



PLA DE RECERCA (R.D. 99/2011)

DADES DEL/DE LA DOCTORAND/A

Cognoms.....GUILLÉN BAS.....
Nom.....ESTEBAN..... **D.N.I.**20498712P.....
Teléfono.....685146093.....**mail**.....esteban.guillen@uv.es.....

DADES DEL PLA D'INVESTIGACIÓ

Programa de Doctorat.....Doctorado en Electroquímica. Ciencia y tecnología.....

Línia d'Investigació... Electroquímica Aplicada: Acumulación de energía, corrosión, electrosíntesis, dispositivos electroquímicos

Títol del projecte Aplicación de la electrogravimetria para el desarrollo de supercondensadores basados en PEDOT+Azul de Prusia

Directors (es) / Codirectors (es):

- 1.- Cognoms y Nom.....GARCIA JAREÑO, JOSÉ JUAN.....N.I.F: ...52672381N.....
Departament/Institut: QUÍMICA FÍSICA..... Centre: ..FACULTAT DE QUÍMICA
- 2.- Cognoms i Nom...AGRISUELAS VALLÉS, JERÓNIMO.....N.I.F: .45635521W.....
Departament/Institut: QUÍMICA FÍSICA..... Centre: ..FACULTAT DE QUÍMICA
- 3.- Cognoms i Nom.....N.I.F:
Departamento/Instituto:..... Centre:

Tutor o tutora

Cognoms i Nom..VICENTE PEDRÓS, FRANCISCON.I.F: .. 22497855Z
Departament/Institut: QUÍMICA FÍSICA..... Centre: ..FACULTAT DE QUÍMICA

El Dr/a. JOSÉ JUAN GARCÍA JAREÑO

El Dr/a. JERÓNIMO AGRISUELAS VALLÉS

El Dr/a. FRANCISCO VICENTE PEDRÓS

El Dr/a.....

Com a director (a) /codirector (a), tutor(a) del o de la interessat/da, manifeste/n la seua conformitat amb el projecte presentat

Signat:José J. García Jareño Signat: Jerónimo Agrisuelas Signat: Francisco Vicente

Data18/06/2021.....

El/La doctorand/a



Signat: Esteban Guillén Bas

APROVACIÓ DEL PROJECTE

La Comissió Académica del Programa de Doctorat
reunida en data,
acorda aprovar aquest pla d'investigació

Vist i Plau
El Coordinador o Coordinadora

RESUMEN DEL PLA D'INVESTIGACIÓ

Cognoms GUILLÉN BAS

Nom ESTEBAN

NIF 20498712P

Títol provisional del Pla d'Investigació:

Aplicación de la electrogravimetría para el desarrollo de supercondensadores basados en PEDOT+Azul de Prusia

TEMA:

El desarrollo humano requiere cada vez un mayor consumo y, por tanto, una mayor producción de energía. Una gran parte de esta energía se obtiene del consumo de combustibles fósiles que afecta gravemente a la economía y la ecología mundiales. Es por ello por lo que hay un importante incremento en el uso de energías de fuentes renovables. Uno de los problemas del uso de la energía obtenida a partir de fuentes renovables es un exceso de demanda de energía en mínimos de producción. Por lo que es necesario encontrar y desarrollar sistemas de almacenamiento eficaces para acumular el exceso de energía producida y que a la vez sean respetuosos con el medio ambiente. Entre otras, la energía electroquímica es una parte inevitable de la energía limpia. Las baterías, los supercondensadores (SC) y las celdas de combustible son dispositivos de energía no convencionales que funcionan por el principio de conversión electroquímica de la energía química en energía eléctrica mostrando unas características prometedoras [1]. Los polímeros conductores son una tecnología alternativa de interés y complementaria para su uso en sistemas de acumulación de energía por su ligereza, flexibilidad, reciclabilidad, bajo coste y prestaciones en aporte de energía y porque se pueden mecanizar, moldear, ensamblar y escalar [2].

