



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**ESTUDI D'OPTIMITZACIÓ DE LES PROPIETATS DE
CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA I D'EMMAGATZEMATGE
REVERSIBLE DE CÀRREGA D'UN MATERIAL DE MARIU
POLIMÈRICA DE BASE HETEROCÍCLICA.**



Memòria i Annexos

Autor: Marc Esteve Cantero
Director: Margarita Sánchez Jiménez
Convocatòria: Febrer 2018

Resum

La finalitat d'aquest projecte és l'obtenció d'un polímer conductor de base heterocíclica (PEDOT) dopat amb un dopant catiònic, també anomenats dopants tipus n. Aquest tipus de dopatge no és el més habitual en polímers conductors i no s'obté directament mitjançant la generació del PEDOT, per tant es proposarà un mètode electroquímic que permeti obtenir el polímer dopat catiònicament.

Mitjançant el mètode proposat es tractarà de dopar el PEDOT amb un dopant catiònic nou (1-Cl) i posteriorment es caracteritzarà el polímer resultant mitjançant l'estudi de propietats elèctriques com l'electroactivitat, l'electroestabilitat i el grau de dopat.

També s'utilitzarà la tècnica d'espectrofotometria infraroja (IR) per tal d'identificar el dopant catiònic dins de la molècula de PEDOT mitjançant l'anàlisi de les bandes presents als espectres IR obtinguts de les diferents mostres. Aquest anàlisi es realitzarà amb l'espectrofotòmetre amb transformada de Fourier (FT-IR) disponible al laboratori.

A més, es durà a terme un estudi sobre l'efecte del dopant catiònic en l'hidrofilitat de la molècula de PEDOT mitjançant l'anàlisi de l'angle de contacte de diferents mostres. Aquest anàlisi es realitzarà amb l'equip mesurador de l'angle de contacte (OCA_15) i el seu software corresponent.

Per últim, es doparà la molècula de PEDOT amb un dopant catiònic conegut (TMAC). Es procedirà a la caracterització del polímer resultant i es compararan les seves propietats elèctriques i el grau de dopat amb els obtinguts mitjançant el dopat amb 1-Cl.

Resumen

La finalidad de este proyecto es la obtención de un polímero conductor de base heterocíclica (PEDOT) dopado con un dopante catiónico, también llamados dopantes tipo n. Este tipo de dopaje no es el más habitual y no se obtiene directamente mediante la generación del PEDOT, por tanto se propondrá un método electroquímico que permita obtener el polímero dopado catiónicamente.

Mediante este método se tratará de dopar el PEDOT con un dopante catiónico nuevo (1-Cl) y posteriormente se caracterizará el polímero resultante mediante el estudio de propiedades eléctricas como la electroactividad, la electroestabilidad y el grado de dopado.

También se utilizará la técnica de espectrofotometría infrarroja (IR) para identificar el dopante catiónico dentro de la molécula de PEDOT mediante el análisis de las bandas presentes en los espectros IR obtenidos de las diferentes muestras. Este análisis se realizará con el espectrofotómetro con transformada de Fourier (FT-IR) disponible en el laboratorio.

Además, se llevará a cabo un estudio sobre el efecto del dopante catiónico en la hidrofiliidad de la molécula de PEDOT mediante el análisis del ángulo de contacto de diferentes muestras. Este análisis se realizará con el equipo medidor del ángulo de contacto (OCA_15) y su software correspondiente.

Por último, se dopará la molécula de PEDOT con un dopante catiónico conocido (TMAC). Se procederá a la caracterización del polímero resultante y se compararán sus propiedades eléctricas y el grado de dopado con los obtenidos mediante el dopado con 1-Cl.

Abstract

The purpose of this project is to obtain a heterocyclic base conductor polymer (PEDOT) doped with a cationic dopant, also called n type dopants. This type of doping is not the most common and is not obtained directly by the generation of PEDOT, so an electrochemical method will be proposed to obtain the cationically doped polymer.

This method will be used to dope the PEDOT with a new cationic dopant (1-Cl) and subsequently the resulting polymer will be characterized by the study of electrical properties such as electroactivity, electrostability and the degree of doping.

The technique of infrared spectrophotometry (IR) will also be used to identify the cationic dopant within the PEDOT molecule by analyzing the bands present in IR spectra obtained from different samples. This analysis will be carried out with the spectrophotometer with a Fourier transform (FT-IR) available in the laboratory.

In addition, a study on the effect of cationic doping on the hydrophilicity of the PEDOT molecule will be carried out by analyzing the contact angle of different samples. This analysis will be carried out with the contact angle meter machine (OCA_15) and its corresponding software.

Finally, the PEDOT molecule will be doped with a known cationic dopant (TMAC). The characterization of the resulting polymer will be performed and its electrical properties and the degree of doping compared to those obtained by doping with 1-Cl will be compared.



Agraïments

Agrair a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona EEST haver fet possible la realització d'aquest projecte aportant els recursos necessaris (lloguer del laboratori, reactius, instruments i aparells de laboratori, etc).

Menció especial a la tutora d'aquest projecte, Margarita Sánchez, per l'ajuda proporcionada en la realització del projecte i per la seva dedicació. Agrair també al professor Francesc Estrany pels suggeriments i l'ajuda tècnica proporcionada, així com als tècnics de laboratori i els/les estudiants/es de doctorat presents al laboratori que m'han proporcionat ajuda sempre que ho he necessitat.

Per últim i no menys important, donar les gràcies a la meva família, a la meva parella, als meus amics i companys durant la carrera pel suport emocional i la confiança dipositada en mi en els moments més complicats al llarg dels estudis.



Glossari

EDOT -> 3,4-etilendioxitiofè

PEDOT -> Poli-(3,4 – etiledioxitiofè)

1-Cl -> Poly(pyridinium-1,4-diyliminocarbonyl-1,4-phenylenemethylene chloride)

TMAC -> Clorur de tetrametilamoni

CA -> Cronoamperometria

CV -> Ciclovoltamperometria

DL -> Grau de dopat

LEA -> Pèrdua d'electroactivitat

FT-IR -> Espectrofotòmetre Infraroig amb Transformada de Fourier

V -> Volts





Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VII
1. INTRODUCCIÓ	3
1.1. Motivació	3
1.2. Objectius del treball	3
1.3. Abast del treball	4
2. FONAMENTS TEÒRICS	5
2.1. Polímers	5
2.1.1. Definició general	5
2.1.2. Antecedents històrics	5
2.1.3. Síntesi	6
2.1.4. Classificació	7
2.2. Polímers Conductors	8
2.2.1. Introducció	8
2.2.2. Antecedents Històrics	9
2.2.3. Síntesi	10
2.2.4. Propietats	11
2.2.5. Classificació	12
2.2.6. Aplicacions	12
2.2.7. PEDOT	13
3. CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA DELS POLÍMERS	15
3.1. Conductivitat elèctrica	15
3.2. Teoria de bandes	17
3.3. Dopatge en polímers	18
4. INSTRUMENTACIÓ	20
4.1. Reactius	20



