

**NUEVAS SOLUCIONES PARA VIEJOS  
PROBLEMAS: BATERÍAS POLIMÉRICAS,  
VENTANAS INTELIGENTES  
Y MÚSCULOS ARTIFICIALES**

*Toribio Fernández Otero*  
Departamento de Ciencia y  
Tecnología de Polímeros. S. Sebastián.  
Universidad del País Vasco



## Introducción

Muchos de los problemas de contaminación medioambiental están ligados a la producción, almacenamiento, transformación y aprovechamiento de la energía; procesos imprescindibles para el funcionamiento normal de una sociedad avanzada. En todos estos campos la Electroquímica ha planteado soluciones, ha generado problemas y continúa proponiendo nuevas soluciones, más rentables, más flexibles y más limpias.

Como soluciones parciales a la transformación de energía caben destacar las pilas de combustible (transforman energía química en eléctrica) y las baterías y acumuladores (transforman energía eléctrica en química y viceversa). El desarrollo de pilas de combustible para transformar grandes cantidades de energía de manera rentable está pendiente del desarrollo de electrocatalizadores estables baratos, no contaminantes y con alto rendimiento a temperatura ambiente.

Los acumuladores basados en sales de Hg, Pb, Zn, Cd, Ni, Al, Li, etc. han terminado contaminando suelos y aguas. Aunque disponemos de tecnología adecuada para un reciclaje completo es imposible evitar los desechos incontratados y la subsiguiente contaminación. El desarrollo de vehículos eléctricos autónomos permitiría paliar los problemas de contaminación en las ciudades incrementando la ya creciente demanda de baterías para equipos electrónicos. La diversidad de la demanda exige nuevas características para las baterías (mayor flexibilidad) y nuevos materiales que, a su vez, restrinjan los problemas de contaminación en los desechos.

Asociado a la transformación de energía aparecen otras fuentes de generación de contaminantes: la degradación de millones de toneladas de aceites en los motores de explosión, mecanismos hidráulicos de transformación de energía eléctrica, o térmica, en mecánica, etc. Estos problemas podrían encontrar solución con el desarrollo de pilas de combustible capaces de transformar directamente la energía química en eléctrica y de dispositivos electroquimiomecánicos, capaces de transformar la energía eléctrica en mecánica por intermedio de reacciones químicas (electroquímicas), eliminando motores y componentes hidráulicos.

El empleo masivo de cristal en las paredes de los edificios actuales origina pérdidas considerables de calor durante el invierno, incrementando el consumo de calefacción, con el incremento consiguiente de contaminantes; y produce un efecto invernadero en verano originando una elevada demanda energética para refrigeración. El desarrollo de ventanas de absorción-transmisión regulable per-

mitiría crear un ambiente más agradable, con distribución uniforme de la luminosidad (edificios inteligentes) y gran ahorro energético, con el consiguiente descenso en consumo de combustibles y de producción de contaminantes.

La naturaleza de los problemas planteados requiere la búsqueda de nuevas soluciones, así como el desarrollo de nuevos materiales electrónicos. El material ideal sería el que ofreciese soluciones para los diversos problemas planteados: baterías, pilas de combustible, ventanas de transmisión-reflexión ajustables y dispositivos electroquimiomecánicos, siendo a la vez fácilmente degradable o eliminable.

### **La evolución biológica ya encontró soluciones limpias**

Volviendo la vista a la Naturaleza para tratar, una vez más, de imitarla, encontramos en ella animales que poseen dispositivos de acumulación eléctrica basados en moléculas orgánicas y sales inorgánicas.

Son también frecuentes en el mundo animal los dispositivos miméticos capaces de ajustar el color de la piel al entorno, regulando la absorción-reflexión de luz en cada punto de la piel.

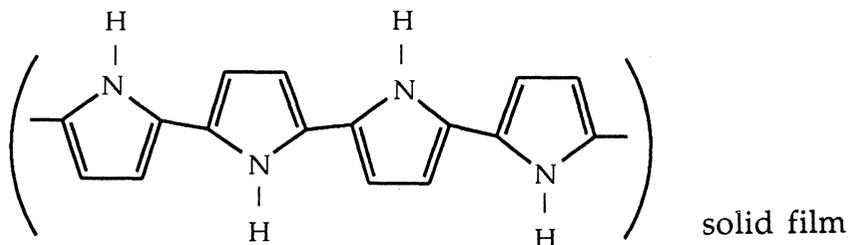
En esta visión retrospectiva recordaremos que un músculo puede ser contemplado como un sistema electro-quimiomecánico: el impulso eléctrico, que llega del cerebro a través del sistema nervioso, desencadena reacciones químicas que provocan un cambio de volumen, con la correspondiente producción de energía mecánica. Todos estos dispositivos naturales se degradan a la muerte de su portador sin provocar graves problemas de contaminación.