Dentro de los polímeros inorgánicos conductores, el Azul de Prusia (PB, ferrocianuro férrico) es uno de los hexacianometalatos más estudiados debido a su facilidad para formar películas de calidad controlada en la superficie de diferentes tipos de electrodos modificados. Los procesos de oxidación y reducción van acompañados de cambios de color a diferentes longitudes de onda y también de un intercambio iónico entre la red cristalina conductora y la solución para mantener la electroneutralidad. Los aniones incorporados a partir de las soluciones salinas en la síntesis del azul de Prusia se pueden encontrar como rastros que afectan la vida útil de los dispositivos que se pueden construir con este material [3,4]. Sin embargo, los cationes alcalinos incorporados en la estructura cristalina del material juegan un papel más decisivo que los aniones, ya que pueden formar parte de la red autocristalográfica [5,6] y se observan propiedades diferentes haciendo uso de diferentes análogos del PB (Fe-Fe, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu), aPB, los cuales tienen un excelente potencial en múltiples aplicaciones como imanes moleculares, nanocables o dispositivos en baterías recargables [7,8].

Dentro de los polímeros orgánicos conductores, el Poli (3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT es uno de los más estudiados en los últimos años debido a sus excelentes propiedades como conductor eléctrico y su

buena estabilidad en diferentes medios [9–11]. Los procesos redox en estos polímeros están acompañados por un intercambio de iones para garantizar la electroneutralidad del sistema. En muchos casos, implican un cambio de color y/o cambios de volumen y masa. Estos procesos de reducción y oxidación se representan mediante modelos de inserción de cationes y aniones en la matriz polimérica [9].

La unión entre ambos, para formar composites orgánicos-inorgánicos es interesante porque combina la capacidad eléctrica de los dos componentes siempre y cuando el proceso redox asociado a la red inorgánica se encuentre en los potenciales donde el polímero sea conductor. El enlace químico entre ambos elementos es deseado porque mantiene unas propiedades electroquímicas muy buenas y una capacidad eficiente de acumular la carga y asegurar una alta densidad de corriente de descarga. Estos materiales tienen especial relevancia como supercondensadores aunque no hay un gran número de investigaciones acerca de los composites análogos del azul de Prusia-PEDOT (aPB-PEDOT) y su uso como supercondensadores [12–18].

Una metodología que permite realizar una investigación minuciosa acerca de las propiedades electroquímicas y del intercambio iónico en este tipo de sistemas es la ac-electrogravimetría. Una técnica, todavía no comercializada, que combina las medidas de masa con la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), obteniéndose la función de transferencia clásica de EIS ($\Delta E/\Delta I$) y la función de transferencia masa/potencial ($\Delta m/\Delta E$). Con la información obtenida, y haciendo uso de un modelo teórico apropiado, se puede obtener información relevante acerca de la participación de distintas especies (iones y moléculas neutras) en el transcurso de las reacciones electroquímicas [19–21].

Asimismo, el carácter electrocrómico de estos materiales permite seguir los cambios de estado de oxidación mediante espectroscopía UV-Vis *in situ*, y más recientemente por la técnica video-electroquímica obteniéndose la distribución espacial y la posibilidad de distinguir los procesos electrocrómicos en cualquier parte del electrodo. La video-electroquímica se basa en la obtención de imágenes digitales de los cambios electrocrómicos de diferentes materiales adquiridas a altas velocidades (30-240 fotogramas por segundo). Cada imagen digital se analiza píxel a píxel recopilando información de la variación de las intensidades de color rojo, azul y verde sobre la superficie del electrodo a lo largo del tiempo que transcurre el proceso electrocrómico [22,23] lo que permite la identificación de distintas especies participantes en estos procesos [24].

La inversión y el desarrollo de tecnología para la obtención de energía que reemplace a los combustibles fósiles está incrementándose. Por lo que una mayor comprensión de alternativas como el sistema híbrido PB-PEDOT y de sus análogos aPB-PEDOT es necesaria, debido a que puede abrir una nueva ventana de aplicación y perfeccionamiento de los sistemas de supercondensadores a causa del aumento de la capacidad específica de los materiales que se utilizan como electrodos. Cuando se modifican SC de óxidos metálicos, como el TiO_2 , con composites aPB-PEDOT aumenta la capacidad

específica de los nanotubos de óxidos metálicos entre 8 y 15 veces según el análogo empleado [13] o respecto a supercondensadores poliméricos como el propio PEDOT. En este último caso, se observa un aumento de la capacidad del análogo empleado respecto del PEDOT en torno a 10 veces [12]. En otros dispositivos de almacenamiento energético, como las baterías de Li-S, se utiliza el composite para reducir la degradación de éstas disminuyendo el efecto shuttling (migración de los polisulfatos), encapsulando el azufre en forma de nanopartícula formando un composite aPB-PEDOT-NPs [25]. Denotándose así, la importancia de caracterizar, conocer y comprender estos sistemas híbridos para el desarrollo y perfeccionamiento de nuevos dispositivos vitales en el porvenir de las energías renovables.