4.1.1.	EDOT (3,4-etilendioxitiofè)	20
4.1.2.	Acetonitril.....	20
4.1.3.	Perclorat de Liti	21
4.1.4.	1-Cl.....	22
4.1.5.	Clorur de tetrametilamoni (TMAC).....	22
4.1.6.	Aigua.....	23
4.1.7.	Etanol	23
4.1.8.	Acetona	24
4.1.9.	Nitrogen	24
4.2.	Instrumentació de laboratori	25
4.2.1.	Instruments bàsics	25
4.2.2.	Instruments específics	28
4.2.3.	Aparells electrònics.....	32
5.	TÈCNiques D'ANÀLISI	36
5.1.	Cronoamperometria	36
5.2.	Ciclovoltamperometria.....	38
5.3.	Anàlisi angle de contacte.....	39
5.4.	Anàlisi IR	41
6.	MÈTODE EXPERIMENTAL	43
6.1.	Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant proves elèctriques a Tamb	43
6.1.1.	Generació de PEDOT	43
6.1.2.	Obtenció de PEDOT desdopat.....	44
6.1.3.	Obtenció de PEDOT + dopant catiònic.....	44
6.1.4.	Anàlisi de les propietats elèctriques del PEDOT + dopant catiònic	46
6.2.	Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant proves elèctriques a T=35°C	47
6.3.	Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant anàlisi IR.....	47
6.4.	Estudi de la variació d'hidrofilitat del PEDOT amb la incorporació del dopant catiònic	51
7.	RESULTATS EXPERIMENTALS I ANÀLISI	55
7.1.	Resultats PEDOT + 1-Cl	55
7.2.	IR	64

7.3.	Angle de contacte	68
7.4.	Resultats PEDOT + TMAC	75
8.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	81
9.	CONCLUSIONS	83
10.	ANÀLISI ECONÒMICA	85
10.1.	Instruments de laboratori	85
10.2.	Reactius	86
10.3.	Aparells de laboratori	87
10.4.	Altres costos	88
11.	PERSPECTIVES FUTURES	91
12.	BIBLIOGRAFIA	92
13.	ANNEXOS	95
	ANNEX A. FITXES DE SEGURETAT	95
	ANNEX B. TAULES DE RESULTATS DE L'ANGLE DE CONTACTE	100
	ANNEX C. ESPECTRES IR	104



1. Introducció

1.1. Motivació

En els últims anys s'ha despertat un gran interès en la possibilitat de generar polímers que actuïn com a conductors elèctrics. La capacitat que tenen els polímers conductors per combinar propietats mecàniques i químiques, la seva facilitat de producció i el baix cost d'aquest procés fa que tinguin un gran potencial per nombroses aplicacions científiques i/o tecnològiques i puguin suposar una revolució en la indústria electrònica en els pròxims anys.

Atenent al potencial emergent que tenen els polímers conductors sorgeix la motivació d'investigar en aquest àmbit mitjançant la realització del projecte de fi de grau per tal de contribuir al desenvolupament d'aquest tipus de material amb propietats tant interessants.

1.2. Objectius del treball

Els objectius principals d'aquest projecte són els següents:

- Proposar un mètode per obtenir un polímer conductor, en aquest cas PEDOT, dopat amb un dopant catiònic.
- Caracteritzar el material polimèric obtingut mitjançant l'estudi de l'electroactivitat, l'electroestabilitat, la hidrofilitat i el grau de dopat que presenta.
- Comparar l'electroactivitat, electroestabilitat i grau de dopat de molècules de PEDOT dopades amb dopants catiònics diferents.
- Identificar la presència del dopant catiònic en l'estructura del PEDOT mitjançant espectrofotometria infraroja.

1.3. Abast del treball

Aquest projecte pretén continuar amb la línia d'investigació iniciada recentment respecte a l'estudi de polímers conductors dopats amb dopants catiónics, també anomenats dopants tipus n, enlloc dels dopants aniònics, també anomenats dopants tipus p, que són els més habituals i s'incorporen més fàcilment al polímer.

S'experimentarà amb un dopant catiónic nou i en procés d'investigació, l'1-Cl. Entre les característiques d'aquest dopant destaca que pot formar hidrogels, uns materials de gran interès en àmbits com cosmètica, agricultura, medicina o biotecnologia. En aquests dos darrers àmbits els polímers conductors també estan cridats a tenir un paper destacat a causa de les seves propietats. A més, l'1-Cl té propietats bactericides, de forma que es preveu que la seva incorporació a un polímer conductor pot aportar-li un component protector de la degradació del polímer [1].

Així doncs, el potencial que té aquest nou material, les seves destacades aplicacions i la possibilitat d'incorporar les propietats d'aquest a un polímer conductor (PEDOT) en motiva la investigació mitjançant la realització i l'estudi dels punts indicats en els objectius del projecte (veure apartat 1.2.).

2. FONAMENTS TEÒRICS

2.1. Polímers

2.1.1. Definició general

Els polímers són substàncies, generalment macromolècules orgàniques, amb una elevada massa molecular formades per la unió mitjançant enllaços covalents d'unitats més simples anomenades monòmers.

2.1.2. Antecedents històrics

Els polímers han estat presents en la naturalesa i a la vida des dels inicis d'aquesta; per exemple les proteïnes són polímers. L'ésser humà ha utilitzat polímers naturals per a la fabricació de productes tèxtils o eines, entre d'altres.

No obstant, els primers descobriments importants o avenços realitzats en la indústria dels polímers daten del segle XIX. A l'any 1820 Thomas Hancock va descobrir l'augment de la fluïdesa del cautxú natural si es tractava amb força, fet que facilitava la barreja d'aquest amb additius. En base a aquest primer descobriment, el 1839 Charles Goodyear va modificar les propietats del cautxú natural a través de l'escalfament d'aquest amb presència de sulfurs, procés conegut com a vulcanització. Actualment el cautxú vulcanitzat és àmpliament utilitzat en la indústria gràcies a les grans propietats que presenta. L'any 1907 Leo Baekeland aconseguí generar el primer polímer sintètic o artificial, anomenat baquelita. El 1911 es genera el poliestirè i el 1912 el policlorur de vinil (PVC), que revolucionen la indústria dels polímers per les seves propietats i àmplies aplicacions.

Entre el 1920 i el 1930 el químic alemany Hermann Staudinger va exposar la seva teoria sobre els polímers; defensava que els polímers eren llargues cadenes de petites unitats unides per enllaços covalents.

A partir d'aquests avenços i descobriments, la indústria del polímer s'ha desenvolupat molt i el desenvolupament dels polímers es considera un dels avenços tecnològics més grans ja que, per exemple, són el material base que s'utilitza per fabricar els plàstics [2].

2.1.3. Síntesi

La síntesi dels polímers es realitza mitjançant la polimerització, que consisteix en un procés químic en el que monòmers s'agrupen mitjançant enllaços químics, formant d'aquesta manera el polímer.

Segons el mecanisme per el qual es produeix la reacció de polimerització, aquesta es pot classificar en diversos grups.

- **Polimerització per condensació:** es forma el polímer mitjançant reaccions químiques intermoleculars. Quan els monòmers passen a formar part del polímer perden petites molècules, així doncs el monòmer pot no tenir la mateixa estructura quan s'uneix al polímer.
- **Polimerització per addició:** el procés de polimerització s'inicia per un radical, un catió o un anió del monòmer. Els monòmers no perden àtoms quan s'uneixen al polímer, és a dir, la composició química de la cadena resultant (polímer) és la mateixa que la suma de les composicions químiques dels monòmers que la formen.

No obstant, existeix una altre classificació més precisa que també es divideix en dos grans grups:

- **Polimerització per creixement en etapes:** la cadena del polímer creix mitjançant diverses etapes de reacció entre dos o més monòmers. Els grups funcionals reactius d'aquests monòmers reaccionen entre si formant dímers, que també poden reaccionar i formar trímers i així successivament fins arribar a formar polímers amb cadenes llargues, tal i com es mostra en la *Figura 1*.



