EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE PARTÍCULAS DE MAGNETITA Y PLATINO EN LA ESTABILIDAD DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL

Tiffany Marín [1,2,3], Paula Montoya [1,2,3], Franklin Jaramillo [1,2,3], Jorge Calderón[1,2,3*]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1163-1168

EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE PARTÍCULAS DE MAGNETITA Y PLATINO EN LA ESTABILIDAD DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL

Tiffany Marín [1,2,3], Paula Montoya [1,2,3], Franklin Jaramillo [1,2,3], Jorge Calderón[1,2,3*]*

1: Dpto. Ingeniería de Materiales, Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.
2: Dpto. Ingeniería de Materiales, Grupo de Materiales Electroactivos, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
3: Centro de Excelencia de Nuevos Materiales, Cali, Colombia.

** E-mail: franklinj@udea.edu.co, jacalder@udea.edu.cojacalder@udea.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Los polímeros conductores se perfilan entre los materiales más prometedores para la fabricación de dispositivos para almacenar carga, electrodos modificados, recubrimientos anticorrosivos y transistores moleculares entre otros, siendo el polipirrol (PPy) uno de los mas importantes. En este estudio se reporta la obtención de películas de PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 y PPy/Fe_3O_4/Pt sobre sustratos de acero inoxidable 304 mediante polimerización electroquímica, modos galvanostático y potenciostático a partir de monómero de pirrol en medio ácido. Las partículas de platino fueron obtenidas a partir de hexacloroplatinato de amonio por tratamiento hidrometalúrgico y depositadas sobre el sustrato (PPy y PPy/Fe_3O_4) potenciostáticamente. Por otro lado, las partículas de Fe_3O_4 fueron obtenidas por síntesis hidrotermal y dispersadas en el electrolito por agitación ultrasónica. Una vez obtenidos los recubrimientos, se evaluaron los potenciales de oxidación de todas las películas compuestas para considerar su posible aplicación como electrodos para celdas de combustible. Finalmente, se presenta el estudio de la morfología de las películas de polipirrol y de polipirrol con partículas de platino y/o magnetita incorporadas en la matriz polimérica.

Palabras Claves: *Polipirrol/Magnetita/Platino, Polímeros conductores, Voltametría Cíclica.*

Abstract

Conducting polymers are considered some of the most promising materials to manufacture load storage devices, modified electrodes, anti-corrosion coatings, molecular transistors, among others, being polypyrrole (PPy) one of the most important conducting polymer. In this study is reported the electrochemical polymerization of PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 and PPy/Fe_3O_4/Pt films on 304 stainless steel. This was performed by mean of galvanostatic and potenciostatic techniques from pyrrole monomer by using sulphuric acid as electrolyte. Platinum particles were obtained from ammonium hexachloroplatinate by hydrometallurgical treatment, and then deposited potenciostatically on PPy and PPy/Fe_3O_4 films. On the other hand, the Fe_3O_4 particles were obtained by hydrothermal synthesis and dispersed in the electrolyte by sonication. Once the coatings were obtained, the oxidation potential of all composite films was studied. Finally, the morphology of PPy pure and PPy with Fe_3O_4 or Pt particles incorporated into the polymer was studied by scanning electron microscopy. The possible use of these films as fuel cells electrodes is also discussed.

Keywords*: Polypyrrole/Magnetite/Platinum, Conducting Polymers, Cyclic Voltammetry.*