### **Búsqueda de materiales sintéticos**

La reproducción de tales dispositivos animales: electrocrómicos, electroquimiomecánicos o acumuladores requiere, en primera aproximación, disponer de materiales orgánicos conductores. Contamos en la actualidad con métodos adecuados para producir complejos de transferencia de carga, compuestos de intercalación y polímeros conductores. La mayor disponibilidad de polímeros conductores electrónicos intrínsecos así como la flexibilidad de sus propiedades nos llevan a seleccionarlos, en esta primera aproximación, para tratar de alcanzar los propósitos buscados.

## Polímeros conductores intrínsecos

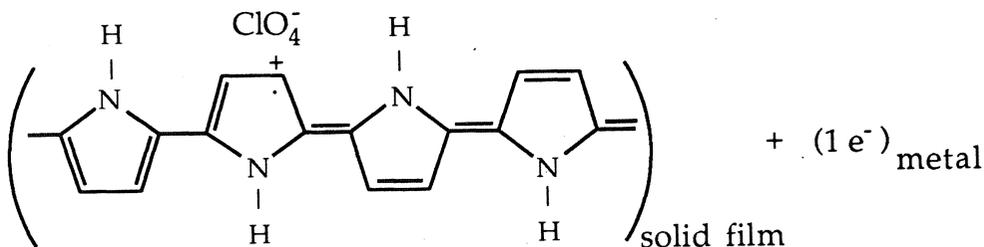
Reciben este nombre genérico materiales como: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, etc. que se vienen sintetizando, caracterizando y aplicando desde finales de los años 70. Poseen dobles enlaces conjugados a lo largo de toda la cadena polimérica en el estado neutro, siendo semiconductores. Una molécula de polipirrol ideal y lineal sería:



Su conductividad aumenta en varios órdenes de magnitud al ser oxidado por vía química o electroquímica.

## Comportamiento electroquímico

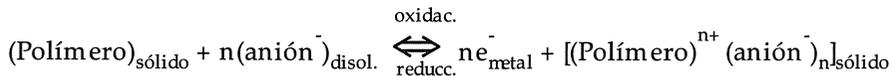
En presencia de una disolución salina, y mediante paso de una corriente anódica, el polímero sólido pierde un electrón cada 4 o más unidades monoméricas y necesita una contraión, que penetra desde la disolución, para compensar la carga positiva.



La mayor o menor cercanía entre cargas positivas, a lo largo de la cadena, depende del potencial eléctrico aplicado. El proceso es reversible y la reducción electroquímica provoca la inyección de electrones en el polímero, con pérdida de cargas positivas, expulsión de contraiones del sólido a la disolución, y recuperación del estado neutro.

## Propiedades electroquímicas

Directamente relacionado con los procesos electroquímicos de oxidación/reducción están diversas propiedades y aplicaciones.



Descargado .....(Almacenamiento de carga) ...Cargado  
 Amarillo claro...(Electrocromismo).....Azul  
 Volumen 1.....(Electroquimiomecánico)..... Volumen 2  
 [Soluble] .....(Electrodisolución) .....Insoluble  
 Semiconductor...(no metal/ metal) .....Conductor  
 Compacto.....(Porosidad adaptable).....Abierto  
 Neutro .....(Reacción en estado sólido) ....Oxidado

Dado que el proceso electroquímico es reversible, también lo son las correspondientes propiedades.

### Almacenamiento de carga

Durante el proceso de oxidación se almacenan cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. Para compensar la carga positiva y mantener la electroneutralidad penetran contraiones (aniones) desde la disolución. La película oxidada puede emplearse ahora como electrodo positivo de una batería. Polímeros como el politiofeno, capaces de reducirse en un medio electrolítico, almacenando cargas negativas pueden ser empleados como segundos electrodos en las baterías. Parámetros como la diferencia de potencial, capacidad de almacenamiento de carga por unidad de masa, tiempo de descarga y autodescarga, definen la aplicabilidad de los materiales.