Figura 1. Exemple de polimerització per creixement en etapes [3]

- **Polimerització per creixement en cadena:** partint d'un monòmer amb un extrem reactiu la cadena principal es va formant mitjançant l'addició de successius monòmers, que s'uneixen a la cadena d'un en un.

Les principals diferències entre la polimerització per creixement en etapes i la polimerització per creixement en cadena es mostren en la *Taula 1* [4].

Taula 1. Comparació polimerització per etapes i en cadena

	Polimerització en etapes	Polimerització en cadena
Reaccions	Poden reaccionar entre si totes les espècies moleculars del sistema.	Reacciona un monòmer amb la cadena principal.
Velocitat de reacció	És màxima a l' inici, va decreixent amb el temps.	Creix amb el temps, fins arribar al valor màxim.

2.1.4. Classificació

Es poden establir diverses classificacions dels polímers segons el seu origen, composició química, comportament en funció de la temperatura, aplicacions...

Segons el seu origen, els polímers poden ser [2]:

- **Polímers naturals:** Existeixen directament a la naturalesa. Per exemple les proteïnes o els àcids nucleics.
- **Polímers semisintètics:** S'obtenen a partir de la transformació dels polímers naturals. Per exemple la nitrocel·lulosa o el cautxú vulcanitzat.
- **Polímers sintètics:** S'obtenen industrialment a partir dels seus monòmers. Per exemple el poliestirè o el PVC.

Segons el seu comportament al elevar la temperatura, els polímers poden classificar-se en els següents grups [2]:

- **Elastòmers:** Tenen un comportament elàstic que els permet ser deformats fàcilment sense que es trenquin els enllaços o es modifiqui la seva estructura.
- **Termoplàstics:** Es tornen líquids al elevar la temperatura i tornen a l'estat sòlid inicial si es sotmeten a un refredament. La seva estructura no acostuma a tenir molts encreuaments, solen ser polímers amb cadenes lineals o ramificades, i això els fa fàcilment modelables.
- **Termostables:** Son materials rígids, no flueixen quan s'augmenta la temperatura ja que la cadena que els forma no permet moviments lliures de les molècules degut als nombrosos entrecreuaments que presenta.

2.2. Polímers Conductors

2.2.1. Introducció

Dins dels polímers desperten especial interès els polímers conductors, que seran la base d'estudi d'aquest projecte. Es poden definir els polímers conductors com materials orgànics amb llargues cadenes conjugades obtinguts mitjançant reaccions d'oxidació o reducció que presenten una alta conductivitat elèctrica. Els polímers conductors habitualment presenten estructures amb dobles enllaços C=C alternats amb enllaços simples C-C. Els seus monòmers acostumen a tenir una estructura heterocíclica, és a dir, cicles que presenten diferents àtoms. En la *Figura 2* es mostra l'estructura dels polímers conductors més coneguts i la dels seus monòmers [5].

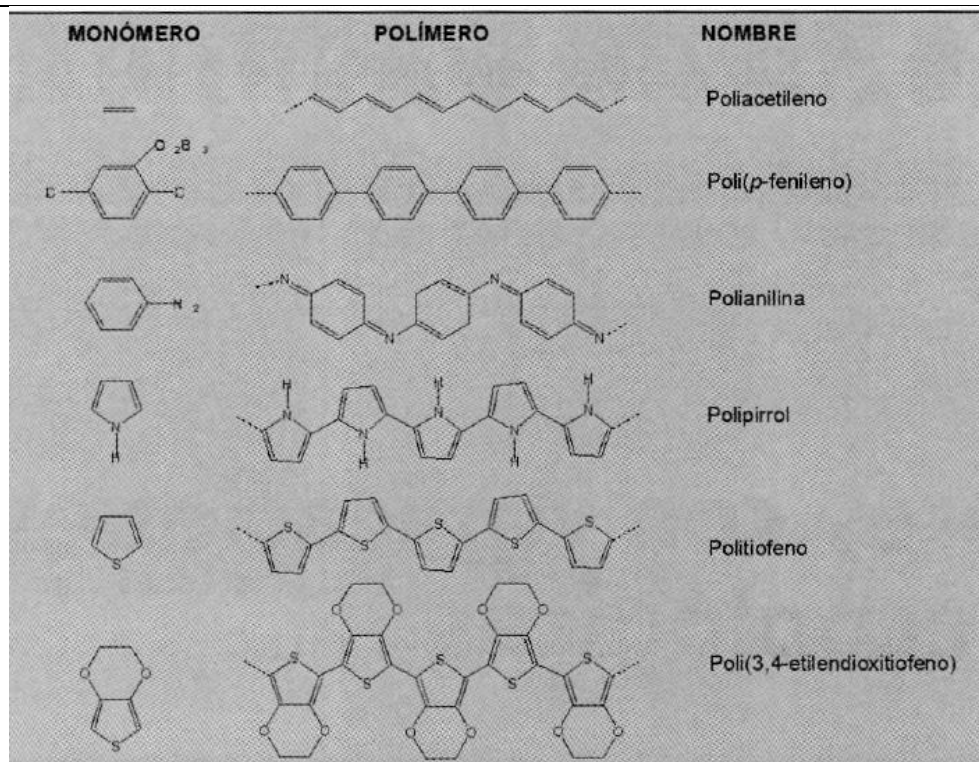


Figura 2. Exemples de polímers conductors [5]

2.2.2. Antecedents Històrics

En les primeres etapes de desenvolupament i estudi dels polímers es considerava un fet inusual que un polímer tingués conductivitat elèctrica, ja que per naturalesa són materials aïllants.

No obstant, als inicis del segle XIX es descobreix que al tractar un material de goma natural (aïllant) amb negre de fum s'experimenta un augment de la seva conductivitat elèctrica. Uns anys més tard, el 1862, Henry Letheby obté mitjançant una oxidació anòdica un polímer parcialment conductor conegut com a anilina negra o polianilina.

No obstant, no va ser fins la dècada dels 60 quan els polímers conductors van tenir un gran interès científic, que es va començar a despertar amb estudis que van realitzar-se sobre polímers heterocíclics sintetitzats per processos d'oxidació, que assolien conductivitats fins a $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A partir d'aquí es van succeir síntesis de polímers amb altes conductivitats elèctriques; negre de pirrol, poliacetilè o el polisulfonitril.

Un altre descobriment important en l'àmbit dels polímers conductors va ser l'aplicació del dopatge, procés que s'explica detalladament en l'apartat xxx, als polímers per tal d'augmentar la conductivitat elèctrica. Així doncs, en la dècada dels 70 Alan J. Heeger, Alan G. MacDarmid i Hideki Shirakawa van dopar el poliacetilè amb iode, i van observar que tenia una conductivitat elèctrica alguns ordres de magnitud més gran que el poliacetilè neutre. Aquest descobriment va ser un punt d'inflexió en l'estudi dels polímers conductors i molt rellevant, ja que va obtenir el Premi Nobel de la Química en l'any 2000. A partir d'aquí s'ha arribat a aconseguir polímers basats en el poliacetilè que, dopats convenientment, han assolit valors de conductivitat al voltant de $80.000 \text{ } 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, molt a prop d'un material molt conductor com el coure ($100.000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [6].

Durant les dues últimes dècades s'han desenvolupat un número creixent de polímers conductors heterocíclics. Aquests polímers poden presentar substituents de diferent naturalesa química, fet que permet regular el seu comportament elèctric i propietats òptiques o magnètiques.

2.2.3. Síntesi

En general, els polímers conductors s'obtenen mitjançant processos de síntesi química o electroquímica [5].

