



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Ingeniería Química – MATERIALES (POLÍMEROS)

REDES POLIMÉRICAS CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CARLOS HIPÓLITO ANTONIO HERNÁNDEZ

ASESOR:
DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Vocal: Dr. Humberto Vázquez Torres
1^{er.} Suplente: Dr. Miquel Gimeno Seco
2^{d o.} Suplente: Dr. Alberto Rosas Aburto

Lugar donde se realizó la tesis:

Circuito de la investigación científica, Facultad de Química. Edificio E, Laboratorio 213,
Ciudad Universitaria, Colonia Universidad Nacional Autónoma de México, Delegación
Coyoacán, C.P. 04510

TUTOR DE TESIS:

Dr. Alberto Rosas Aburto

FIRMA

Investigación realizada gracias al financiamiento de los siguientes programas:

- a) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IG100718. Responsable: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- b) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818. Responsable: Dr. Alberto Rosas Aburto.
- c) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IV100119. Responsable: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- d) Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima PAIP 5000–9078.
- e) Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto PAIP 5000–9167.
- f) CONACYT, Fondo Sectorial De Investigación Para La Educación Ciencia Básica CB-2014-239364. Responsable: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- g) CONACyT, Becas de Posgrado.
- h) Dr. Pedro Roquero Tejeda, por su apoyo en el desarrollo del trabajo tanto con supervisión como con la facilitación de su laboratorio.

Resumen

En la actualidad el consumo de dispositivos electrónicos para el trabajo, el entretenimiento o la comunicación exigen que estos sean portátiles, con un largo tiempo de autonomía de trabajo, duraderos donde puedan trabajar a lo largo de una gran cantidad de ciclos de uso y recarga sin necesidad de cambiar partes, además que sean resistentes (impactos, mecánicamente), ligeros y en últimos tiempos se desea incluso que sean plegables (compactos). Pero si el dispositivo o gadget electrónico posee estas características, su fuente de energía debería también tenerlas. Esto ha detonado una investigación en torno al diseño de materiales que sean altamente eficientes en el almacenamiento de energía, que sean flexibles, ligeros, portátiles, incluso plegables. La mayoría de las fuentes de energía tradicionales para estos dispositivos se basa en la construcción de baterías recargables de ion-litio dispersos en medios orgánicos.

La propuesta en el presente trabajo inicia la exploración de dispersiones acuosas de iones litio contenidas en redes poliméricas iónicas sintetizadas mediante el proceso de cell-cast. El estudio se centra en la síntesis de redes poliméricas basadas en el monómero metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) capaces de retener una solución acuosa de iones litio. Las redes poliméricas se forman de la copolimerización de HEMA con diferentes composiciones de 4-vinil bencensulfonato de sodio o PSS (monómero iónico) dimetacrilato de etilén glicol o EGDMA (agente entrecruzante). La finalidad de este trabajo fue explorar las características de estas redes poliméricas para ver viabilidad como electrolito sólido en sus futuras aplicaciones de baterías poliméricas sólidas y flexibles.

Se analizó la respuesta en las propiedades eléctricas de las redes poliméricas obtenidas respecto de los cambios en composición del monómero iónico y el agente entrecruzante. Estos cambios generan cambios en la porosidad de la red polimérica, haciendo evidentes los problemas de difusión de los iones en el interior de la red. La caracterización de la capacidad de hinchamiento de las redes en agua permite, mediante el uso de las ecuaciones de Flory-Rehner, el cálculo de una estimación del tamaño de las cadenas poliméricas entre nodos de entrecruzamiento (M_c). A su vez, esta característica se correlaciona con los cambios en las propiedades eléctricas de la red, dado que la movilidad y la difusión de los iones en la red se ven afectadas por la tortuosidad generada por el entrecruzamiento de las cadenas.

Para que los materiales sintetizados puedan ser usados a futuro en baterías, se requiere que tengan baja resistencia y que pase una carga alta a través de ellas. La presencia de grupos colgantes con carga negativa en la red favorece el movimiento de iones Li^+ provenientes de la sal de litio. Tener una red cerrada, de igual manera, favorece a sus propiedades eléctricas medidas. A pesar de la mejoría de las prioridades eléctricas con el aumento de las variables, cuando se tiene los valores más altos, se restringe el paso de los iones solvatados confinando a los iones litio a una “caja” con paredes de hidrogel iónicas.

Índice

Resumen	i
Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
1. Objetivos e Hipótesis	1
1.1 Hipótesis.....	1
1.2 Objetivo	1
2. Marco Teórico.....	2
2.1 Celdas electroquímicas.....	2
2.2 Electrolitos	4
2.3 Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento.....	6
2.4 Caracterización de redes poliméricas polielectrolito. Voltamperometría cíclica	11
2.5 Caracterización de redes poliméricas electrolito. Cronoamperometría	11
3. Sección Experimental	12
3.1 Materiales	12
3.2 Síntesis de Placas de Redes Poliméricas Eléctricamente Conductoras.....	12
3.3 Caracterización de Placas de Redes Poliméricas Eléctricamente Conductoras.....	14
3.4 Voltamperometría	14
3.5 Cronoamperometría.....	15
3.6 Índice de Hinchamiento	15
4. Resultados y Discusión.....	16
4.1 Voltamperometría	16
4.2 Cronoamperometría.....	25
4.3 Índice de Hinchamiento	26
4.4 Cálculo del Peso Molecular Promedio Entre Nodos (Mc).....	28
5. Conclusiones	33
6. Referencias Bibliográficas.....	35
7. Apéndices.....	37
Apéndice 1: Formulación de placas. Pesos teóricos y experimentales	37
Apéndice 2: Resultados de ciclos en pruebas de voltamperometría para cada experimento	40
Apéndice 3. Valores de potencial y corriente para cálculo de resistencia.	49
Apéndice 4: Resultados pruebas de cronoamperometría para cada experimento	50
Apéndice 5: Regresión lineal para el cálculo de resistencia en cronoamperometría.	55

Índice de figuras

Figura 1. Representación de una celda electroquímica.....	2
Figura 2. a) Representación del esquema de ensamble de una batería flexible tradicional. Reproducida bajo permiso de Wiley (Tao, et al., 2018); b) Estructura de una batería de tipo cable con un ánodo en estructura de múltiples hélices huecas (Zhang, et al., 2018). Reimpreso con permiso de Chenjun Zhang, et al. Advanced Materials Technologies 2018. Copyright 2018. John Wiley and Sons.	3
Figura 3. Celda de vidrio para reacciones en masa.	13
Figura 4. Inyección de mezcla a celda de vidrio.	14
Figura 5. Placa del hidrogel con cinta de cobre para caracterización electroquímica.	14
Figura 6. Equipo para caracterización electroquímica.	15
Figura 7. Resultados de voltamperometría, experimentos 201-203 (PSS 1%). Rapidez de barrido 100 mV/s.	16
Figura 8. Resultados de voltamperometría, experimentos 204-206 (PSS 10%). Rapidez de barrido 100 mV/s.	17
Figura 9. Resultados de voltamperometría, experimentos 207-209 (PSS 15%). Rapidez de barrido 100 mV/s.	17
Figura 10. Resultados de voltamperometría, experimentos 201-203 (PSS 1%). Rapidez de barrido 500 mV/s.	18
Figura 11. Resultados de voltamperometría, experimentos 204-206 (PSS 10%). Rapidez de barrido 500 mV/s.	18
Figura 12. Resultados de voltamperometría, experimentos 207-209 (PSS 15%). Rapidez de barrido 500 mV/s.	19
Figura 13. Resistencia de materiales calculada a partir de voltamperometría (100 mV/s).	21
Figura 14. Resistencia de materiales calculada a partir de voltamperometría (500 mV/s).	21
Figura 15. Carga que pasa a través de las placas. Rapidez de barrido 100 mV/s.	23
Figura 16. Carga que pasa a través de las placas. Rapidez de barrido 500 mV/s.	24
Figura 17. Resistencia de materiales calculada a partir de cronoamperometría.	26
Figura 18. Índice de hinchamiento placas 201 a 209.	27
Figura 19. Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento placas 201 a 209.	29
Figura 20. Relación entre Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento y resistencia de materiales.	30
Figura 21. Relación entre Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento y carga de materiales.	30
Figura 22. Diagrama con radios iónicos sin hidratar e hidratados.	32
Figura 23. Representación tridimensional de red polimérica, realizada en Chembiodraw, con 10 unidades monoméricas entre sitios de entrecruzamiento. Representa la superficie accesible a una molécula de ion Li ⁺ hidratada.	32
Figura 24. Esquematización de resultados de propiedades eléctricas e índice de hinchamiento obtenidos mediante caracterización de hidrogeles.	34
Figura 25 Resultados voltamperometría Placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s	40
Figura 26 Resultados de voltamperometría Placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s.....	40
Figura 27 Resultados de voltamperometría Placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s.....	41
Figura 28 Resultados de voltamperometría Placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s.....	41

Figura 29 Resultados de voltamperometría Placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s.....	42
Figura 30 Resultados de voltamperometría Placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s.....	42
Figura 31 Resultados de voltamperometría Placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s.....	43
Figura 32 Resultados de voltamperometría Placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s.....	43
Figura 33 Resultados de voltamperometría Placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s.....	44
Figura 34 Resultados de voltamperometría Placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s.....	44
Figura 35 Resultados de voltamperometría Placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s.....	45
Figura 36 Resultados de voltamperometría Placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s.....	45
Figura 37 Resultados de voltamperometría Placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s.....	46
Figura 38 Resultados de voltamperometría Placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s.....	46
Figura 39 Resultados de voltamperometría Placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s.....	47
Figura 40 Resultados de voltamperometría Placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s.....	47
Figura 41 Resultados de voltamperometría Placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s.....	48
Figura 42 Resultados de voltamperometría Placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s.....	48
Figura 43. Cronoamperometría para palca 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	50
Figura 44. Cronoamperometría para palca 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	50
Figura 45. Cronoamperometría para palca 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	51
Figura 46. Cronoamperometría para palca 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	51
Figura 47. Cronoamperometría para palca 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	52
Figura 48. Cronoamperometría para palca 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	52
Figura 49. Cronoamperometría para palca 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	53
Figura 50. Cronoamperometría para palca 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	53
Figura 51. Cronoamperometría para palca 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).....	54
Figura 52. Grafica para el cálculo de resistencia placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1).	55
Figura 53. Grafica para el cálculo de resistencia placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1).	55
Figura 54. Grafica el para cálculo de resistencia placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1).	56

Figura 55. Grafica para el cálculo de resistencia placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10).	56
Figura 56. Grafica para el cálculo de resistencia placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10).	57
Figura 57. Grafica para el cálculo de resistencia placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10).	57
Figura 58. Grafica para el cálculo de resistencia placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15).	58
Figura 59. Grafica para el cálculo de resistencia placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15).	58
Figura 60. Grafica para el cálculo de resistencia placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15).	59

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de redes poliméricas.	12
Tabla 2. Formulación de placas. El número en cada cuadro de la tabla indica el número de identificación de la muestra.	13
Tabla 3. Resistencia de materiales para ambas rapideces de barrido.	20
Tabla 4. Resultados de carga en placas para ambas rapideces de barrido.	23
Tabla 5. Datos de corriente (ampere) bajo distintos potenciales para cálculo de resistencia en prueba de cronoamperometría.	25
Tabla 6. Valores de resistencia obtenidos por cronoamperometría.	25
Tabla 7. Peso seco e hinchado para cálculo de índice de hinchamiento (S.I.).	27
Tabla 8. Tabla con resultados de Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento (Mc).....	28
Tabla 9. Formulación de placa 201. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 1%.	37
Tabla 10. Formulación de placa 202. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 1%.	37
Tabla 11. Formulación de placa 203. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 1%.	37
Tabla 12. Formulación de placa 204. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 10%.	38
Tabla 13. Formulación de placa 205. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 10%.	38
Tabla 14. Formulación de placa 206. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 10%.	38
Tabla 15. Formulación de placa 207. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 15%.	39
Tabla 16. Formulación de placa 208. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 15%.	39
Tabla 17. Formulación de placa 209. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 15%.	39

1. Objetivos e Hipótesis

1.1 Hipótesis

- Es posible sintetizar un hidrogel base acrílica mediante copolimerización por radicales libres en masa que contenga iones litio disueltos en su estructura, utilizando metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 4-vinilbencenosulfonato de sodio (PSS) y dimetilacrilato de etilén glicol (EGDMA) como entrecruzante.
- El aumento en el grado de entrecruzamiento afectará las propiedades eléctricas propiciando un aumento en la resistencia eléctrica y disminuyendo la carga que pasa a través del material, debido a que los iones tendrán un menor volumen para moverse y un camino más tortuoso por recorrer.
- El aumento de los grupos sulfónicos (aniones) colgantes provenientes del monómero del 4-vinilbencenosulfonato de sodio, afectará las propiedades eléctricas propiciando una disminución en la resistencia del material y aumentando la carga que pasa a través de las placas, debido a que los iones Li^+ (cationes), incrementarían su movilidad al moverse a través de las cargas negativas colgantes.

1.2 Objetivo

Investigar los alcances de dispersiones acuosas de iones litio contenidas en redes poliméricas acrílicas iónicas sintetizadas mediante el proceso de cell-cast, al observar cómo varía la carga eléctrica y la resistencia eléctrica de las redes poliméricas con el grado de entrecruzamiento del material y la composición de monómero con grupos iónicos (aniones) colgantes, para su futura aplicación como electrolito en baterías flexibles y recargables.

2. Marco Teórico

2.1 Celdas electroquímicas

Las baterías son dispositivos con los que se puede obtener energía eléctrica a partir de reacciones de oxidación y reducción. Las baterías, son en esencia, celdas electroquímicas, constan de un ánodo en donde ocurre la reacción de oxidación, un cátodo en donde ocurren las reacciones de reducción y un medio disperso llamado electrolito, que contenga iones. Estos iones se moverán a través del electrolito (tanto aniones como cationes) debido a una diferencia de potencial originada entre el ánodo y el cátodo. De esta forma, se conducirá la electricidad a través de un flujo o corriente de iones que, una vez que alcanzan los electrodos, desprenderán electrones, para compensar la carga recibida, generando así un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo y cerrando con ello el circuito (Reddy, 2011). En la Figura 1 se muestra la representación del proceso de descarga de una celda típica. Las baterías ion-Litio que se utilizan comúnmente hoy en día presentan algunos problemas que se busca superar (Zhang, et al., 2017). Uno de ellos es el crecimiento de dendritas de litio, el cual es el principal causante de los cortos circuitos internos en las baterías, además de fallas asociadas al sobrecalentamiento. El otro problema es la baja eficiencia después de muchos ciclos de carga y descarga.

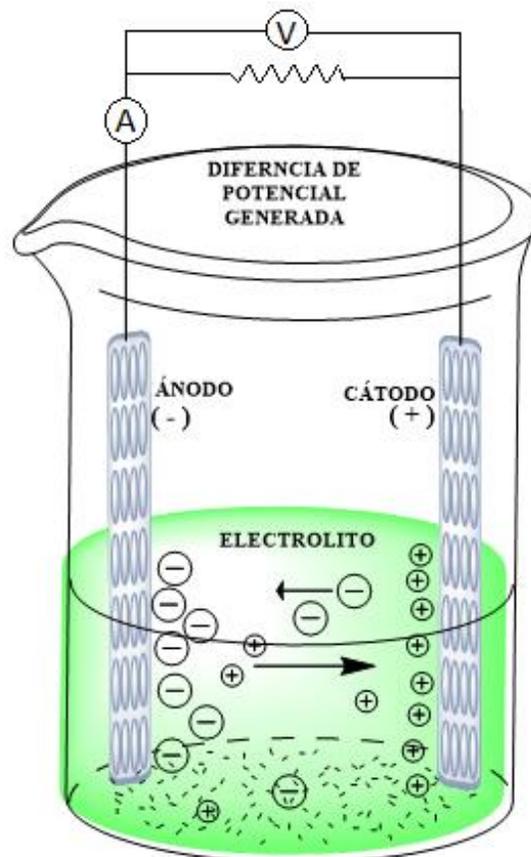


Figura 1. Representación de una celda electroquímica.

Mediante la adición de ciertos aditivos en los electrolitos líquidos se puede suprimir el crecimiento de dendritas de litio; sin embargo, no resuelve por completo los problemas de seguridad asociados con este fenómeno. Una alternativa bastante prometedora para mitigar estos problemas es el reemplazo de los electrolitos líquidos por electrolitos en estado sólido.

No obstante este no es el único reto que contempla el uso de celdas electroquímicas en aplicaciones de baterías. Actualmente el uso de dispositivos portátiles como tabletas electrónicas, teléfonos celulares, relojes de pulso digitales, intercomunicadores, etc., ha generado una necesidad de los mismos dispositivos, así como de sus fuentes de energía. Estos deben ser portátiles, ligeros, resistentes a líquidos (bebidas, por ejemplo) o agua, resistentes a caídas, impactos o cargas aplicadas sobre ellos. También deben tener diseños atractivos para el público.

En la actualidad se busca que sean plegables como algunos diseños vanguardistas de tabletas electrónicas y teléfonos celulares, incluso, que prescindan del uso de pantallas sólidas y empleen proyecciones de pantallas con características táctiles. Esto lleva a la investigación de nuevos materiales para uso en baterías, recargables, flexibles (Tao, et al., 2018), (Zhang, et al., 2017) ver Figura 2.a y simultáneamente nuevos procesos de manufactura de baterías y de cableados o medios de transmisión de energía dentro del dispositivo, para adaptarlas a las necesidades específicas (Zhang, et al., 2018) (Wu, et al., 2019). Por ejemplo, Zhang (Zhang, et al., 2018) reporta la manufactura de una fibra para tejido, la cual funciona como batería con todos sus elementos ordenados en torno a una geometría cilíndrica (Figura 2.b).

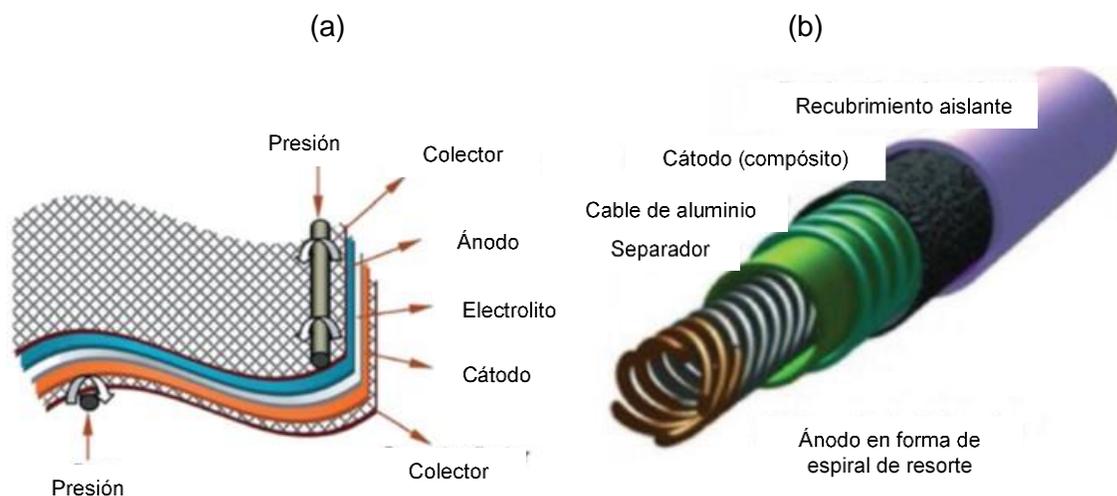


Figura 2. a) Representación del esquema de ensamble de una batería flexible tradicional. Reproducida bajo permiso de Wiley (Tao, et al., 2018); b) Estructura de una batería de tipo cable con un ánodo en estructura de múltiples hélices huecas (Zhang, et al., 2018). Reimpreso con permiso de Chenjun Zhang, et al. *Advanced Materials Technologies* 2018. Copyright 2018. John Wiley and Sons.

Esto ha llevado a que surjan diversos productores de baterías impresas flexibles: BrightVolt, Power Paper Ltd, Enfucell, Blue Spark, Imprint Energy y Prelonic technologies. Las baterías no contienen metales pesados y trabajan en un intervalo entre - 30 °C y 65 °C (Lanceros-Méndez & Costa, 2018).

2.2 Electrolitos

Las baterías convencionales se fabrican por superposición de electrodos positivos y negativos recubiertos en colectores de corriente con una capa intermedia de un separador o electrolito polimérico. Los separadores (membranas conductoras de iones) se producen como películas libres. Las membranas conductoras de iones desempeñan un papel clave en los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. El transporte de iones puede tener lugar a través de trayectorias de conducción de la membrana o a través de electrolito líquido impregnado. Con el fin de minimizar la impedancia interna de la batería, el separador debe seguir los contornos de la superficie relativamente rugosa de los materiales de electrodo. Además, en las baterías recargables, las membranas/electrolitos deben tener propiedades mecánicas suficientes para resistir los cambios en los volúmenes de los electrodos durante el funcionamiento de la celda (Lanceros-Méndez & Costa, 2018). Existe una gran variedad de electrolitos para baterías. Los primeros electrolitos que fueron usados son los acuosos, los cuales podemos dividir en electrolitos alcalinos, neutrales y ácidos. Para las baterías de electrolitos en medios acuosos níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico, dióxido de manganeso, óxido de zinc-plata, zinc-aire, óxido de zinc-mercúrico, se emplean electrolitos alcalinos impregnados con NaOH o KOH. Los materiales típicamente utilizados para separadores son poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliamida (nylon), polipropileno (PP), celulosa regenerada ('celofán'), polietileno irradiado, polipropileno microporoso pretratado para aumentar la hidrofiliidad. Para las celdas de plomo-ácido o carbono-plomo-ácido, los materiales para los separadores son celulosa, poli(cloruro de vinilo), hule orgánico, poliolefina, vidrio, pulpa sintética y compuesto de polietileno con sílice (Lanceros-Méndez & Costa, 2018). Por otro lado, encontramos los electrolitos no acuosos que se dividen en electrolitos con disolventes orgánicos y con disolventes inorgánicos. Una alternativa distinta son los electrolitos poliméricos sólidos, SPE por sus siglas en inglés, que en un inicio eran sales como LiClO_4 disueltas en poli(etilén glicol). Estos materiales tenían conductividades muy bajas (10^{-8} S/cm), que fue mejorada con poli(etilén glicol) con estructura de peine llegando a 10^{-5} S/cm. Sin embargo, seguían estando dos órdenes de magnitud debajo de la mayoría de los electrolitos con disolventes orgánicos. Debido a la interacción entre las cadenas poliméricas, es posible disolver grandes cantidades de sal. Este tipo de materiales puede servir tanto como electrolito como separador entre ánodo y cátodo, además de ofrecer una ventaja para el diseño de las celdas debido a que proveen cierta flexibilidad para obtener diferentes configuraciones. Debido a que la movilidad de los iones Li^+ , y la habilidad de las cadenas para moverse afecta el transporte de iones Li^+ existen algunos factores que afectan las propiedades eléctricas de los SPE (Zhang, et al., 2017).

En el caso de baterías flexibles impresas se emplean colectores de corriente y electrodos impresos intercalando diferentes membranas impregnadas con electrolitos líquidos. Al igual que en la batería convencional, la alta conductividad iónica a través de la membrana embebida en líquido y la compatibilidad con los materiales de electrodo son las propiedades esenciales para permitir un alto rendimiento de la batería impresa flexible. La membrana/electrolito debe ser mecánicamente resistente y lo suficientemente rígida como para sostener cualquier esfuerzo mecánico, golpe o ruptura. Además, debe tener suficiente flexibilidad para poder doblarse, plegarse y cubrir de manera formal la superficie del electrodo con el fin de evitar un corto circuito entre las capas. La membrana también debe mostrar un cierto grado de porosidad y ser capaz de retener cantidades apropiadas de

electrolito líquido. La membrana/electrolito debe adherirse al electrodo con el fin de evitar la delaminación y mantener la integridad estructural de la batería impresa.

En la literatura hay muy pocas publicaciones empleando geles de polímero o membranas híbridas hinchadas (Tehrani, et al., 2015); (Lanceros-Méndez & Costa, 2018).

Un electrolito de gel polimérico es generalmente una matriz polimérica hinchada con una gran cantidad de disolvente, plastificante o solución, capaz de formar un gel estable (R.C. Agrawal, 2008); Puede tener alta conductividad, además de que representa una buena interfase para la construcción de celdas electroquímicas. Los hidrogeles son redes poliméricas hidrofílicas con la capacidad de absorber y retener grandes cantidades de agua o ciertos disolventes, sin disolverse (Nobuhiko Yui, 2004). Estos materiales son insolubles debido a uniones físicas o químicas entre las cadenas poliméricas.