### Electrocromismo

La mayor parte de las películas finas y uniformes de polímeros conductores en estado reducido son coloreadas: el salto electrónico entre la banda de

valencia y la de conducción corresponde a fotones del espectro visible. La oxidación provoca la formación de bandas polarónicas (radical-cationes) o bipolarónicas (dicationes) en medio de dicho salto.

La aparición de nuevas bandas vacías supone la posibilidad de nuevas transiciones en el visible y un cambio de color. Durante la reducción electroquímica desaparecen las bandas polarónicas y bipolarónicas recuperando el color inicial. La propiedad recibe el nombre de electrocromismo: un cambio de potencial eléctrico provoca una reacción electroquímica en una película de polímero y provoca su cambio de color. La reversibilidad del proceso electroquímico garantiza la reversibilidad del cambio de color.

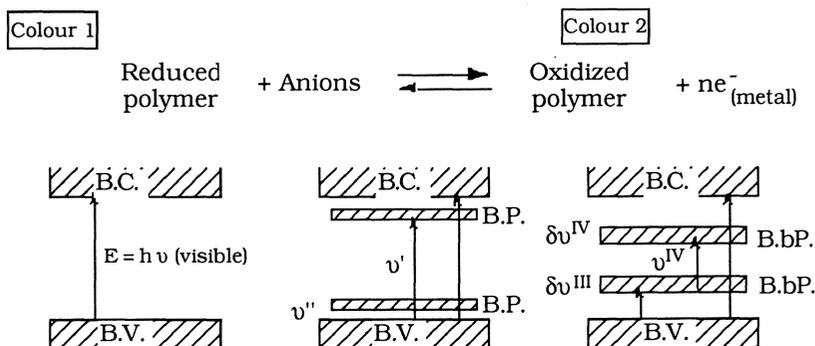


Fig. 1. Diagrama de bandas para un polímero conductor a lo largo de los procesos de oxidación/reducción. B.V. banda de valencia, B.C. banda de conducción; B.P. banda polarónica; B.bP. banda bipolarónica.

### Propiedades electroquimiomecánicas

Durante la oxidación de las películas poliméricas penetran contraiones desde la disolución y, generalmente, el volumen de la película aumenta. Durante la reducción el volumen disminuye. El cambio de volumen está regulado por la extensión de la oxidación química, que controlamos mediante el paso de corriente. Una corriente eléctrica desencadena una reacción química en el polímero que provoca un movimiento mecánico: a la propiedad correspondiente la denominamos electro-químio-mecánica.

### Desde la ciencia a la tecnología

Las propiedades arriba descritas o mencionadas dependen de las condiciones en que se ha sintetizado el polímero. Durante la generación electroquímica

de polímeros conductores siempre parecen coexistir procesos de reticulación, de degradación y de polimerización química ( ). El resultado final de la síntesis es un material compuesto. El conocimiento del mecanismo de polimerización permite la síntesis de materiales “a medida” de las aplicaciones deseadas. Este es uno de los campos en el que se ha especializado nuestro laboratorio ( ).

De entre las múltiples aplicaciones emergentes para los polímeros conductores, en todos los campos de la tecnología, tanto en aspectos civiles, como militares, aquí nos centraremos en las más directamente relacionadas con almacenamiento y transformación de la energía. De ellas hemos elegido las especialmente limpias: baterías poliméricas, ventanas adaptables y músculos artificiales.

### **Baterías poliméricas**

La capacidad de almacenamiento de cargas positivas en polímeros conductores por oxidación de los mismos (polipirrol, politiofeno, polianilina, etc.), así como para almacenar cargas negativas, por reducción (politiofeno...) los convierte en excelentes candidatos para electrodos de baterías orgánicas.

Muchas de las baterías ya disponibles en el mercado para marcapasos o equipos electrónicos tienen al menos un electrodo polimérico. El empleo en ellas de contraelectrodos de Li sigue introduciendo elevados riesgos de explosión y contaminación. Un gran esfuerzo se viene realizando para conseguir polímeros susceptibles de ser reducidos y construir baterías comerciales con ambos electrodos poliméricos en medios electrolíticos orgánicos. Hoy disponemos ya en laboratorio de electrodos poliméricos con capacidades de almacenamiento de carga reales hasta 10 veces superiores a las baterías de plomo ácidas.

