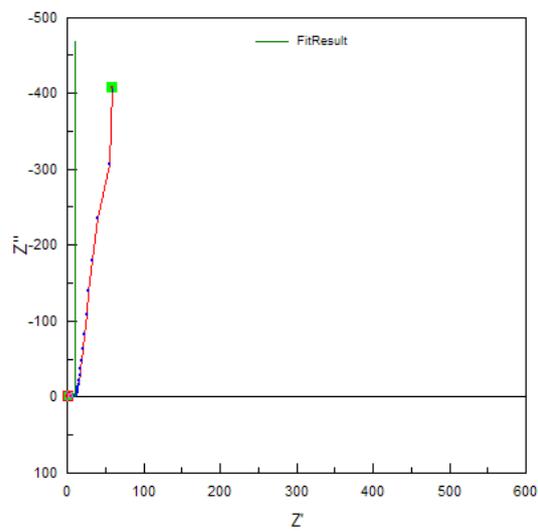


Figura 5.7: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

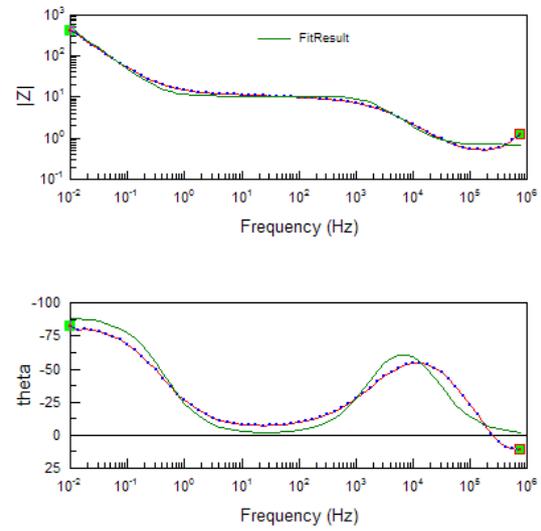


Figura 5.8: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Los resultados obtenidos son $R_s = 1 \Omega$, $R_f = 10 \Omega$, $C_{DL} = 1,4 \cdot 10^{-3} F \cdot g^{-1}$ y $C_1 = 5,14 F \cdot g^{-1}$.

Envejecida

En las figura 5.9 y 5.10 se puede observar en el gráfico de Nyquist que la resistencia del material sin electrolito es en conjunto 200Ω . Ajustando los datos con ZView a un circuito resistencia-condensador (RC) se obtiene $R_s = 13\Omega$, $R_p = 187\Omega$ y $C = 1,7 \cdot 10^{-9}F$

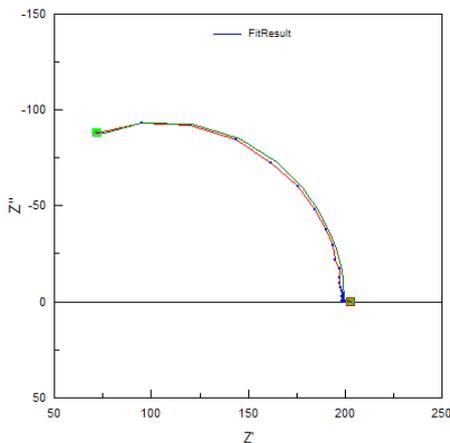


Figura 5.9: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida. En verde el ajuste.

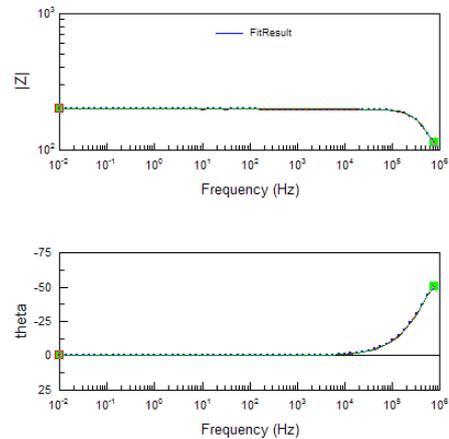


Figura 5.10: Diagrama de bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida. En verde el ajuste.

En las figura 5.11 y 5.12 se puede observar la respuesta tipo RC del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un se obtiene $R_s = 5\Omega$, $R_p = 8\Omega$ y $C = 3,7 \cdot 10^{-6}F$

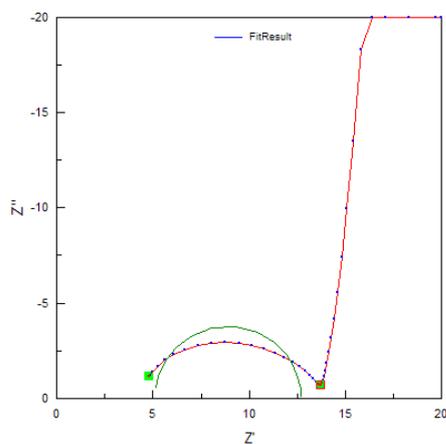


Figura 5.11: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecido en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

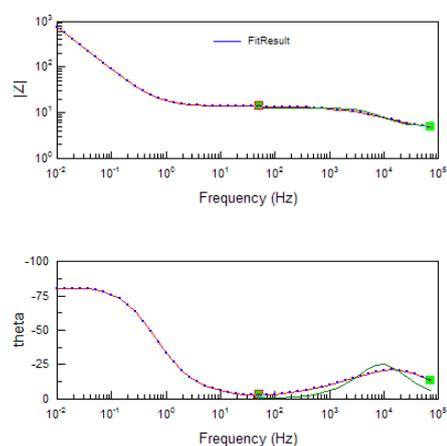


Figura 5.12: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

En las figura 5.13 y 5.14 se puede observar el comportamiento pseudocapacitivo del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un comportamiento capacitivo (condensador en serie con una resistencia) se obtiene $R=14\ \Omega$, $C=1,85 \cdot 10^{-2}\ \text{F}$

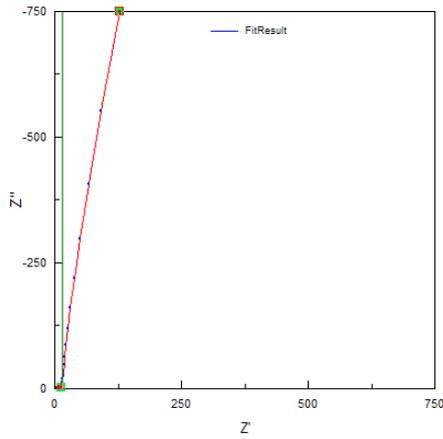


Figura 5.13: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

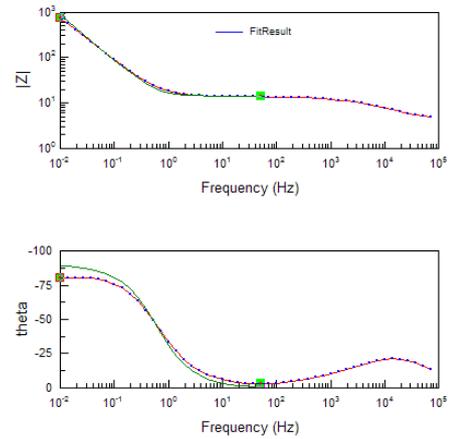


Figura 5.14: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Haciendo un ajuste iterativo con los datos obtenidos al circuito equivalente el comportamiento del material simulado se observa en las figura 5.15 y 5.16.