La Temperatura de Transición Vítreo, T_g , es una propiedad que afecta las características de los polímeros empleados para membranas o electrolitos, debido a que es la temperatura que marca un cambio en la movilidad de las cadenas. Debajo de la T_g las cadenas presentan mayor rigidez. Se puede disminuir la T_g para buscar mejor movilidad iónica, de manera que los iones tengan un espacio dado por el volumen libre del polímero en el cual pueden moverse con mayor facilidad. El grado de cristalinidad también puede afectar la movilidad de los iones dentro de la matriz polimérica debido a que las zonas cristalinas son aquellas en las que las cadenas del polímero presentan un alto grado de ordenamiento; las cadenas están juntas y los iones no tendrán espacio para cruzarlas o moverse dentro de estas zonas. Los hidrogeles conductores iónicos (Kokkarachedu Varaprasad, 2017), CPH por sus siglas en inglés, son una clase de materiales que combinan algunas características de los hidrogeles con los conductores orgánicos; estos proporcionan una excelente interfase entre los electrodos, que es en donde se da un transporte electrónico, y en los electrolitos se da el transporte iónico, lo cual representa una gran ventaja para la unión de sistemas biológicos y sintéticos. Debido a estas características, este tipo de materiales pueden ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía, celdas de combustible, supercondensadores y dispositivos bioelectrónicos. Algunos de estos materiales pueden estar basados en polímeros conductores, lo cual les puede dar propiedades de materiales semiconductores. Existen diferentes clasificaciones de los hidrogeles, que pueden estar de acuerdo con el tipo de unión entre sus cadenas: física o química; además de su estado físico (sólidos, semisólidos o líquidos). Este tipo de materiales también pueden ser clasificados con base a la naturaleza de sus grupos colgantes. Se clasifican como neutrales o iónicos, lo cual les puede proveer de propiedades atractivas como repuesta a diferentes medios. Estas características son atribuibles a dos características fundamentales de los hidrogeles: el grado de entrecruzamiento de la red polimérica determinada por el contenido de agente entrecruzante y la composición del hidrogel (tipo y cantidad de monómeros), sobre todo si se trata de monómeros con grupos funcionales colgantes como ácidos, aminos o iones.

Estas características afectan una propiedad importante de las redes poliméricas que constituyen a los hidrogeles: su capacidad de hinchamiento. Esta capacidad medida como el índice de hinchamiento se refiere a la capacidad del hidrogel para retener un líquido en relación con la masa del hidrogel. Esta característica está en función del tamaño o peso molecular de las cadenas poliméricas entre los sitios de cruzamiento (M_c) y de la estructura química de la red polimérica.

2.3 Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento

Para entender el fenómeno del hinchamiento de redes poliméricas, debemos trabajar en una teoría relacionada con la gran deformación elástica (reversible) de sólidos, pero explicada bajo la perspectiva termodinámica. La descripción termodinámica de este fenómeno se basa en los trabajos desarrollados por Flory y Rehner. Estos estudios resultaron en la representación del hinchamiento de los polímeros reticulados utilizando una distribución gaussiana de cadenas de polímeros. Este modelo describió que el grado en que una red de polímeros se ha hinchado está restringido por dos fuerzas principales: las fuerzas reactivas elásticas de las cadenas de polímeros y la compatibilidad termodinámica del polímero con las moléculas del disolvente que hincha la red (Yui, et al., 2004). La representación de este modelo se basa en la estimación del cambio total de energía libre del sistema ensamblado por estas dos contribuciones en el caso de redes poliméricas homogéneas:

$$\Delta G = \Delta G_{elastic} + \Delta G_{mix} \quad (1)$$

Y de tres contribuciones en el caso de redes poliméricas conteniendo grupos funcionales colgantes relacionados con ácidos, bases o iones:

$$\Delta G = \Delta G_{elastic} + \Delta G_{mix} + \Delta G_{ion} \quad (2)$$

Donde $\Delta G_{elastic}$ es la contribución en la energía libre de Gibbs debido a las fuerzas elásticas durante la expansión del hidrogel (hinchamiento), ΔG_{mix} representa la compatibilidad termodinámica de las moléculas de polímero con las del disolvente, ΔG_{ion} representa la contribución debida a la presencia de iones y grupos funcionales ácidos o básicos. Para estos términos que involucran a las contribuciones de la energía libre de Gibbs:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (3)$$

Donde S es la entropía del sistema, T es temperatura y P es la presión del Sistema; μ_i es el potencial químico del componente i , N el número de moléculas del componente i . Considerando un proceso isotérmico e isobárico y diferenciando las ecuaciones (1) y (2) basados en la definición de $dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$

(3)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \mu_i \quad (4)$$

Substituyendo en las ecuaciones (1) y (2):

$$\Delta\mu = \mu_{sn} - \mu_{fs} = \Delta\mu_{elastic} + \Delta\mu_{mix} \quad (5)$$

$$\Delta\mu = \mu_{sn} - \mu_{fs} = \Delta\mu_{elastic} + \Delta\mu_{mix} + \Delta\mu_{ion} \quad (6)$$

Donde μ_{sn} es el potencial químico del disolvente atrapado en la red hinchada. Y μ_{fs} es el potencial químico del disolvente libre fuera de la red. En el equilibrio, ambos potenciales son iguales, el hidrogel está hinchado y no hay transferencia de moléculas desde o hacia la red polimérica. (Yui, et al., 2004). Es así que las ecuaciones (5) y (6) quedan como sigue:

$$0 = \Delta\mu_{elastic} + \Delta\mu_{mix} \quad (7)$$

$$0 = \Delta\mu_{elastic} + \Delta\mu_{mix} + \Delta\mu_{ion} \quad (8)$$

El cambio en el potencial químico que describe el proceso de la compatibilidad del disolvente con las moléculas de la red polimérica se describe por el calor y la entropía de mezclado:

$$\Delta\mu_{mix} = R T (\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s}) \quad (9)$$

Donde χ_1 es el parámetro de interacción de Flory entre la red polimérica y el disolvente que la hincha. El término $v_{2,s}$ es la fracción volumen del polímero en el gel y se puede estimar en dos formas. La primera, cuando las densidades del polímero y del disolvente son muy similares, se calcula como el inverso del índice de hinchamiento medido experimentalmente empleando la masa de polímero hinchado y la masa de polímero seco o la masa de polímero seco dividido por la masa de disolvente absorbido (Sperling, 2006).

$$v_{2,s} = \frac{1}{\text{Índice de Hinchamiento}} = \frac{\text{Masa Polímero Seco}}{\text{Masa del Polímero Hinchado}} \quad (10)$$

La segunda forma se emplea cuando las densidades del disolvente y del polímero son distintas entre sí. La fracción volumétrica del polímero en el gel y se puede estimar con la siguiente ecuación.

$$v_{2,s} = \frac{1}{\left[1 + (\text{Índice de Hinchamiento} - 1) \frac{\text{densidad del polímero}}{\text{densidad del disolvente}}\right]} \quad (11)$$

Por otro lado, la contribución elástica se puede describir de acuerdo con la presencia de disolvente durante la síntesis de la red polimérica. Si consideramos la ausencia de disolvente, la expresión para la diferencia en el potencial elástico es:

$$\Delta\mu_{elastic} = R T \left(\frac{V_{solvente}}{(\text{densidad del polímero}) Mc} \right) \left(1 - \frac{2 Mc}{Mn} \right) \left((v_{2,s})^{1/3} - \frac{v_{2,s}}{2} \right) \quad (12)$$

Si consideramos la presencia de disolvente, la expresión de la diferencia en el potencial elástico ($\Delta\mu_{elastic}^{\circ}$) es:

$$\Delta\mu^{\circ}_{elastic} = R T \left(\frac{V_{solvente}}{(densidad\ del\ polímero)\ Mc} \right) \left(1 - \frac{2 Mc}{Mn} \right) v_{2,r} \left(\left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}} \right)^{1/3} - \left(\frac{v_{2,s}}{2 v_{2,r}} \right) \right) \quad (13)$$

Donde $V_{disolvente}$ es el volumen molar del disolvente, Mn es el promedio en número de peso molecular de las moléculas, considerando que no se introduce ningún agente entrecruzante. Mc es el promedio en número de peso molecular entre sitios de entrecruzamiento. El término $v_{2,r}$ es la fracción de volumen del polímero presente durante el proceso de reticulación, calculado como la concentración de los monómeros en las reacciones antes de alcanzar el punto de gelación.

Para los potenciales químicos con carga iónica se tienen dos expresiones, dependiendo de si los grupos colgantes en la red son aniones o cationes, como se indica en las ecuaciones (14) y (15). Ka es la constante de disociación ácida del grupo colgante, Kb es la constante de disociación básica del grupo funcional colgante, pH es el potencial de hidrógeno (pH), I es la fuerza iónica de los grupos colgantes dentro de la red polimérica.

$$\Delta\mu_{ion+} = \left(\frac{R T V_{disolvente}}{4 I} \right) \left(\frac{v_{2,s}^2}{densidad\ del\ polímero} \right) \left(\frac{Ka}{10^{pH} + Ka} \right)^2 \quad (14)$$

$$\Delta\mu_{ion-} = \left(\frac{R T V_{disolvente}}{4 I} \right) \left(\frac{v_{2,s}^2}{densidad\ del\ polímero} \right) \left(\frac{Kb}{10^{pH-14} + Kb} \right)^2 \quad (15)$$

Combinando las ecuaciones anteriores, llegamos a distintas expresiones para el cálculo del Mc . La ecuación (16) describe un modelo para el cálculo del Mc para redes poliméricas sintetizadas en ausencia de disolvente, sin monómeros funcionales.

$$\left(\frac{1}{Mc} \right) = \frac{2}{Mn} - \frac{(densidad\ del\ polímero)(\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s})}{V_{disolvente} \left((v_{2,s})^{1/3} - \left(\frac{v_{2,s}}{2} \right) \right)} \quad (16)$$

La ecuación (17) describe un modelo para el cálculo de Mc para redes poliméricas sintetizadas en presencia de disolvente, sin monómeros funcionales.

$$\left(\frac{1}{Mc^{\circ}}\right) = \frac{2}{Mn} - \frac{(densidad\ del\ pol\u00edmero)(\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s})}{v_{2,r} V_{disolvente} \left(\left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}}\right)^{1/3} - \left(\frac{v_{2,s}}{2 v_{2,r}}\right) \right)}$$

(17)

Las ecuaciones (18) y (19) describen modelos para el c\u00e1lculo del Mc para redes polim\u00e9ricas sintetizadas en presencia de disolvente con mon\u00f3meros funcionales cati\u00f3nicos y ani\u00f3nicos.

$$\begin{aligned} &\left(\frac{V_{disolvente}}{4 I}\right) \left(\frac{v_{2,s}^2}{densidad\ del\ pol\u00edmero}\right) \left(\frac{Ka}{10^{pH} + Ka}\right)^2 \\ &= (\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s}) \\ &+ \frac{V_{disolvente}}{(densidad\ del\ pol\u00edmero) Mc} \left(\left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}}\right)^{1/3} - \left(\frac{v_{2,s}}{2 v_{2,r}}\right) \right) v_{2,r} \left(1 - \frac{2 Mc}{Mn}\right) \end{aligned}$$

(18)

$$\begin{aligned} &\left(\frac{V_{disolvente}}{4 I}\right) \left(\frac{v_{2,s}^2}{densidad\ del\ pol\u00edmero}\right) \left(\frac{Kb}{10^{pH-14} + Ka}\right)^2 \\ &= (\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s}) \\ &+ \frac{V_{disolvente}}{(densidad\ del\ pol\u00edmero) Mc} \left(\left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}}\right)^{1/3} - \left(\frac{v_{2,s}}{2 v_{2,r}}\right) \right) v_{2,r} \left(1 - \frac{2 Mc}{Mn}\right) \end{aligned}$$

(19)

Por \u00faltimo, el par\u00e1metro de interacci\u00f3n de Flory se puede calcular de distintas formas, incluida la siguiente:

$$\chi_1 = 0.455 - 0.155 v_{2,s}$$

(20)

El par\u00e1metro de interacci\u00f3n depende tanto de la naturaleza del pol\u00edmero como del disolvente utilizado para el hinchamiento.

2.4 Caracterización de redes poliméricas polielectrolito. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica consiste en la exploración de un rango de potenciales mientras se registra la corriente. Pertenece a la categoría de pruebas basadas en un barrido de potencial lineal (Zanello, 2003). En esta prueba se aplica un potencial desde un valor determinado a un valor final a una determinada rapidez de escaneo (scan rate(V/s)). Cuando se alcanza este valor, se realiza la prueba en sentido contrario a la misma rapidez de escaneo, lo cual completa un ciclo. Comúnmente en estudios de electroquímica se realizan en un potencial de +3 V a -3 V debido al intervalo en el que pueden darse muchas reacciones de oxidación y reducción.

En una voltamperometría cíclica se aplica un potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo con un incremento constante durante toda la prueba, rapidez de escaneo. La corriente es mediada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y graficada como corriente vs potencial. Estas pruebas son comúnmente usadas para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito.

2.5 Caracterización de redes poliméricas electrolito. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que consiste en la aplicación de un potencial constante en electrodo de trabajo a un analito y la corriente resultante se registra en función del tiempo. Se puede registrar la respuesta de la corriente y el tiempo después de aplicar un paso de potencial simple o doble al electrodo de trabajo del sistema electroquímico.

3. Sección Experimental

3.1 Materiales

Para la síntesis de las redes poliméricas, se utilizaron tres monómeros diferentes; metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) de Sigma-Aldrich, con una pureza del 97%, el cual se purificó mediante una columna de sílice, para remover el inhibidor; 4-vinilbencenosulfonato de sodio (PSS) de Sigma-Aldrich, con una pureza del 90%, el cual se usó tal cual se recibió; y dimetilacrilato de etilén glicol (EGDMA) de Sigma-Aldrich, con una pureza del 98%, al cual también se le removió el inhibidor con una columna de sílica. Se utilizó persulfato de amonio (APS) de Sigma-Aldrich como iniciador de la polimerización, con una pureza del 98%. Se utilizó perclorato de litio (LiClO_4) de Sigma-Aldrich con una pureza del 95% para obtener iones litio. Para llevar a cabo la polimerización, se dispersaron los monómeros y sales en agua desionizada.

3.2 Síntesis de Placas de Redes Poliméricas Eléctricamente Conductoras.

Se planteó un diseño factorial completo 3^2 , lo cual representa un diseño en el que se tiene la combinación de tres niveles de dos factores, obteniendo un total de 9 combinaciones totales. Para el diseño de experimentos se tomó como primer factor el grado de entrecruzamiento de la red, la cual fue representada por la relación másica entre el monómero principal y el agente entrecruzante. Como segundo factor se tomó el porcentaje en masa que representa el monómero con propiedades iónicas de la masa total de los monómeros. Como variables de respuesta se midieron la resistencia del material, la carga que pasa a través de la red y el índice de hinchamiento. Todas las placas contenían una solución de iones litio; para no incluir una variable extra dentro del diseño de experimentos, la cantidad LiClO_4 que poseían las redes poliméricas era la misma. La unidad monomérica principal que conforma la red es HEMA; el monómero con propiedades iónicas es PSS y el agente entrecruzante es EGDMA.

En la Tabla 1 se muestra la composición con la que se sintetizaron las redes poliméricas. En la Tabla 2 se muestran las 9 combinaciones diferentes de los experimentos realizados, así como la codificación de los experimentos.

Tabla 1. Composición de redes poliméricas.

	Porciento en peso (%)
Monómeros	50
Agua	40
LiClO_4	10

Tabla 2. Formulación de placas. El número en cada cuadro de la tabla indica el número de identificación de la muestra.

	PSS ^b 1%	PSS ^b 10%	PSS ^b 15%
HEMA/EGDMA^a 50	201	204	207
HEMA/EGDMA^a 10	202	205	208
HEMA/EGDMA^a 3.3	203	206	209

^a Relación masa entre monómero principal (HEMA) y agente entrecruzante (EGDMA).

^b Porcentaje en peso, del total de monómeros, que representa el PSS.

Para llevar a cabo la polimerización se armó una celda de vidrio con un sello de hule siliconado, como se muestra en la Figura 3. Para todas las placas, se utilizó una mezcla de monómeros (50% w), agua (40% w) y LiClO₄ (10% w). Se disolvieron el iniciador y la sal de litio en agua desionizada. Posteriormente se mezcló con los monómeros y se inyectó en la celda armada como se muestra en la Figura 4.

Las reacciones fueron llevadas a cabo por triplicado en un horno marca *Precision* a 75 °C durante 1 hora. En el Apéndice 1 se muestran las tablas con las formulaciones reales y las relaciones experimentalmente obtenidas.

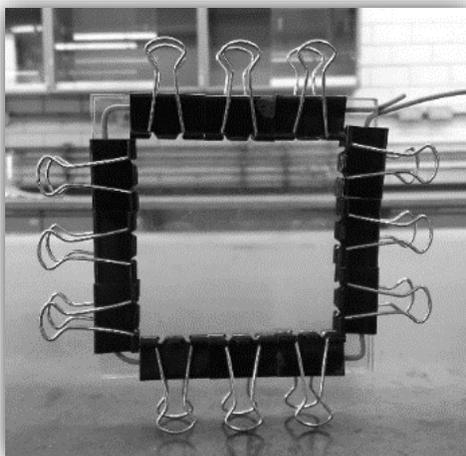


Figura 3. Celda de vidrio para reacciones en masa.

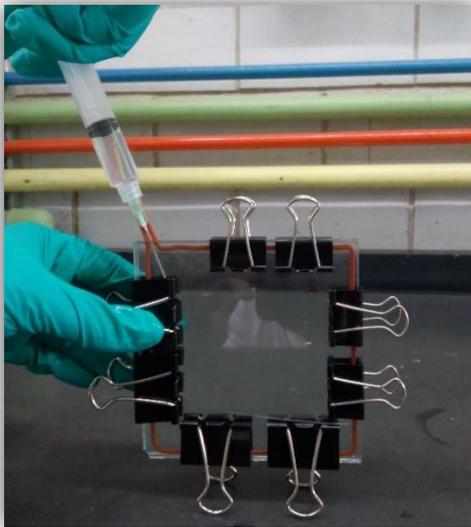


Figura 4. Inyección de mezcla a celda de vidrio.

3.3 Caracterización de Placas de Redes Poliméricas Eléctricamente Conductoras.

Para realizar la caracterización electroquímica se cortaron placas de 4 cm². Adicionalmente se cortaron cintas de cobre de 2 x 3 cm y se pegaron en ambas caras de las placas, como se muestra en la Figura 5; lo cual asegura la adherencia del cobre con el hidrogel por ambas caras, al ponerlas en una prensa. Esto se llevó a cabo sin deformar el hidrogel.



Figura 5. Placa del hidrogel con cinta de cobre para caracterización electroquímica.

3.4 Voltamperometría

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica de las placas sintetizadas en un equipo *VoltaLab* modelo PST050, como se observa en la Figura 6, las cuales constaron de 5 ciclos, comenzando siempre desde 0 mV, entre -5000 mV y 5000 mV. Las pruebas fueron realizadas a dos diferentes rapidezces de barrido, 100 mV/s y 500 mV/s. Se tomó una rapidez típica de barrido; posteriormente se realizó una voltamperometría a una rapidez mayor para buscar diferencias en los voltamperogramas, tales como amplitud de la histéresis, aparición y desaparición de picos o mejor definición de algún pico.

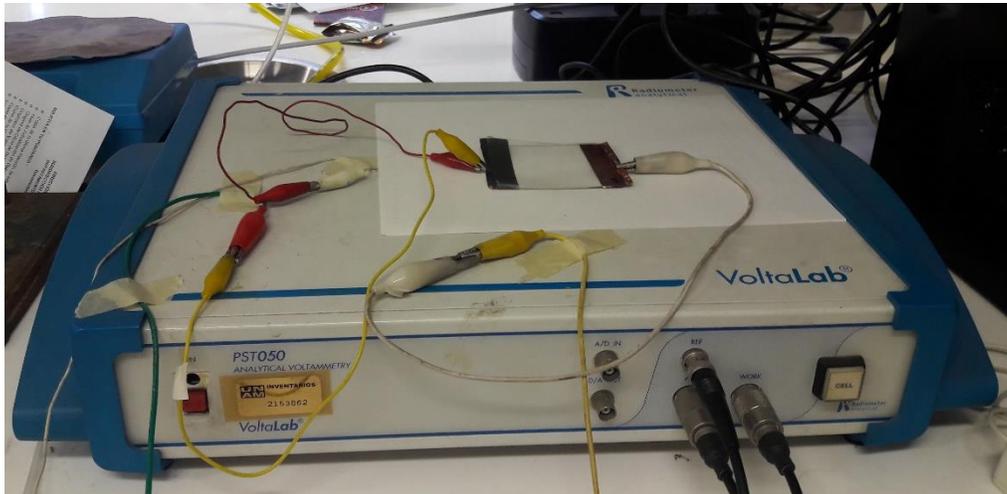


Figura 6. Equipo para caracterización electroquímica.

3.5 Cronoamperometría

Para cada material se realizaron 4 pruebas de cronoamperometría en forma de escalón, con dos potenciales en cada prueba, en un equipo VoltaLab modelo PST050, como se observa en la Figura 6.

Potencial 1: 0 mV, durante 10 segundos.

Potencial 2: 5000, 8000, 10000 o 15000 mV durante 60 segundos.

3.6 Índice de Hinchamiento

Para realizar la medición del índice de hinchamiento se usaron muestras en forma de placa de 4 cm². Estas placas fueron primeramente lavadas, usando dos ciclos de lavado. Las muestras se hincharon en agua desionizada durante 24 h, a temperatura ambiente. Posteriormente se secaban a 50 °C y 8 in Hg de presión de vacío por 24 h. Este lavado se hizo para remover iones y sales del medio. Con eso se podría evaluar el índice de hinchamiento libre de cualquier efecto por la presencia de iones dispersos como litio, restos del persulfato de amonio o incluso sodio proveniente del 4-vinilbencenosulfonato de sodio.

Una vez retirados los iones de las placas, éstas fueron pesadas estando secas y completamente contraídas. Posteriormente se pusieron a hinchar en 20 mL de agua desionizada durante 48 h, a temperatura ambiente. Al concluir el tiempo, se registró el peso final. El índice de hinchamiento fue calculado conforme a la ecuación (10).

El índice de hinchamiento proporciona un indicio de cuánto puede crecer la red cuando absorbe un disolvente debido a que el polímero no se solubiliza.

4. Resultados y Discusión

4.1 Voltamperometría

En el Apéndice 2 se muestran los resultados de voltamperometría para cada uno de los experimentos. Se muestran los 5 ciclos (-5 V a 5 V) de cada placa para las dos rapidezces de barrido (100 mV/s y 500 mV/s).

En los diferentes ciclos se puede observar las diferencias en la respuesta del material a lo largo de la prueba. En la mayoría de los casos no se observa una gran diferencia, lo cual indica que el comportamiento eléctrico de la red no varía conforme se realizan los ciclos. En las pruebas en las que se aprecia diferencia entre ciclos, el primero es en el cual se ve mayor cambio, por lo cual se descartó para realizar cálculos.

Los resultados de la voltamperometría se muestran de la Figura 7 a la Figura 9 para una rapidez de barrido de 100 mV/s y de la Figura 10 a la Figura 12 para una rapidez de barrido de 500 mV/s. Los resultados fueron ordenados en tres gráficas con tres experimentos, dividiendo los tres grados de entrecruzamiento por cada nivel de PSS.