OBJECTIUS:

- Estudiar y proponer un mecanismo de oxidación y reducción del Poli (3,4-etilendioxitiofeno) electrogenerado y caracterizado en un medio acuoso debido a la ausencia de estudios al respecto.
- Estudiar y proponer un mecanismo de oxidación y reducción de análogos del azul de Prusia electrogenerado basado en el conocimiento existente del azul de Prussia.
- Estudiar y optimizar las condiciones de generación de materiales composite basados en la combinación aPB-PEDOT.
- Encontrar el composite aPB-PEDOT idóneo para encapsular nanopartículas de azufre y formar el composite aPB-PEDOT-NPs. Estudiar y probar los composite basados en aPB-PEDOT-NPs en dispositivos reales como parte de una futura estancia predoctoral en un grupo de investigación internacional con amplia experiencia en dispositivos de almacenamiento energético.
- Obtener valores y/o información significativa acerca de su comportamiento electroquímico que potencie y ofrezca una comprensión del sistema en futuras aplicaciones como supercondensador.
- Especializarse en los principios y usos de técnicas avanzadas *in situ* espectroelectroquímicas y electrogravimétricas tanto en corriente alterna como corriente continua desarrolladas en el laboratorio de electroquímica de la UVEG y únicas a nivel mundial para su uso en la caracterización de materiales supercapacitivos.
- Especializarse en los principios y usos de la video-electroquímica para la caracterización de materiales supercapacitivos.

METODOLOGIA:

La metodología empleada en el presente proyecto de investigación será:

En primer lugar, preparar los electrodos de ITO, óxido de indio y estaño, un material conductor transparente, idóneo para seguir los cambios de color en la superficie del electrodo. Una vez preparado el electrodo, se depositará el PEDOT en un medio acuoso cambiando diferentes

condiciones de trabajo (uso de surfactantes, dodecilsulfato de sodio (SDS) o el uso del PEDOT:PSS comercial). Así como otros parámetros como el electrolito de soporte, uso de diferentes aniones (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , ...), cationes (Li^+ , K^+ , $Co^{3+/2+}$, ...) y el pH, estudiando cómo afectan las condiciones de polimerización y el propio medio a las posteriores propiedades electroquímicas. Una vez depositado el film, se realiza una primera etapa de acondicionamiento, testando la estabilidad del sistema mediante voltamperometría cíclica. A continuación, se realiza una caracterización voltamperométrica a diferentes velocidades de barrido seguida de una caracterización cronoamperométrica sobre los electrodos de ITO. Estos permiten observar fácilmente los cambios de color asociados al proceso electroquímico, por dicho motivo, se acopla a la caracterización voltamperométrica y cronoamperométrica, la adquisición video-electroquímica a diferentes “velocidades de fotograma” hasta velocidades de 240 fotogramas/s con tal de llegar a identificar con mayor precisión procesos asociados a los rápidos cambios de color que tienen lugar. Además, se realizarán caracterizaciones por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en cada medio y a cada pH, registrando simultáneamente la adquisición video-electroquímica para determinar las velocidades relativas de los cambios de color observados.

Tras la primera caracterización, se prepararán electrodos de microbalanza de cuarzo de oro. En estos electrodos, se realizará nuevamente un primer acondicionamiento como el descrito anteriormente. Tras realizar una caracterización voltamperométrica y electrogravimétrica (EQCM), se escogen los potenciales de interés (puntos singulares del voltamperograma, picos de oxidación/reducción; cambios de comportamiento, etc....) y se realizará una caracterización mediante EIS, la cual permite discernir entre procesos relativamente rápidos o lentos que se producen en la interfase electródica, espectroscopia de impedancia de masa (MIS o ac-electrogravimetría), obteniendo información de la inserción de especies participantes en el proceso y los cambios de masa y simultáneamente, la espectroscopía de impedancia de color (CIS), la cual aporta información de los centros cromóforos del sistema y los cambios electrocromáticos asociados a cada potencial [21,22]. Obteniéndose así, con el conjunto de técnicas empleadas, información acerca del mecanismo de oxidación y reducción del Poli (3,4-etilendioxitiofeno) electrogenerado y caracterizado en un medio acuoso.