Por otro lado, algunos polímeros como el polióxido de etileno son conocidos desde hace más de 20 años por su facilidad para disolver sales en estado fundido. A temperatura ambiente la disolución sólida mantiene una elevada transparencia, uniformidad y conductividad iónica. La disponibilidad de electrodos poliméricos y de electrolitos sólidos con base polimérica permite la construcción de baterías todo polímero: ánodo de polipirrol oxidado, cátodo de politiofeno reducido, y electrolito sólido de una disolución de polióxido de fenileno. Si los electrodos poliméricos son electrocromáticos, la película más externa indica, con su color, el grado de carga o descarga de la batería en cualquier momento de uso. La variación de color durante la carga indicaría el grado de envejecimiento: variación amplia es equivalente a batería joven, variación pequeña entre colores oscuros indicaría una batería vieja. Se pueden construir

baterías transparentes y se pueden diseñar baterías microscópicas impresas en circuitos microelectrónicos.

La disponibilidad de láminas poliméricas permite el diseño de cualquiera de las formas tradicionales de baterías: cilíndricas o en sandwich.

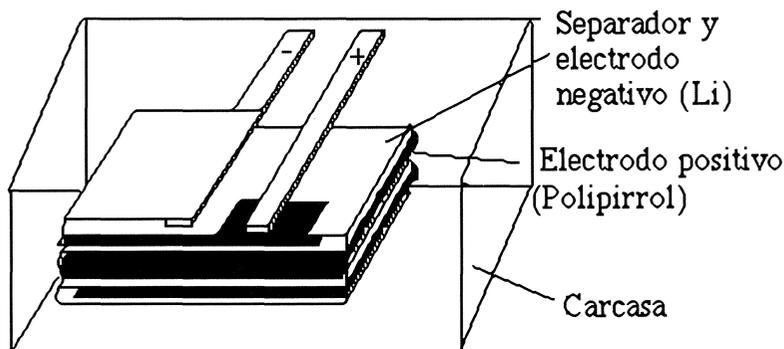


Fig. 2. Esquema de una batería de polipirrol tipo sandwich.

Para el buen funcionamiento de un sistema todo polimérico es necesario reducir al mínimo los cambios de volumen durante los procesos de carga y descarga. Variaciones desajustadas provocan la pérdida de contacto entre los electrodos y el electrolito disminuyendo las velocidades de carga y descarga.

El empleo de materiales poliméricos anula la contaminación de suelos y aguas si la batería es abandonada. Una segunda posibilidad, que está abierta, es el empleo de polímeros compuestos con una matriz biodegradable. Ello disminuye la capacidad de almacenamiento, pero favorecería la degradación.

### Ventanas adaptables

En estas aplicaciones se aprovecha la propiedad electrocrómica de los polímeros conductores. Durante la oxidación del polímero conductor se produce un cambio de color y una transición semiconductor/metal. Películas uniformes de polipirrol pasan de un color amarillo claro y transparentes a un color azul oscuro aumentando mucho su reflectividad. Ello permite el diseño de ventanas de transmisión/reflexión variable como la representada en el esquema.

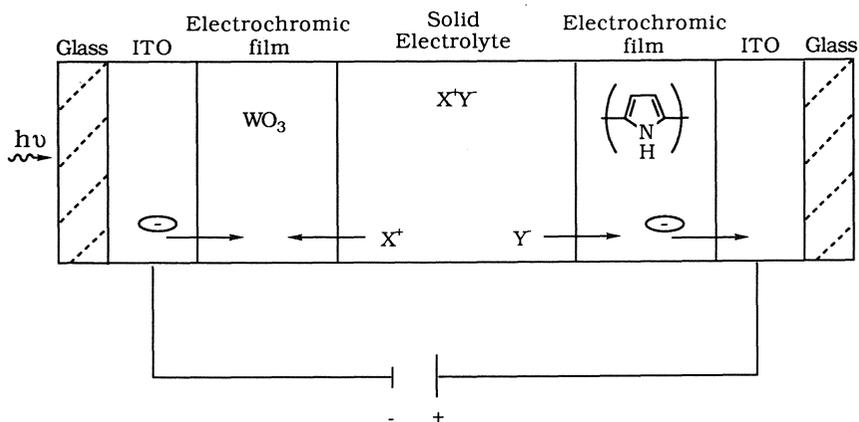


Fig. 3. Ventanas inteligentes de transmisión / reflexión.