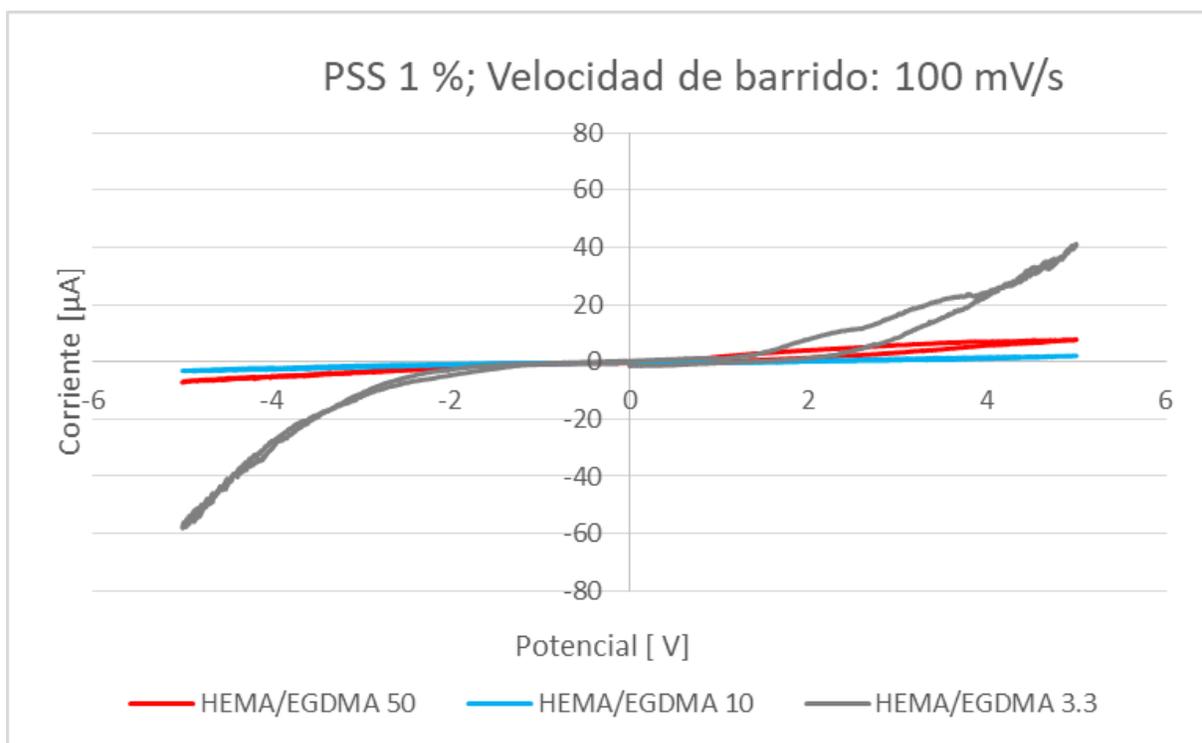


Figura 7. Resultados de voltamperometría, experimentos 201-203 (PSS 1%). Rapidez de barrido 100 mV/s.

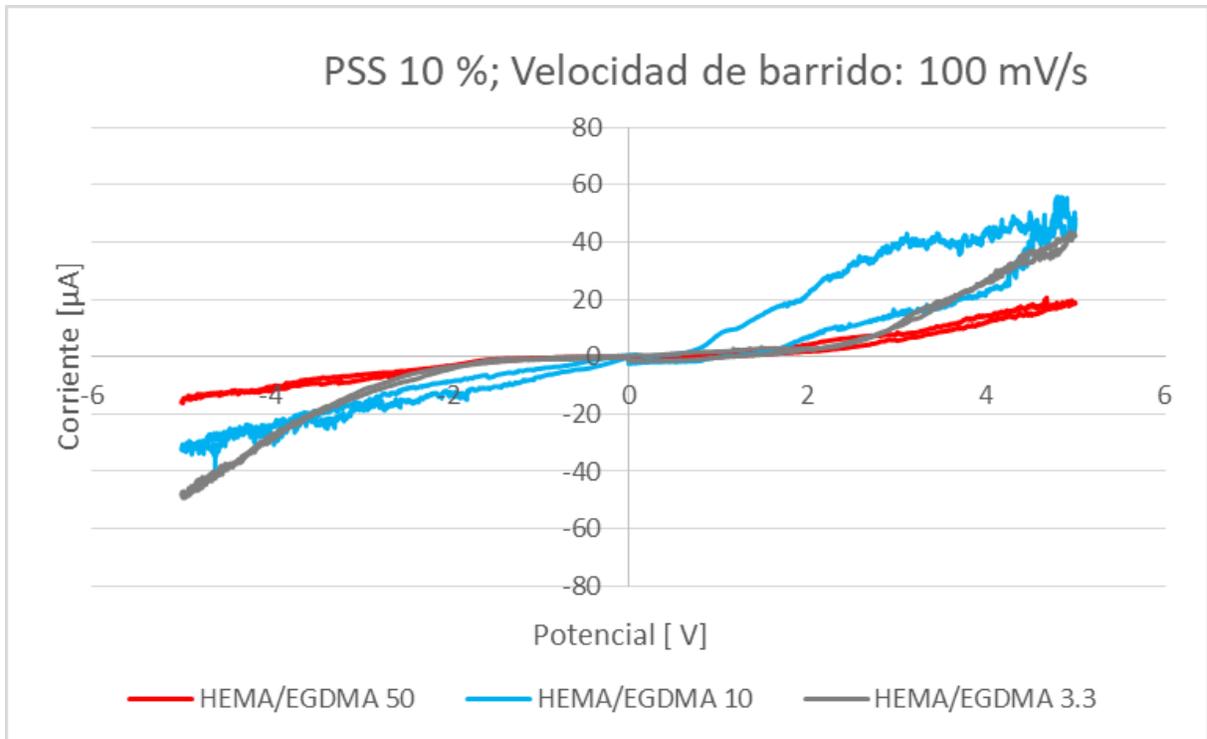


Figura 8. Resultados de voltamperometría, experimentos 204-206 (PSS 10%). Rapidez de barrido 100 mV/s.

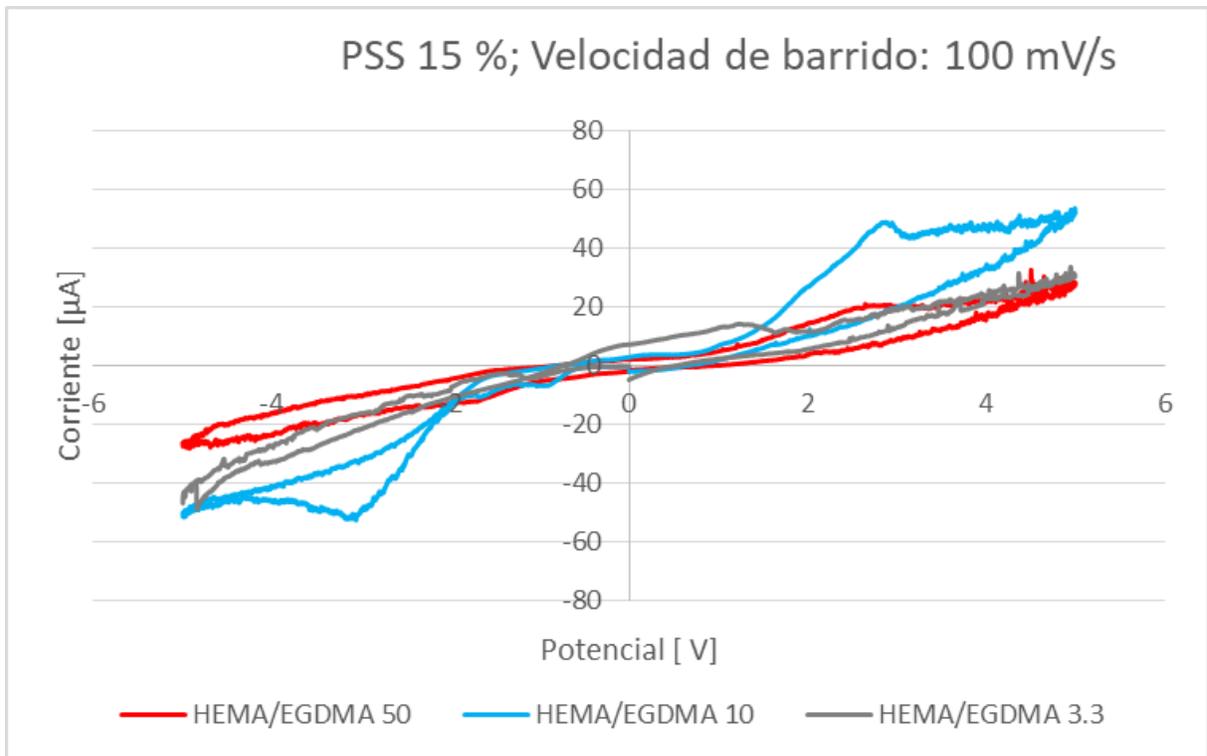


Figura 9. Resultados de voltamperometría, experimentos 207-209 (PSS 15%). Rapidez de barrido 100 mV/s.

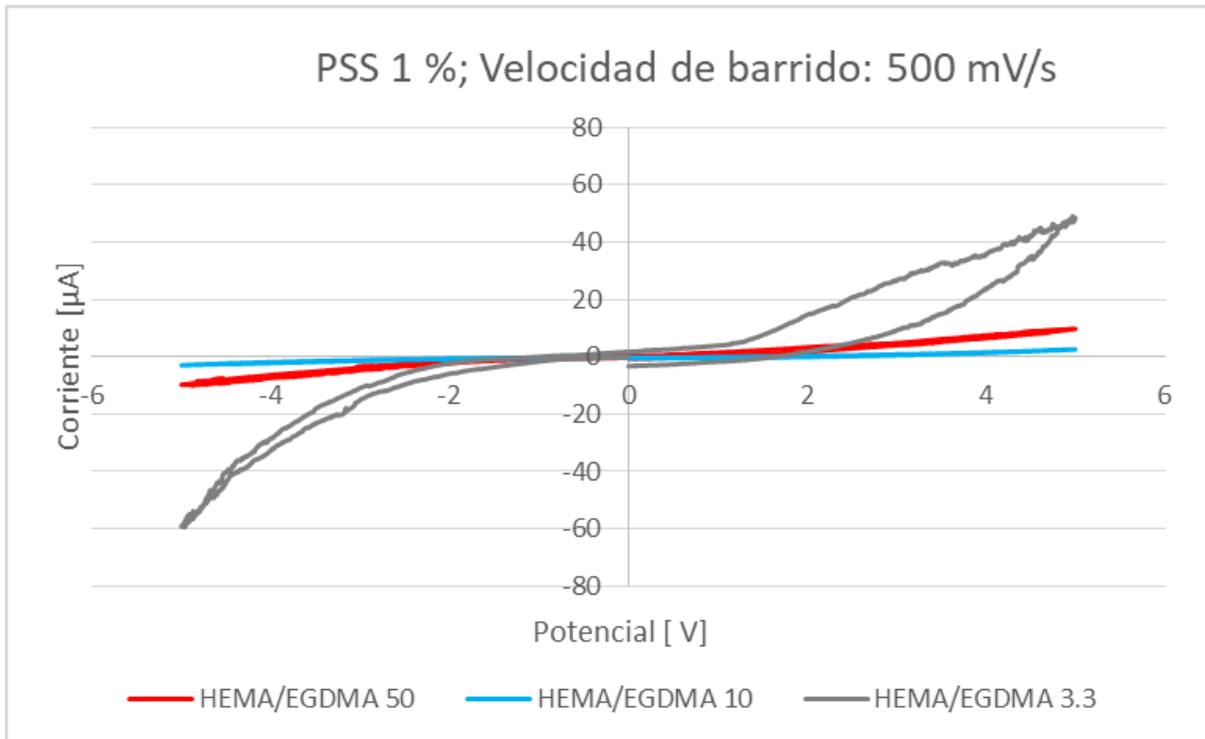


Figura 10. Resultados de voltamperometría, experimentos 201-203 (PSS 1%). Rapidez de barrido 500 mV/s.

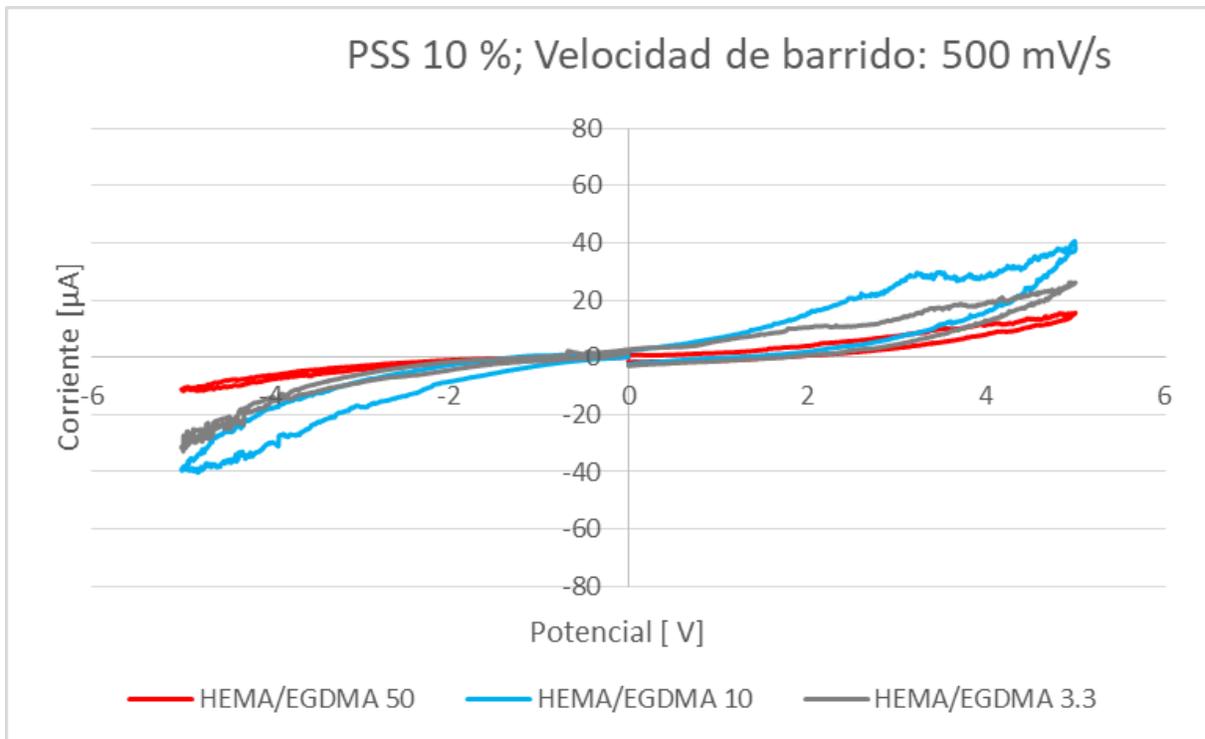


Figura 11. Resultados de voltamperometría, experimentos 204-206 (PSS 10%). Rapidez de barrido 500 mV/s.

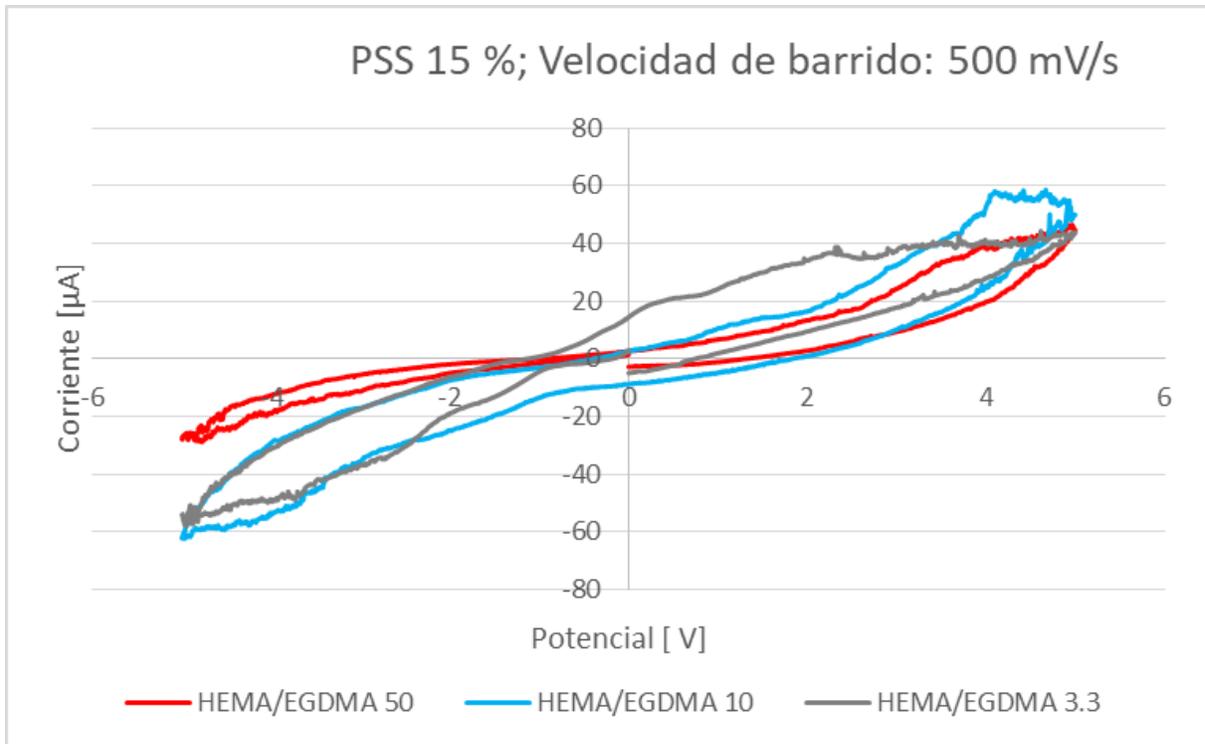


Figura 12. Resultados de voltamperometría, experimentos 207-209 (PSS 15%). Rapidez de barrido 500 mV/s.

Se puede observar que los resultados obtenidos para ambas rapidezces de barrido tienen la misma tendencia y un comportamiento muy similar, por lo que se puede decir que no hay gran diferencia entre ambas pruebas. En los resultados observamos una histéresis, lo cual sugiere que el movimiento de los iones dentro del material no puede ocurrir del mismo modo en ambos sentidos. Las placas que tienen 10 y 15% de PSS dentro de la red tienen una mayor concentración de iones debido al Na^+ perteneciente a esta unidad monomérica. En los resultados de estas placas se puede observar un cambio en la pendiente, lo cual sugiere del movimiento de los diferentes iones contenidos en la red a diferente potencial aplicado en el material.

Cuando la corriente que pasa por un material mantiene una relación lineal con el potencial que se le aplica se puede decir que se acerca a un comportamiento óhmico. Los materiales obtenidos presentan un cambio en la pendiente, de acuerdo con la ley de Ohm, ecuación (21); la resistencia del material varía con el potencial que se le aplica.

$$I = \frac{V}{R} \tag{21}$$

R: Resistencia (Ω)

I: Corriente (A)

V: Potencial (V)

Despreciando el cambio en la pendiente de los voltamperogramas, utilizando la ley de Ohm, se puede calcular una resistencia asumiendo que tienen una pendiente constante. En el Apéndice 3 se muestran los valores de potencial y corriente utilizados para calcular la resistencia, que fue calculada con la ecuación (22). Los resultados de resistencia se muestran en la Tabla 3.

$$R = \frac{V_2 - V_1}{I_2 - I_1} \quad (22)$$

R: Resistencia (Ω)

I: Corriente (A)

V: Potencial (V)

Tabla 3. Resistencia de materiales para ambas rapideces de barrido.

Placa (#)	PSS (%)	HEMA/EGDMA	Resistencia 100 mV/s (Ω)	Resistencia 500 mV/s (Ω)
201	1	38	$6.81 \cdot 10^5$	$5.12 \cdot 10^5$
202	1	10	$19.2 \cdot 10^5$	$18.1 \cdot 10^5$
203	1	3.3	$1.00 \cdot 10^5$	$0.93 \cdot 10^5$
204	10	50	$2.96 \cdot 10^5$	$3.74 \cdot 10^5$
205	10	10	$1.25 \cdot 10^5$	$1.31 \cdot 10^5$
206	10	3.3	$1.10 \cdot 10^5$	$1.74 \cdot 10^5$
207	15	6	$1.86 \cdot 10^5$	$1.38 \cdot 10^5$
208	13	10	$0.97 \cdot 10^5$	$0.66 \cdot 10^5$
209	15	3.3	$1.27 \cdot 10^5$	$1.02 \cdot 10^5$

Las resistencias calculadas con ambas rapideces de barrido tienen el mismo orden de magnitud y valores muy similares. Para poder observarlos mejor, los resultados son presentados en gráficas en tres dimensiones. En los ejes X y Y se muestra las variables en la composición del material, y en el eje Z la variable medida. La Figura 13 muestra los resultados para una rapidez de barrido de 100 mV/s y en la Figura 14 para una rapidez de barrido de 500 mV/s.

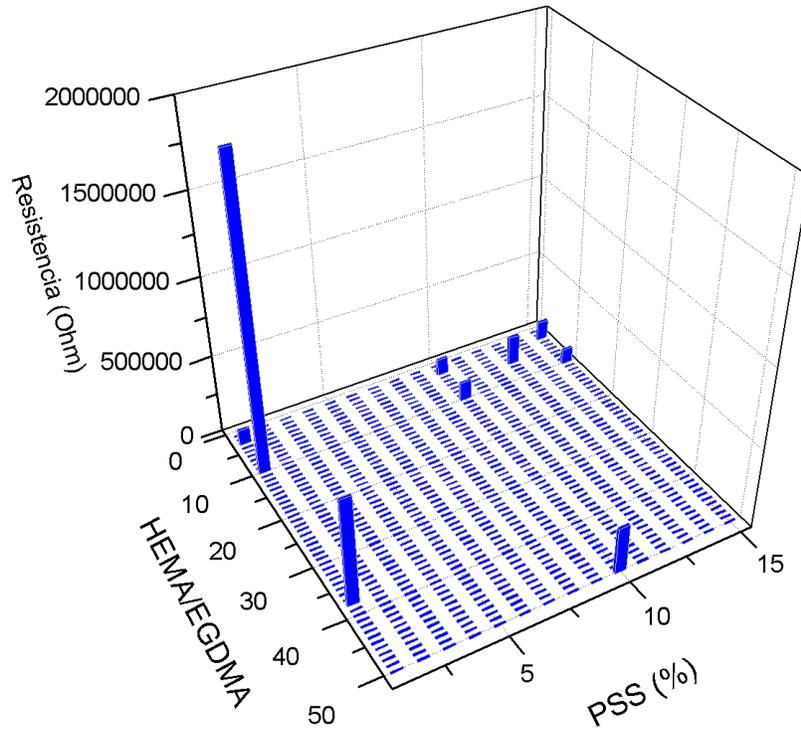


Figura 13. Resistencia de materiales calculada a partir de voltamperometría (100 mV/s).

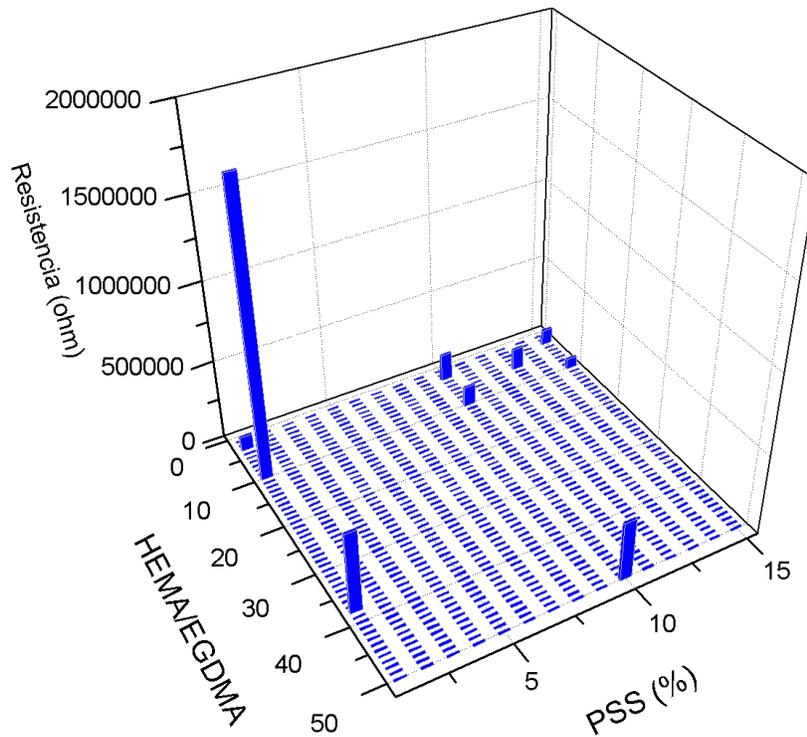


Figura 14. Resistencia de materiales calculada a partir de voltamperometría (500 mV/s).

De las Figura 13 y Figura 14 se puede observar que los materiales que mayor resistencia presentan son los que tienen la menor concentración de unidad monomérica con propiedades iónicas (PSS) dentro de la red. Las redes con menor resistencia son aquellas que contienen la mayor cantidad de unidades monoméricas con propiedades iónicas y el mayor grado de entrecruzamiento. En ambos casos la placa con menor resistencia es la que contiene la mayor cantidad de PSS en su estructura y tiene el grado de entrecruzamiento intermedio.