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros orgánicos conductores (POC) han despertado gran interés en la ciencia e ingeniería de los materiales debido a sus múltiples aplicaciones tales como: dispositivos para almacenar carga, electrodos modificados, recubrimientos anticorrosivos y transistores moleculares, entre otras [1]. Estos polímeros se perfilan como materiales prometedores para la fabricación de celdas de combustible en términos de su aplicación y operación, siendo el polipirrol (PPy) uno de ellos. El PPy presenta alta conductividad eléctrica, estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y relativas buenas propiedades mecánicas, es de fácil obtención, puede formarse a partir de soluciones acuosas y en solventes orgánicos [2]. La principal

razón para pretender usar dicho polímero en celdas de combustible, es que presenta una buena actividad electrocatalítica y puede llegar a compararse aún con la de los metales más utilizados hasta el momento como el platino [1,3]. Del mismo modo, partículas inorgánicas como MnO_2, V_2O_5, TiO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, WO_3 [4-8], etc., han sido incorporadas a la matriz polimérica conductora con el fin de modificar su morfología, conductividad, propiedades mecánicas, catalíticas y diferentes propiedades físicas, dependiendo del interés en su aplicación. Los POC con partículas de Magnetita (Fe_3O_4) incorporadas en su matriz, presentan la ventaja de poseer propiedades tanto eléctricas como magnéticas, además de que la Fe_3O_4 le proporciona al PPy una mayor estabilidad [9]. Con el fin de disminuir costos en la producción de celdas de combustible, se buscan alternativas con igual o mejor eficiencia a la de los metales empleados en los electrodos y un ejemplo de estos son los materiales compuestos de matriz polimérica conductora con la incorporación de partículas metálicas y óxidos metálicos [1, 10].

Por otro lado, estudios previos han demostrado que algunas propiedades del PPy obtenido electroquímicamente, tales como la conductividad y la morfología, son fuertemente dependientes de la naturaleza de los aniones presentes en el electrólito donde se lleva a cabo la electropolimerización. [11, 12]. Muchas evidencias han revelado que los aniones en solución toman parte del proceso de polimerización. De modo que la concentración de los aniones en el electrolito debería jugar algún papel en este proceso. Se han realizado estudios sobre el efecto de la concentración de sales como: TsONa, $NaNO_3$, $NaClO_4$, y KCl sobre las propiedades electroactivas del PPy. Se ha encontrado que las películas de PPy obtenidas en electrolitos acuosos con una alta concentración, le confieren al polímero un mayor grado de dopaje de contraiones y una alta conductividad [13].

En el presente estudio se pretende evaluar el efecto de la concentración de H_2SO_4 como electrolito empleado en la obtención de películas de PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 y PPy/Fe_3O_4/Pt sobre sustratos de acero inoxidable 304 mediante polimerización electroquímica a partir de pirrol, en los modos galvanostático y potenciostático. Las partículas de platino fueron obtenidas por tratamiento hidrometalúrgico a partir de hexacloroplatinato de amonio y depositadas sobre el sustrato potenciostáticamente. Por otro lado, las partículas de Fe_3O_4 fueron obtenidas por síntesis hidrotermal y dispersadas en el electrolito por agitación con ultrasonido. Una vez obtenidos los recubrimientos, fueron evaluados los potenciales de oxidación de todas las películas compuestas con el objetivo de valorar el efecto de la incorporación de Pt y/o Fe_3O_4 a la matriz polimérica conductora empleando la técnica de voltametría cíclica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis electroquímica de recubrimientos de PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 y PPy/Fe_3O_4/Pt se usó Pirrol (GR, Merck), H_2SO_4 (96%, Merck), HCl (37%, Merck), HNO_3 (65%, Merck), NH_4Cl (GR, Merck) y Platino aluvial. Para la síntesis de Fe_3O_4 se usó $FeCl_2$ (99%, Merck), $NaNO_3$ (99.5%, Merck) y polietilenglicol 4000 en polvo (Merck). Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua destilada. Para obtener el Hexacloroplatinato de Amonio [$(NH_4)_2PtCl_6$] a partir de platino aluvial, se usaron procedimientos hidrometalúrgicos reportados en la literatura [14]. Esta sal compleja se uso como fuente de Pt, para la síntesis electroquímica.