Dos vidrios externos fueron tratados con óxidos de estaño e indio formándose películas transparentes y semiconductoras (ITO). sobre una de ellas se genera electroquímicamente una película uniforme de polímero conductor electrocrómico, como polipirrol o politiofeno. Cuando se quiere reforzar la adsorción de luz, sobre el segundo vidrio se deposita un material electrocrómico complementario: el  $\text{WO}_3$  es transparente en estado oxidado y azul en estado reducido. Los dos electrodos se separan por una película de electrolito sólido transparente. El conjunto del dispositivo emparedado entre los dos vidrios externos puede tener un espesor inferior a  $50 \mu\text{m}$ .

Cuando el polímero está reducido, el óxido está oxidado y ambas películas son transparentes. El máximo de luz pasa a través del sistema. Al oxidar el polímero y reducir al óxido, la ventana se oscurece dejando pasar menos luz. El aumento de reflectividad del polímero hace que buena parte de la luz se refleje, evitando la absorción con el consiguiente calentamiento y degradación del dispositivo. Los dispositivos con varios miles de ciclos de vida tienen aplicaciones militares. Para desarrollos civiles se requiere una vida media superior a 100.000 ciclos de vida.

La construcción de filtros ópticos, espejos de reflexión controlable, pantallas planas o dispositivos publicitarios requiere películas con tiempos de respuesta, para el cambio de color desde el momento de salto del potencial, diferentes en cada dispositivo (10-2 a 10 s.).

En las ventanas adaptables automáticas la ventana está conectada a un fotomultiplicador y ambos a una fuente de corriente que oscurece o aclara la venta-

na (pasando una corriente anódica, o catódica, a través del polímero) según la cantidad de luz que llega al multiplicador sobrepase, o descienda por debajo, de un umbral de referencia. Con ello se consigue luminosidad constante en el recinto de automóviles, aviones, etc. y ahorros considerables en calefacción y en refrigeración en los edificios llamados inteligentes.

## **Músculos artificiales**

Un músculo puede ser considerado como un dispositivo electro-quimio-mecánico: un impulso eléctrico llega desde el cerebro, a través del sistema nervioso, y dispara en el músculo las reacciones químicas que provocan la penetración de las microfibrillas de la parte lisa de cada fibra muscular en la pare estriada, con la consecuente disminución de volumen y producción de un movimiento mecánico.

Los polímeros conductores tiene, como se ha visto más arriba, propiedades electroquimio-mecánicas y quimio-mecánicas: una variación de longitud y volumen está asociada a la presencia de reacciones electroquímicas, o químicas, en el estado sólido. El hecho es ya conocido desde los primeros años de desarrollo de estos polímeros, dando lugar a la construcción de actuadores. Los actuadores aumentan en longitud en un medio oxidante, o cuando la concentración iónica es adecuada para provocar una oxidación electroquímica bajo tensión constante. Una variación de longitud de unas pocas micras en un centímetro de polímero es adecuada para cerrar un circuito eléctrico y disparar una alarma, si el actuador actúa como sensor de un medio oxidante.

En nuestro laboratorio se ensayaron diversas posibilidades para transformar el movimiento molecular de apertura de canales entre las fibrillas para dejar penetrar los contraiones desde la disolución, durante la oxidación, o su cierre, durante la reducción, en un movimiento macroscópico. De entre las opciones estudiadas se eligió, finalmente, el desarrollo de estructuras bicapas o multicapas.

Disponemos de películas poliméricas conductoras generadas electro-químicamente y de los modelos de reacciones interfaciales adecuados para optimizar las propiedades electroquimio-mecánicas durante la síntesis. Las películas así generadas aumentan su volumen durante la oxidación. Al reducirse disminuyen el volumen. Al estar la variación de volumen ligada a la reacción electroquímica, podemos controlar la velocidad de variación y el sentido de la variación mediante la densidad de corriente que pasa y el sentido del flujo de la corriente.

Elegimos ahora una película polimérica no conductora, adherente, flexible y elástica. La pegamos a la película de polipirrol electrogenerada. La bicapa así formada la despegamos del electrodo metálico y la utilizamos como electrodo en una disolución acuosa con una sal.