Se obtuvo la carga que pasa a través utilizando un solo ciclo para cada material. Con la rapidez de barrido se cambió la coordenada de voltaje a tiempo utilizando la ecuación (23). A partir de la definición de corriente, ecuación (24), se puede calcular la carga que pasa por la placa utilizando la ecuación (25).

$$t = \frac{V}{v} \tag{23}$$

V: Potencial (mV)

v: Rapidez de barrido (mV/s)

t : Tiempo (s)

$$I = \frac{dq}{dt} \tag{24}$$

$$q = \int I dt \tag{25}$$

q: Carga (C)

I: Corriente (A)

t: Tiempo (s)

Dado que no se cuenta con una función que describe cómo cambia el potencial con respecto al tiempo, no se puede realizar la integral de forma analítica, por lo que se realizó mediante la utilización de un método numérico. Se realizaron sumas de Riemann, utilizando el programa Microsoft Excel, para obtener el área bajo la curva en la gráfica de corriente contra tiempo para todas las placas en un solo ciclo. Los resultados obtenidos de la carga que pasa a través de las placas se presentan en la Tabla 4 para las dos rapidezces de barrido; en la Figura 15 para una rapidez de barrido de 100 mV/s y en la Figura 16 para una rapidez de barrido de 500 mV/s.

Tabla 4. Resultados de carga en placas para ambas rapideces de barrido.

Placa	PSS	HEMA/EGDMA	Carga 100 mV/s	Carga 500 mV/s
(#)	(%)		(C)	(C)
201	1	38	$0.66 \cdot 10^{-3}$	$0.15 \cdot 10^{-3}$
202	1	10	$0.22 \cdot 10^{-3}$	$0.04 \cdot 10^{-3}$
203	1	3.3	$2.64 \cdot 10^{-3}$	$0.63 \cdot 10^{-3}$
204	10	50	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$0.18 \cdot 10^{-3}$
205	10	10	$3.51 \cdot 10^{-3}$	$0.53 \cdot 10^{-3}$
206	10	3.3	$2.61 \cdot 10^{-3}$	$0.35 \cdot 10^{-3}$
207	15	6	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$0.49 \cdot 10^{-3}$
208	13	10	$4.92 \cdot 10^{-3}$	$0.82 \cdot 10^{-3}$
209	15	3.3	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-3}$

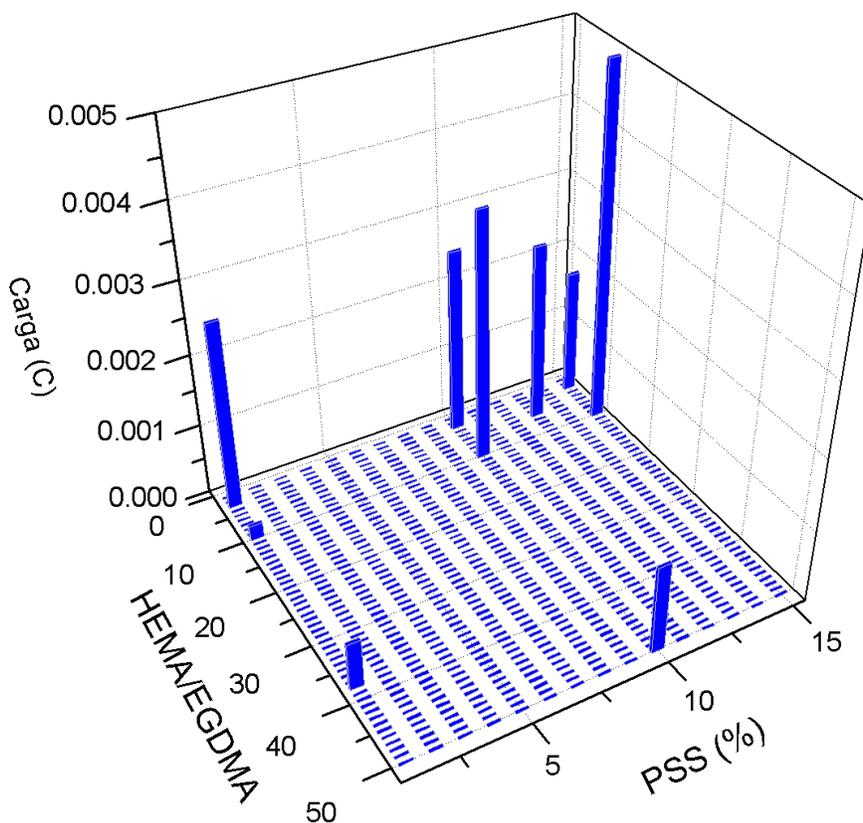


Figura 15. Carga que pasa a través de las placas. Rapidez de barrido 100 mV/s.

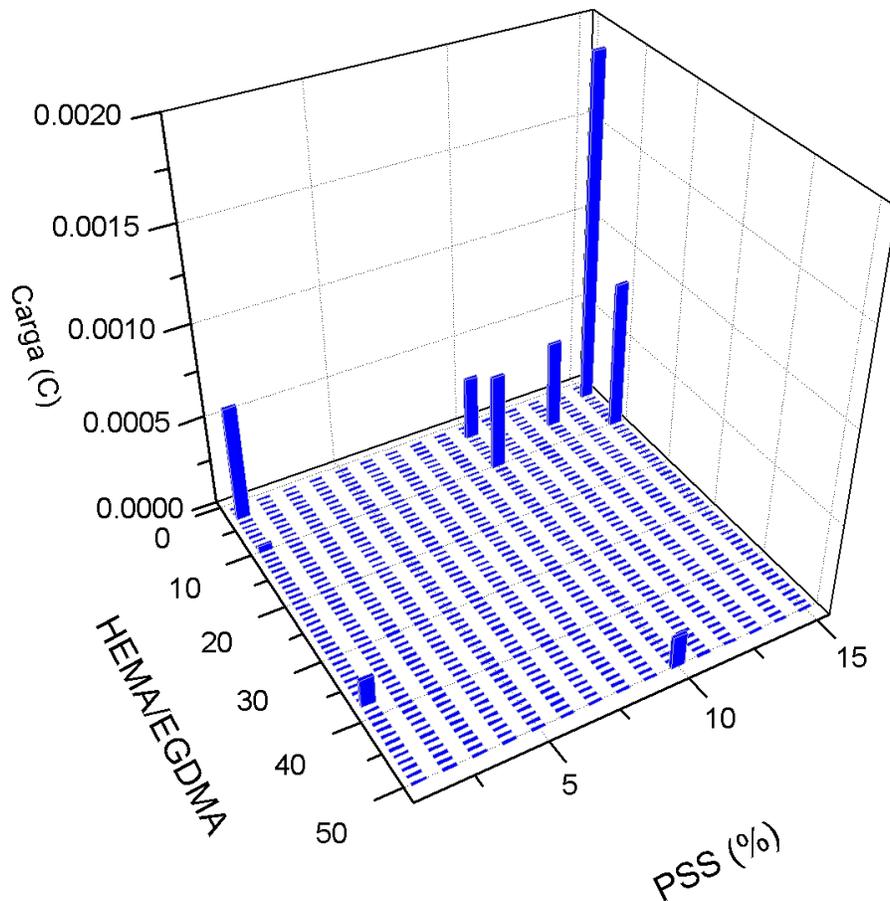


Figura 16. Carga que pasa a través de las placas. Rapidez de barrido 500 mV/s.

Los valores de carga obtenidos de la caracterización con una rapidez de barrido de 100 mV/s dan mayores que los obtenidos con 500 mV/s. La tendencia que se observa es inversa a la obtenida en la resistencia lo cual da indicios sobre la selección de combinación de variables (grado de entrecruzamiento y unidad monomérica con propiedades iónicas) que favorecen las propiedades eléctricas medidas de los materiales. Se puede observar que las redes que tienen mayor cantidad de unidades monoméricas con propiedades iónicas, PSS, permiten mayor paso de carga. Un mayor grado de entrecruzamiento favorece de igual manera al paso de corriente; sin embargo, se observa que las placas en donde se tiene el grado de entrecruzamiento más alto, la corriente disminuye. En la Figura 16 no se observa esta disminución para la placa con mayor grado de entrecruzamiento, placa con 15% de PSS y una relación HEMA/EGDMA de 3.3. Sin embargo, el valor de carga obtenido es similar para ambas rapideces de barrido, y menor al obtenido en la placa con 15% de PSS, con una relación HEMA/EGDMA de 10.

4.2 Cronoamperometría

Los resultados de cronoamperometría se muestran en el Apéndice 4, de la Figura 43 a la Figura 51. Se realizó un cálculo de resistencia de los materiales utilizado la ley de Ohm, ecuación (21), y haciendo una regresión lineal de los resultados de las pruebas de voltamperometría, mostrados en la Tabla 5, con la ecuación (22). Se tomaron los valores de potencial dados al equipo y el valor de corriente cuando la gráfica se mantiene constante. Los resultados de la regresión lineal se muestran en el Apéndice 5.

Tabla 5. Datos de corriente (ampere) bajo distintos potenciales para cálculo de resistencia en prueba de cronoamperometría

Potencial	Placa								
	201	202	203	204	205	206	207	208	209
5 V	6.12E-06	7.75E-07	2.39E-05	8.69E-06	7.69E-06	2.23E-05	1.32E-05	2.31E-05	2.02E-05
8 V	1.41E-05	3.61E-06	5.12E-05	2.11E-05	2.96E-05	8.21E-05	6.20E-05	8.17E-05	6.00E-05
10 V	1.70E-05	6.66E-06	7.43E-05	3.34E-05	5.34E-05	1.14E-04	9.06E-05	1.33E-04	8.38E-05
15 V	2.69E-05	1.64E-05	1.55E-04	7.45E-05	1.40E-04	-	-	-	1.36E-04

Los resultados de resistencia obtenidos se muestran en la Tabla 6 y la Figura 17.

Tabla 6. Valores de resistencia obtenidos por cronoamperometría.

Placa (#)	PSS (%)	HEMA/EGDMA	Resistencia 100 mV/s (Ω)
201	1	38	$4.87 \cdot 10^5$
202	1	10	$6.10 \cdot 10^5$
203	1	3.3	$0.73 \cdot 10^5$
204	10	50	$1.45 \cdot 10^5$
205	10	10	$0.71 \cdot 10^5$
206	10	3.3	$0.53 \cdot 10^5$
207	15	6	$0.64 \cdot 10^5$
208	13	10	$0.45 \cdot 10^5$
209	15	3.3	$0.87 \cdot 10^5$

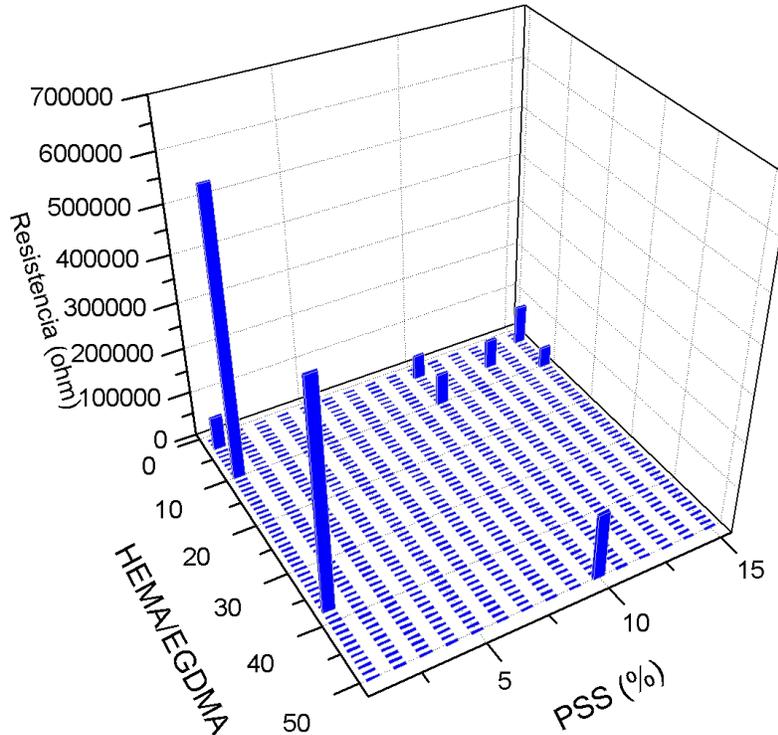


Figura 17. Resistencia de materiales calculada a partir de cronoamperometría.

De la Figura 17 se puede observar que la tendencia es la misma que la obtenida con las pruebas de voltamperometría. Las placas con un grado de entrecruzamiento mayor tienen una mayor resistencia, y el incremento en la unidad monomérica con propiedades iónicas disminuye la resistencia de los materiales. Se aprecia que las placas con una mayor cantidad de PSS y un grado de entrecruzamiento mayor son las que presentan menores valores de resistencia.

4.3 Índice de Hinchamiento

Las redes poliméricas sintetizadas por radicales libres crecen de manera aleatoria, por lo cual no se puede tener una determinación certera del tamaño de las cadenas que conforman la red. Dentro de las ecuaciones derivadas de la teoría de Flory-Rehner existen ecuaciones que se pueden utilizar para hacer un cálculo promedio de cuál sería el peso molecular entre sitios de entrecruzamiento (M_c) en un gel. Para realizar este cálculo es necesario obtener el valor de índice de hinchamiento del material.

Después de realizar un lavado de los materiales para evitar que tuvieran sales o algún otro material, se tomaron los pesos del material seco y el material hinchando, como se muestra en la Tabla 7. Los resultados se grafican en la Figura 18, para su mejor análisis.

Tabla 7. Peso seco e hinchado para cálculo de índice de hinchamiento (S.I.).

Placa	PSS	HEMA/EGDMA	Material seco	Material hinchado	S I
(#)	(%)		(g)	(g)	(%)
201	1	38	0.4372	0.7495	171%
202	1	10	0.4075	0.6154	151%
203	1	3.3	0.4162	0.6832	164%
204	10	50	0.4587	2.1889	477%
205	10	10	0.4449	1.0479	236%
206	10	3.3	0.4901	0.8891	181%
207	15	6	0.4453	2.7173	610%
208	13	10	0.4353	1.2205	280%
209	15	3.3	0.486	0.9858	203%

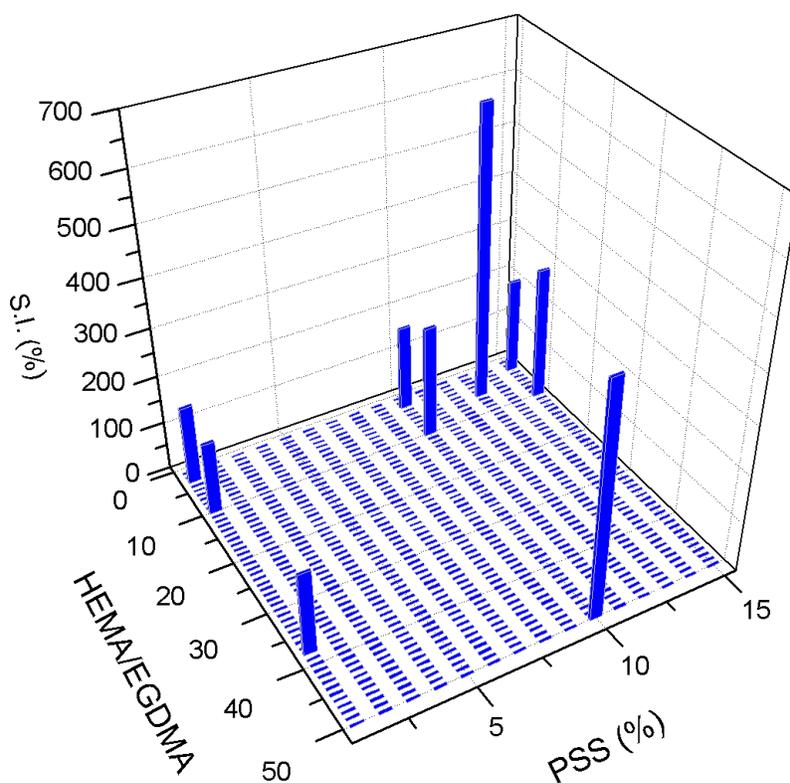


Figura 18. Índice de hinchamiento placas 201 a 209.

Los resultados observados de índice de hinchamiento son los esperados con respecto a ambas variables. Cuando se tiene una relación menor de monómero principal con entrecruzante, significa que se tiene una red muy entrecruzada, lo cual le da poca movilidad

a los iones y disminuye su capacidad de crecimiento, obteniendo como resultado una baja capacidad para remeter agua. Conforme esta relación crece, se tiene una red menos entrecruzada y por ende, con una mayor capacidad de hinchamiento, lo que indica una mayor retención de agua.

La segunda variable es la unidad monomérica con propiedades iónicas dentro de la red. Este monómero iónico tiene la capacidad de retener agua debido a su solvatación. Se observa que a medida que es aumentada su concentración, la red tiene una mayor capacidad de retener agua. Se tiene un experimento con un resultado atípico, pero, se puede tomar como correcto.

4.4 Cálculo del Peso Molecular Promedio Entre Nodos (Mc).

El peso molecular entre sitios de entrecruzamiento (Mc) fue calculado utilizando las ecuaciones previamente descritas para el modelo en presencia de agua, ecuación (17). En la Tabla 8 y Figura 19 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Tabla con resultados de Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento (Mc)

Placa	PSS	HEMA/EGDMA	Mc
(#)	(%)		g/mol
201	1	38	83
202	1	10	50
203	1	3.3	70
204	10	50	1922
205	10	10	249
206	10	3.3	102
207	15	6	3624
208	13	10	428
209	15	3.3	152

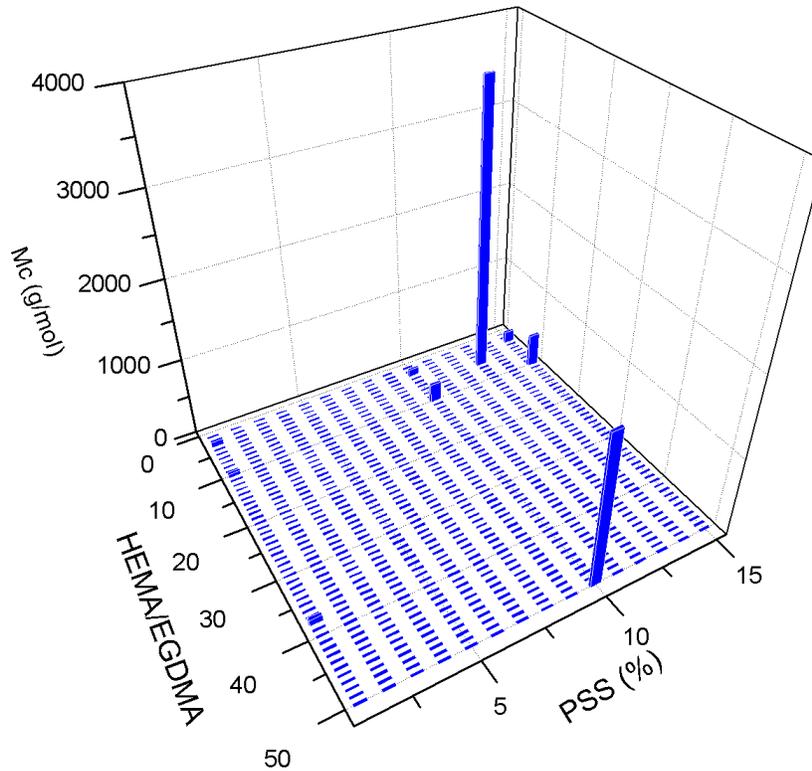
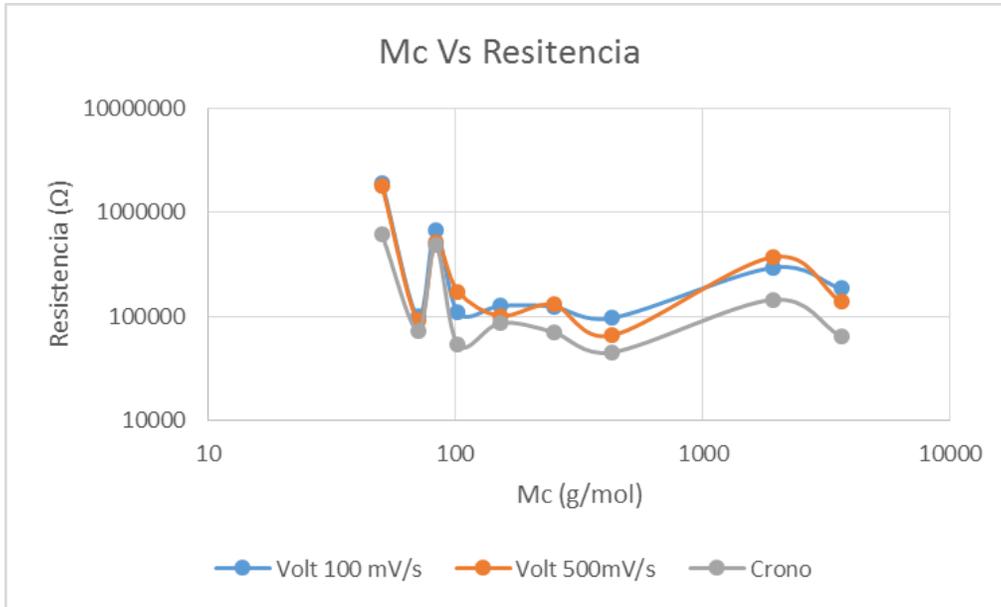


Figura 19. Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento placas 201 a 209.

Dado que la polimerización fue llevada a cabo en una celda con un volumen limitado, el polímero tuvo fijo el volumen en su formación, sin la posibilidad de crecer, lo cual pudo repercutir en el índice de hinchamiento. Al tener valores pequeños de índice de hinchamiento, se pueden observar que en la mayoría de los casos M_c es muy pequeño. Se tienen dos experimentos con M_c mayor que el de la mayoría; estos son experimentos con una gran concentración de PSS en la red.

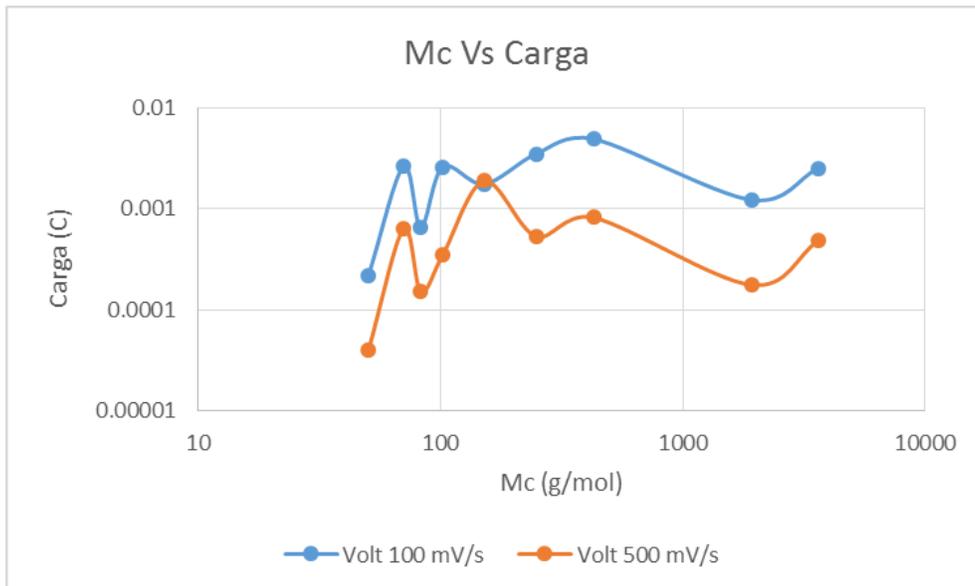
Para poder comparar el comportamiento de las propiedades eléctricas en función del M_c , se realizaron las Figura 20 y Figura 21.

De la Figura 20 se puede observar que los resultados obtenidos tienen la misma tendencia en las tres pruebas. Dentro de la red se tiene más de una unidad monomérica, por lo que la interacción de los iones con la red depende tanto de la composición de la red como del espacio que queda libre, generado por las diferentes cadenas entre los sitios de entrecruzamiento. Considerando el tamaño de las cadenas entre sitios de entrecruzamiento, se observa que con valores bajos de M_c la resistencia es mayor, aunque hay valores en los que baja drásticamente, posiblemente debido a la presencia de los iones unidos a la red; para valores intermedios de M_c se tiene una disminución en la resistencia, y para los valores más altos de M_c hay un aumento.



Volt 100mV/s: Resultados obtenidos a partir de prueba de Voltamperometría con una rapidez de barrido de 100 mV/s.
 Volt 500mV/s: Resultados obtenidos a partir de prueba de Voltamperometría con una rapidez de barrido de 500 mV/s.
 Crono: Resultados obtenidos a partir de prueba de cronoamperometría.

Figura 20. Relación entre Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento y resistencia de materiales.