Una vez estudiado el PEDOT, se procederá a investigar los distintos análogos del azul de Prusia de interés (Fe-Ni, Fe-Cu y Fe-Co), siguiendo la misma metodología, teniendo en cuenta qué factores influyen en el depósito y qué tipo de morfología y estructura cristalina se obtiene según las condiciones de polimerización. Nuevamente, se realizará un estudio sobre electrodos de ITO para ver los cambios electrocromáticos, pero, además, atendiendo a que la ventana de potencial entre diferentes análogos puede ser diferente y el ITO a potenciales muy negativos se puede degradar, también se realizarán estudios sobre electrodos de platino acoplando simultáneamente la adquisición video-electroquímica a la caracterización voltamperométrica, cronoamperométrica y las caracterizaciones EIS. Tras la caracterización sobre ITO y platino, se realizará una caracterización sobre un electrodo de oro de microbalanza de cuarzo, para estudiar el sistema mediante electrogravimetría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), espectroscopia de

impedancia de masa (MIS) o ac-electrogravimetría y espectroscopia de impedancia de color (CIS), con tal de realizar una completa caracterización.

Alcanzado un nivel de comprensión idóneo sobre cada uno de los sistemas y optimizados los parámetros para conseguir depósitos del PEDOT y el PB con unas características concretas de interés: formación de films de PEDOT más compactos, multicapas de PEDOT con espesores determinados o variables entre sí, nanocubos de PB, grosores específicos de PB, etc. Se realizarán diversos ensayos, para generar el composite aPB-PEDOT, utilizando diferentes técnicas como la voltamperometría, cronoamperometría o cronopotenciometría con el objetivo de formar diferentes estructuras composite (mezclas homogéneas, nanocristales de aPB dentro del PEDOT, sistemas multicapa, adición de grafeno para aumentar la conductividad electrónica...) y estudiar mediante todas las caracterizaciones anteriormente comentadas para el PEDOT y los análogos del PB sus características electroquímicas. Obteniendo información significativa acerca del comportamiento electroquímico que potencie y ofrezca una comprensión del sistema en futuras aplicaciones como supercondensador.

Una vez obtenido el composite aPB-PEDOT con mejores prestaciones, se encapsularán nanopartículas de azufre, para formar el composite aPB-PEDOT-NPs [25,26]. Además, se realizará una caracterización del composite en medio orgánico: 1:1, 1,3-dioxaciclopentano (DOL): dimetileter (DME) utilizando como electrolitos Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) y LiNO_3 . Con la finalidad de comprobar sus propiedades (estabilidad del sistema: estudio de la degradación y migración de los polisulfatos) en los medios utilizados en las baterías de Li-S [27,28].

Finalmente, una vez obtenidos diferentes composites aPB-PEDOT y el composite aPB-PEDOT-NPs, éstos se probarán en dispositivos reales realizando una estancia predoctoral en laboratorios especializados en este campo. Se prevé una estancia en algún laboratorio de la red de Excelencia E3TECH en la que participa el Laboratorio de Electroquímica de la UVEG y en el Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques CNRS - Sorbonne Université UMR8235 en París, los cuales presentan una colaboración consolidada en el tiempo para complementar alguna de las tareas propuestas en esta memoria.

Todas las caracterizaciones anteriores, se verán respaldadas por análisis SEM y EDAX que permiten determinar las proporciones relativas de distintas especies iónicas insertadas en el material que se llevarán a cabo en la sección de Microscopia del Servicio Central de Apoyo a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia, así como análisis estructurales de estos sistemas.

Los resultados experimentales obtenidos, son tratados y analizados mediante el uso de software propio y diferentes programas informáticos. Los resultados obtenidos a partir de técnicas no convencionales como MIS y CIS se comparan con el estudio ya realizado de otros sistemas referencia (polifenacinas, polifenotiacinas y el propio sistema PB) en el laboratorio y bibliografía con tal realizar una correcta interpretación de los resultados y especializarse en los principios y usos de

técnicas *in situ* espectroelectroquímicas y electrogravimétricas tanto en corriente alterna como corriente continua y en los principios y usos de la video-electroquímica en la caracterización de materiales supercapacitivos.

A lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral, dentro del plan de formación del programa de doctorado interuniversitario de Electroquímica, Ciencia y Tecnología (ECyT), se irá redactando de forma simultánea artículos científicos y participando en congresos y reuniones científicas.

BIBLIOGRAFIA BÀSICA:

- [1] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*. 21 (2019) 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [2] J.R. Reynolds, B.C. Thompson, T.A. Skotheim, *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications*, CRC Press, 2019.
- [3] A. Roig, J. Navarro, R. Tamarit, F. Vicente, Stability of Prussian Blue films on ITO electrodes: effect of different anions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 360 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87004-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87004-F).
- [4] A. Roig, J. Navarro, J.J. Garcia, F. Vicente, Voltammetric study of the stability of deposited Prussian blue films against successive potential cycling, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 437–442. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80083-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80083-9).
- [5] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, J. Gregori, H. Perrot, F. Vicente, Usefulness of $F(dm/dQ)$ Function for Elucidating the Ions Role in PB Films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F134. <https://doi.org/10.1149/1.2728038>.
- [6] P.R. Bueno, F.F. Ferreira, D. Giménez-Romero, G. Oliveira Setti, R.C. Faria, C. Gabrielli, H. Perrot, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente, Synchrotron Structural Characterization of Electrochemically Synthesized Hexacyanoferrates Containing K⁺: A Revisited Analysis of Electrochemical Redox, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 13264–13271. <https://doi.org/10.1021/jp802070f>.
- [7] P.R. Bueno, D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Changeover during in Situ Compositional Modulation of Hexacyanoferrate (Prussian Blue) Material, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 17146–17152. <https://doi.org/10.1021/ja066982a>.
- [8] O. Sato, Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism, and Photoinduced Magnetization, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 692–700. <https://doi.org/10.1021/ar020242z>.
- [9] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, O. Sel, F. Vicente, Electrochemically induced free solvent transfer in thin poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Electrochimica Acta*. 164 (2015) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.133>.
- [10] J.C. Gustafsson, B. Liedberg, O. Inganäs, In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in a poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell, *Solid State Ionics*. 69 (1994) 145–152. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90403-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90403-0).
- [11] H. Zhou, X. Zhi, Surfactant-assisted potentiodynamically polymerized PEDOT fibers for significantly improved electrochemical capacitive properties, *Materials Letters*. 221 (2018) 309–312.
- [12] A. Lisowska-Oleksiak, A.P. Nowak, Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*. 173 (2007) 829–836. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.046>.
- [13] M. Szkoda, K. Trzcinski, J. Rysz, M. Gazda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Electrodes consisting of PEDOT modified by Prussian Blue analogues deposited onto titania nanotubes – their highly improved capacitance, *Solid State Ionics*. 302 (2017) 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.025>.
- [14] S. Zheng, H. Xue, H. Pang, Supercapacitors based on metal coordination materials, *Coord. Chem. Rev.* 373 (2018) 2–21. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.002>.
- [15] S. Lupu, In situ electrochemical preparation and characterization of PEDOT–Prussian blue composite materials, *Synthetic Metals*. 161 (2011) 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.12.015>.
- [16] A. Lisowska-Oleksiak, M. Wilamowska, V. Jasulaitienė, Organic–inorganic composites consisted of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Prussian Blue analogues, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 3626–3632.
- [17] S. Lupu, B. Lakard, J.-Y. Hihn, J. Dejeu, P. Rougeot, S. Lallemand, Morphological characterization and analytical application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Prussian blue composite films electrodeposited in situ on platinum electrode chips, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7754–7762. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.011>.
- [18] X. Song, S. Song, D. Wang, H. Zhang, Prussian Blue Analogs and Their Derived Nanomaterials for

Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis, *Small Methods*. 5 (2021) 2001000.

<https://doi.org/10.1002/smtd.202001000>.

[19] C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 3182–3191. <https://doi.org/10.1021/jp013924x>.

[20] J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 11321–11330. <https://doi.org/10.1021/jp035387h>.