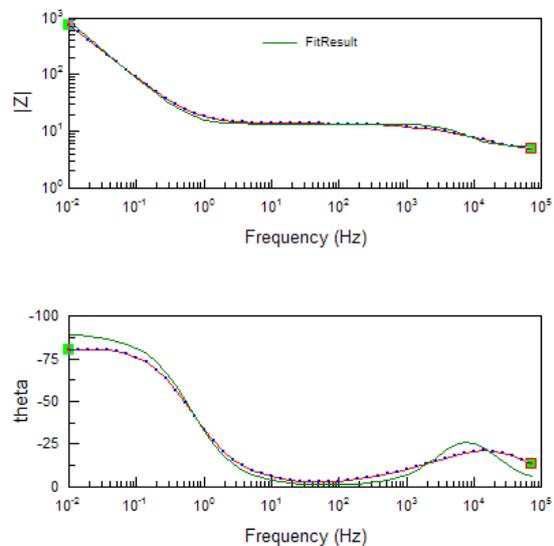
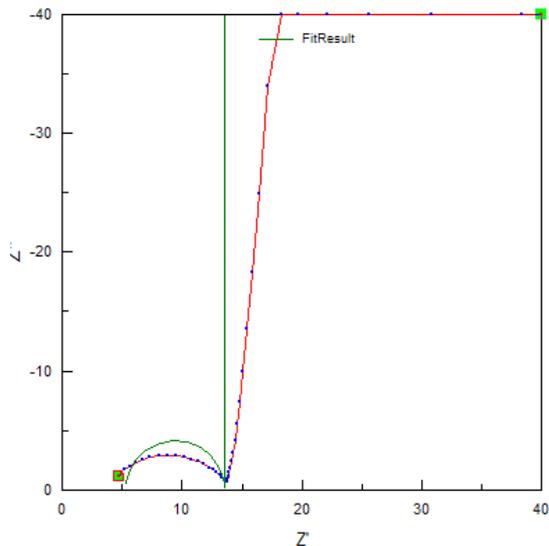


Figura 5.15: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Figura 5.16: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PPy/AQSA envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Los resultados obtenidos son $R_s = 8 \Omega$, $R_f = 8 \Omega$, $C_{DL} = 7,58 \cdot 10^{-4} F \cdot g^{-1}$ y $C_1 = 3,52 F \cdot g^{-1}$.

Comparación

Se puede observar comparando los resultados obtenidos, resumido en tabla 5.1, que la resistencia electrónica del material ha disminuido un poco, de 10Ω a 8Ω , en el periodo de envejecido y que su capacitancia se ha visto reducida en un 32% (de $5.14 F \cdot g^{-1}$ a $3.52 F \cdot g^{-1}$).

5.1.3. Polarización y voltametría cíclica

Inicial

En la figura 5.17 se observa el resultado de la polarización del electrodo en estado inicial. A partir de la pendiente inversa de la polarización potenciodinámica de la muestra se obtiene que la resistencia propia de esta muestra es de 92Ω .

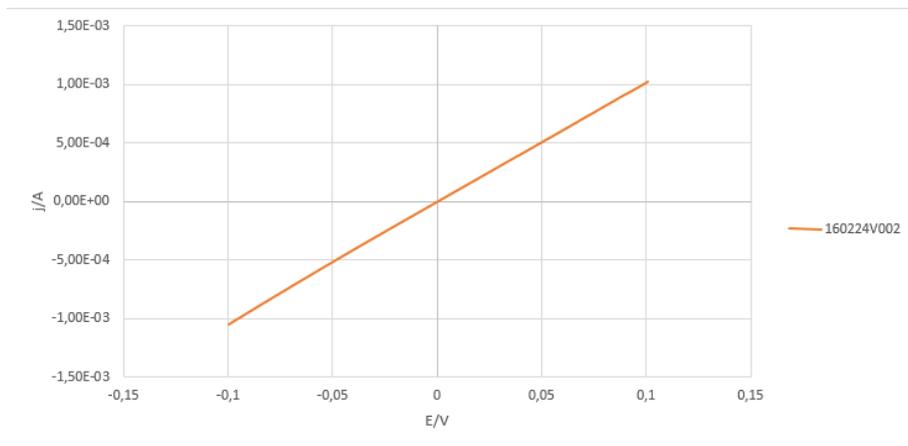


Figura 5.17: Gráfica I vs. E de PPy/AQSA en seco con un barrido de potencial de -0.1V a +0.1V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 2º Ciclo.

En la figura 5.18 se observa el resultado de la voltametría en presencia de electrolito.

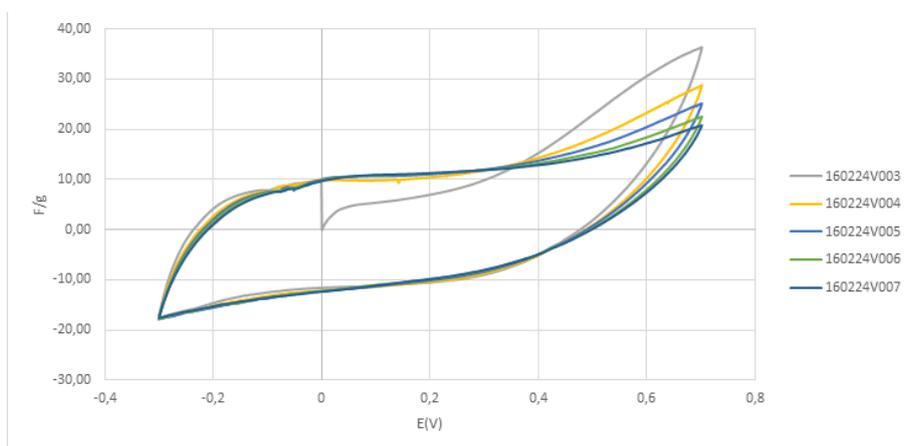


Figura 5.18: Voltagrama de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de -0.3V a +0.7V con una velocidad de barrido de 50mV/s. 5 Ciclos.

Dado que los picos observados en la figura 5.18 no son muy pronunciados y se observa con cada ciclo se acerca al estado estacionario, este rango de potencial es el utilizado para los ensayos de carga/descarga galvanostática.

Muestra envejecida

En la figura 5.19 se observa el resultado de la polarización del electrodo en estado inicial. A partir de la pendiente inversa de la polarización potenciodinámica de la muestra se obtiene que la resistencia propia de esta muestra es de 114Ω .

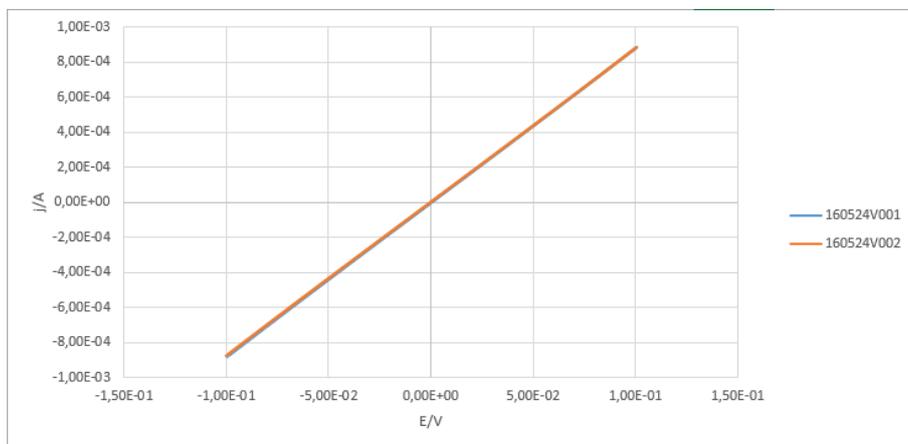


Figura 5.19: Gráfica I vs. E de PPy/AQSA envejecido en seco con un barrido de potencial de $-0.1V$ a $+0.1V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 2 Ciclos.

En la figura 5.20 se observa el resultado de la voltametría en presencia de electrolito.

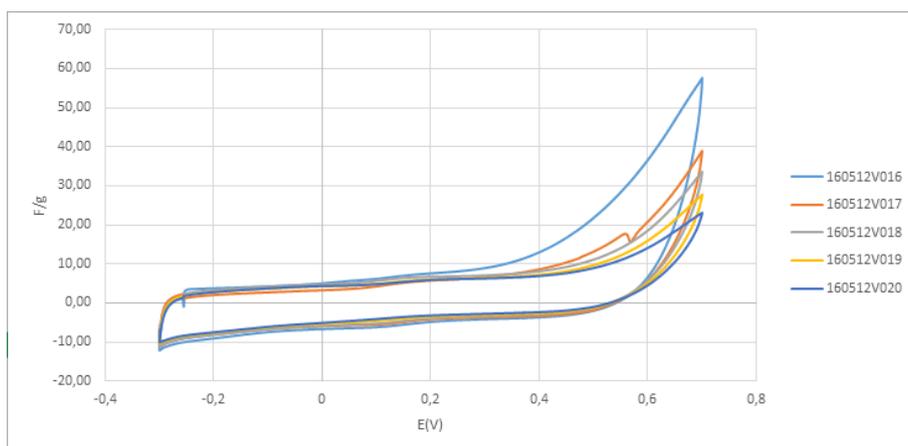


Figura 5.20: Voltagrama de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de $-0.3V$ a $+0.7V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 5 Ciclos.