Volt 100mV/s: Resultados obtenidos a partir de prueba de Voltamperometría con una rapidez de barrido de 100 mV/s.
 Volt 500mV/s: Resultados obtenidos a partir de prueba de Voltamperometría con una rapidez de barrido de 500 mV/s.

Figura 21. Relación entre Peso molecular entre sitios de entrecruzamiento y carga de materiales.

En la Figura 21 se aprecian los resultados obtenidos tienen la misma relación con M_c pero con valores menores para los resultados obtenidos con una rapidez de barrido de 500 mV/s. Cuando M_c es muy bajo se tienen valores de carga muy bajos; para los valores intermedios, la carga los valores más altos, pero con los valores más altos de M_c nuevamente baja la carga.

En ambas pruebas, los valores intermedios de M_c son similares, generando los mejores valores (baja resistencia y mayor carga) de las propiedades eléctricas. Debido a las interacciones de los iones con los grupos funcionales de las unidades monoméricas en la red, no se puede decir que los valores de las propiedades eléctricas estén únicamente en función de M_c .

La relación más grande de HEMA/EGDMA, que representa a la placa con un mayor grado de entrecruzamiento, no posee las mejores propiedades eléctricas. La explicación de este comportamiento se da en términos del tamaño relativo de un poro u orificio de la red polimérica. Al unir diez unidades monoméricas, como se muestra en la Figura 22, el lazo formado tendría un diámetro de 34×10^{-10} m. El radio del ion litio es de 0.6×10^{-10} m. Pero este mismo ion solvatado (rodeado de agua) tiene un radio 3.8×10^{-10} m, como podemos observar en la Figura 22. Adicionalmente el ion del p-estireno sulfonato de sodio, esquematizado en color verde en la Figura 23, interfiere con el paso del litio por su carga.

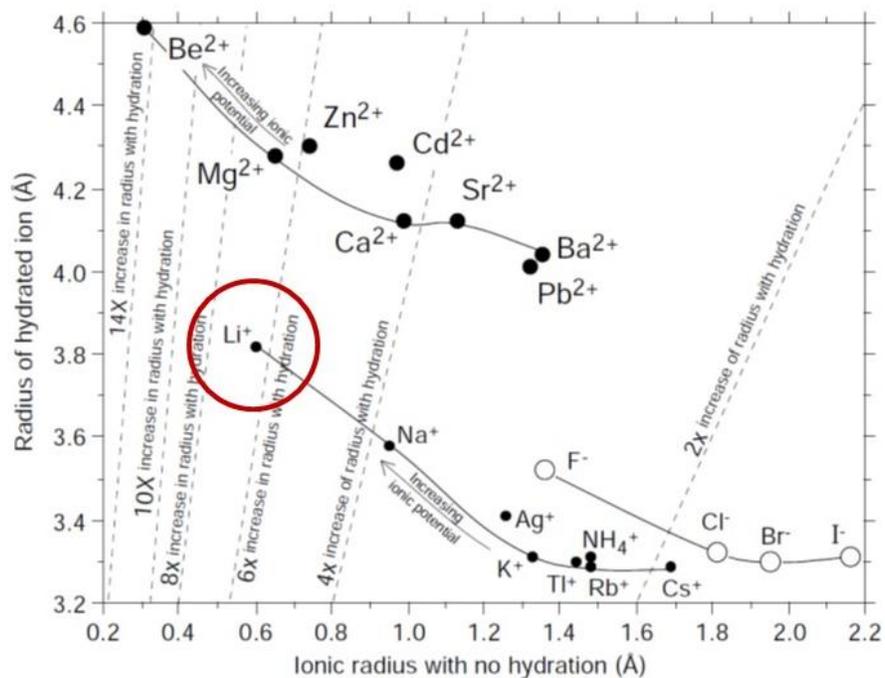


Figura 22. Diagrama con radios iónicos sin hidratar e hidratados.

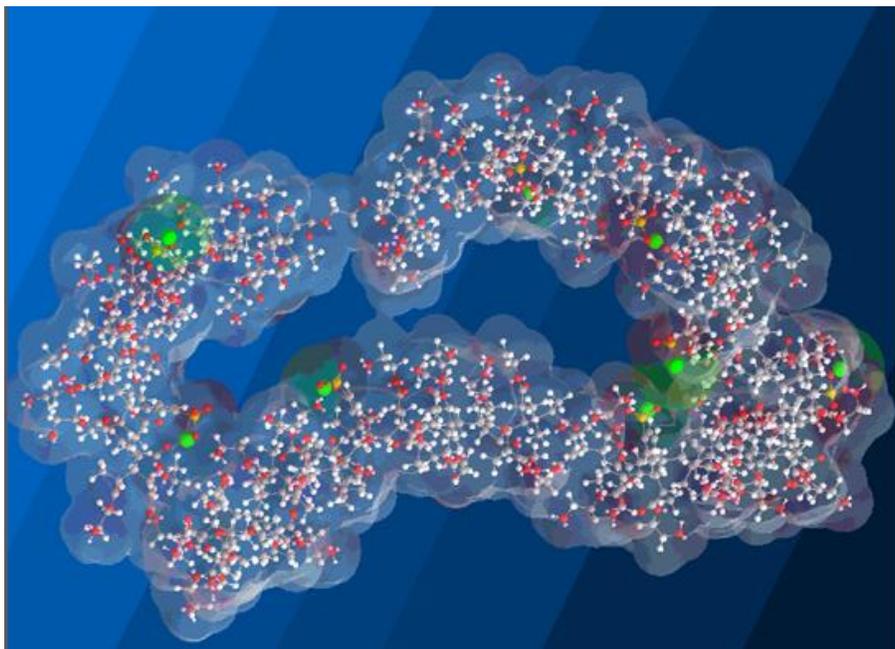


Figura 23. Representación tridimensional de red polimérica, realizada en Chembiodraw, con 10 unidades monoméricas entre sitios de entrecruzamiento. Representa la superficie accesible a una molécula de ion Li⁺ hidratada.

5. Conclusiones

Los valores de resistencia obtenidos para los hidrogeles con agua y litio, basados en HEMA, PSS y EGDMA van de los 60 k Ω a los 600 k Ω , con dos valores cercanos a los 2 M Ω . Las redes con mayor resistencia son las que contienen la menor cantidad de PSS. Los valores de carga van de los 40 μ C a los 5 mC. Las redes con mayor carga son las que tienen menores relaciones HEMA/EGDMA.

La variable que tiene mayor impacto sobre la resistencia de los materiales es la cantidad de PSS presente en la red, mientras que la variable con mayor impacto sobre la carga es el grado de entrecruzamiento. La placa con menor resistencia para los tres valores calculados es el experimento 208; mayor concentración de PSS y relación intermedia de HEMA/EGDMA. La placa con mayor resistencia para los tres valores calculados es el experimento 202; menor concentración de PSS y relación intermedia de HEMA/EGDMA. La placa con menor carga para los tres valores calculados es el experimento 202; menor concentración de PSS y relación intermedia de HEMA/EGDMA. La placa con mayor resistencia para los tres valores calculados es el experimento 208; mayor concentración de PSS y relación intermedia de HEMA/EGDMA.

La presencia de iones sulfonato, de carga negativa y opuesta al Li⁺, ayuda al movimiento de los iones a través de la red. Esto se ve al aumentar la cantidad de iones sulfonato y al reducir el tamaño de las cadenas que forman la red, lo que propicia que sea más fácil encontrar un grupo iónico colgante del polímero. Al cerrarse demasiado la red, se restringe el paso de los iones solvatados, debido a que en un menor espacio se tiene una cantidad elevada de grupos sulfonato, confinando a los iones litio a una "caja" con paredes de hidrogel iónicas.

En la Figura 24 se muestra una esquematización de los resultados obtenidos en el presente trabajo. Se presenta a manera de cuadro los resultados de índice de hinchamiento, resistencia y carga eléctrica. El cuadro contiene los nueve hidrogeles en los cuales se representa; la disminución del tamaño de las cadenas entre nodos (sitios de entrecruzamiento) y la presencia de grupos sulfonato, como cruces azules.

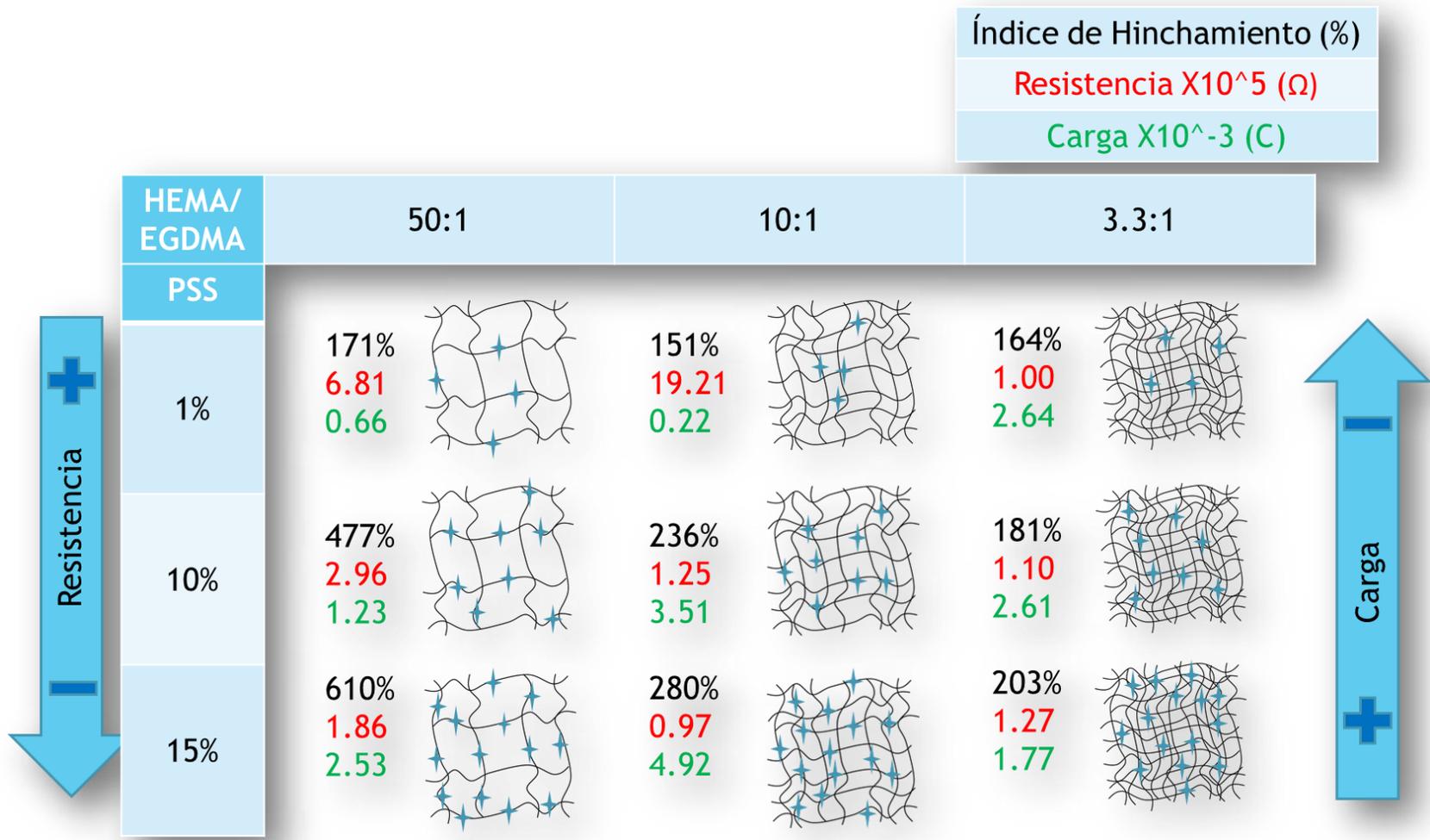


Figura 24. Esquematzación de resultados de propiedades eléctricas e índice de hinchamiento obtenidos mediante caracterización de hidrogeles.

6. Referencias Bibliográficas

- Conway, B. (1981). *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*. Netherlands: Elsevier Science Ltd.
- Cox, D. R. (2000). *The theory of the design of experiments*. New York: CHAPMAN & HALL/CRC.
- Huggins, R. A. (2009). *Advanced Batteries*. New York: Springer Science+Business Media.
- Hyunyeon Cha, J. K. (2018). Issues and Challenges Facing Flexible Lithium-Ion Batteries for Practical Application. *Small* 2018, 14:1702989.
- Kokkarachedu Varaprasad, G. M. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering*, 958-971.
- Lanceros-Méndez, S., & Costa, C. M. (2018). *Printed Batteries. Materials, Technologies and Applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd.
- Nobuhiko Yui, R. J. (2004). *Reflexive Polymers and Hydrogels. Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*. New York: CRC Press.
- R. C. Agrawal, G. P. (2008). Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(22).
- Reddy, T. B. (2011). *Linden's Handbook of Batteries*. United States: McGraw-Hill.
- Sperling, L. (2006). *Introduction To Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Tao, T., Lu, S., & Chen, Y. (2018). A Review of Advanced Flexible Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials Technologies*, 3:1700375.
- Tehrani, Z., Korochkina, T., Govindarajan, S., Thomas, D., O'Mahony, J., Kettle, J., Gethin, D. (2015). Ultra-thin flexible screen printed rechargeable polymer battery for wearable electronic applications. *Organic electronics*, 26:386–394.
- Wu, Z., Wang, Y., Liu, X., Ly, C., & Li, Y. (2019). Carbon-Nanomaterial-Based Flexible Batteries for Wearable Electronics. *Advanced Materials* , 31:1800716.
- Yui, N., Mrsny, R., & Park, K. (2004). *Reflexive Polymers and Hydrogels. Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press LLC.
- Zanello, P. (2003). *Inorganic Electrochemistry Theory, Practice and Application*. Cornwall, UK: RS C.

Zhang, C., Zhu, J., Lin, H., & Huang, W. (2018). Flexible Fiber and Fabric Batteries. *Advanced Materials Technologies*, 3:1700302.

Zhang, Q., Liu, K., Ding, F., & Liu, X. (2017). Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium. *Nano Research*, 4139–4174. doi:0.1007/s12274-017-1763-4

7. Apéndices

Apéndice 1: Formulación de placas. Pesos teóricos y experimentales

Tabla 9. Formulación de placa 201. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 1%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
201						
HEMA	5.7676	5.782	50	38	1	1%
EGDMA	0.1154	0.1526				
Agua	3.5644	3.5841				
PSS	0.0577	0.0593				
LiClO₄	1.1881	1.1919				
Agua	1.1881	1.1866				
APS	0.1188	0.1165				

Tabla 10. Formulación de placa 202. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 1%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
202						
HEMA	5.3518	5.4176	10	10	1	1%
EGDMA	0.5352	0.5445				
Agua	3.5643	3.5933				
PSS	0.0589	0.0695				
LiClO₄	1.1828	1.1939				
Agua	1.1881	1.2038				
APS	0.1189	0.1197				

Tabla 11. Formulación de placa 203. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 1%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
203						
HEMA	4.5227	4.5495	3.3	3.3	1	1%
EGDMA	1.3568	1.3592				
Agua	3.5684	3.5964				
PSS	0.0588	0.0595				
LiClO₄	1.1850	1.1883				
Agua	1.1895	1.1903				
APS	0.1188	0.1238				

Tabla 12. Formulación de placa 204. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 10%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
204						
HEMA	5.2440	5.3068	50	50	10	10%
EGDMA	0.1049	0.1057				
Agua	3.5659	3.7198				
PSS	0.5926	0.5935				
LiClO4	1.1851	1.1916				
Agua	1.1886	1.1983				
APS	0.1188	0.1192				

Tabla 13. Formulación de placa 205. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 10%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
205						
HEMA	4.8555	4.8778	10	10	10	10%
EGDMA	0.4855	0.4898				
Agua	3.5688	3.5755				
PSS	0.5924	0.6055				
LiClO4	1.1896	1.1961				
Agua	1.1896	1.1939				
APS	0.1187	0.1305				

Tabla 14. Formulación de placa 206. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 10%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
206						
HEMA	4.1116	4.1160	3.3	3.3	10	10%
EGDMA	1.2335	1.2485				
Agua	3.5607	3.5695				
PSS	0.5962	0.5978				
LiClO4	1.1924	1.1951				
Agua	1.1869	1.1961				
APS	0.1188	0.1194				

Tabla 15. Formulación de placa 207. Relación HEMA/EGDMA: 50. Porcentaje peso PSS: 15%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
207						
HEMA	4.9505	4.9547	50	6	15	13%
EGDMA	0.0990	0.8923				
Agua	3.5644	3.5686				
PSS	0.8911	0.8923				
LiClO ₄	1.1881	1.2035				
Agua	1.1881	1.1950				
APS	0.1188	0.1206				

Tabla 16. Formulación de placa 208. Relación HEMA/EGDMA: 10. Porcentaje peso PSS: 15%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
208						
HEMA	4.5874	4.5892	10	10	15	15%
EGDMA	0.4587	0.4568				
Agua	3.5644	3.6229				
PSS	0.8899	0.8969				
LiClO ₄	1.1927	1.2065				
Agua	1.1881	1.1898				
APS	0.1187	0.1186				

Tabla 17. Formulación de placa 209. Relación HEMA/EGDMA: 3.3. Porcentaje peso PSS: 15%.

Placa	Peso (g)		HEMA/EGDMA		% PSS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
209						
HEMA	3.8827	3.8837	3.3	3.3	15	15%
EGDMA	1.1648	1.1662				
Agua	3.5644	3.5340				
PSS	0.8930	0.8945				
LiClO ₄	1.1881	1.1975				
Agua	1.1881	1.1914				
APS	0.1188	0.1215				

Apéndice 2: Resultados de ciclos en pruebas de voltamperometría para cada experimento

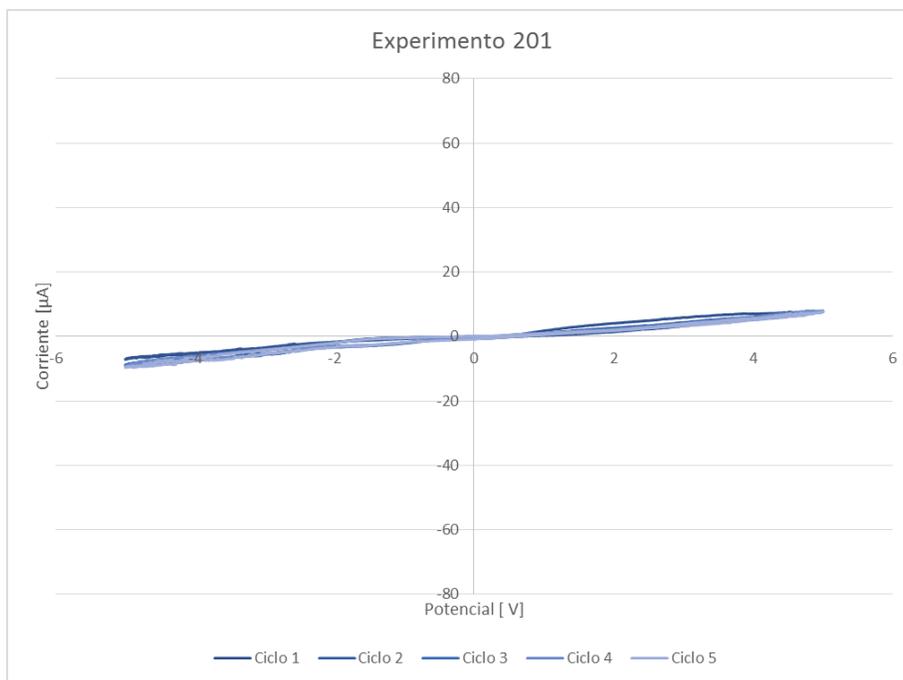


Figura 25 Resultados voltamperometría Placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s

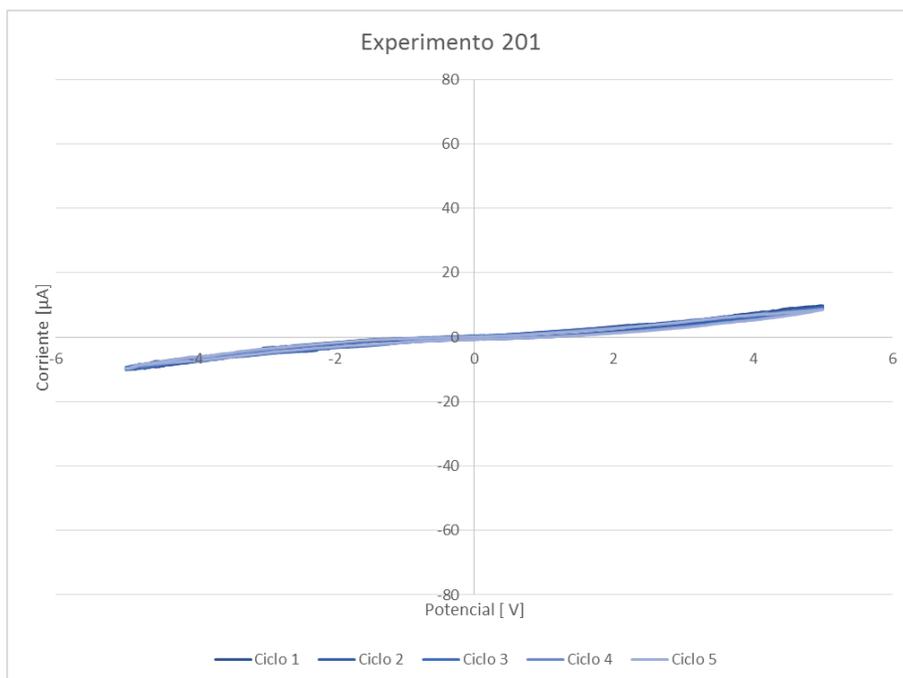


Figura 26 Resultados de voltamperometría Placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s

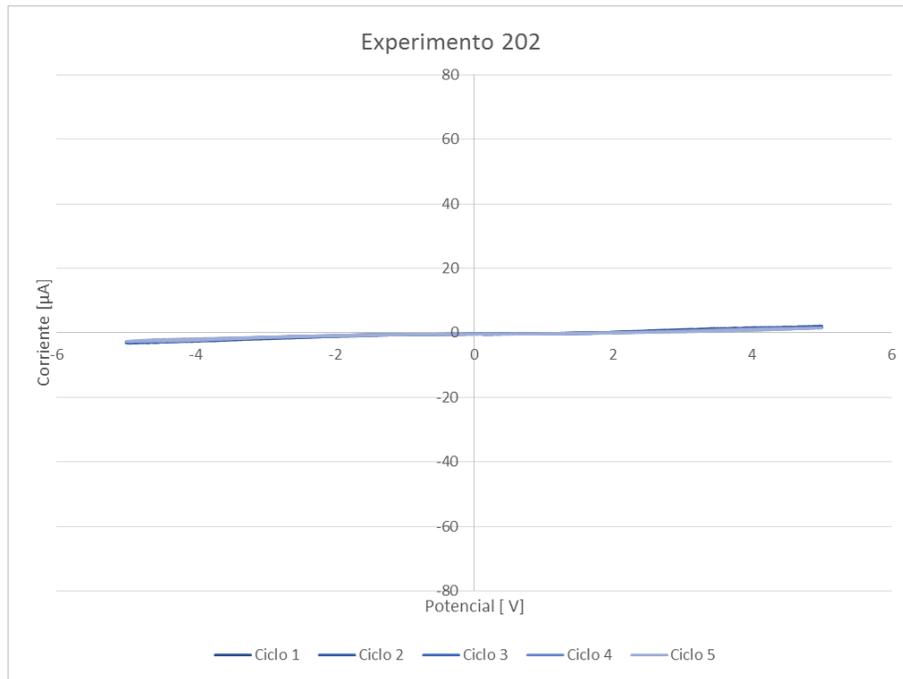


Figura 27 Resultados de voltamperometría Placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s