Síntesis de Fe_3O_4. Las partículas de magnetita (Fe_3O_4) fueron obtenidas por el método de síntesis hidrotermal reportado en la literatura con algunas modificaciones [15-17]. Se adicionó gota a gota y lentamente (0,8 mL/s) solución de cloruro ferroso a una solución alcalina de NaOH, $NaNO_3$ y polietilenglicol (PEG). Las partículas obtenidas fueron lavadas varias veces con agua ultrapura para remover el exceso de iones y de PEG. Análisis de microscopia de transmisión electrónica (TEM) confirmó la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 con un tamaño aproximado de 100 nm.

Síntesis de los recubrimientos de PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 y PPy/Fe_3O_4/Pt. La electropolimerización y todos los ensayos electroquímicos se realizaron garantizando una atmósfera de N_2, en una celda de vidrio de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se empleó un disco de acero inoxidable 304 con diámetro de 19 mm. Antes de cada experimento, este disco fue pulido mecánicamente hasta grado estándar 600. Se emplearon un electrodo auxiliar de Pt en forma de rejilla cilíndrica y un electrodo de referencia de calomel saturado. Todos los potenciales reportados en este trabajo son referidos a este electrodo. Para la

electrodeposición y caracterización electroquímica se empleó un potenciostato-galvanostato PGST-30 Autolab.

Las películas de PPy fueron electropolimerizadas en modo galvanostático aplicando una corriente de 1 mA por un tiempo de 2000s en una solución de Pirrol 0.1M en presencia H_2SO_4 0.1M o H_2SO_4 0.25M, usados como electrolitos en experimentos independientes. Para la obtención de los recubrimientos de PPy/Fe_3O_4, previo a la electrodeposición, las partículas de Fe_3O_4 fueron dispersadas en el electrolito (H_2SO_4 0.1M o 0.25M según fuera el caso) con una sonda ultrasónica *Sonics* con punta de titanio, por un tiempo de 30 minutos. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo bajo las mismas condiciones experimentales seguidas en la obtención de películas de PPy puro. Las películas compuestas PPy/Pt y PPy/Fe_3O_4/Pt, se realizaron en dos etapas cada una en experimentos independientes, en la primera etapa se obtiene una película de PPy o de PPy/Fe_3O_4 como se describió anteriormente y posterior a ello se electrodepositó catódicamente platino a partir de ($[(NH_4)_2PtCl_6]$ 0.001M + H_2SO_4 0.5M), en modo potenciostático aplicando un potencial de -0.2V por un tiempo de 1200s. Los experimentos fueron clasificados como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los experimentos según la concentración del ácido empleado como electrolito en la polimerización.

Muestra	$[H_2SO_4]$	Experimento
PPy	**0.1M**	**(1)**
PPy/Pt		
PPy/Fe_3O_4		
PPy/Fe_3O_4/Pt		
PPy	**0.25M**	**(2)**
PPy/Pt		
PPy/Fe_3O_4		
PPy/Fe_3O_4/Pt		

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración del electrolito en la morfología de los polímeros puros y con partículas de magnetita y/o platino incorporadas en la matriz, en la Figura 1, se presentan las micrografías tomadas al PPy en los experimentos (1) y (2), PPy/Pt (1).