Comparación

En esta sección se solapan el último barrido de la muestra inicial y la envejecida para poder observar gráficamente su evolución. La diferencia en la pendiente que se observa en

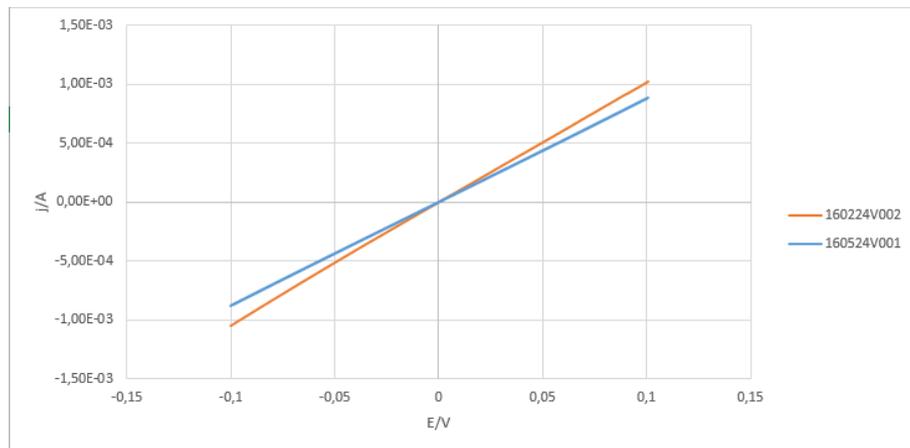


Figura 5.21: Gráfica I vs. E del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.17, y la envejecida, figura 5.19, sin presencia de electrolito.

la figura 5.21 es la que muestra la pequeña diferencia, tabla 5.2 en la resistencia que existe entre las muestras envejecida y no envejecida.

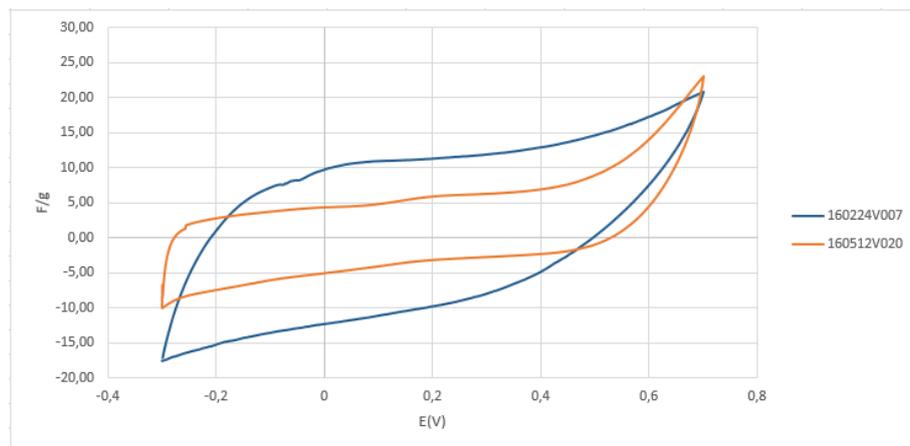


Figura 5.22: Voltagrama del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.18, y la envejecida, figura 5.20, en presencia de electrolito H_2SO_4 1M.

En la figura 5.22 se observa que existe un deterioro en el comportamiento de la muestra como condensador, ya que la cantidad de Faradios por gramo disminuyen notablemente.

5.1.4. Carga-Descarga

Inicial

En la figura 5.23 se observa el resultado de la carga y descarga del material a con una intensidad de 4mA/s. La capacidad en la descarga obtenida es de 9.5 F/g.

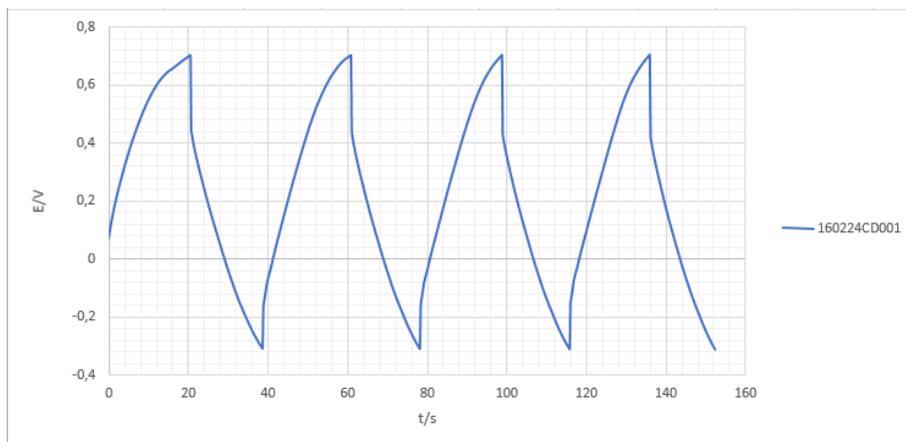


Figura 5.23: Curva de carga/descarga galvanostática de PPy/AQSA inicial en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 4 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.3V a +0.7V. 4 Ciclos.

Envejecida

En la figura 5.24 se observa el resultado de la carga y descarga del material a con una intensidad de 2 mA/s. La capacidad en la descarga obtenida es de 0.8 F/g.

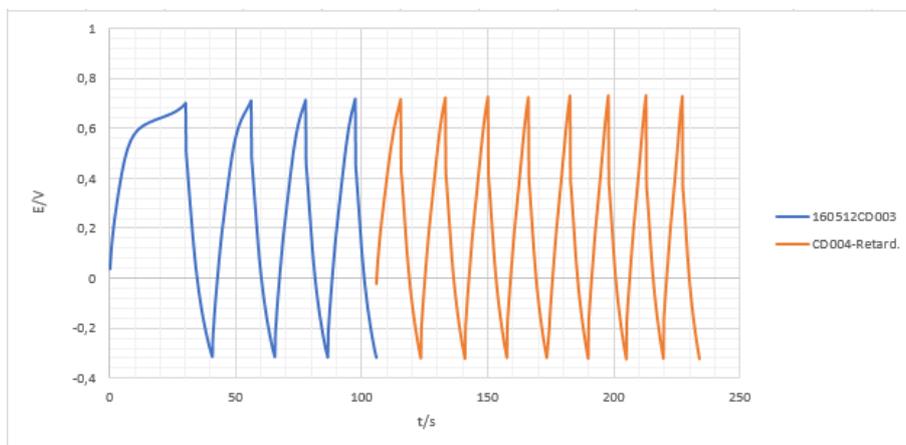


Figura 5.24: Curva de carga/descarga galvanostática de PPy/AQSA envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 2 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.3V a +0.7V. 4 + 8Ciclos. Los 8 ciclos finales se han realizado en un ensayo posterior y retardado para incluir a continuación.

Comparación

Dado que las intensidades a las que se ha trabajado en las dos pruebas difieren, en este caso no se representarían los resultados en una misma gráfica. Se puede observar que hay un gran deterioro en la capacidad de descarga tras el envejecimiento, de $9.5 F \cdot g^{-1}$ a $0.78 F \cdot g^{-1}$. Resumido en tabla [5.3](#).

5.1.5. Resumen de resultados

Espectroscopía de impedancia electroquímica

Espectroscopía de impedancia electroquímica PPy/AQSA		
	Inicial	Envejecida
$R_s(\Omega)$	1	8
$R_f(\Omega)$	10	8
$C_{DL}(F \cdot g^{-1})$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-4}$
$C_1(F \cdot g^{-1})$	5,14	3,52

Tabla 5.1: Comparación de los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de PPy/AQSA.

Polarización

Polarización PPy/AQSA		
	Inicial	Envejecida
$R(\Omega)$	92	114

Tabla 5.2: Comparación de los resultados de la polarización de las muestras de PPy/AQSA tras su envejecimiento.