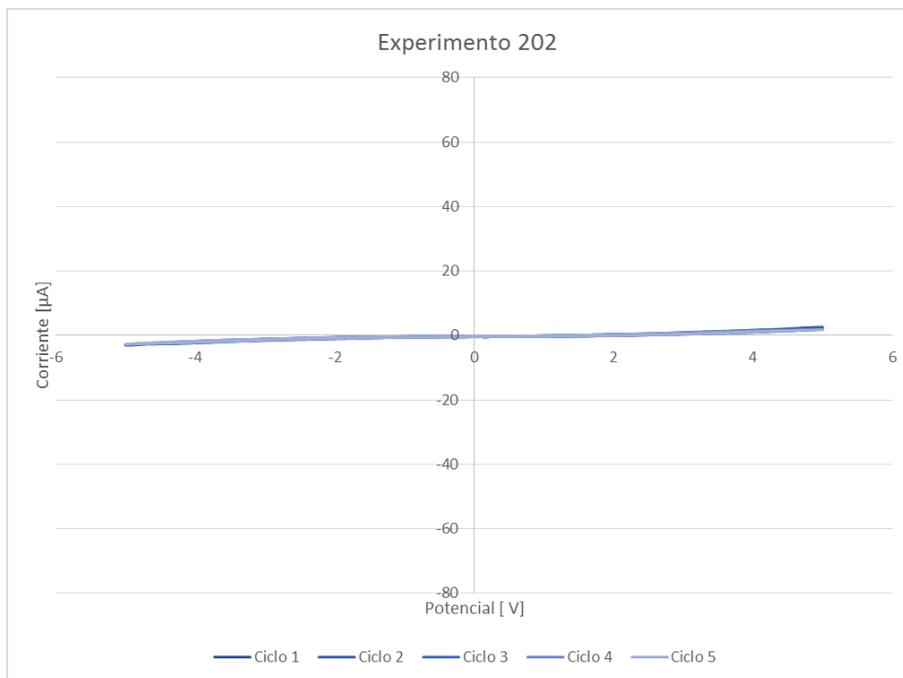


Figura 28 Resultados de voltamperometría Placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s

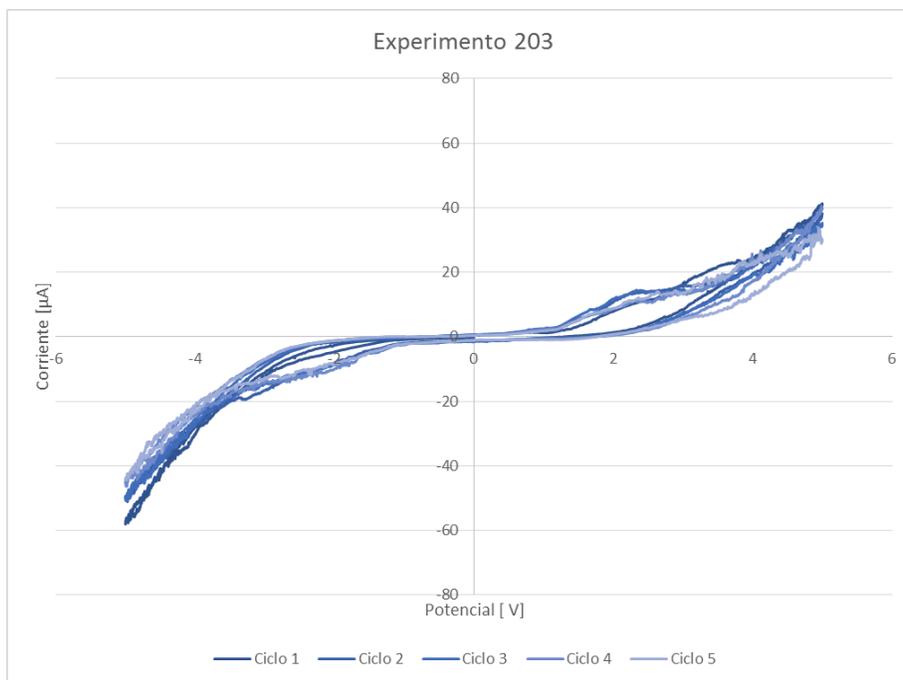


Figura 29 Resultados de voltamperometría Placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1%), para una rapidez de 100 mV/s

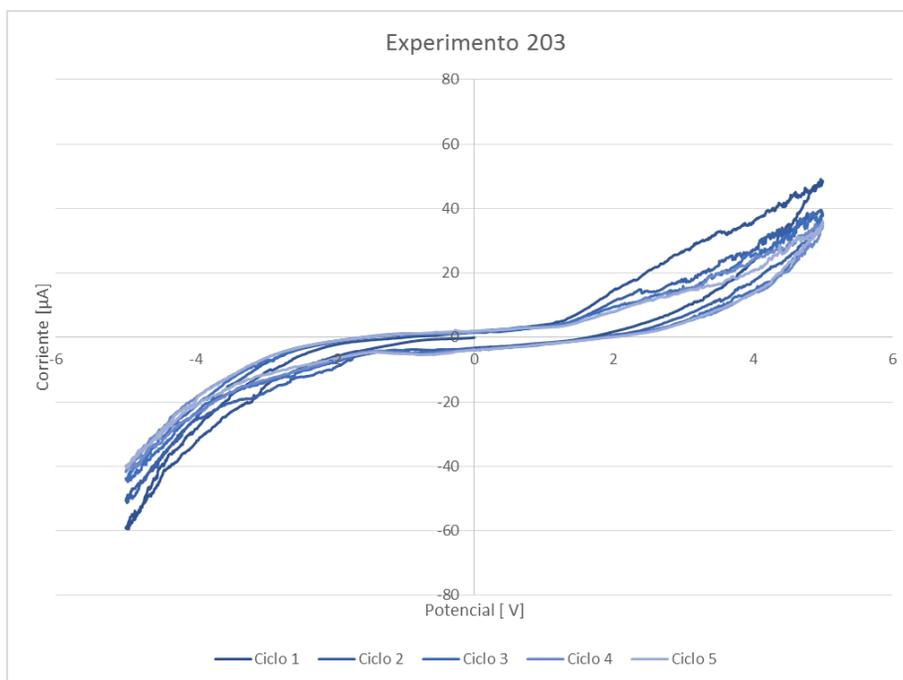


Figura 30 Resultados de voltamperometría Placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1%), para una rapidez de 500 mV/s

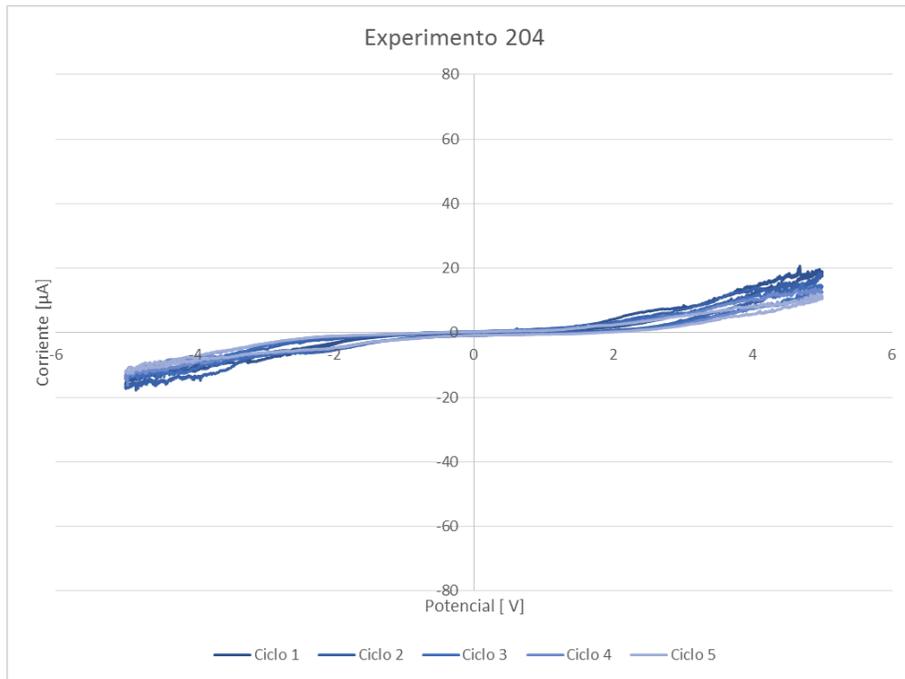


Figura 31 Resultados de voltamperometría Placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s

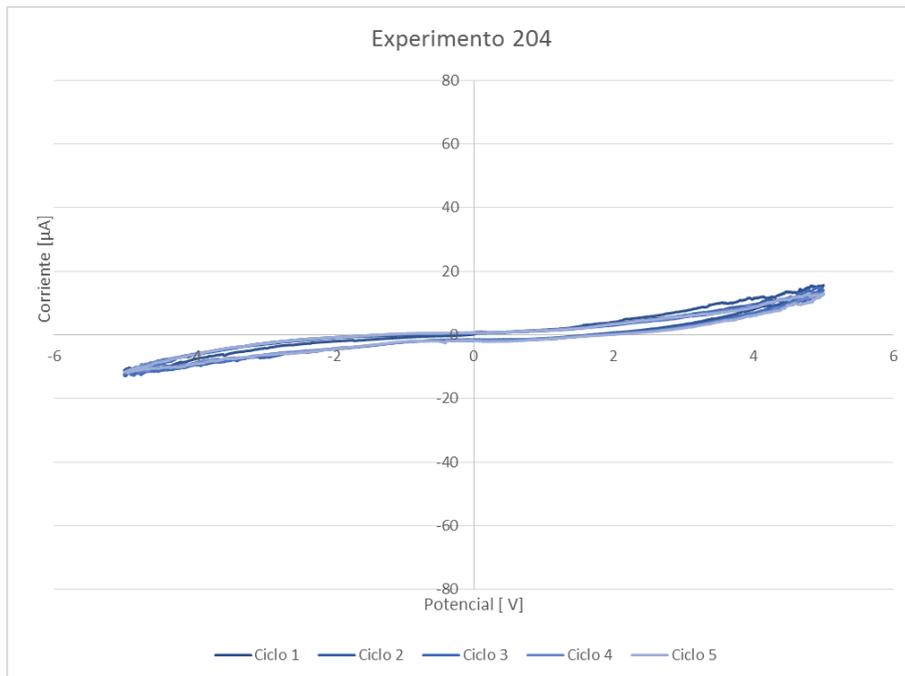


Figura 32 Resultados de voltamperometría Placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s

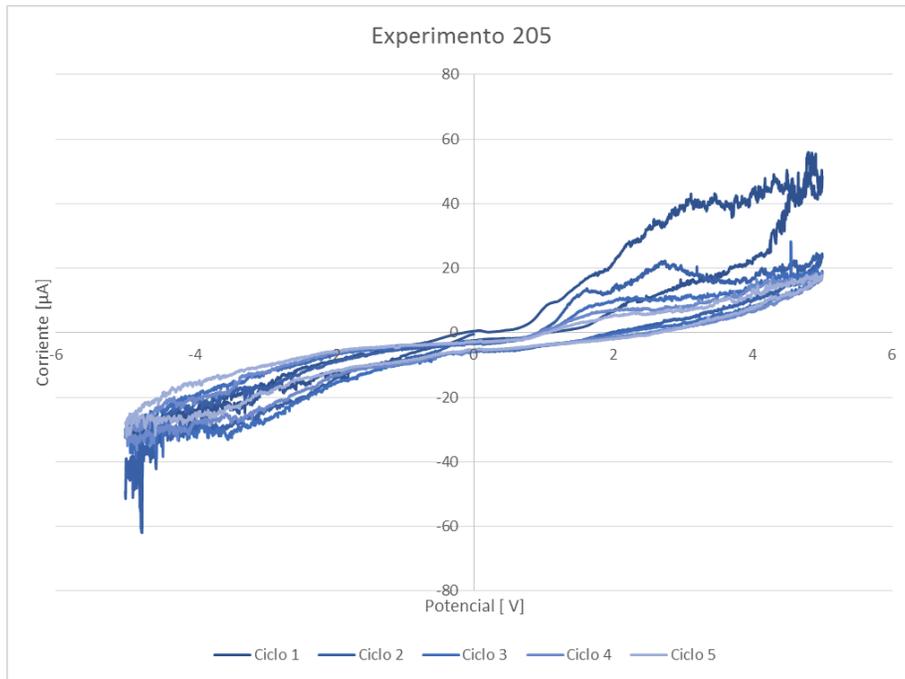


Figura 33 Resultados de voltamperometría Placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s

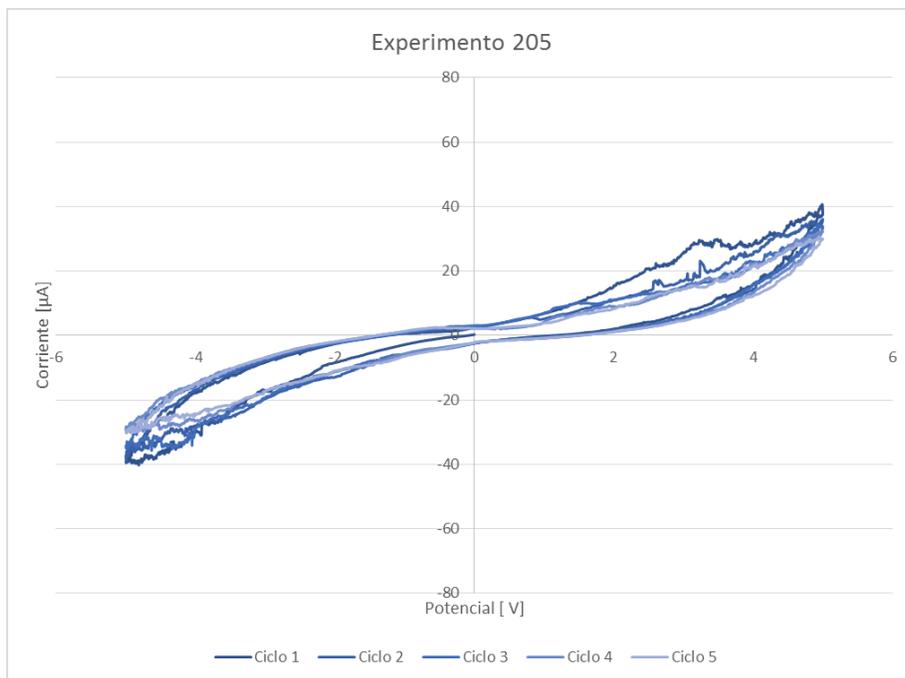


Figura 34 Resultados de voltamperometría Placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s

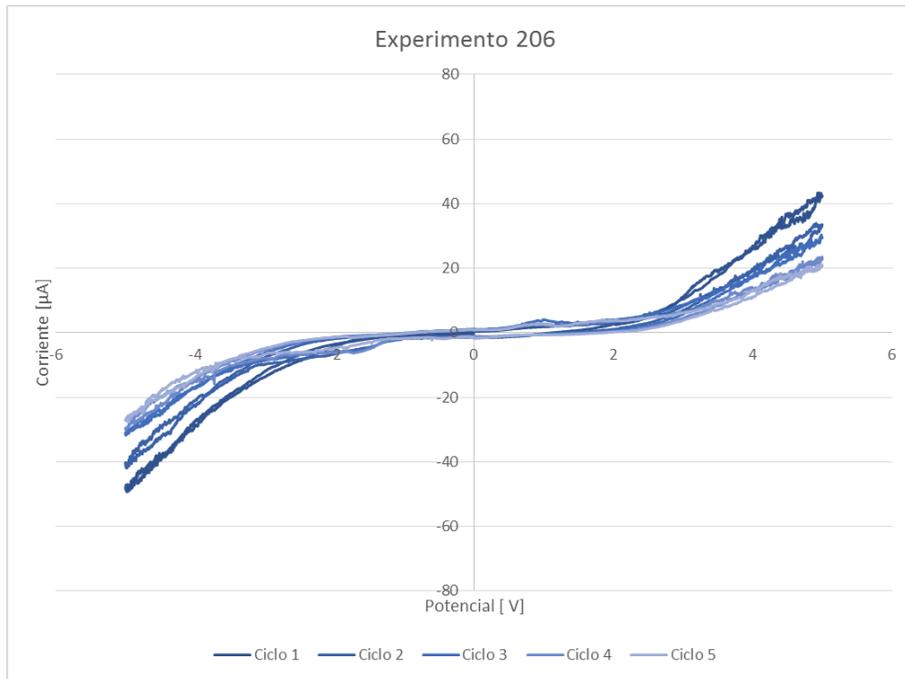


Figura 35 Resultados de voltamperometría Placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10%), para una rapidez de 100 mV/s

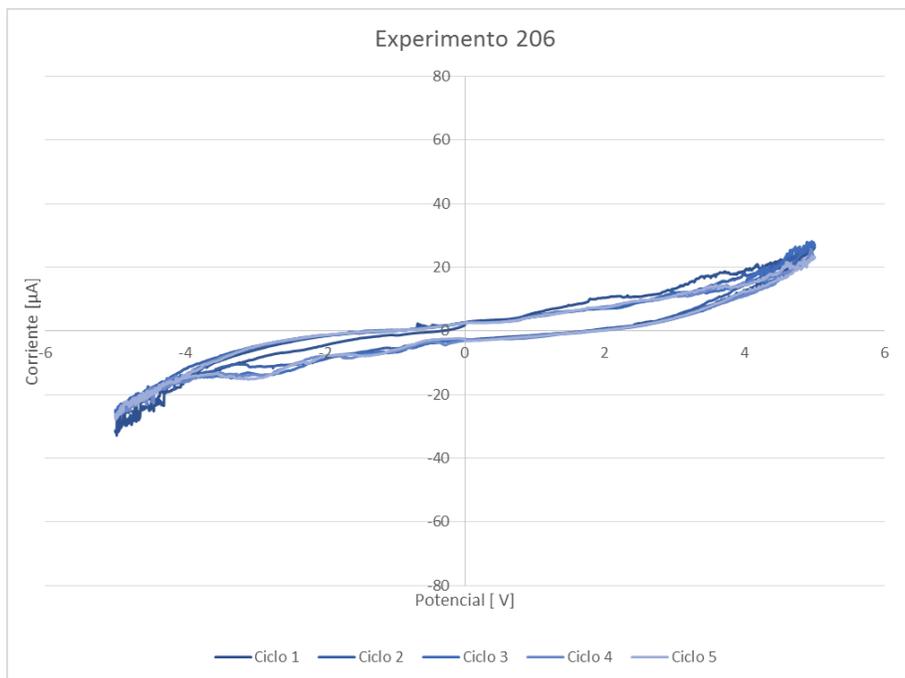


Figura 36 Resultados de voltamperometría Placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10%), para una rapidez de 500 mV/s

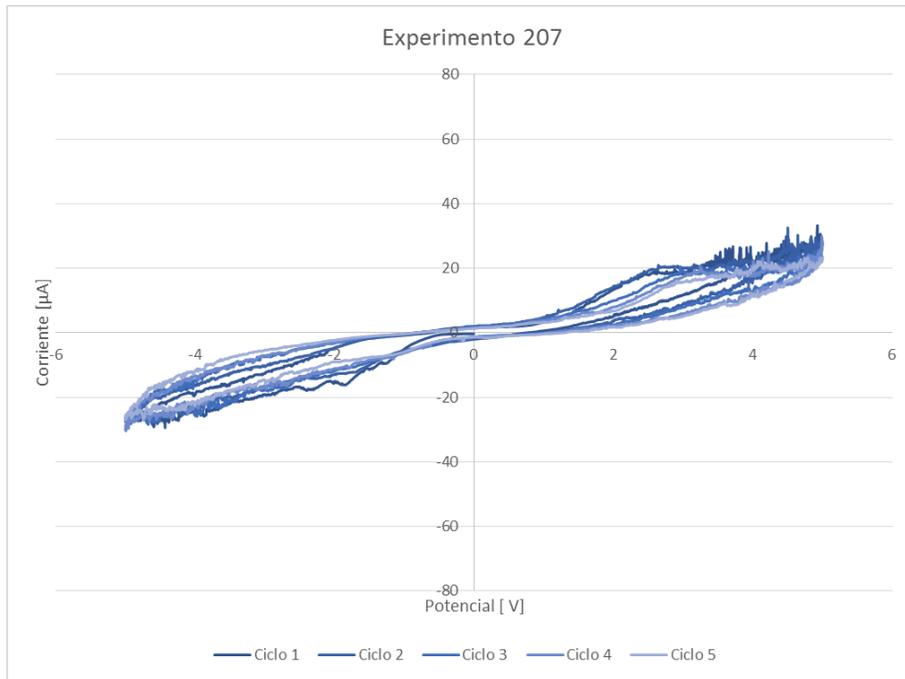


Figura 37 Resultados de voltamperometría Placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s

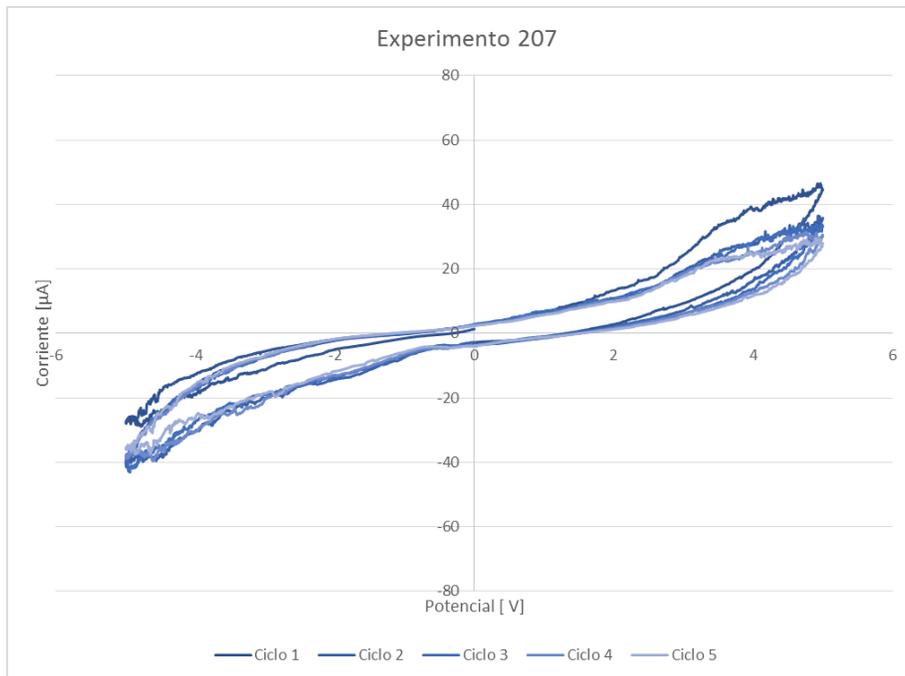


Figura 38 Resultados de voltamperometría Placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s

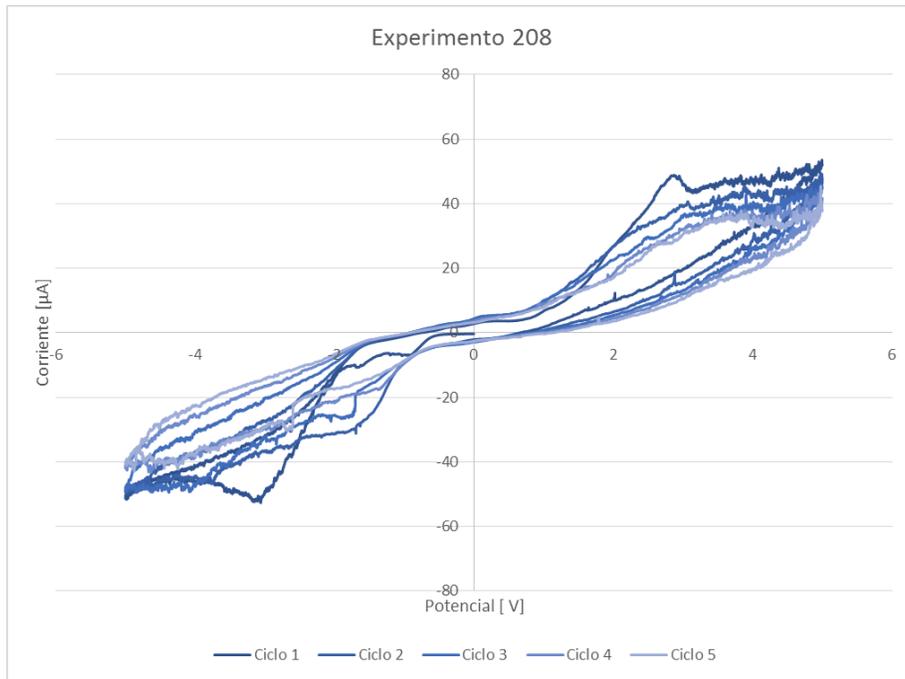


Figura 39 Resultados de voltamperometría Placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s