- **Polimerització química oxidativa:** S'utilitzen agents oxidants i un àcid de Lewis que actua com a catalitzador. Aquest mètode presenta com a principal inconvenient que els polímers generats tenen tendència a ser insolubles, tenir un pes molecular baix i una estereoquímica irregular.
- **Polimerització electroquímica:** Es genera una pel·lícula de polímer conductor sobre un elèctrode metàl·lic en una cel·la electroquímica que conté el monòmer, un dissolvent i la molècula dopant. El procés de polimerització es realitza per oxidació amb corrent elèctric.

En termes generals, es fa circular corrent a través de la solució i es produeix una electrodeposició del polímer sobre l'elèctrode de referència. En la polimerització electroquímica intervenen nombroses variables com per exemple la temperatura, el dissolvent o el temps d'electrodeposició, que afectaran a la morfologia i propietats finals del polímer sintetitzat.

- **Polimerització catalitzada per metalls de transició:** Els monòmers s'uneixen entre si en la seva forma organometàl·lica amb presència de catalitzadors. Aquest mètode s'utilitza freqüentment en polimeritzacions amb monòmers que tenen grups solubles en les cadenes laterals.

En aquest projecte s'ha utilitzat el mètode de polimerització electroquímica per realitzar totes les generacions de polímer necessàries, tal i com es mostra en apartats posteriors. Entre els avantatges d'aquesta tècnica de polimerització destaca la capacitat de control dels paràmetres de síntesi (corrent elèctric, dissolvent, elèctrodes, temperatura, concentracions, etc.), fet que permet controlar quines seran les propietats finals del polímer resultant. A més, també es poden obtenir pel·lícules de polímer de diferents espessors depenent de la càrrega aplicada durant la polimerització.

2.2.4. Propietats

Els polímers conductors desperten interès per la seva facilitat de producció i perquè a més de conduir l'electricitat també incorporen propietats característiques dels plàstics com la flexibilitat o elasticitat. Tanmateix, els conductors de matriu polimèrica presenten les següents propietats característiques:

- **Capacitat d'emmagatzemament de càrrega:** Els polímers conductors tenen una gran capacitat d'emmagatzematge de càrrega, que es defineix com la càrrega emmagatzemada per unitat de massa [C/g]. Gràcies a aquesta propietat també poden ser utilitzats per inhibir la corrosió.
- **Propietats electrocromiques:** Alguns polímers conductors presenten diferents colors segons si es troben en un estat reduït o oxidat.
- **Electrodissolució:** Un polímer conductor generat sobre un elèctrode per un procés d'oxidació es pot tornar a dissoldre en el mateix medi mitjançant un procés de reducció.
- **Propietats electroquimiomecàniques:** L'oxidació o reducció d'una pel·lícula de polímer conductor provoca un augment o reducció de volum de la matriu polimèrica. Quan s'oxida es dilata per que puguin entrar-hi els ions i quan es redueix es contrau per expulsar-los. Aquest canvi en el volum es un procés reversible i es defineix com una propietat

electroquimiomecànica ja que un corrent elèctric provoca reaccions químiques que a la vegada originen un moviment mecànic.

- **Propietats electrocatalítiques:** Els polímers conductors poden ser utilitzats com a catalitzadors en determinades reaccions gràcies a la seva selectivitat [7].

2.2.5. Classificació

Els polímers conductors es poden dividir en dos grans grups:

- **Polímers conductors extrínsecs:** La seva estructura no els fa aptes per conduir l'electricitat per ells mateixos. Aquests tipus de polímers són tractats per aconseguir que tinguin càrregues lliures i així puguin conduir l'electricitat. Alguns exemples són el negre de fum, fils metàl·lics o pols metàl·lica.
- **Polímers conductors intrínsecs:** Són capaços de conduir l'electricitat per ells mateixos, és a dir, la conductivitat elèctrica és una propietat intrínseca del material. Normalment presenten una distribució alternada d'enllaços C=C. Alguns exemples són el poliacetilè, polipirrol o el politiofè (veure *Figura 2*) [6].

2.2.6. Aplicacions

Els polímers conductors tenen aplicacions tecnològiques molt variades. S'utilitzen en àmbits com la microelectrònica, òptica, biomedicina, etc. Destaquen les següents aplicacions entre les més importants:

- **Bateries:** La capacitat d'emmagatzematge de càrrega dels polímers conductors fa que puguin ser utilitzats com a elèctrodes en bateries orgàniques. Aquesta propietat també permet utilitzar-los en la construcció de condensadors redox, ja que la seva capacitat d'emmagatzematge de càrrega per unitat de superfície és alta.
- **Dispositius electrocromics:** La capacitat d'alguns polímers conductors per canviar de color quan experimenten processos d'oxidació o reducció fa que s'utilitzin en dispositius electrocromics com finestres intel·ligents, pantalles planes, filtres òptics, etc.
- **Biomecànica:** L'aplicació més important dels polímers conductors en l'àmbit de la biomecànica és l'ús d'aquests en músculs artificials. El fet que els polímers conductors puguin

experimentar canvis de volum fa que siguin capaços de realitzar els moviments d'extensió i contracció propis dels músculs artificials. Els músculs artificials fets de polímers conductors poden realitzar esforços molt superiors als músculs naturals. No obstant, la capacitat d'estirament i velocitat de contracció és inferior a la dels músculs naturals.

- **Biosensors:** La capacitat d'interacció que tenen els polímers conductors amb les biomolècules i les seves propietats electrocatalítiques fa que siguin molt utilitzats en la fabricació de biosensors.
- **Farmacologia:** Les propietats d'oxidació – reducció i l'alta biocompatibilitat que tenen els polímers conductors fa que es puguin utilitzar en l'alliberació de fàrmacs controlada electrònicament. L'ús dels polímers conductors en aquest sistema permet alliberar el fàrmac amb una velocitat constant en el lloc desitjat.
- **Membranes intel·ligents:** Els polímers conductors s'utilitzen en membranes catióniques o anióniques basades en les propietats d'oxidació - reducció d'aquests [5,6,7].

2.2.7. PEDOT

El PEDOT poli-(3,4 – etiledioxitiofè) és el polímer conductor sobre el qual es basaran els estudis i experiments realitzats durant aquest projecte. El PEDOT destaca per ser un polímer conductor de base heterocíclica amb grans propietats físiques, químiques i electroquímiques; presenta una alta conductivitat elèctrica, té una elevada ductilitat, és resistent a l'oxidació química, té electroactivitat i una alta estabilitat temporal, entre altres propietats. A més, el PEDOT és un polímer soluble i hidrofòbic i presenta facilitat per ser dopat, fet que implica una major electroactivitat a causa de la tendència del grup RO⁻ (sent R un grup alquil) a cedir electrons.

Aquestes propietats el fan destacar en comparació a altres polímers conductors i a causa d'això s'estan realitzant nombrosos estudis sobre el PEDOT per descobrir possibles aplicacions tecnològiques. Entre les aplicacions principals del PEDOT destaquen el seu ús com a agent protector en dispositius electrònics, la capacitat que té de realitzar blindatges electromagnètics o la utilitat d'aquest polímer en la supressió de sorolls.

La síntesi del PEDOT es realitza a partir de la polimerització del seu monòmer heterocíclic de partida EDOT (3,4-etiledioxitiofè), la fórmula química del qual és C₆H₆O₂S. L'EDOT presenta una forma cíclica

i està format per un anell de tiofè que té unit un etiledioxi a les posicions 3 i 4. També conté un àtom de sofre (S) en la posició 1. Així doncs, la polimerització de l'EDOT només es pot realitzar en les posicions 2 i 5, fet que aporta estabilitat i lineialitat a la cadena polimèrica formada [8].