Curvas de carga/descarga galvanostática

Carga/descarga galvanostática PPy/AQSA		
	Inicial	Envejecida
$C(F \cdot g^{-1})$	9,5	0,78

Tabla 5.3: Comparación de los resultados de carga/descarga galvanostática de las muestras de PPy/AQSA tras su envejecimiento.

5.2 PG5-9: Grafeno 9 deposiciones electroquímicas

A partir de una muestra de PG5-9 se estudia su comportamiento eléctrico mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, polarización, voltametría cíclica y curvas de carga y descarga.

5.2.1. Condiciones de ensayo

Condiciones

El electrolito utilizado es ácido sulfúrico 1M.

El rango de potencial utilizado es de -0.4V a 0.8V vs Au/ H_2SO_4 1M.

Muestras

- Estado inicial
 - Fecha 26/05/2016
 - Electrodo de trabajo: 0.00686 g
 - Contraelectrodo: 0.00720 g
- Estado envejecido
 - Fecha 22/06/2016
 - Electrodo de trabajo: 0.00670 g
 - Contraelectrodo: 0.00716 g

5.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Inicial

En las figura 5.25 y 5.26 se puede observar en el gráfico de Nyquist que la resistencia del material sin electrolito es en conjunto 130Ω . Ajustando los datos con ZView a circuito resistencia-condensador (RC) se obtiene $R_s = 69\Omega$, $R_p = 60\Omega$ y $C = 2,8 \cdot 10^{-9}F$

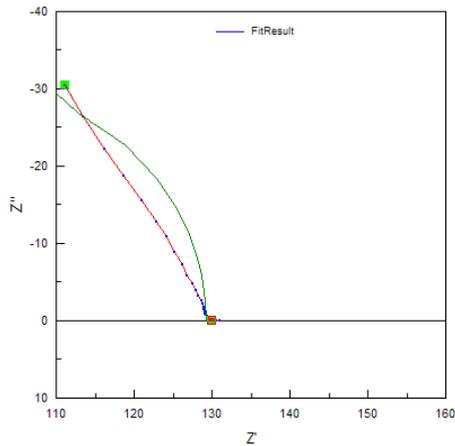


Figura 5.25: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial. En verde el ajuste.

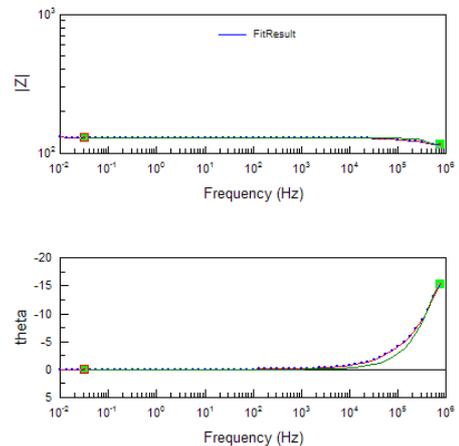


Figura 5.26: Diagrama de bode de la muestra de tejido con PG5 inicial. En verde el ajuste.

En las figura 5.27 y 5.28 se puede observar la respuesta tipo RC del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView se obtiene $R_s = 2\Omega$, $R_p = 17\Omega$ y $C = 3,2 \cdot 10^{-6}F$

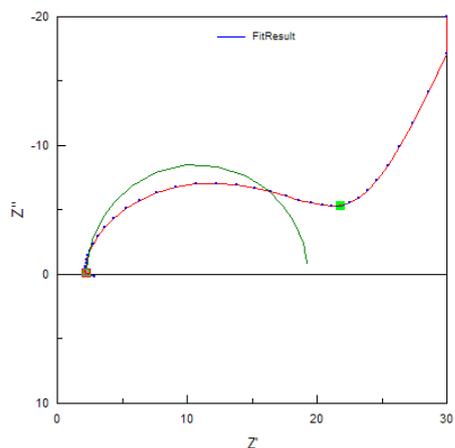


Figura 5.27: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

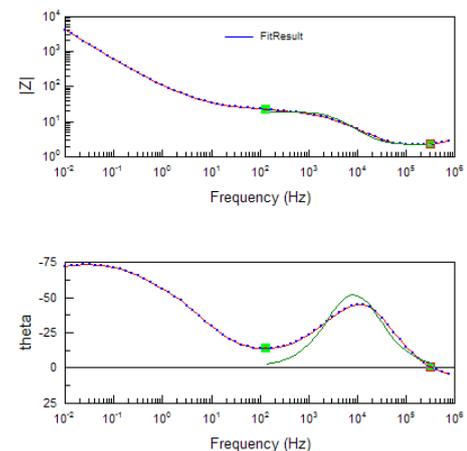


Figura 5.28: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

En las figura 5.29 y 5.30 se puede observar el comportamiento pseudocapacitivo del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un comportamiento capacitivo (condensador en serie con una resistencia) se obtiene $R = 30 \Omega$, $C = 2 \cdot 10^{-3} F$

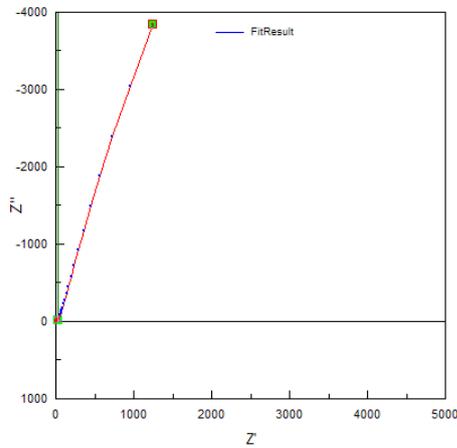


Figura 5.29: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

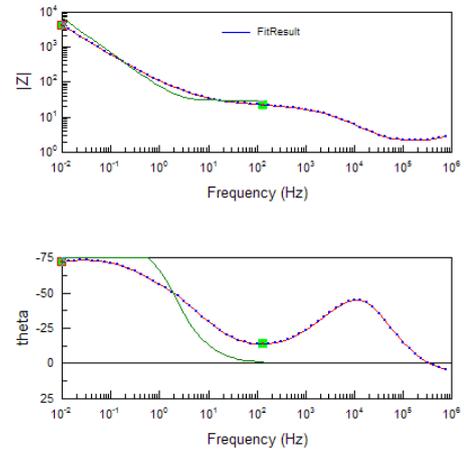


Figura 5.30: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Haciendo un ajuste iterativo con los datos obtenidos al circuito equivalente se ajusta el comportamiento del material como se observa en las figuras 5.31 y 5.32.

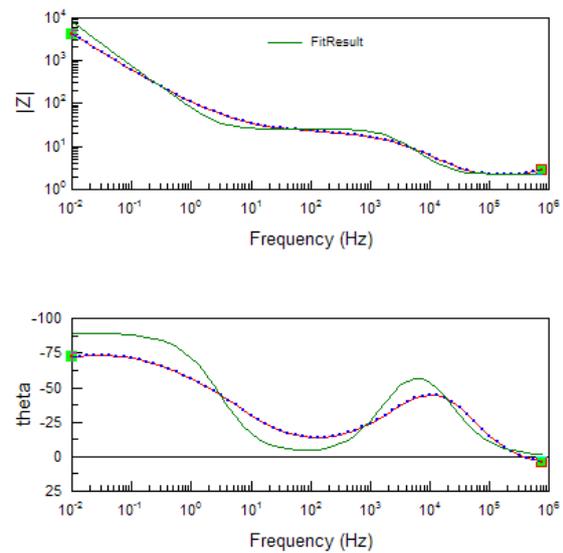
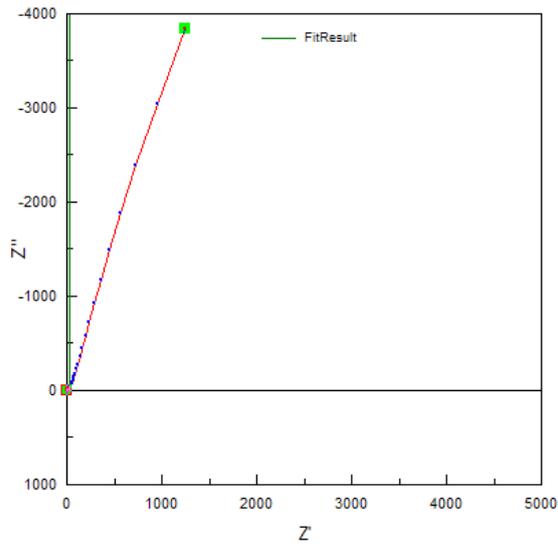


Figura 5.31: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Figura 5.32: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 inicial en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Los resultados obtenidos son $R_s = 2 \Omega$, $R_f = 23 \Omega$, $C_{DL} = 5,47 \cdot 10^{-4} F \cdot g^{-1}$ y $C_1 = 3,1 \cdot 10^{-1} F \cdot g^{-1}$.