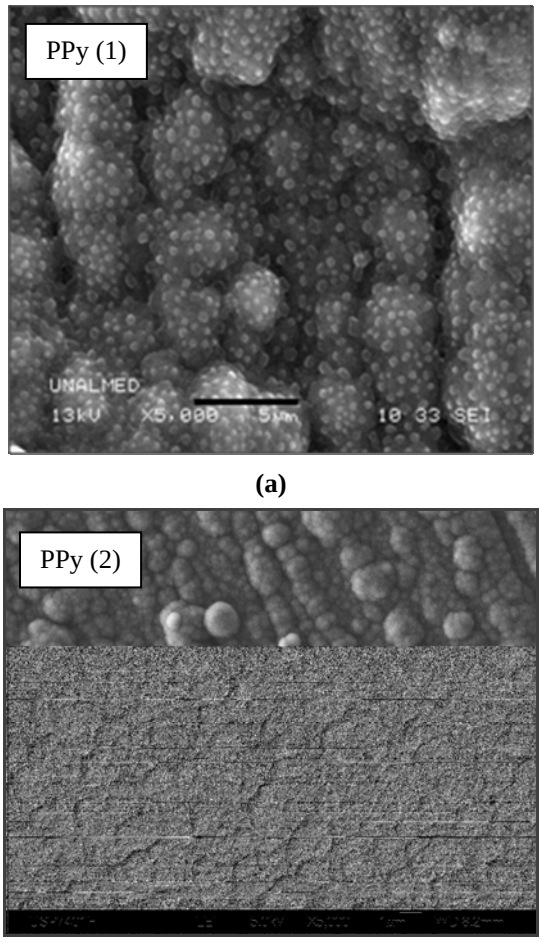


Figura 1. Imágenes SEM. a) PPy (1), b) PPy (2).

La Figura 1a muestra como el polipirrol obtenido en H_2SO_4 0.1M, PPy (1) se ha formado sobre el acero inoxidable siguiendo las líneas del pulido del sustrato, presentando una morfología globular de tamaños que oscilan entre 4-5µm con algunos núcleos exteriores más pequeños sobre la superficie de los glóbulos grandes, los cuales se resaltan sobre toda la matriz del polímero. Esta morfolología globular según reportes anteriores, es típica del polipirrol cuando es formado por electropolimerización, mediante técnicas potenciostáticas o glavanostáticas [18-20].

En la Figura 1b, se presenta el polipirrol obtenido en H_2SO_4 0.25M, PPy (2). Se puede evidenciar la influencia que tiene el aumento de la concentración del electrolito al electrodepositar polipirrol sobre acero 304, donde se observó la misma tendencia a formar cadenas de glóbulos siguiendo las líneas del

pulido mecánico de la superficie pero con un tamaño menor, de aproximadamente 100 nm. Por otro lado, en este caso no se formaron núcleos exteriores sobre la superficie de los glóbulos. Estos resultados indican que el grado de oxidación en el que se encuentre el polímero, afecta considerablemente su morfología.

3.2 Voltametría Cíclica

Con el objetivo de estudiar el efecto de la incorporación de partículas de Fe_3O_4 y de Pt a la matriz polimérica se realizaron curvas de voltametría cíclica evaluando el potencial de oxidación del PPy y su variación debida a la incorporación de las partículas inorgánicas. En las Figuras 2, 3, 4 y 5 se presentan las curvas de voltametría cíclica para las películas de PPy, PPy/Pt, PPy/Fe_3O_4 y PPy/Fe_3O_4/Pt respectivamente, realizadas en medio de H_2SO_4 0.5M, para cada una de las concentraciones en las cuales se obtuvo la matriz polimérica (experimentos (1) y (2)).

En la Figura 2 se exhiben tres curvas, la primera referida al sustrato desnudo donde se observan dos picos de corriente. Inicialmente un pequeño pico a -0.3V debido a una primera oxidación del sustrato. Posteriormente se presenta un segundo pico de corriente de mayor intensidad que el primero a un potencial de oxidación de 1.4V. Este pico también se presenta durante el barrido de retorno, dando lugar a un proceso de reactivación anódica del sustrato. Las otras dos curvas de la Figura 2 corresponden a las películas de polipirrol obtenidas sobre acero en H_2SO_4 0.1M y 0.25M. En las curvas se ilustran los potenciales de sobre-oxidación del polímero a 0.9V y 1.1V, estos picos de corriente de oxidación significan mayor presencia de bipolarones que de polarones en la cadena polimérica [21,22].