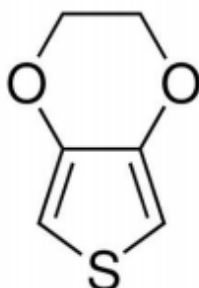


Figura 3. Estructura química de l'EDOT [9]

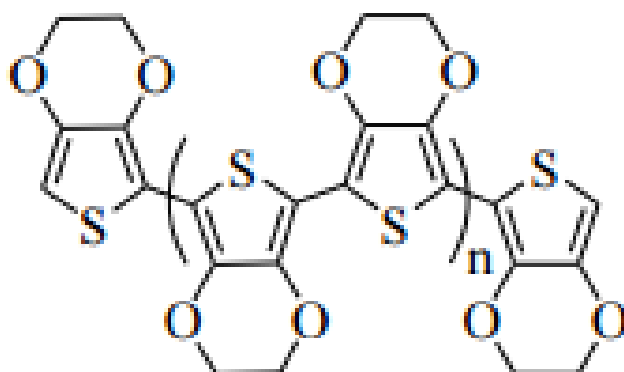


Figura 4. Estructura química del PEDOT [10]

3. CONDUCTIVITAT ELÈCTRICA DELS POLÍMERS

3.1. Conductivitat elèctrica

La conductivitat elèctrica (σ) és una magnitud que mesura la capacitat que té un material per conduir el corrent elèctric a través seu. Les unitats de la conductivitat en el Sistema Internacional son Siemens/metre (S/m).

Segons la llei d'Ohm, la diferència de potencial (V) que s'aplica a un material conductor és proporcional al corrent elèctric o intensitat (I) que circula a través d'aquest. La resistència al pas del corrent (R) que té el material citat, actua com a factor de proporcionalitat entre V i I. Així doncs, la relació entre les tres magnituds es mostra en la següent fórmula (llei d'Ohm):

$$V = I \cdot R \quad \text{(Equació 1)}$$

on

$$V = \text{Diferència de potencial [V]}$$

$$I = \text{Intensitat [A]}$$

$$R = \text{Resistència } [\Omega]$$

En un material que segueix la llei d'Ohm, la resistència (R) és proporcional a la longitud (L) del material conductor i a la resistivitat (inversa de la conductivitat) d'aquest (ρ), mentre que és inversament proporcional a la secció (A) del material. Així doncs, la resistència (R) es pot expressar de la següent manera:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad \text{(Equació 2)}$$

on

$$\rho = \text{Resistivitat } [\Omega \cdot m]$$

$$L = \text{Longitud } [m]$$

$$A = \text{Secció } [m^2]$$

Tanmateix, la conductivitat elèctrica es pot expressar en funció del número d'electrons (n), la velocitat amb la que es poden moure en el material (μ) i la càrrega d'aquests (e):

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad \text{(Equació 3)}$$

Així doncs, en termes generals la conductivitat elèctrica d'un material depèn de la densitat del número de portadors de càrrega que conté. No obstant, factors externs com l'augment de la temperatura afecten a la conductivitat elèctrica. En els materials metàl·lics i en els polímers conductors una disminució de la temperatura fa que augmenti la seva conductivitat elèctrica. En canvi, els materials semiconductors i aïllants es comporten de la forma inversa [6].

En la *Figura 5* es mostra el rang de conductivitat elèctrica dels polímers conductors en comparació amb diferents materials.

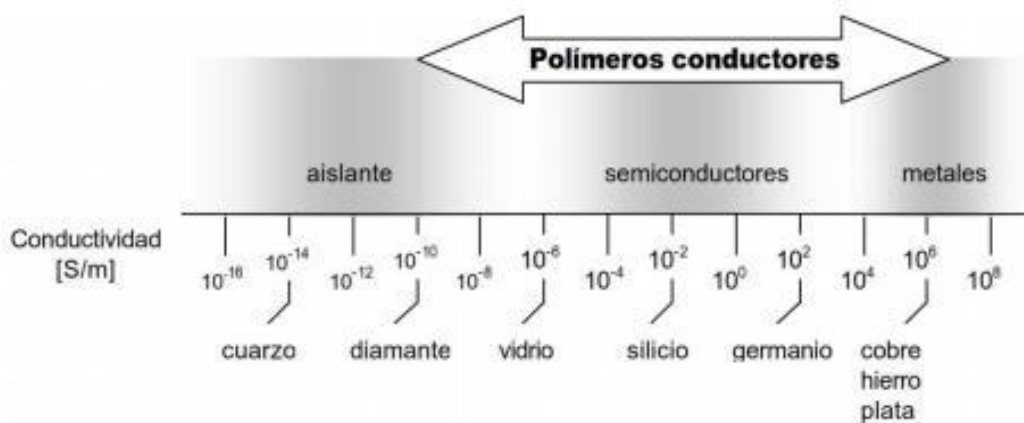


Figura 5. Conductivitats elèctriques de diversos materials [6]

3.2. Teoria de bandes

La teoria de bandes descriu l'estructura electrònica d'un material com una estructura de bandes electròniques. Segons aquesta teoria, en una molècula els orbitals d'un àtom es solapen entre si i formen un número discret d'orbitals moleculars.

Quan s'uneixen un gran número d'àtoms el número d'orbitals de valència és molt gran i la diferència d'energia entre cadascun és molt petita, fet que porta a considerar que els nivells amb valors d'energia pròxims formen bandes d'energia contínues.

Dins d'un material conductor, existeixen dos tipus de bandes energètiques:

- **Banda de valència (BV):** Banda ocupada pels electrons de valència, és a dir, els electrons que es troben en l'últim nivell energètic. Aquests electrons formen els enllaços entre els àtoms, però no intervenen en la conductivitat elèctrica del material.
- **Banda de conducció (BC):** Banda ocupada pels electrons lliures, és a dir, els electrons que no estan units al seu àtom i poden moure's amb llibertat. Els electrons lliures són els que provoquen que un material sigui conductor, per tant és necessari que hi hagi electrons a la banda de conducció per que el material sigui un bon conductor del corrent elèctric.

Entre la banda de valència i la banda de conducció hi ha una zona anomenada **banda prohibida** o *gap*, que separa les bandes de valència i de conducció i en la qual no s'hi poden trobar electrons.

Així doncs, la conductivitat elèctrica d'un material depèn de la facilitat que tenen els electrons per passar de la banda de valència a la banda de conducció; el material serà més conductor quanta menys energia necessitin els electrons per passar a la banda de conducció.

En els materials conductors, la banda de valència es solapa energèticament amb la banda de conducció, no tenen banda prohibida i això fa que els electrons puguin omplir la banda de conducció amb una aportació baixa d'energia.

En el cas dels materials semiconductors, la banda de valència i la banda de conducció no estan solapades però la banda prohibida té una amplada petita i això permet que la traspassin alguns electrons amb suficient energia.

En els materials aïllants l'amplada de la banda prohibida és molt gran i això dificulta enormement el traspàs d'electrons des de la banda de valència a la banda de conducció, que està buida en aquest tipus de materials [11].