Envejecida

En las figura 5.33 y 5.34 se puede observar en el gráfico de Nyquist que la resistencia del material sin electrolito es en conjunto 200Ω . Ajustando los datos con ZView a un circuito resistencia-condensador en serie (RC) se obtiene $R_s = 207\Omega$, $R_p = 1449\Omega$ y $C = 2,1 \cdot 10^{-10}F$

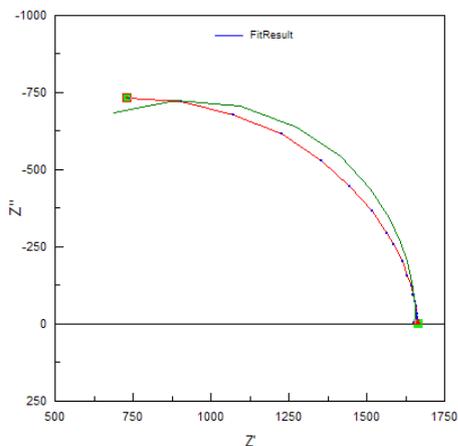


Figura 5.33: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida. En verde el ajuste.

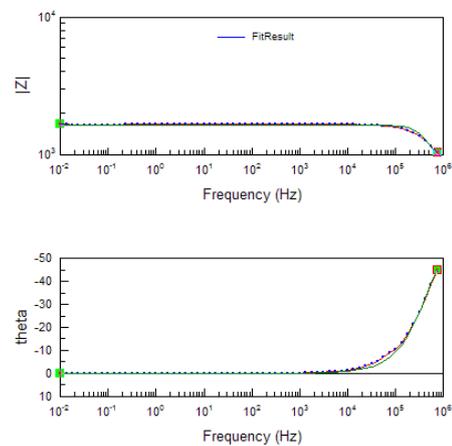


Figura 5.34: Diagrama de bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida. En verde el ajuste.

En las figura 5.35 y 5.36 se puede observar la respuesta tipo RC del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un se obtiene $R_s = 0,807\Omega$, $R_p = 25,7\Omega$ y $C = 3,805 \cdot 10^{-6}F$

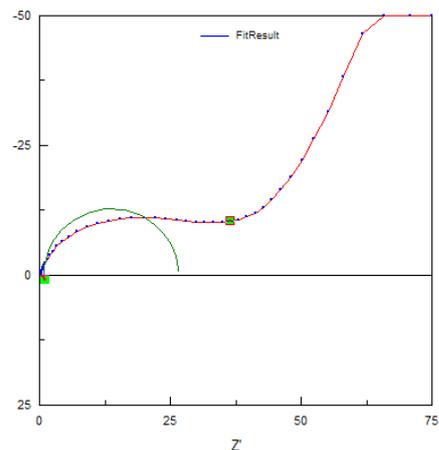


Figura 5.35: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecido en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

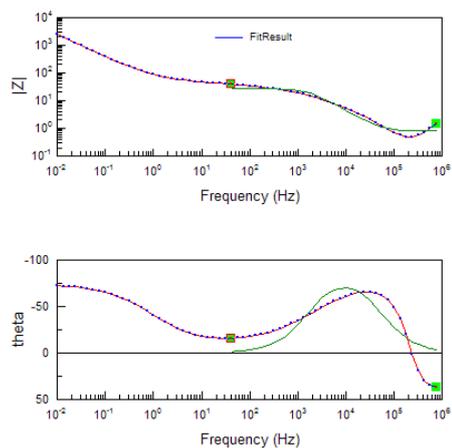


Figura 5.36: Del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

En las figura 5.37 y 5.38 se puede observar el comportamiento pseudocapacitivo del tejido en presencia de electrolito. Ajustando los datos con ZView a un comportamiento capacitivo (condensador en serie con una resistencia) se obtiene $R= 50.05 \Omega$, $C=4,4 \cdot 10^{-2} F$

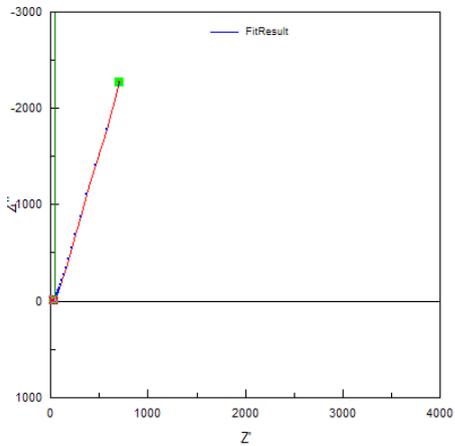


Figura 5.37: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

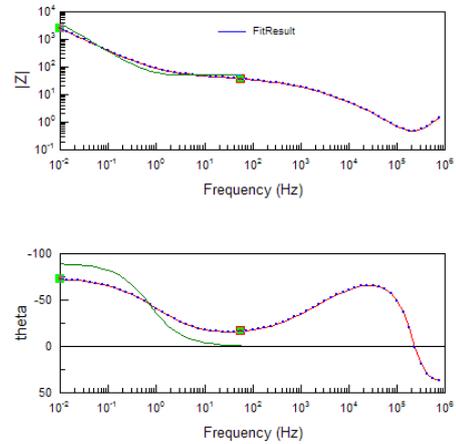


Figura 5.38: Parte pseudocapacitiva del diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Haciendo un ajuste iterativo con los datos obtenidos al circuito equivalente se ajusta el comportamiento del material como se observa en las figuras 5.39 y 5.40.

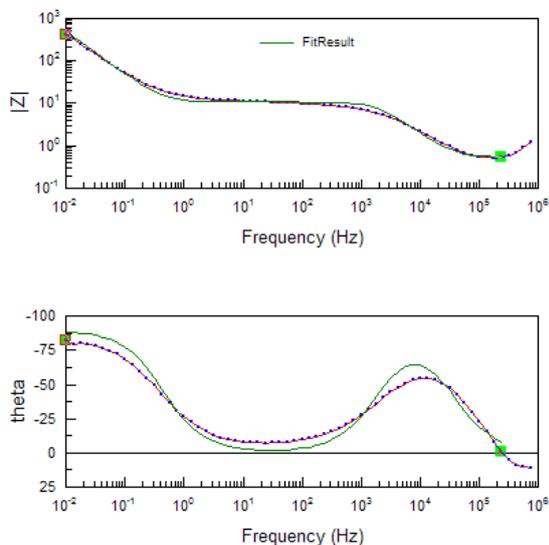
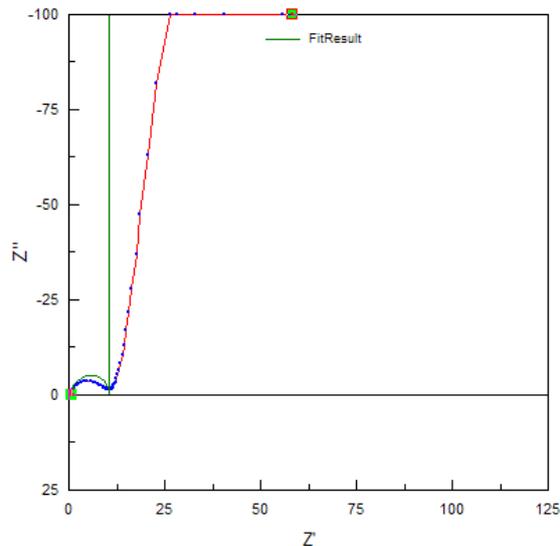


Figura 5.39: Diagrama de Nyquist de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Figura 5.40: Diagrama de Bode de la muestra de tejido con PG5 envejecida en presencia de electrolito H_2SO_4 1M. En verde el ajuste.