La reducción del polímero conductor provoca la expulsión de contraiones y el cierre de canales a través de la película. Este cierre provoca una compresión entre fibras del polímero elástico en la interfase polímero conductor-polímero no conductor, arrastrados por las fibras de polímero conductor a las que se encuentran adheridas. El gradiente de compresión a través de polímero elástico hace que se doble formando una curvatura cóncava hacia el polímero conductor. Como resultado macroscópico el extremo libre de la bicapa describe un movimiento circular, alrededor del extremo fijo, que puede llegar a ser mayor de 180 grados. Durante la oxidación el movimiento se invierte. Podemos encontrar un dispositivo similar en los termómetros de bilaminas metálicas formadas por dos metales con diferente coeficiente de expansión. El ángulo descrito por el extremo libre es, en este caso, proporcional al gradiente de temperatura.

Sistemas capaces de realizar más de 200 ciclos entre  $-90^\circ + 90^\circ$  en unos 4 segundos por ciclo han sido desarrollados. Estos dispositivos son capaces de arrastrar hasta 1000 veces su propio peso a lo largo del recorrido.

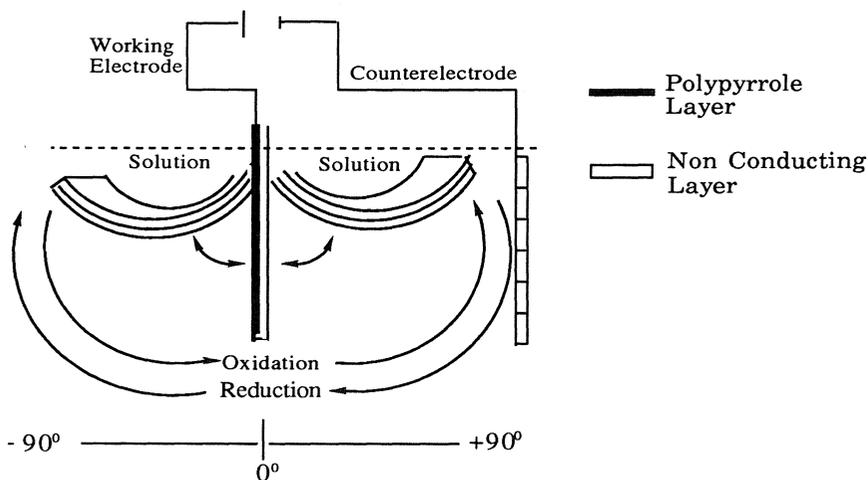


Fig. 4. Esquema del movimiento macroscópico de una bicapa de polipirrol no conductor en una solución electrolítica ( $\text{LiClO}_4$  0.1 M en agua).

El dispositivo fue denominado músculo artificial por ser un dispositivo electroquimiomecánico. Una corriente eléctrica provoca reacciones químicas que generan cambios de volumen y movimiento mecánico. Tanto los músculos naturales como nuestro músculo artificial necesitan un electrolito para trabajar. Un músculo natural puede funcionar incluso separado del organismo si le aplicamos un pulso eléctrico, pero nunca funcionará si está seco. Los músculos artificiales no funcionan fuera de un medio electrolítico.

La principal diferencia entre ambos está en la fuerza impulsora. En los músculos naturales es la energía química acumulada en los compuestos orgánicos e inorgánicos que se oxidan en el músculo; el pulso eléctrico que llega del cerebro es solo un disparador. En los músculos artificiales la fuerza impulsora es la energía eléctrica, a través de las reacciones electroquímicas en estado sólido que desencadenan los cambios de volumen. Esta diferencia hace que los músculos naturales sólo trabajen bajo contracción (las reacciones de oxidación no son reversibles) y necesitan otro músculo, de efecto contrapuesto sobre los huesos, para recuperar la posición original. Los músculos artificiales trabajan tanto en contracción (consumo de corriente catódica) como en expansión (consumo de corriente anódica).

Tres generaciones de músculos artificiales han sido desarrolladas en nuestro laboratorio desde 1992. Disponemos de un sistema capaz de transformar la energía eléctrica en mecánica por medio de un intermediario químico. La eliminación de motores, sistemas hidráulicos, etc. hace pensar en la posibilidad futura de incrementar el rendimiento en sistemas optimizados. Ello provocaría un ahorro de energía con la consiguiente disminución de la contaminación. La eliminación de motores y componentes hidráulicos evita la degradación de aceites y la consiguiente contaminación que originan sus productos. El líquido empleado en los músculos artificiales es agua y la sal puede ser NaCl.