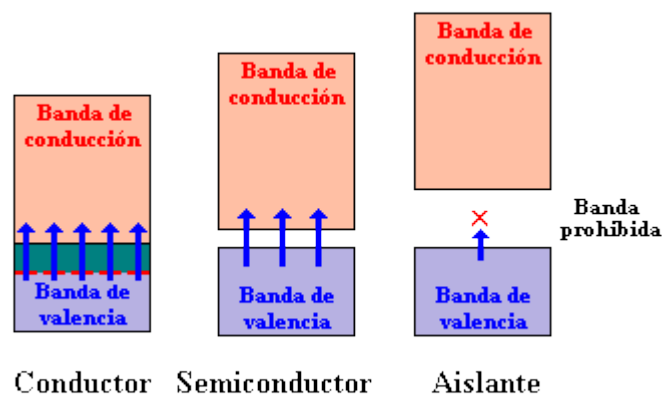


Figura 6. Teoria de bandes [6]

3.3. Dopatge en polímers

El dopatge és una tècnica molt utilitzada per augmentar la conductivitat elèctrica dels polímers conductors. En termes generals, el dopatge consisteix en augmentar la conductivitat elèctrica d'un polímer gràcies a la introducció de petites quantitats de substàncies químiques que provoquen un augment en el nombre d'electrons lliures i en la mobilitat d'aquests.

El dopatge es pot realitzar químicament o electroquímicament. En el dopatge químic el polímer es tracta directament amb un agent oxidant o reductor. En canvi, a l'hora de realitzar el dopatge electroquímic s'utilitza un elèctrode recobert amb una pel·lícula de polímer, que serà l'elèctrode de treball, i es submergeix en una solució electrolítica en la qual el polímer sigui insoluble. S'introdueix un elèctrode buit, que actuarà com a contra elèctrode, i s'aplica una diferència de potencial entre el contra elèctrode i l'elèctrode de treball de manera que es provoca un moviment d'ions a la solució, que s'incorporen o se'n van del polímer segons el tipus de dopatge que s'apliqui.

Així doncs, existeixen dos tipus de dopatge:

- **Dopatge n:** El polímer tractat s'oxida parcialment a través d'anions que generen buits. En aquest projecte es realitza un dopatge tipus n en la incorporació dels dopants catiónics 1-Cl i TMAC a la molècula de PEDOT.
- **Dopatge p:** El polímer tractat es redueix parcialment a través de cations que aporten electrons. En aquest projecte es realitza un dopatge tipus n en la generació de PEDOT dopat amb els ions perclorat.

El dopatge en un polímer implica la creació de nous estats energètics intermedis, anomenats polarons (cations radicals) i bipolarons (dications), entre la banda de valència i la banda de conducció que faciliten el trànsit d'electrons entre elles. Per tant, la formació d'aquests estats energètics provoca que augmenti la conductivitat del polímer. Un polaró és un radical deslocalitzat sobre un segment de polímer i un bipolaró es forma quan un altre electró és perdut pel polaró [7].

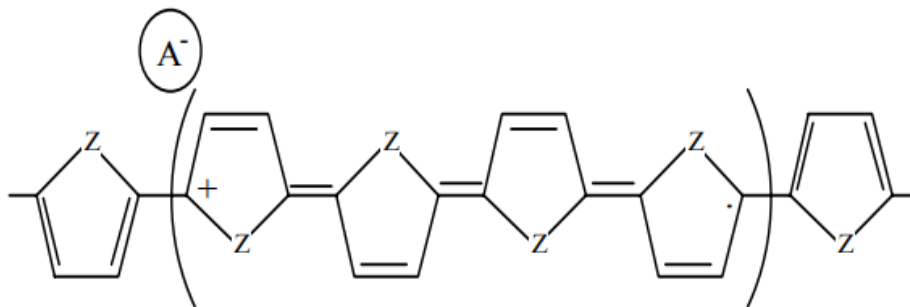


Figura 7. Estructura d'un polaró [7]

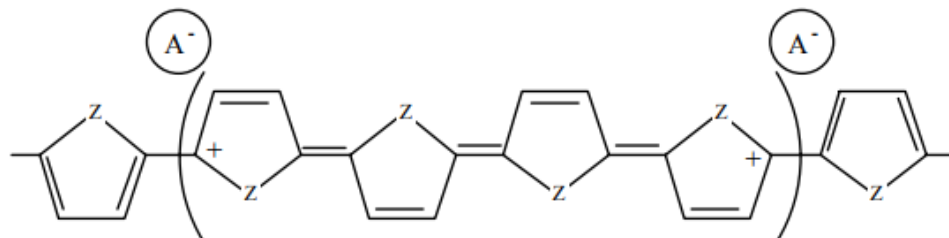


Figura 8. Estructura d'un bipolaró [8]

4. INSTRUMENTACIÓ

4.1. Reactius

En aquest apartat s'indiquen les especificacions de cada reactiu utilitzat durant la part experimental del projecte. Les fitxes de seguretat de cada reactiu es troben a l'Annex A.

4.1.1. EDOT (3,4-etilendioxitiofè)

El 3,4-etilendioxitiofè que s'utilitza és de la marca Sigma-Aldrich i té una puresa del 97 %. És un reactiu de color groguenc utilitzat com a monòmer per generar el polímer PEDOT, és una substància tòxica i nociva; per tal de conservar-lo s'ha de mantenir al frigorífic a una temperatura al voltant d'uns 5 °C.

Taula 2. Especificacions de l'EDOT

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
EDOT	C ₆ H ₆ O ₂ S	142,18	193	3	1,331	Frigorífic

* Densitat especificada a 20 °C.

4.1.2. Acetonitril

L'acetonitril que s'utilitza és de la marca Panreac i té una puresa del 99,7 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient utilitzat com a dissolvent per la solució d'electròlit, és una substància altament perillosa, ja que és inflamable i nociu per les persones.

Taula 3. Especificacions de l'acetonitril

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Acetonitril	CH ₃ CN	41,05	80-82	-48	0,787	Armari per materials inflamables

* Densitat especificada a 20 °C.

4.1.3. Perclorat de Liti

El perclorat de liti que s'utilitza és de la marca Sigma-Aldrich amb una puresa del 99,99 %; és una sal inorgànica que s'utilitza d'agent dopant en la síntesi de polímers conductors i forma part de l'electròlit per generar el PEDOT. Aquesta sal és molt soluble amb la majoria de dissolvents. És una sal de color blanc molt oxidant i irritant.

Taula 4. Especificacions del perclorat de liti

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Perclorat de Liti	LiClO ₄	106,39	430	236	2,42	Estufa

4.1.4. 1-Cl

Com s'ha comentat a l'apartat 1.3., el dopant catiònic 1-Cl encara es troba en procés d'investigació i no es disposa de seves especificacions ni indicacions de seguretat. A temperatura ambient es presenta en forma de pols blanca. L'estructura d'aquesta molècula es representa a la *Figura 9*.

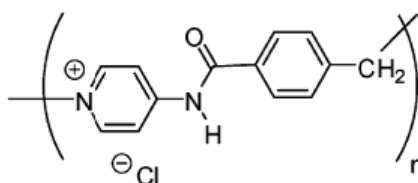


Figura 9. Estructura de l'1-Cl

4.1.5. Clorur de tetrametilamoni (TMAC)

El clorur de tetrametilamoni (TMAC) s'utilitza com a dopant catiònic i presenta un aspecte de cristalls blancs higroscòpics a temperatura ambient. Té una elevada solubilitat en aigua. És una substància tòxica en cas d'inhalació, i pot arribar a causar la mort en cas d'ingestió.

Taula 5. Especificacions del TMAC

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm³)*	Conservació
Clorur de tetrametilamoni	(CH ₃) ₄ NCl	109,6	368-370°C	326°C	1,17	Armari

* Densitat especificada a 20 °C.

4.1.6. Aigua

L'aigua és un líquid incolor, inodor i transparent i no té cap perill per al medi ambient.

En aquest projecte s'utilitza l'aigua destil·lada per netejar i aigua desionitzada o aigua milliQ (tractada de forma que no conté ions) per preparar les solucions d'1-Cl i TMAC.