Los resultados obtenidos son $R_s = 5.45 \cdot 10^{-1} \Omega$, $R_f = 10 \Omega$, $C_{DL} = 8.61 \cdot 10^{-6} F \cdot g^{-1}$ y $C_1 = 3.3 \cdot 10^{-2} F \cdot g^{-1}$.

Comparación

Se puede observar comparando los resultados obtenidos, resumido en tabla 5.4 que la resistencia del material ha disminuido durante su envejecimiento, de R_s 2Ω a $5.45 \cdot 10^{-1} \Omega$, y que su capacitancia ha disminuido en un orden de magnitud, de $C_1 = 3.1 \cdot 10^{-1}$ a $C_1 = 3.3 \cdot 10^{-2}$.

5.2.3. Polarización y voltametría cíclica

Inicial

En la figura 5.41 se observa el resultado de la polarización del electrodo en estado inicial. A partir de la pendiente inversa de la polarización potenciodinámica se obtiene que la resistencia propia de esta muestra es de 130Ω .

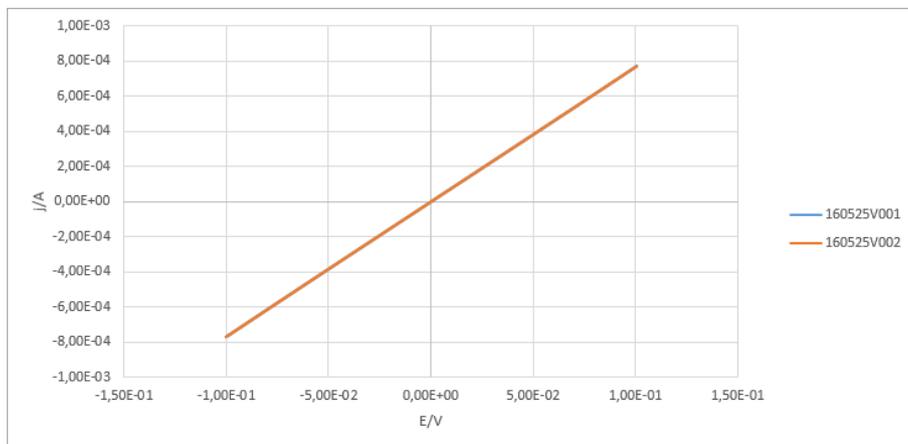


Figura 5.41: Gráfica I vs. E de PG5-9 en seco con un barrido de potencial de $-0.1V$ a $+0.1V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 2 Ciclos, se solapan.

En la figura 5.42 se observa el resultado de la voltametría en presencia de electrolito.

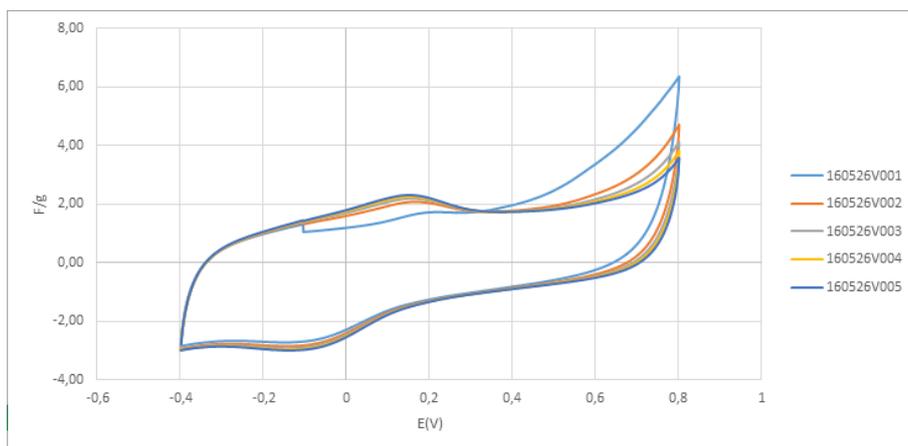


Figura 5.42: Voltagrama de PG5-9 inicial en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de $-0.4V$ a $+0.8V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 5 Ciclos.

Dado que los picos observados en la figura 5.42 no son muy pronunciados y se observa con cada ciclo se acerca al estado estacionario, este rango de potencial es el utilizado para los ensayos de carga/descarga galvanostática.

Muestra envejecida

En la figura 5.43 se observa el resultado de la polarización del electrodo en estado inicial. partir de la pendiente inversa de la polarización potenciodinámica se obtiene que la resistencia propia de esta muestra es de 17084Ω .

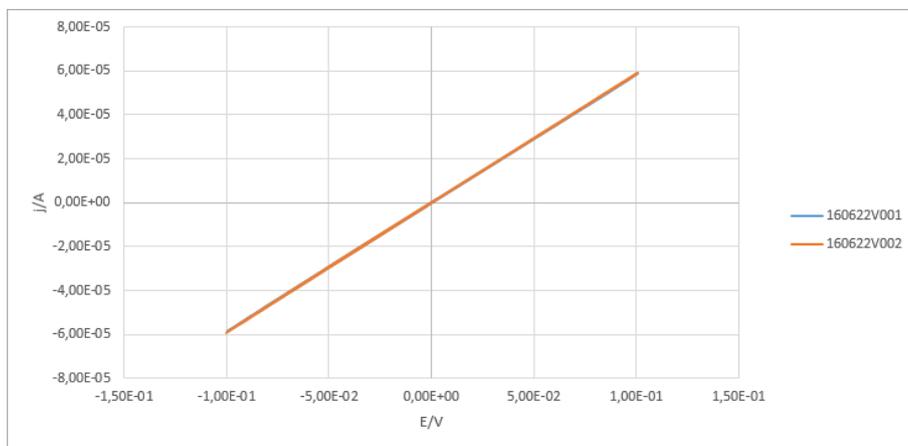


Figura 5.43: Gráfica I vs. E de PPy/AQSA envejecido en seco con un barrido de potencial de $-0.1V$ a $+0.1V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 2 Ciclos.

En la figura 5.44 se observa el resultado de la voltametría en presencia de electrolito.

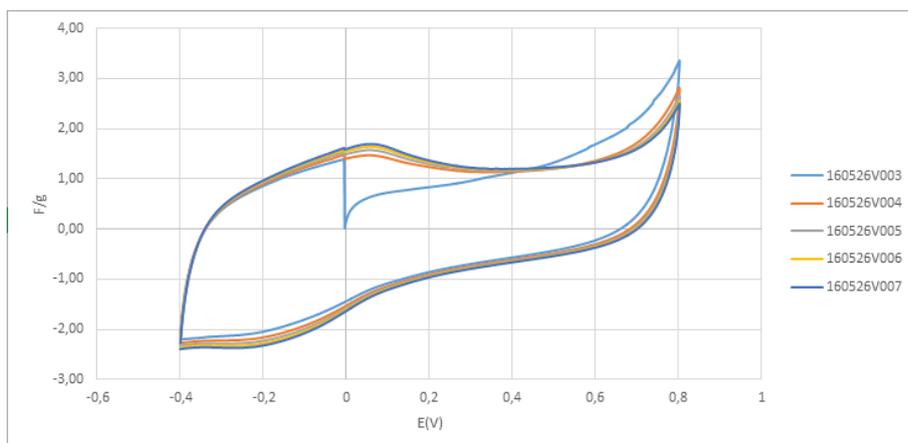


Figura 5.44: Voltagrama de PG5-9 envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con un barrido de potencial de $-0.4V$ a $+0.8V$ con una velocidad de barrido de $50mV/s$. 4 Ciclos.