El hecho que se presenten los picos de corriente de oxidación a los mimos potenciales en películas de PPy obtenidas a ambas concentraciones de electrolito, indica que no existe una influencia marcada de la concentración del medio sobre los potenciales de sobreoxidación del PPy. Sin embargo, las densidades de corriente en estos potenciales son mayores para el polímero obtenido en H_2SO_4 0.25M (ver escala de la ordenada derecha). Esto quiere decir, que en la oxidación inicial cuando se forma el polímero, el dopaje químico es mayor para el PPy(2) obtenido a mayor concentración del electrolito que para el PPy(1) obtenido a un concentración menor de contraiones. Al realizar el barrido de retorno en las muestras con película de PPy, se presenta el pico de reactivación a 1.4V debido al sustrato metálico, evidenciándose que después del potencial de sobreoxidación la película se desprende y el acero queda expuesto al medio agresivo.

En la Figura 3, se presentan las voltametrías realizadas a las películas compuestas de PPy/Pt (1) y PPy/Pt (2) en H_2SO_4 0.5M. Para ambas películas se presentan dos picos de oxidación. El primer pico en el sentido anódico (oxidación) a 0.9V corresponde a la sobreoxidación del polímero, también observado en las películas de PPy puro. El segundo pico observado en el sentido catódico (retorno) en 1.4V asociado al proceso de oxidación del sustrato. Comparando los voltamogramas de las Figuras 1 y 2 puede concluirse que, aunque el platino logra cubrir toda la película de PPy formada previamente, este no inhibe la oxidación del polímero, ni el desprendimiento del mismo. Adicionalmente, se observa que para ambas muestras de PPy/Pt, (1) y (2), sólo se presenta un potencial de sobre oxidación a 0.9V y disminuye la densidad de corriente en dicho potencial para la película de PPy (2).

En cuanto a los voltamogramas de las películas compuestas de PPy/Fe_3O_4 presentadas en la Figura 4, se pueden resaltar varios aspectos. Primero, el potencial de oxidación del polímero es desplazado a potenciales más anódicos, se desplazó de 0.9V a 1.25V para la película compuesta obtenida en H_2SO_4 0.1M y de 0.9V a 1.36V para la película obtenida en H_2SO_4 0.25M con respecto a las películas de polímero puro. El desplazamiento observado podría estar asociado a un posible efecto protector que le provee la magnetita al polímero, retardando la sobreoxidación. En estudios previos se ha evidenciado claramente una transición de un estado oxidado del polímero a uno más reducido cuando se incorpora Fe_3O_4 a la matriz polimérica. Esto puede ser justificado por la capacidad redox de la magnetita al presentar dos estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}). En el caso de la película PPy/Fe_3O_4 que se está formando, al parecer la Fe_3O_4 estabiliza la forma polarónica del polímero, lo cual retarda su oxidación [23,24]. Por otro lado, el segundo aspecto a resaltar es el aumento en las densidades de corriente de oxidación del polímero, siendo considerablemente mayor cuando la película compuesta es obtenida en un electrolito con alta concentración de contraiones, tal como fue observado en las películas de PPy puro y Ppy/Pt. Esto podría estar asociado al grado de dopaje que

presenta la película de PPy [13]. De modo que el compuesto PPy/Fe_3O_4 obtenido en H_2SO_4 0.25M presenta mayor grado de dopaje de contraiones que la película obtenida en H_2SO_4 0.1M. Adicionalmente, en los voltamogramas de la Figura 4 se puede apreciar un pico de oxidación alrededor de 0.4V asociado tal vez a la oxidación de la magnetita y un pico en el sentido del barrido catódico a 1.4V asociado a la oxidación del sustrato por desprendimiento de la película.

En la Figura 5 se presentan los voltamogramas de las películas compuestas PPy/Fe_3O_4/Pt en los experimentos (1) y (2). Se puede apreciar de nuevo el efecto positivo de la magnetita al desplazar el potencial de sobre-oxidación del PPy hacia valores más positivos (1.28 V), otorgándole protección al polímero. Por otro lado, se puede evidenciar que aunque las densidades de corriente de oxidación del polímero son altas, no se presenta una diferencia tan marcada debido a la concentración del electrolito tal como se observó en la Figura 4, dando indicios posiblemente a que el Pt cubre totalmente la superficie del polímero y disminuye la difusión de contraiones a través del polímero cuando es sometido a ciclos de oxidación-reducción.