Taula 6. Especificacions de l'aigua

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Aigua	H ₂ O	18	100	0	1	-

4.1.7. Etanol

L'etanol que s'utilitza és de la marca Panreac i té una puresa del 99 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient que s'utilitza en la fase de neteja dels elèctrodes per tal que estiguin ben nets.

És una substància amb un olor molt característic, miscible en aigua i s'evapora fàcilment. És una substància perillosa, ja que és inflamable i els seus gasos poden provocar explosions i és irritant.

Taula 7. Especificacions de l'etanol

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	78,3	-114,5	0,789	Armari per materials inflamables

4.1.8. Acetona

L'acetona que s'utilitza és de la marca Scharlau i té una puresa del 99 %. És un reactiu incolor a temperatura ambient que s'utilitza en la fase de neteja dels elèctrodes per tal que estiguin ben netes.

És una substància amb un olor molt característic, s'evapora fàcilment i es dissol en aigua. És una substància perillosa, ja que és inflamable i irritant.

Taula 8. Especificacions de l'acetona

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	56	-95	0,79	Armari per materials inflamables

* Densitat especificada a 25^aC

4.1.9. Nitrogen

El nitrogen s'ha utilitzar per desoxigenar les dissolucions abans de dur a terme les tècniques electroquímiques i la generació dels polímers conductors, d'aquesta manera s'evita l'oxidació de l'EDOT i que pugui provocar interferències.



Taula 9. Especificacions del nitrogen

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Punt d'ebullició (°C)	Punt de fusió (°C)	Densitat (g/cm ³)*	Conservació
Nitrogen	N ₂	14,01	14,01	-210,01	1,2306	Bombona de nitrogen

4.2. Instrumentació de laboratori


4.2.1. Instruments bàsics

Taula 10. Instrumentació de laboratori

Instrument	Funció	Foto
Matràs aforat (50ml)	Preparació de les dissolucions d'EDOT i LiClO_4 en acetonitril	
Matràs aforat (10ml)	Preparació de les dissolucions d'1-Cl i TMAC en aigua	

Vas de precipitats (100ml)	Dipositar alguns reactius	
Espàtula	Agafar els reactius sòlids	
Pesa substàncies	Pesar substàncies en la balança analítica	
Tubs d'assaig	Dipositar els elèctrodes un cop s'ha dipositat el film de polímer per que es conservin en bon estat	

Gradeta	Col·locar els tubs d'assaig	
Pipeta Pasteur	Pipetejar reactius i dipositar-los	
Pinces	Agafar objectes, per exemple les plaques d'1cm ²	
Borcollador	Borbellar solucions dins d'una cel·la amb N ₂ , per extreure'n l'oxigen	

Parafilm	Diverses utilitats	
----------	--------------------	--

4.2.2. Instruments específics

- **Cel·la electrolítica**

La cel·la electrolítica és el recipient on es duen a terme les reaccions de polimerització. La cel·la que s'utilitza al laboratori per fer els experiments d'aquest treball presenta l'aspecte de la *Figura 10*. Aquesta cel·la disposa de 5 boques en la part superior que permeten introduir-hi els diferents elèctrodes, i s'ha utilitzat en aquest projecte per treballar amb les dissolucions de 50ml. Per treballar amb les dissolucions de 10ml és necessari utilitzar una altre cel·la electrolítica de menor capacitat, com la que es mostra en la *Figura 11*. Aquesta cel·la no disposa de boques i necessita un adaptador per poder realitzar el muntatge correctament.



Figura 10. Cel·la electrolítica



Figura 11. Cel·la electrolítica per volums petits

- **Elèctrode de treball (WE)**

L'elèctrode de treball actua com a ànode dins el muntatge de la cel·la electrolítica. Sobre aquest elèctrode es dipositarà el polímer. És important que l'elèctrode de treball estigui net (es neteja amb acetona o etanol) ja que en cas contrari el polímer no s'electrodipositarà correctament. Segons les

dimensions de la pel·lícula de polímer que es necessita s'utilitzen 2 models diferents d'elèctrodes de treball. En

aquest projecte s'utilitza l'elèctrode de la *Figura 12* a tots els experiments menys en la determinació de l'angle de contacte on cal utilitzar les plaques d' 1cm^2 unides al suport de coure per fer la funció d'elèctrode de treball.



Figura 12. Elèctrode de treball metàl·lic. Contra elèctrode.



Figura 13. Elèctrode de treball amb suport de coure



Figura 14. Plaques 1cm^2

- **Contra – elèctrode (CE)**

El contra – elèctrode o elèctrode de referència actua com a càtode en el muntatge de la cel·la electrolítica. També és important la seva neteja després de cada mesura per evitar errors en la polimerització. El contra elèctrode utilitzat al laboratori és una placa metàl·lica idèntica a l'elèctrode de treball convencional (*Figura 12*).

- **Elèctrode de referència (RE)**

L'elèctrode de referència controla el potencial de la dissolució, ja que té un potencial constant i conegut. L'elèctrode de referència no participa directament en les reaccions de la cel·la, però ha d'estar en contacte amb l'electròlit. S'utilitzarà en aquest projecte un elèctrode de referència de plata | clorur de plata.



Figura 15. Elèctrode de referència Ag | AgCl

Amb els elements descrits anteriorment i un potenciostat es realitza el muntatge del sistema que permetrà realitzar les reaccions de polimerització.

Un cop la solució electrolítica està dins de la cel·la, s'introdueix l'elèctrode de referència a través la boca situada al mig de la cel·la. La punta de l'elèctrode de referència ha d'estar totalment submergida en la solució. El contra elèctrode i l'elèctrode de treball es col·loquen un a cada extrem de la cel·la, a través de les boques, i és important que estiguin paral·lels. A més, el contra – elèctrode ha d'estar més submergit que l'elèctrode de treball per poder aplicar la diferència de potencial necessària per que es produeixi la reacció de polimerització. Es mostra l'esquema del muntatge de la cel·la en la *Figura 16* i el muntatge real al laboratori en la *Figura 17*.

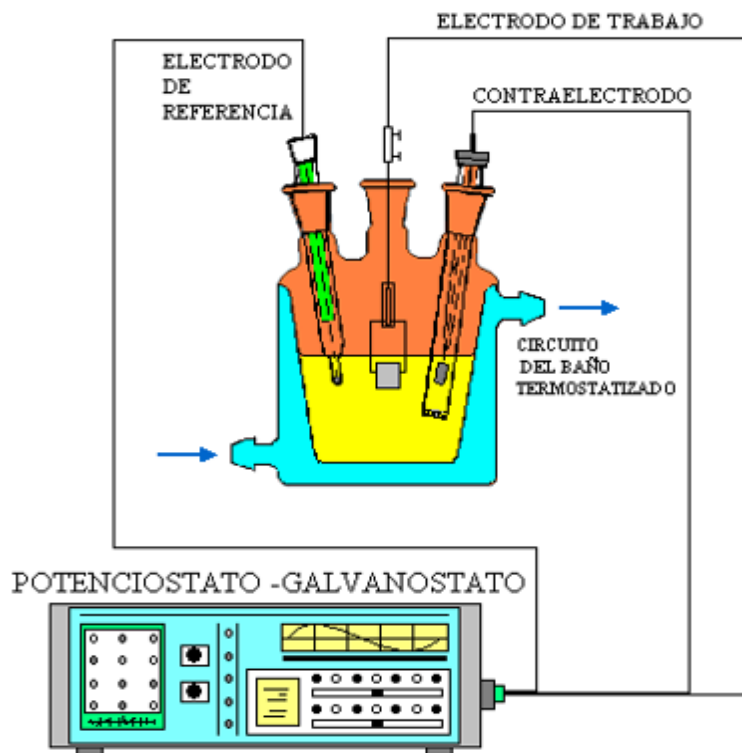


Figura 16. Esquema d'una cel·la electroquímica [5]