Comparación

En esta sección se solapan el último barrido de la muestra inicial y la envejecida para poder observar gráficamente su evolución. La diferencia en la pendiente que se observa

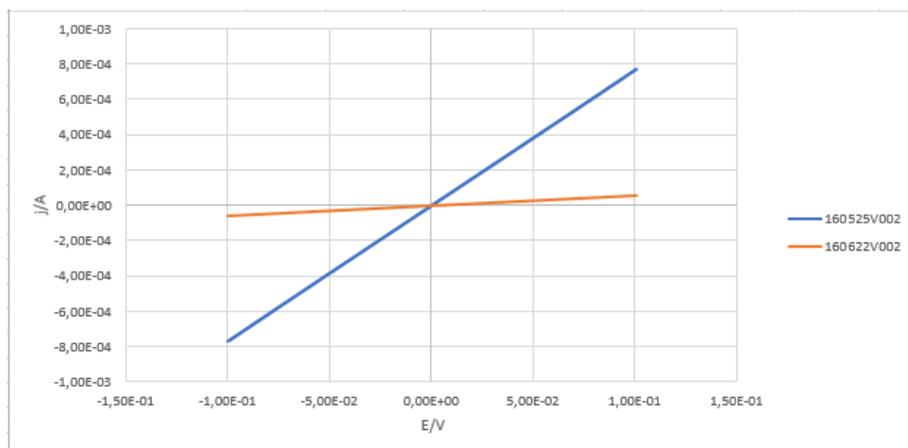


Figura 5.45: Gráfica I vs. E del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.41, y la envejecida, figura 5.43, sin presencia de electrolito.

en la figura 5.45 es la que muestra una gran diferencia en la resistencia que existe tras el envejecimiento, de 130Ω a 1708Ω . Resumido en tabla 5.5.

En la figura 5.46 se observa que existe un deterioro en el comportamiento de la muestra como condensador, ya que la cantidad de Faradios por gramo disminuye.

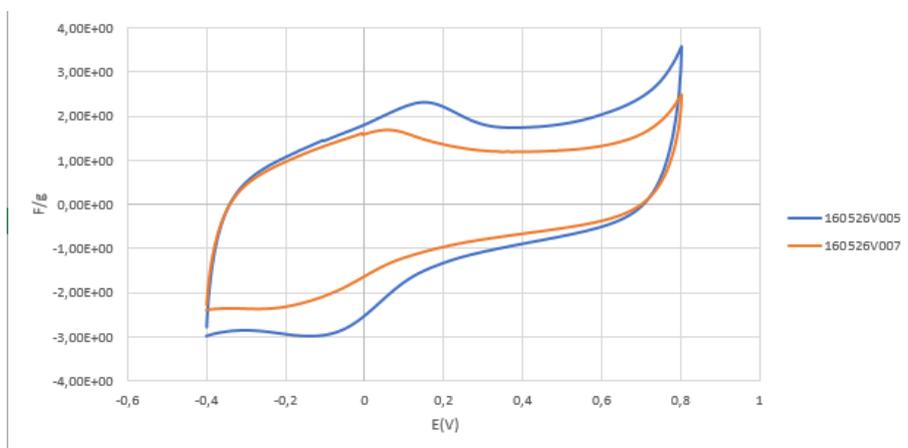


Figura 5.46: Voltagrama del quinto barrido de la muestra inicial, figura 5.42, y la envejecida, figura 5.44, en presencia de electrolito, H_2SO_4 .

5.2.4. Carga-Descarga

Inicial

En la figura 5.47 se observa el resultado de la carga y descarga del material a con una intensidad de 4mA/s. La capacidad en la descarga obtenida es de 0.70 F/g.

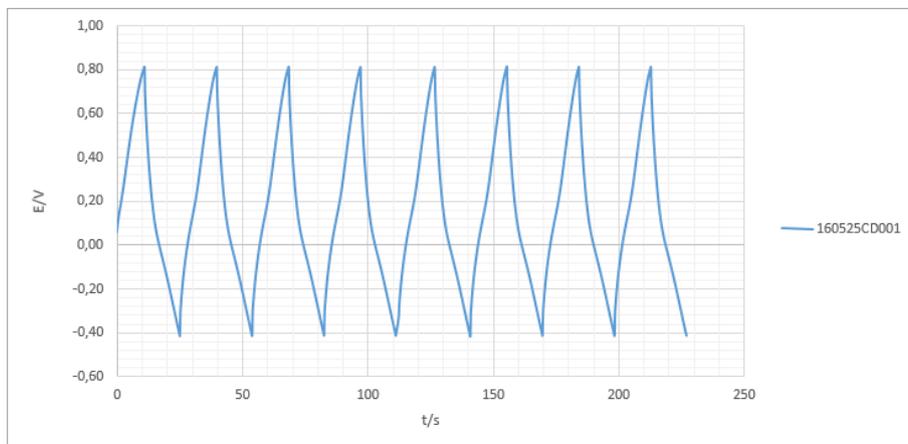


Figura 5.47: Curva de carga/descarga galvanostática de PG5-9 inicial en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 1 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.4V a +0.8V. 8 Ciclos.

Envejecida

En la figura 5.48 se observa el resultado de la carga y descarga del material a con una intensidad de 1mA/s. La capacidad en la descarga obtenida es de 0.47 F/g.

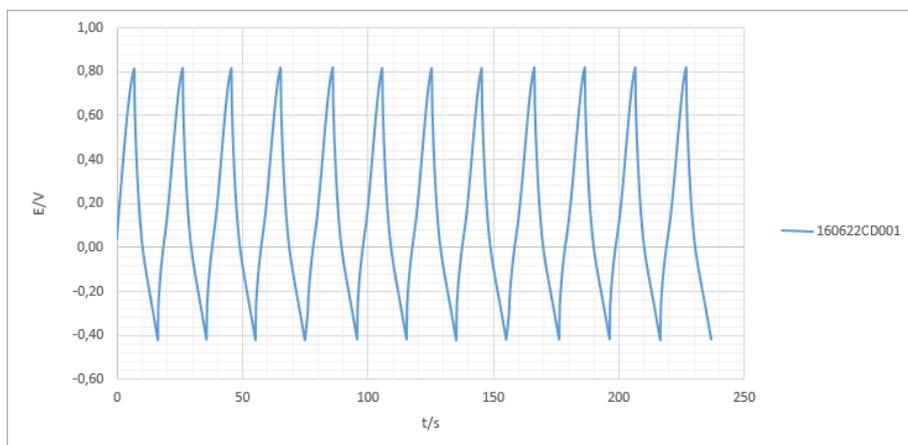


Figura 5.48: Curva de carga/descarga galvanostática de PG5-9 envejecida en disolución de H_2SO_4 1M con una intensidad constante de 1 mA/s. Se ha establecido la limitación de -0.4V a +0.8V. 12 Ciclos.

Comparación

En la figura 5.49 se puede comparar gráficamente la capacidad de carga y descarga de la muestra inicial y la envejecida

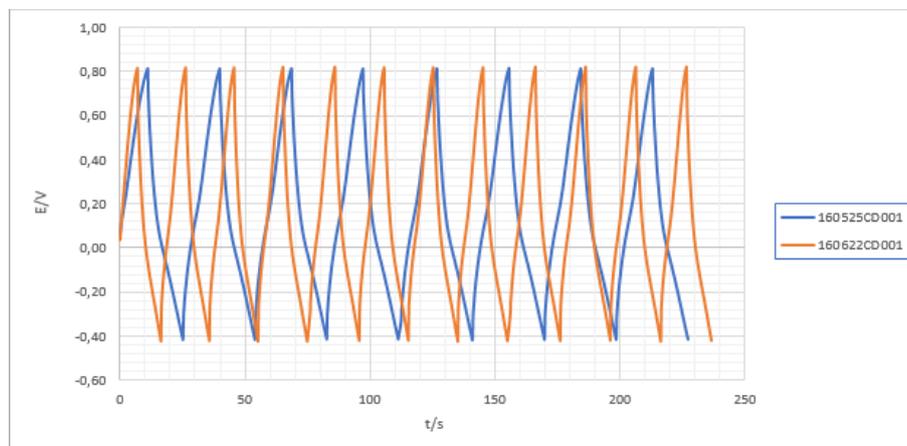


Figura 5.49: Comparación de las curvas de carga y descarga de la muestra inicial (Azul), figura 5.47, y la envejecida (Naranja), figura 5.48, en presencia de electrolito H_2SO_4 1M.

Se puede observar que la capacidad ha disminuido aproximadamente a 2/3 del valor inicial, de $7 \cdot 10^{-1} F \cdot g^{-1}$ a $4,7 \cdot 10^{-1} F \cdot g^{-1}$. Resumido en tabla 5.6.