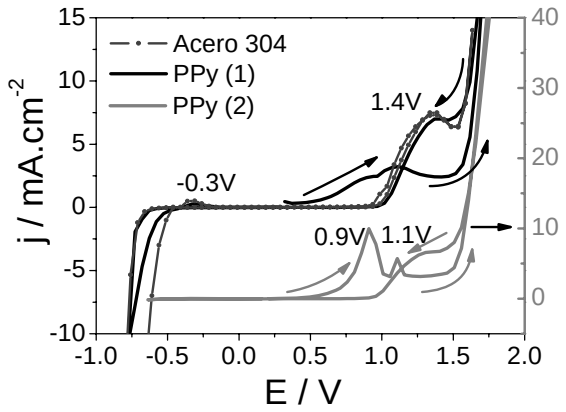


Figura 2. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5M, 5mV/s del Acero inoxidable 304, PPy (1)-eje izquierdo y PPy(2) -eje derecho

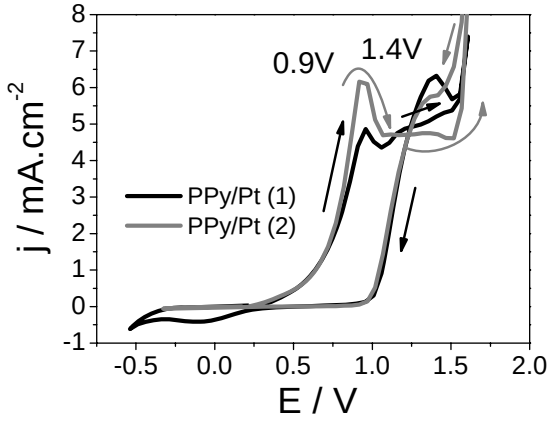


Figura 3. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5M, 5mV/s. de PPy/Pt obtenidas en los experimentos 1 y 2.

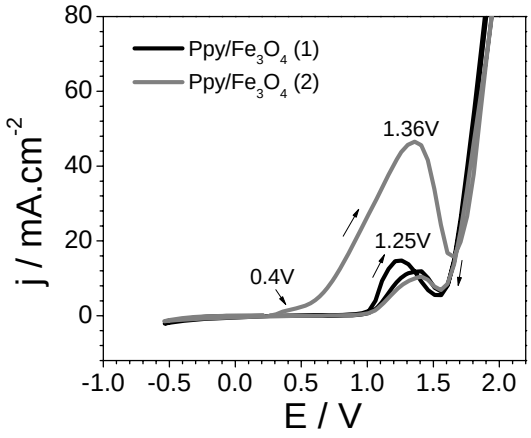
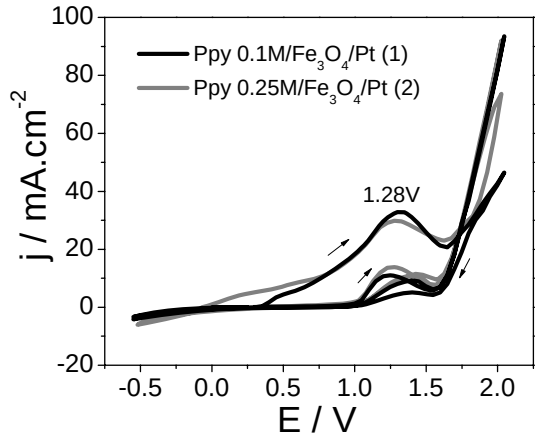


Figura 4. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5M, 5mV/s. de películas de PPy/Fe_3O_4 en experimentos 1 y 2.



(d)

Figura 5. Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0.5M, 5mV/s. de películas de PPy/Fe_3O_4/Pt en experimentos 1 y 2.