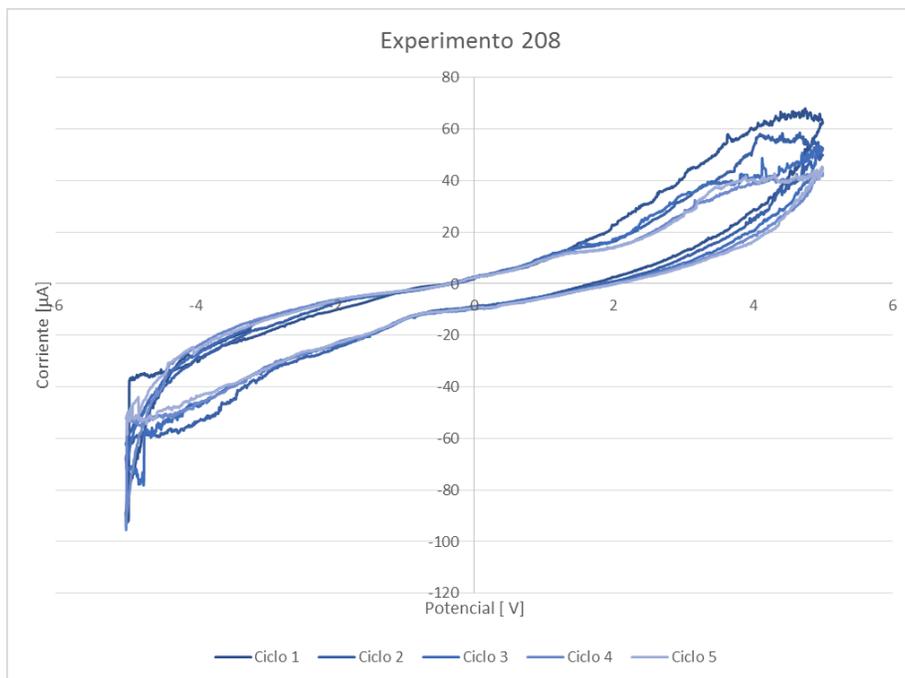


Figura 40 Resultados de voltamperometría Placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s

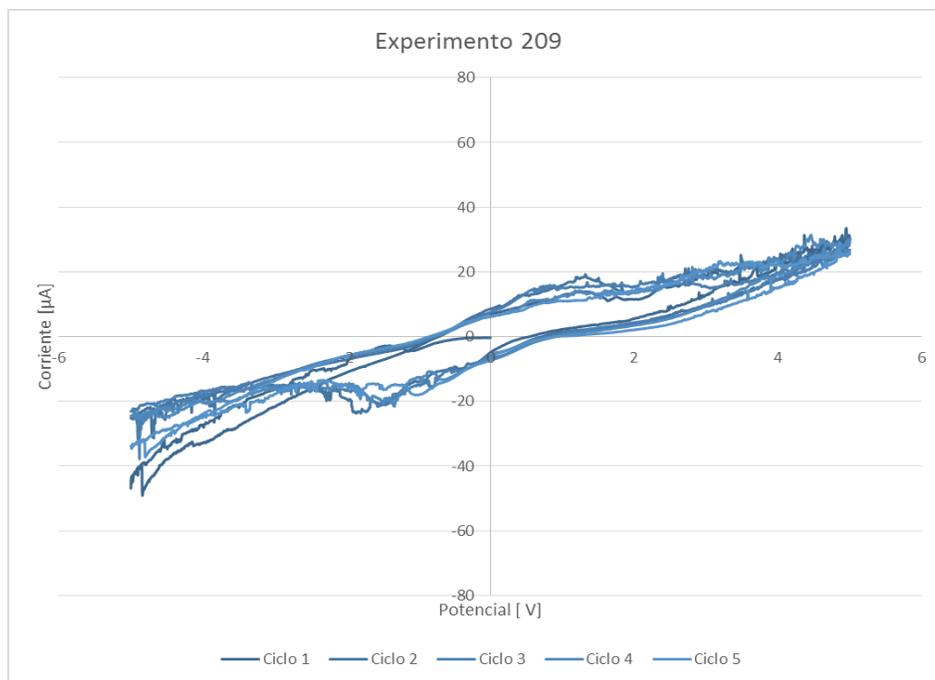


Figura 41 Resultados de voltamperometría Placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15%), para una rapidez de 100 mV/s

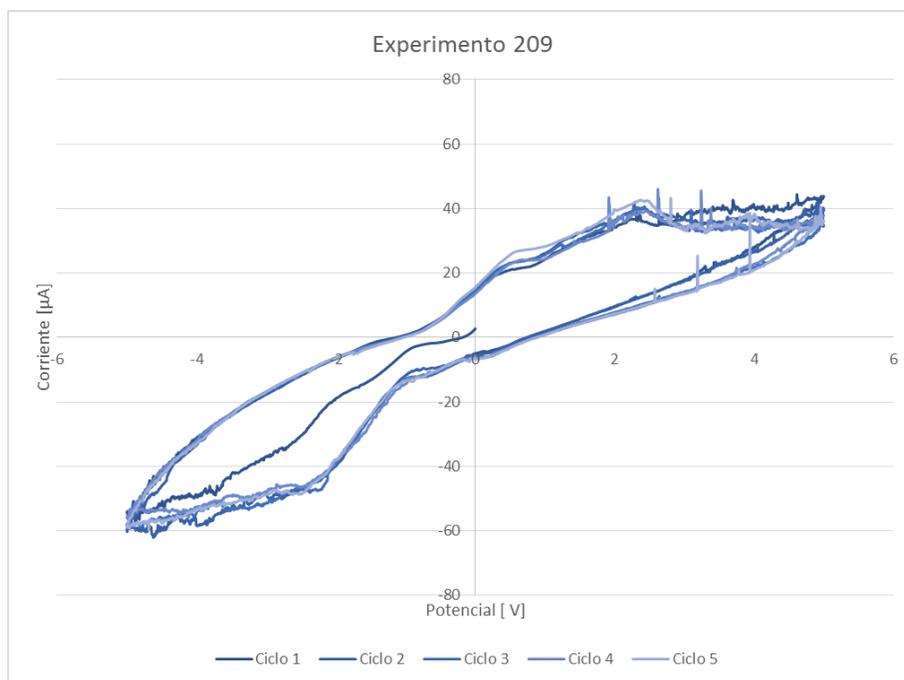


Figura 42 Resultados de voltamperometría Placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15%), para una rapidez de 500 mV/s

Apéndice 3. Valores de potencial y corriente para cálculo de resistencia.

Placa	Rapidez de barrido 100 mV/s		Rapidez de barrido 500 mV/s	
	Potencial mV	Corriente μ A	Potencial mV	Corriente μ A
201	5000	7.65	5000	9.77
	-4992	-7.02	-5000	-9.78
202	4980	2.02	5000	2.55
	-4930	-3.14	-5000	-2.97
203	4990	41.25	5000	48.35
	-4990	-58.06	-5000	-58.99
204	4990	18.43	5000	15.61
	-4890	-15	-5000	-11.15
205	4980	47.31	5000	37.55
	-4980	-32.34	-5000	-39.00
206	4990	42.2	5000	26.14
	-4980	-48.61	-5000	-31.29
207	4980	26.48	5000	44.69
	-5000	-27.09	-5000	-27.65
208	4980	50.94	5000	62.38
	-4990	-51.49	-5000	-88.91
209	4980	30.74	5000	43.75
	-4790	-46.1	-5000	-54.29

Apéndice 4: Resultados pruebas de cronoamperometría para cada experimento

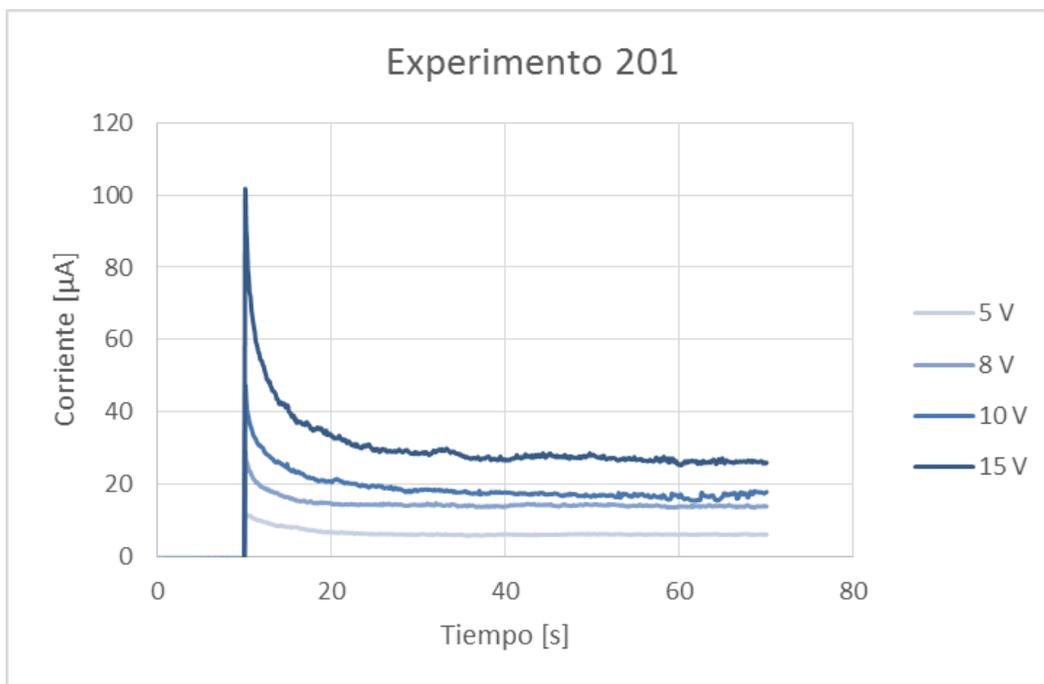


Figura 43. Cronoamperometría para palca 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

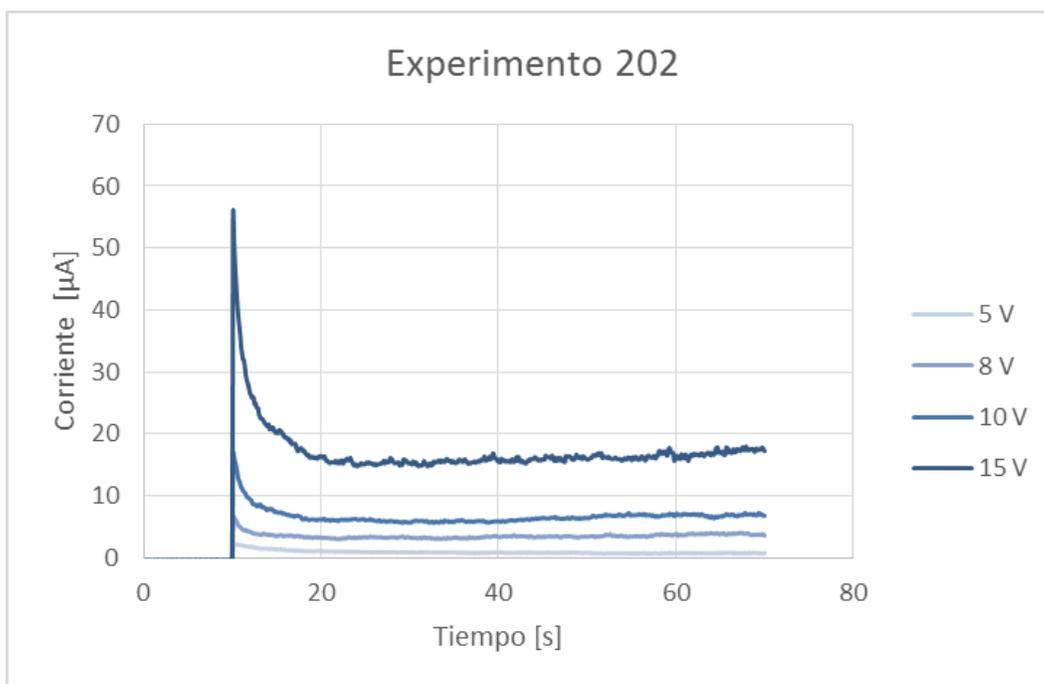


Figura 44. Cronoamperometría para palca 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

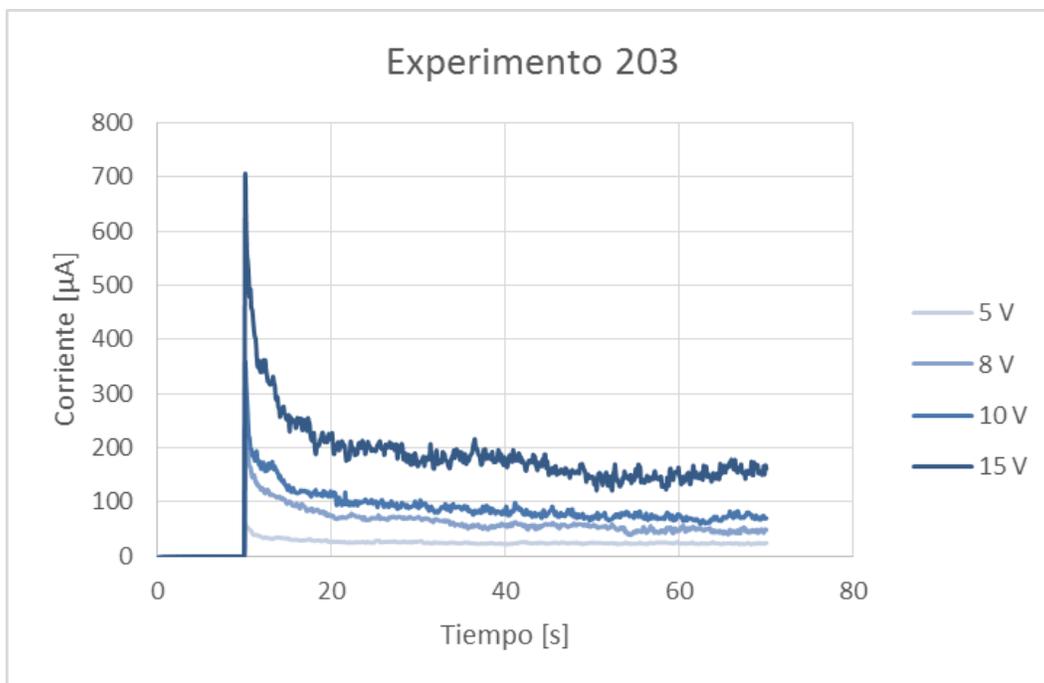


Figura 45. Cronoamperometría para palca 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

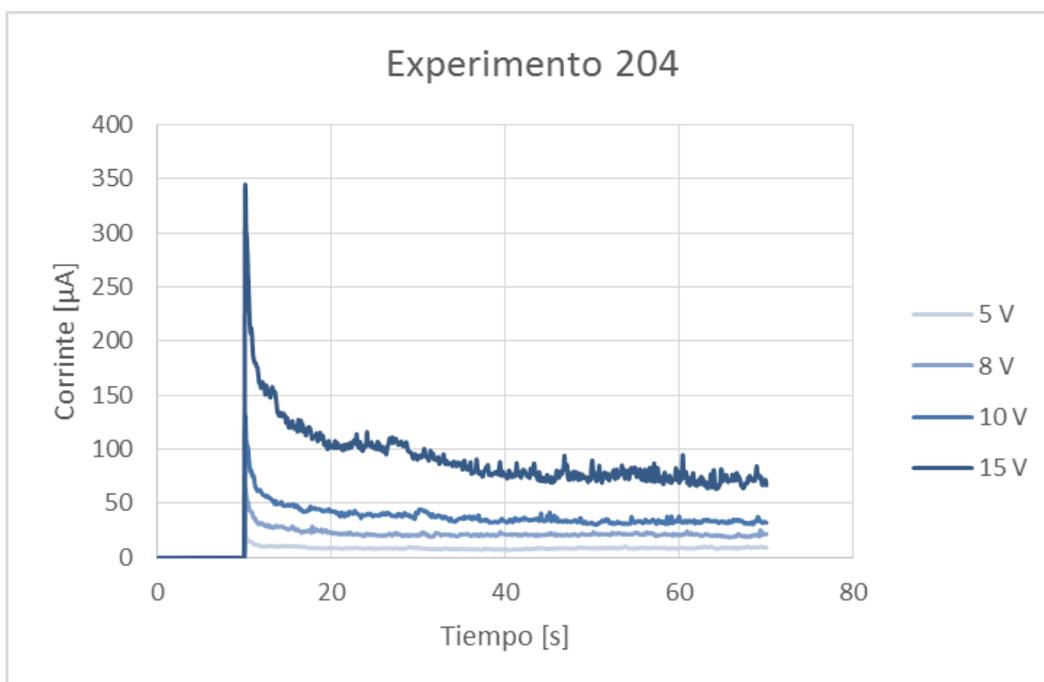


Figura 46. Cronoamperometría para palca 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

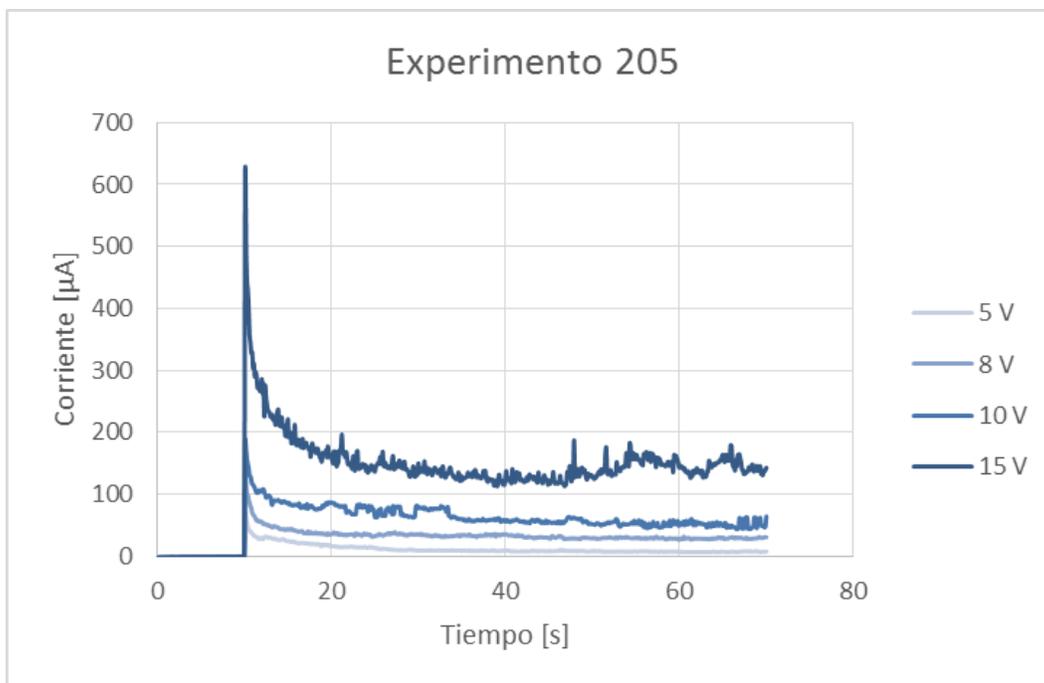


Figura 47. Cronoamperometría para palca 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

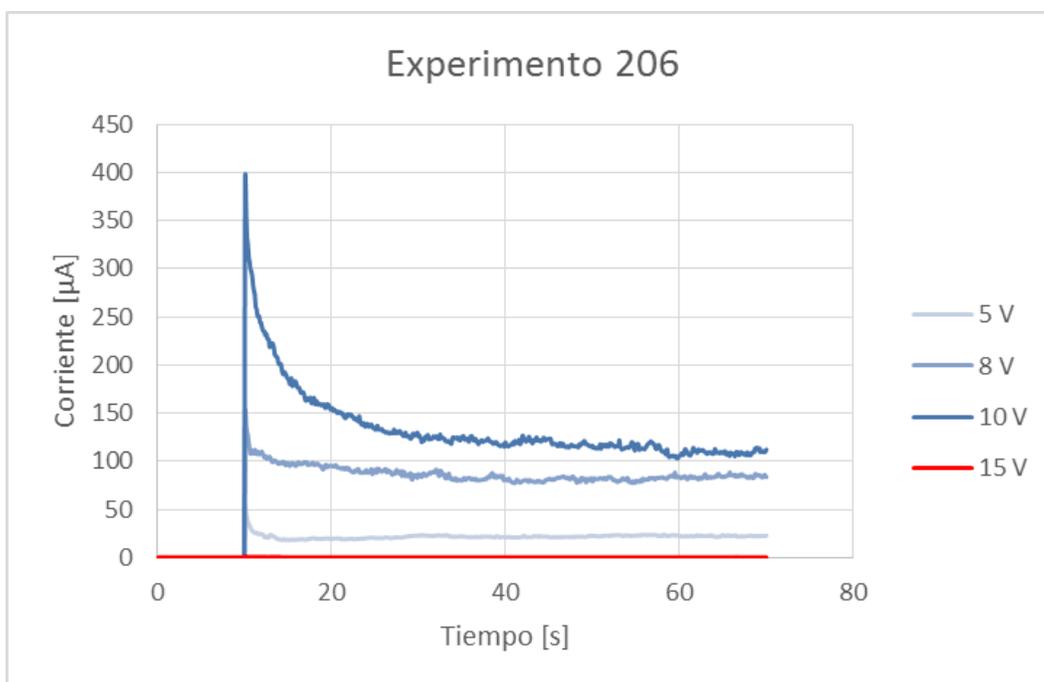


Figura 48. Cronoamperometría para palca 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

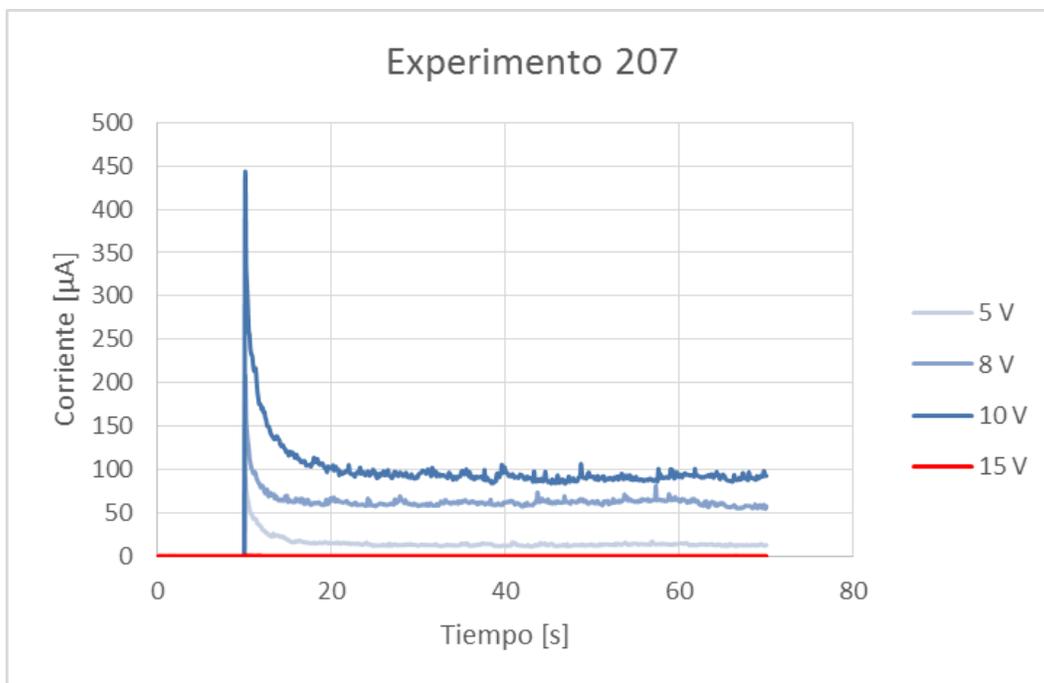


Figura 49. Cronoamperometría para palca 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

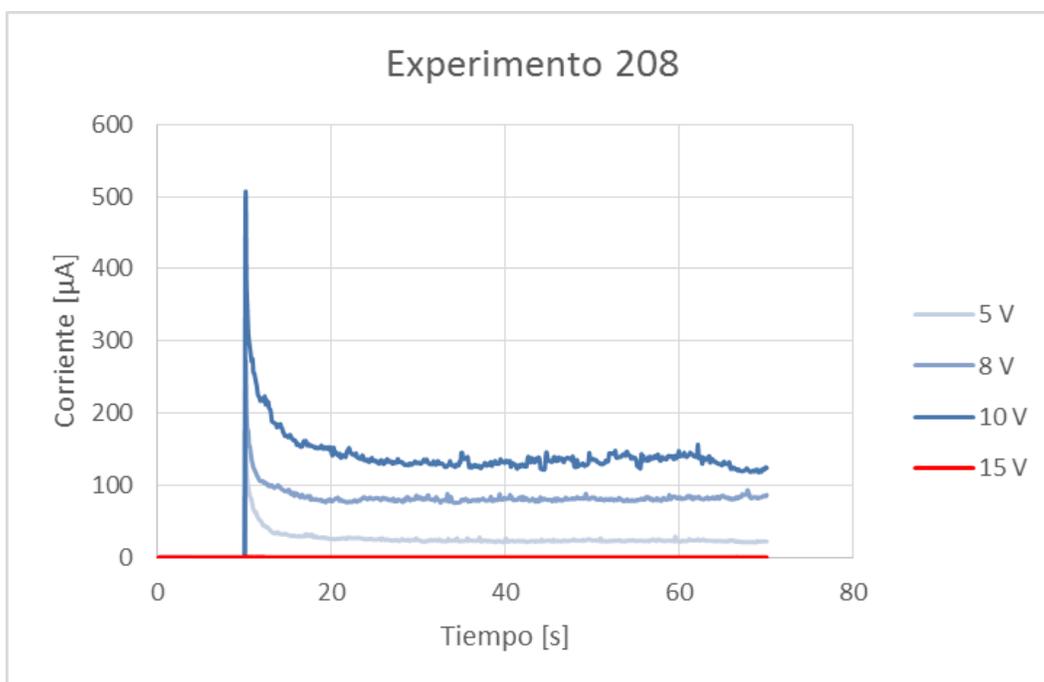


Figura 50. Cronoamperometría para palca 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

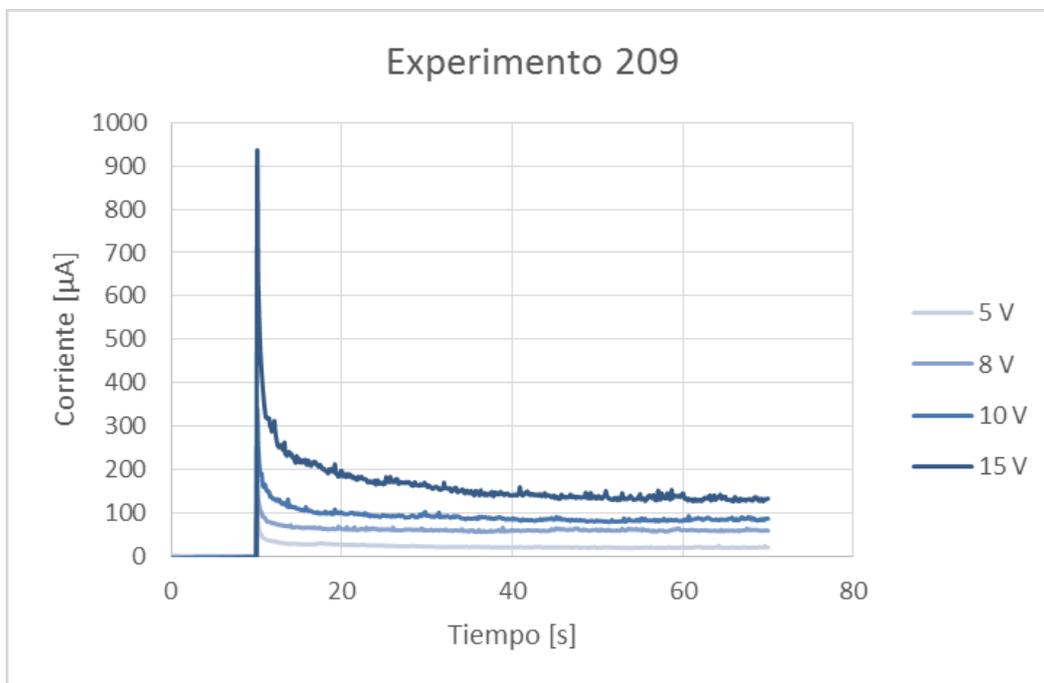


Figura 51. Cronoamperometría para palca 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15), 4 diferentes potenciales (5, 8, 10, 15 V).