El desarrollo de músculos formados por multicapas y envueltos con un electrolito sólido está siendo abordado en nuestro laboratorio.

El nivel actual de desarrollo permitiría aplicaciones en microrrobótica, manejo de bisturí, pinzas, etc. al final de sondas médicas, así como la construcción de sensores y actuadores en presencia de contaminantes. Un contaminante oxidante provoca la oxidación de la película, con el consiguiente movimiento que acaba cerrando un circuito.

### **Otros dispositivos electroquímicos con base a polímeros conductores**

La oxidación de polímeros conductores se puede realizar en presencia de iones bioactivos (la mayor parte de las medicinas). Los iones bioactivos pene-

tran en el polímero y, ahora, pueden implantarse cápsulas en un paciente. La inyección del medicamento se puede realizar en el momento deseado y a la velocidad deseada, mediante control de la corriente de reducción. Dispositivos para inyección en vena, subcutánea o transcutánea están siendo investigados.

Cuando el contraión es neurotransmisor se construye una interfase conductor electrónico/polímero/dendrita. Los pulsos eléctricos a través del metal se transforman en pulsos eléctricos, más iónicos, más químicos, dada la expulsión, o inclusión, del neurotransmisor hacia, o desde las inmediaciones dendríticas. El conjunto recibe el nombre de nervio artificial.

La capacidad de almacenar cargas en volumen ha dado lugar a la producción y comercialización de supercondensadores.

La eliminación o aceptación de protones durante la oxidación/reducción de polianilina y sus derivados ha dado lugar a moduladores de pH.

El desarrollo por nuestro grupo, en colaboración con la Universidad de Barcelona, de polímeros conductores solubles electroquímicamente abre posibilidades nuevas y amplias en campos como la electrolitografía, electrofotografía y electrorreprografía.

Cada uno de los desarrollos emergentes mencionados tiene implicaciones en diversas áreas tecnológicas actuales que originan importante contaminación por residuos metálicos. La sustitución de los mismos por polímeros como polipirrol, o derivados del pirrol, anularía los efectos contaminantes, dada la fácil recuperación del polipirrol o, incluso, su eliminación fácil por combustión.

## **Conclusión**

El empleo de polímeros conductores está abriendo nuevas posibilidades en los campos de la producción, almacenamiento, aprovechamiento y transformación de la energía eléctrica. Estas nuevas posibilidades resultan más económicas y menos contaminantes al sustituir compuestos metálicos por materiales orgánicos.

Los desarrollos tecnológicos emergentes requieren un equipamiento barato, reactivos accesibles y no contaminantes, valor añadido intelectual para generar productos de elevado valor (económico) añadido. Los nuevos productos, basados en materiales orgánicos, pueden llegar a constituir la base de los mercados a comienzos de la próxima centuria.

Terminaremos reseñando los dos principales problemas que presentan: la insolubilidad (baja procesabilidad) y la inestabilidad (degradación). Es este uno de los campos en el que se viene trabajando más intensamente, disponiendo ya de oligómeros solubles, polímeros electroquímicamente solubles y se está avanzando en la comprensión de la física y de la química del estado sólido en los polímeros lo suficiente para dar productos comerciales.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Intrinsicly Conducting Polymers: an emerging technology. Ed. by M. ALDISSI. Kluwer Acad. Press. NATO AISI Series, Dordrecht, 1993.
- 2.- Conjugated Polymers, Ed. by J.L. BRÉDAS AND R. SILBEY, Kluwer Acad. Press, Dordrecht, 1991.
- 3.- Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems, Ed. by T.A. SKOTHEIM, Marcel Dekker, New York, 1991.
- 4.- T.F. OTERO ET AL., J. Electroanal. Chem., 34, 369-375 (1992); Synth. Met., 57, 3713-3718 (1993); Synth. Met., 61, 253-258 (1993); Electrochim. Acta, 39, 245-253 (1994); Solid State Ionics, 63-65, 803-809 (1993); Synth. Met., 57, 1459-1464 (1993); J. Appl. Electrochem., 22, 369-375 (1992); J. Electroanal. Chem., 312, 285-291 (1991); An. de Quím., 85, 22-27 (1989); Polymer, 28, 651-658 (1987); Patentes EP-9200095 y EP-9202628.