5.2.5. Resumen de resultados

Espectroscopía de impedancia electroquímica PG5

Comparación del PG5 inicial y envejecido		
	Inicial	Envejecida
$R_s(\Omega)$	2	$5.45 \cdot 10^{-1}$
$R_f(\Omega)$	23	10
$C_{DL}(F \cdot g^{-1})$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$8.61 \cdot 10^{-6}$
$C_1(F \cdot g^{-1})$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$

Tabla 5.4: Comparación de los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica de las muestras de PG5.

Polarización

Polarización PG5		
	Inicial	Envejecida
$R(\Omega)$	130	1708

Tabla 5.5: Comparación de los resultados de polarización de las muestras de PG5 tras su envejecimiento.

Curvas de carga/descarga galvanostática

Carga/descarga galvanostática PG5		
	Inicial	Envejecida
$C(F \cdot g^{-1})$	$7 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$

Tabla 5.6: Comparación de los resultados de carga/descarga galvanostática de las muestras de PG5 tras su envejecimiento.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

El sistema implementado para la caracterización de tejidos que puedan comportarse como supercondensadores ha resultado efectivo.

El procedimiento experimental con la célula EL-CELL[®] ECC-Aqu para la caracterización de materiales modificados como supercondensadores ha resultado valida. La disparidad entre los resultados de la espectroscopía de impedancia electroquímica y las demás técnicas son debidos al rango de potencial en el que son realizados. La espectroscopía de impedancia electroquímica se realiza en un rango de ± 10 mV y las demás técnicas abarcan cerca de 1 V.

El tejido con deposición de PPy/AQSA presentaba buenas características como supercondensador en las pruebas iniciales. Tras el envejecido se observa un leve decaimiento en sus propiedades que indican que debe ser mejorada su estabilidad frente al envejecido para ser usado como supercondensador sobre materiales textiles.

El tejido con deposición de óxido de grafeno reducido ha presentado un comportamiento no muy bueno cómo supercondensador que tras su envejecimiento ha aumentado un poco. Su resistencia eléctrica tras el envejecido ha aumentado en 1 orden de magnitud. El punto favorable que puede presentar estas deposiciones es que cubren todo el tejido, su uso como base para otras deposiciones podría ser útil.

CAPÍTULO 7

Estudio de costes

Este estudio de costes se basa en la implementación del sistema de caracterización utilizado en un laboratorio que ya equipado y el coste que tiene realizar cada ensayo bajo ciertas suposiciones.

7.1 Costes fijos

Los costes de implementación de este sistema, tabla 7.1 se limitan a las celdas nuevas y los conectores necesarios para su conexión.

Costes de implementación				
	Cantidad	Precio €/Cantidad	Necesidad	Precio €
Celda EL-CELL ECC-Aqu con ECC-Ref	1 unidad	1975.08	1 unidad	1975.08
Conector banana 1mm	1 unidades	0.24	3 unidades	0.72
Celda teflón	1 unidad	10	1 unidad	10
Total				1985.77

Tabla 7.1: Costes de implementación del sistema de caracterización.

El coste total para implementar este sistema de caracterización es de 1985.77€.

7.2 Coste de reactivos y energía

En esta sección se tabulan los costes de reactivos y energía que supone realizar un ensayo en la tabla 7.2

Para la realización de este estudio se han supuesto una serie de condiciones:

- El tiempo utilizado por cada ensayo es de 1h 30min.
- La potencia consumida por el galvanostato-potenciostato es la misma en todos los ensayos (2 kW).

7.3 Costes por ensayo

Para la realización de este estudio se han supuesto una serie de condiciones:

Costes de reactivos y energía por ensayo				
	Cantidad	Precio €/Cantidad	Necesidad / Ensayo	Precio €/Ensayo
Agua ultrapura	1 L	0.51	0.3 L	0.153
Ácido sulfurico	1 L	3.23	5 mL	0.016
Energía eléctrica	1 kWh	0.176	3 kWh	0.264
Total				0.697

Tabla 7.2: Costes por ensayo de reactivos y energía.

- Cada día laboral se realizan 6 ensayos.
- El año laboral tiene 250 días.
- La vida útil de los equipos es de 10 años.

Además de estas condiciones se ha tenido en cuenta los costes de la energía y reactivos utilizados durante el ensayo y limpieza que se muestran en la tabla 7.2 y los costes de los equipos que se muestran en la tabla 7.1.

Teniendo en cuenta la cantidad de ensayos que realizarán los equipos en su vida útil se obtiene el coste de los equipos por ensayo:

$$1985,77 \frac{\text{euros}}{10 \text{ años}} \cdot 1 \frac{\text{año}}{250 \text{ días laborales}} \cdot 1 \frac{\text{día laboral}}{6 \text{ ensayos}} = 0,132 \frac{\text{euros}}{\text{ensayo}}$$

Teniendo en cuenta los costes debidos al uso de equipos y los debidos al uso de reactivos y energía se obtiene el coste por ensayo:

$$\text{Coste por ensayo} = 0,132 \frac{\text{euro}}{\text{ensayo}} + 0,697 \frac{\text{euro}}{\text{ensayo}} = 0,829 \frac{\text{euro}}{\text{ensayo}}$$

7.4 Conclusión de costes

La implementación de este método supone un desembolso inicial de 1985.77€. El coste por experiencia en este método supone un coste de 0.829€, de los cuales el 16% es debido a los equipos bajo las condiciones que se han fijado y el resto al electrolito y la limpieza de la celda.

CAPÍTULO 8

Líneas futuras de investigación

La implementación de un sistema válido a la hora de caracterizar materiales textiles que puedan comportarse como supercondensadores abre paso a futuras investigaciones de este campo. Entre ellas cabe destacar:

Realizar estudios relativos a la mejora del envejecimiento de deposiciones de PPy/AQSA sobre materiales textiles. El objeto de este estudio sería la obtención de un depósito de PPy/AQSA que no presentase un deterioro notable tras su envejecimiento.

Estudio del comportamiento tras el envejecido de materiales con deposiciones compuestas de grafeno y PPy/AQSA. El objeto de este estudio sería comprobar si el PPy/AQSA mejora su comportamiento al depositarse sobre grafeno ya depositado en el textil.

Estudio de depósitos químicos y electroquímicos de diferentes polímeros y comparación de los resultados obtenidos dependiendo de método de deposición. El objeto de este estudio sería diferenciar ventajas e inconvenientes de un mismo material dependiendo de su método de deposición.

Bibliografía

- [1] Shahriar Shafiee, Erkan Topal. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37:1:181–189, January, 2009.
- [2] Jean-Marie Tarascon, Patrice Simon. *Electrochemical Energy Storage*. Wiley-Iste, 2015.
- [3] Jürgen Garche, Chris K. Dyer, Patrick T. Moseley, Zempachi Ogumi, David A. J. Rand, Bruno Scrosati. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Wiley-Iste, 2015.
- [4] Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup. Consultado en <http://www.metrohm.com/en-gb/applications/%7BB2FBF69D-3EB0-4735-8F14-F8B5E65794A2%7D>.
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Horwood Publishing, 2001.
- [6] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin*. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 60:21-25, 2015.
- [7] Electrochemical Test Cell ECC-AQU. Consultado en http://el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/Manual_ECC-AQU_Release_2.3.pdf.
- [8] A. Faye, G. Dione, M. M. Dieng, J. J. Aaron, H. Cachet, C. Cachet. Usefulness of a composite electrode with a carbon surface modified by electrosynthesized polypyrrole for supercapacitor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40:11:1925-1931, November 2010.
- [9] Ying Tian, Fenglin Yang, Weishen Yang. Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid. *Synthetic Metals*, 156:16-17, 2006.
- [10] Yun Liu, Huanhuan Wang, Jie Zhou, Linyi Bian, Enwei Zhu, Jiefeng Hai, Jian Tang, Weihua Tang. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. *Electrochimica Acta*, 112:44-52, 2013.
- [11] Alexander M. Skundin, Vladimir S. Bagotsky, Yuriy M. Volkovic. *hElectrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. Wiley-Iste, 2015.
- [12] Nihal Kularatna. *Energy Storage Devices for Electronic Systems: Rechargeable Batteries and Supercapacitors*. Academic Press, 2014.
- [13] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Horwood Publishing, 2001.