Apéndice 5: Regresión lineal para el cálculo de resistencia en cronoamperometría.

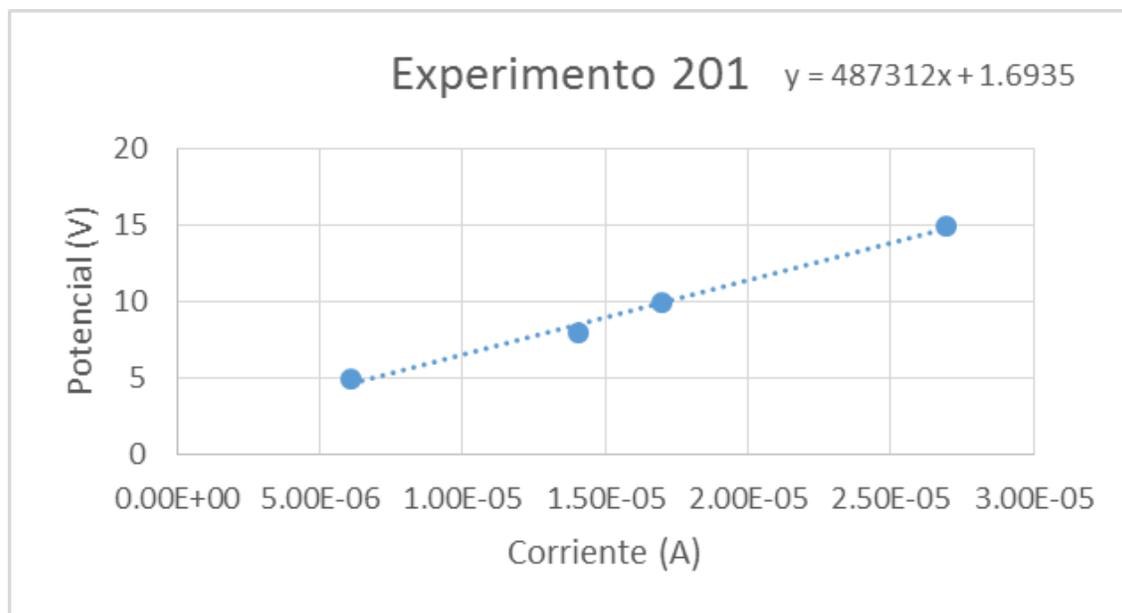


Figura 52. Grafica para el cálculo de resistencia placa 201 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 1).

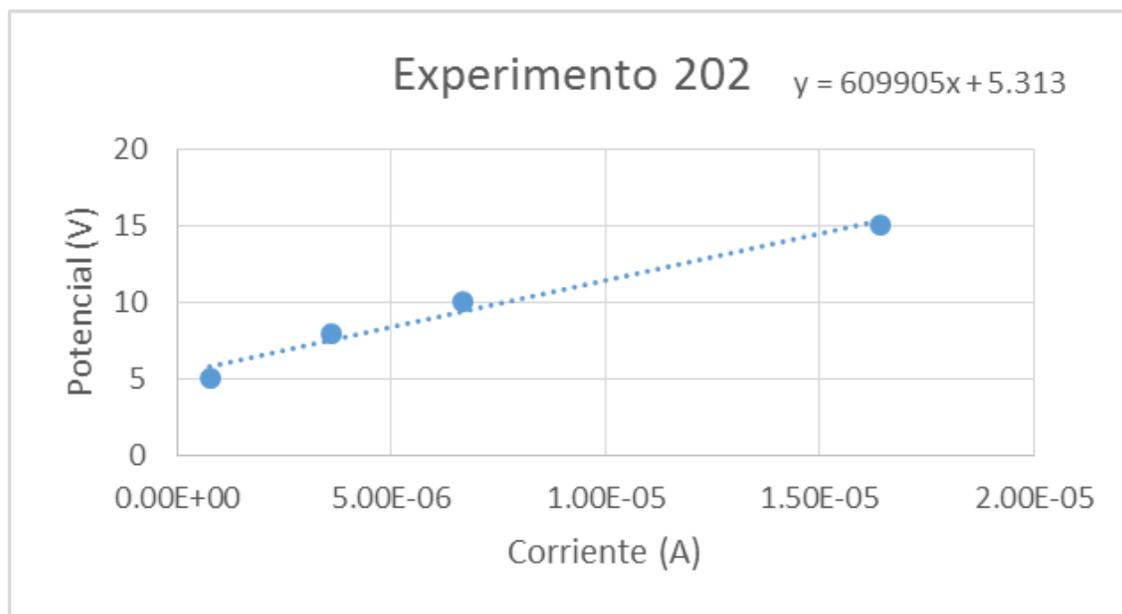


Figura 53. Grafica para el cálculo de resistencia placa 202 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 1).

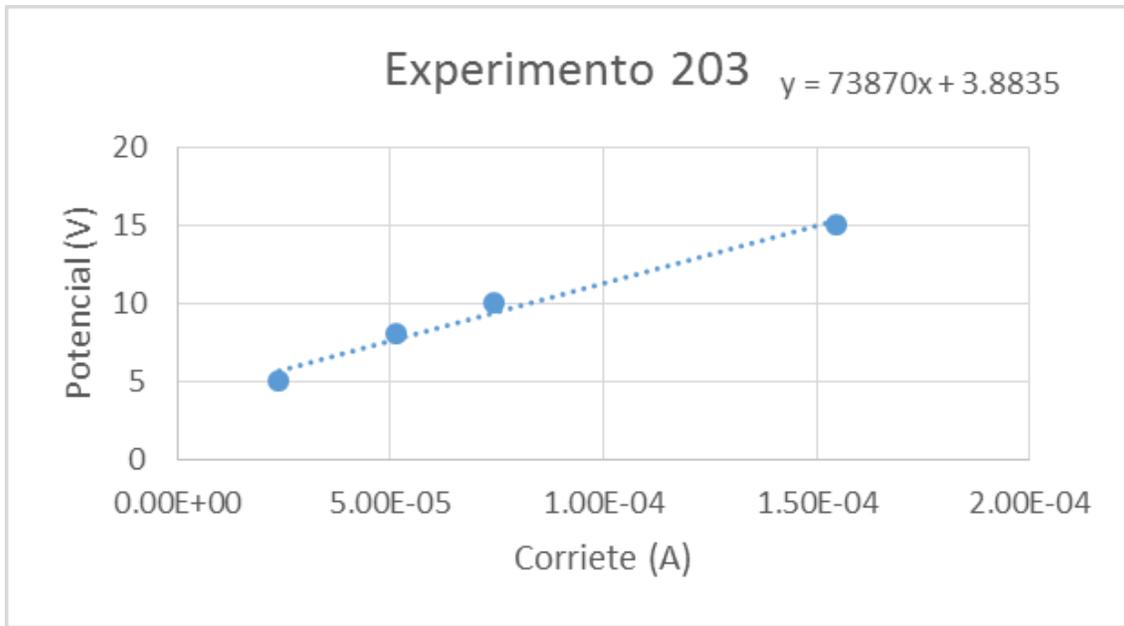


Figura 54. Grafica el para cálculo de resistencia placa 203 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 1).

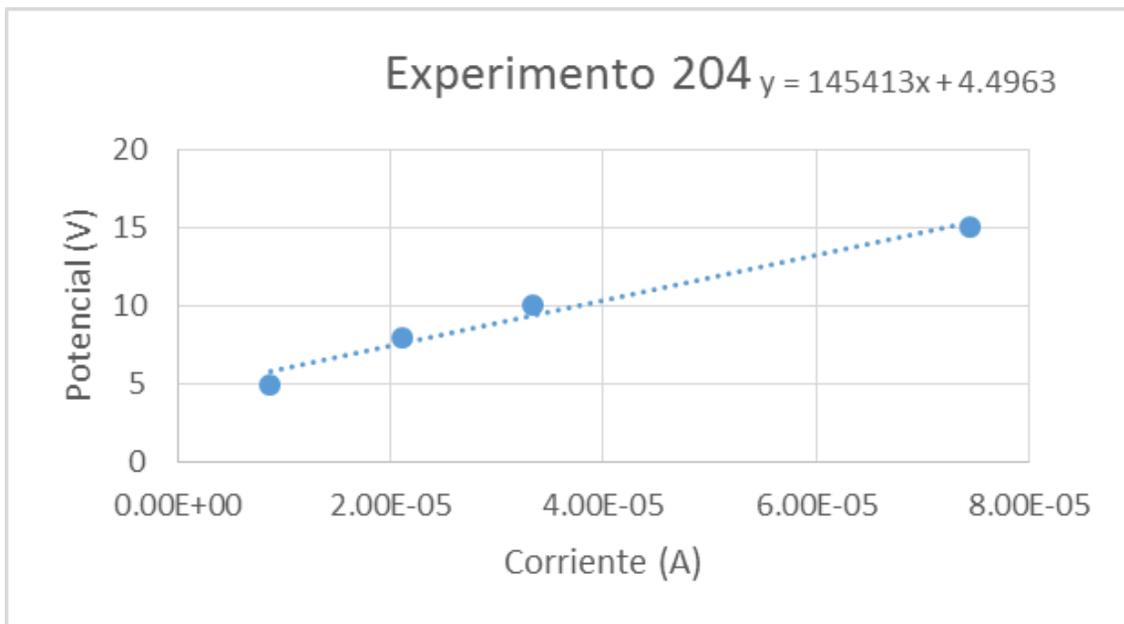


Figura 55. Grafica para el cálculo de resistencia placa 204 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 10).

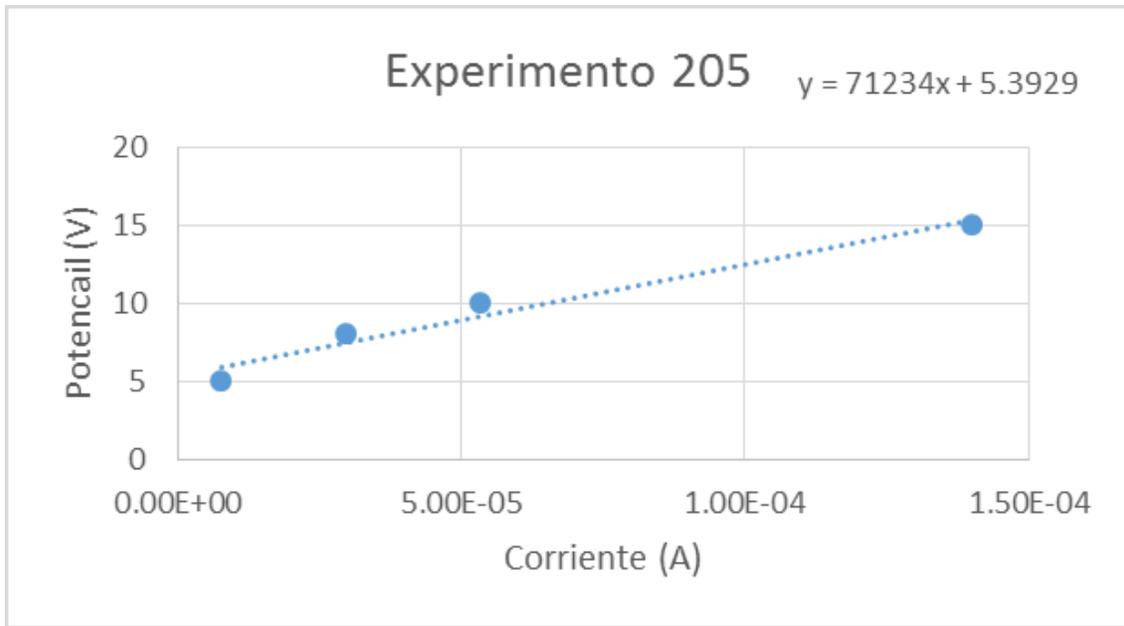


Figura 56. Grafica para el cálculo de resistencia placa 205 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 10).

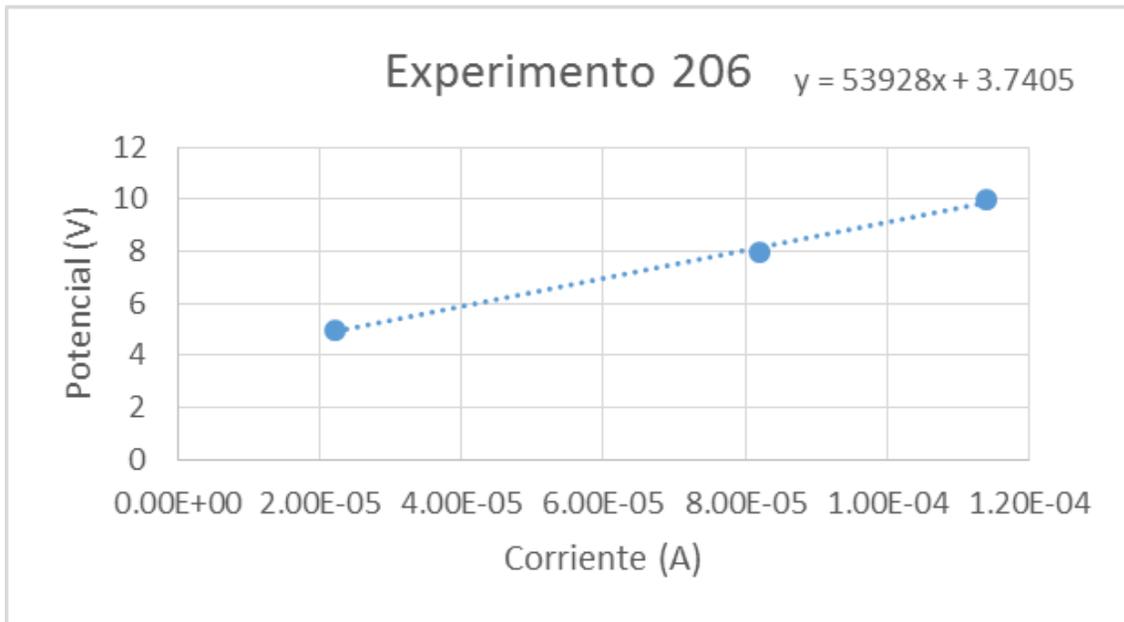


Figura 57. Grafica para el cálculo de resistencia placa 206 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 10).

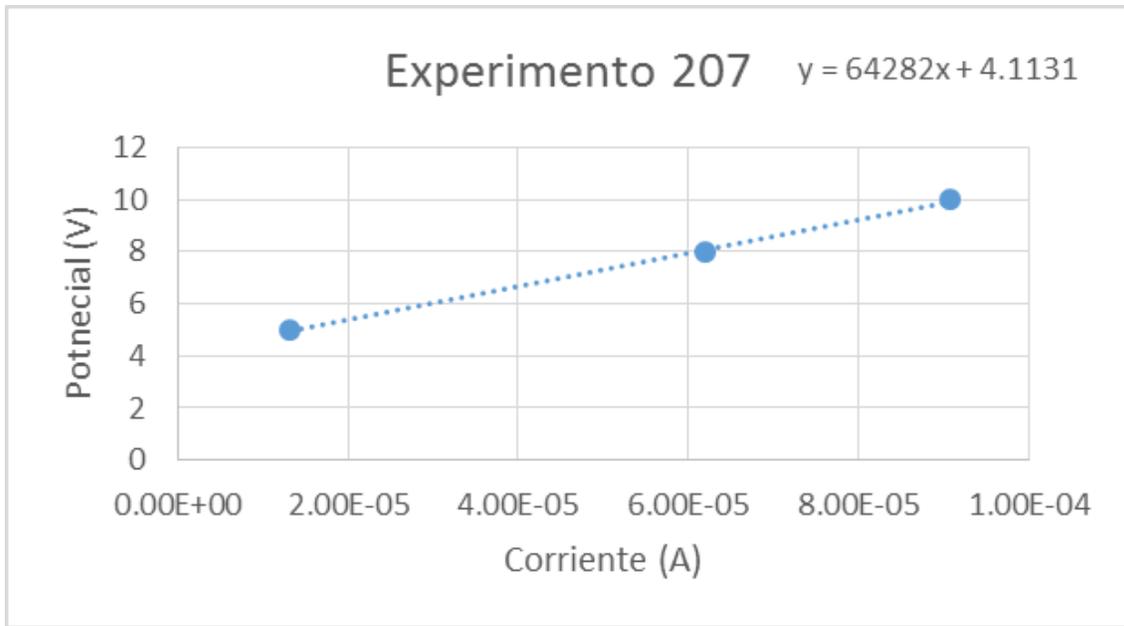


Figura 58. Grafica para el cálculo de resistencia placa 207 (HEMA/EGDMA: 50, PSS: 15).

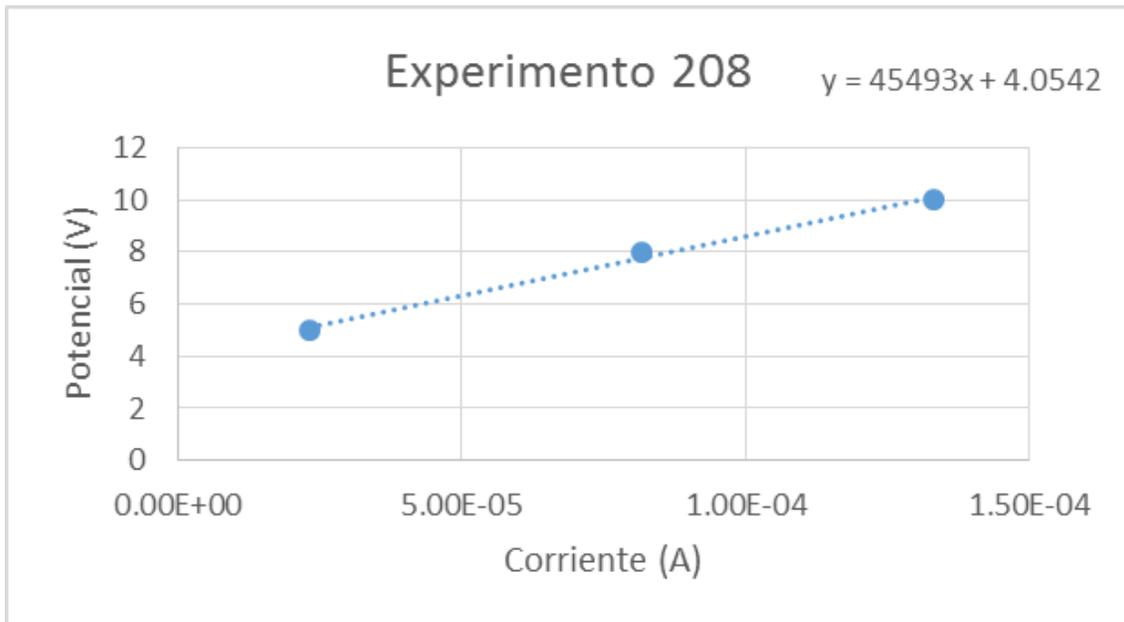


Figura 59. Grafica para el cálculo de resistencia placa 208 (HEMA/EGDMA: 10, PSS: 15).

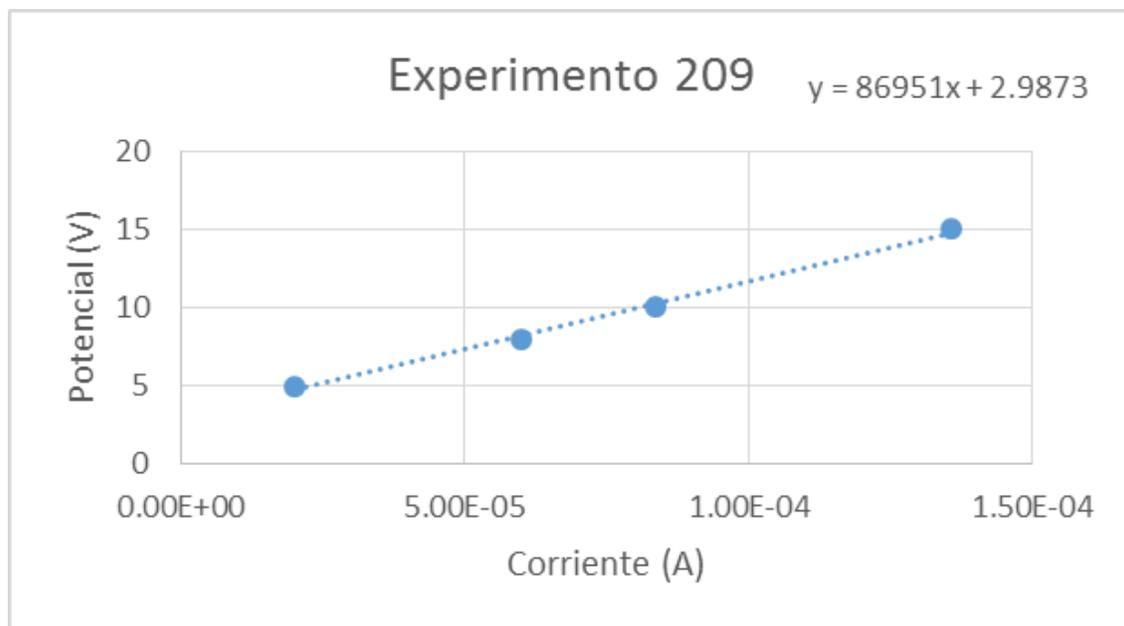


Figura 60. Grafica para el cálculo de resistencia placa 209 (HEMA/EGDMA: 3.3, PSS: 15).