4. CONCLUSIONES

La concentración del electrolito en el cual se forma

el polipirrol influye significativamente tanto en la estabilidad a la oxidación como en la morfología del polímero. Los resultados muestran que la incorporación de platino y de partículas de magnetita en la matriz de polipirrol hace que los potenciales de oxidación del polímero presenten cambios en sus valores de densidad de corriente o se desplacen hacia valores más anódicos, indicando que la presencia de dichas partículas le otorga mayor estabilidad a la matriz polimérica. Además la deposición de platino y magnetita permite una ventana mayor para promover reacciones de redox sin comprometer la estabilidad a la oxidación del polímero.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad de Antioquia y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales por el apoyo en la financiación de este trabajo.

6. REFERENCIAS

[1]. K. Bouzek, K. M. Mangold and Jüttner, *J. Appl. Electrochem.* 2001; **31** 501-507.

[2]. R. Ansari. *E-Journal of Chemistry*. 2006; **3** 186-201.

[3]. K. Jüttner et al. Russian. *Journal of Electrochemistry*. 2004; **40** 359 – 368.

[4]. S. Kuwabata, A. Kishimoto, T. Tanaka, and H. Yoneyama. *J. Electrochem. Soc*. 1994; **10** (141) 10-15.

[5]. G. J. F. Demets, F. J. Anaissi, H. E. Toma. *Electrochim. Acta* 2000; **4** (46) 547-554.

[6]. C. A. Ferreira, S. C. Domenech, and P. C. Lacaze. *J. Appl. Electrochem.* 2001; **31** 49-56.

[7]. R. Partch, S. G. Gangolli, E. Matijevic, W. Cai, and S. Arajs. *European Polymer Journal* 1999; **35** 1985-1992.

[8]. H. Yoneyama and Y. Shoji. *J. Electrochem. Soc*. 1990; **12** (137) 3826-3830.

[9]. E. A. McNally, I. Zhitomirsky, D. S. Wilkinson. *Mater. Chem. Phys*. 2005; **2-3** (91) 391-398.

[10]. K. Bouzek et al. *Electrochimica acta* 2000; **46** 661 – 670.

[11]. T. F. Otero and C. Santamaria, *Electrochim. Acta* 1992; **37** (2) 297-307.

[12]. Y. Li and Y. Fan, *Synth. Met.* 1996; **79** 225-227.

[13]. Y. Li and J. Yang. *Journal of Applied Polymer Science* 1997; **65** 2739–2744.

[14]. M. Georgieva · B. Andonovski. *Anal Bioanal Chem* 2003; **375** 836–839.

[15]. Z. Huang, F. Tang, L. Zhang, *Thin Solid Films* 2005; **471** 105-112.

[16]. Z.L. Liu, X. Wang, K.L. Yao, G.H. Du, Q.H. Lu, Z.H. Ding, J. Tao, Q. Ning, X.P. Luo, D.Y. Tian, D. Xi. J. *Mater. Sci.* 2004; **39** 2633-2636.

[17]. J. Deng, Ch.L. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chang. *Synt. Met.* 2003; **139** 295-301.

[18]. Lehr, I. L.; Saidman, S. B. *Corrosion Science* 2007; **49** 2210-2225.

[19]. Lu, X.; Chao, D.; Chen, J.; Zhang, W.; Wei, Y. *Materials Letters* 2006; **60** 2851-2854.

[20]. Martins, N. C. T.; Moura e Silva, T.; Montemor, M. F.; Fernandes, J. C. S.; Ferreira, M. G. S. *Electrochimica Acta* 2008; **53** 4754-4763.

[21]. S. Lamprakopoulos *et al. Synthetic Metals* 2004; **144** 229–234.

[22]. S. Radhakrishnan et al. *J. Power Sources*. 2006; **155** 157-160.

[23] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le and C. Deslouis. *J. Electrochem. Soc.* 2002; **149** (12) B560-B566.

[24] P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, S. I. Córdoba de Torresi, R. M.Torresi. *Portugaliae Electrochimca Acta* 2008; Artículo aceptado para publicación.