[21] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part I: The Tool, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 8430–8437.

[22] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Spatiotemporal colorimetry to reveal electrochemical kinetics of poly(o-toluidine) films along ITO surface, *Electrochimica Acta*. 269 (2018) 350–358.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.157>.

[23] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Perianes, F. Vicente, Use of RGB digital video analysis to study electrochemical processes involving color changes, *Electrochemistry Communications*. 78 (2017) 38–42.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.04.001>.

[24] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Guillén, F. Vicente, RGB video electrochemistry of copper electrodeposition/electrodissolution in acid media on a ternary graphite:copper:polypropylene composite electrode, *Electrochimica Acta*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.016>.

[25] D. Su, M. Cortie, H. Fan, G. Wang, Prussian Blue Nanocubes with an Open Framework Structure Coated with PEDOT as High-Capacity Cathodes for Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Materials*. 29 (2017): 1700587.

<https://doi.org/10.1002/adma.201700587>.

[26] S. Li, Z. Fan, Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: A review, *Energy Storage Materials*. 34 (2021) 107–127. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.005>.

[27] Y. Lin, S. Huang, L. Zhong, S. Wang, D. Han, S. Ren, M. Xiao, Y. Meng, Organic liquid electrolytes in Li-S batteries: actualities and perspectives, *Energy Storage Materials*. 34 (2021) 128–147.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.009>.

[28] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries, *Journal of Power Sources*. 255 (2014) 204–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.023>.

PLANIFICACIÓ TEMPORAL:

A continuación, se muestra esquematizado el plan de trabajo previsto para la realización de la tesis doctoral durante los 4 años de realización.

Tabla 1. Cronograma de la Tesis Doctoral. División temporal anual, donde T1 indica el primer trimestre del año, Enero-Marzo; T2: segundo trimestre del año, Abril-Junio; T3: tercer trimestre del año, Julio-Septiembre; T4: cuarto trimestre del año, Octubre-Diciembre. La zona sombreada indica el periodo de tiempo en el que se está realizando una etapa.

Tarea	Año 2021				Año 2022				Año 2023				Año 2024			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
Búsqueda Bibliográfica																
Polimerización (CA y CV) y caracterización (CV, CA, Video-electroquímica y EIS) del PEDOT en diferentes medios acuosos y pH sobre electrodos de ITO																
Polimerización (CA y CV) y caracterización (CV, EQCM, EIS, MIS y CIS) del PEDOT en diferentes medios y pH sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo																
Polimerización (CA y CV) y caracterización (CV, EQCM, EIS, MIS y CIS) de diferentes análogos del PB en diferentes medios y pH sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo																
Polimerización del composite aPB-PEDOT en diferentes medios acuosos y pH sobre electrodos de ITO.																
Caracterización del composite aPB-PEDOT en diferentes medios acuosos y pH sobre electrodos de ITO (CV, CA, Video-electroquímica y EIS)																
Polimerización del composite aPB-PEDOT en diferentes medios acuosos y pH sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo																
Caracterización del composite aPB-PEDOT en diferentes medios acuosos y pH sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo (CV, EQCM, EIS, MIS y CIS)																
Síntesis del composite aPB-PEDOT-NPs sobre electrodos de ITO.																
Caracterización del composite aPB-PEDOT-NPs en medio orgánicos 1:1 DOL:DME, LiTFSI y LiNO ₃ sobre electrodos de ITO (CV, CA, Video-electroquímica y EIS)																
Síntesis del composite aPB-PEDOT-NPs sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo																
Caracterización del composite aPB-PEDOT-NPs en medio orgánicos 1:1 DOL:DME, LiTFSI y LiNO ₃ sobre electrodos de oro de microbalanza de cuarzo (CV, CA, Video-electroquímica y EIS)																
Análisis complementarios mediante SEM y EDAX																
Redacción de artículos científicos																
Asistencia a conferencias																
Estancias predoctorales*																
Tratamiento de los resultados mediante software informático																
Redacción de la Tesis Doctoral																

El/La (co)director/a



Firmado: José J. García Jareño

El/La (co)director/a



Firmado: Jerónimo Agrisuelas

El/La Tutor/a



Firmado: Francisco Vicente

El/La doctorand/a



Firmado: Esteban Guillén