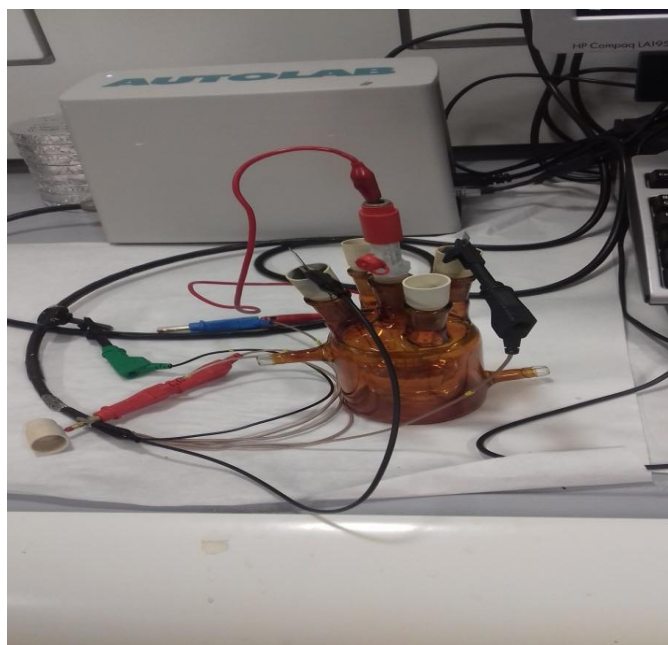


Figura 17. Muntatge de la cel·la electroquímica

4.2.3. Aparells electrònics

4.2.3.1. Balança analítica

Durant el treball s'ha utilitzat la balança analítica per pesar els reactius necessaris per preparar les diferents dissolucions. La balança utilitzada té una precisió de 4 decimals, és el model ST-2205 de la marca Gram.



Figura 18. Balança analítica

4.2.3.2. Potenciostat

El potenciostat, de la marca Autolab, és l'aparell que permet dur a terme la generació electrofòrica les tècniques de caracterització. Està connectat amb la cel·la i amb l'ordinador, on mitjançant el software NOVA 2.1. es donen les ordres al potenciostat.

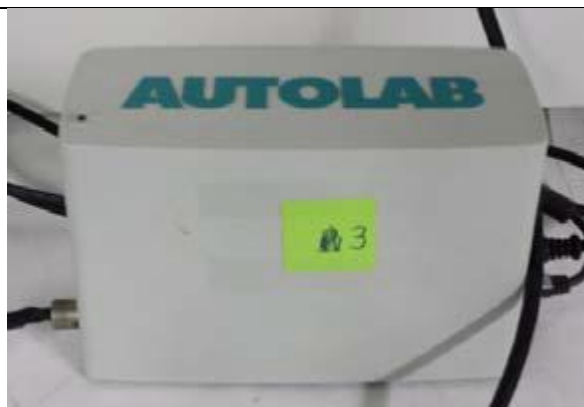


Figura 19. Potenciostat

4.2.3.3. Sonicador

El sonicador és un aparell que aplica ultrasons amb la funció d'agitar les partícules d'una mostra. En aquest projecte s'utilitza per agitar les partícules de la molècula d'1-Cl i d'aquesta manera afavorir la dissolució d'aquesta en aigua.

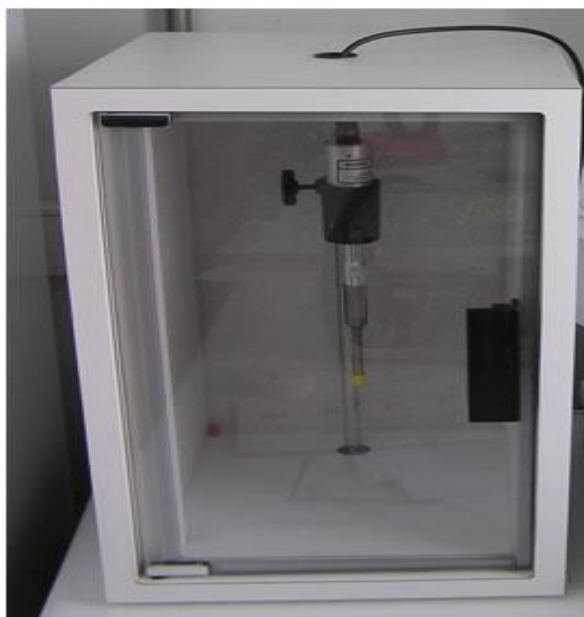


Figura 20. Sonicador

4.2.3.4. Escalfador/agitador

Com el seu nom indica, l'escalfador – agitador permet escalfar una dissolució i també incorpora l'opció d'aplicar agitació magnètica si es col·loca un imant a dins de la solució. En aquest projecte s'utilitza l'escalfador – agitador per afavorir la dissolució en aigua de la molècula d'1-Cl un cop ha passat pel procés de sonicació. També s'utilitza per realitzar un bany a 35°C.



Figura 21. Escalfador/Agitador

4.2.3.5. Espectrofotòmetre IR

L'espectrofotòmetre es l'aparell mitjançant el qual s'obté l'espectre IR d'una mostra. En aquest projecte s'utilitza un espectrofotòmetre FT-IR (infraroig amb transformada de Fourier) amb accessori ATR de la marca JASCO i model FT/IR-4100.

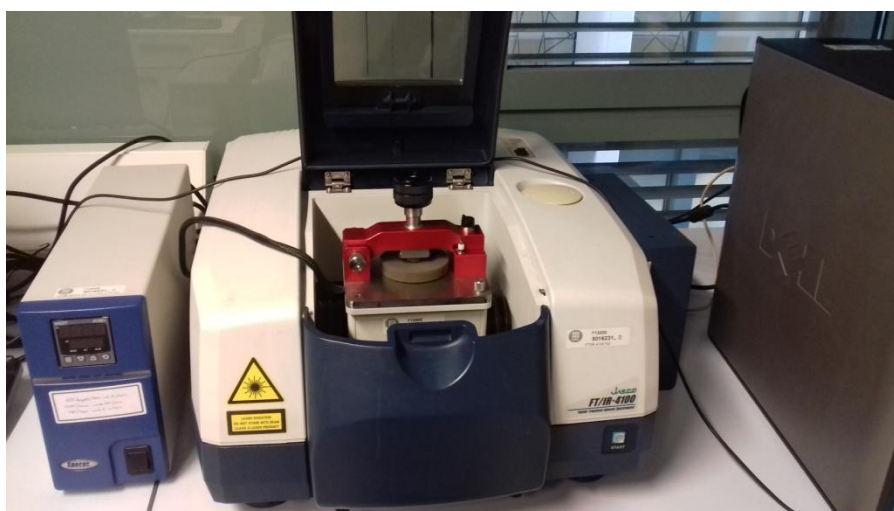


Figura 22. Espectrofotòmetre FT-IR

4.2.3.6. Mesurador de l'angle de contacte

Per realitzar les mesures de l'angle de contacte l'equip utilitzat al laboratori és el model OCA 15EC de la marca Dataphysics. Està format per un sistema òptic de dosificació automàtica i un software que permet mesurar els angles de contacte entre líquids i sòlids, així com altres determinacions com l'energia lliure superficial d'un sòlid o la tensió superficial d'un líquid, entre d'altres.

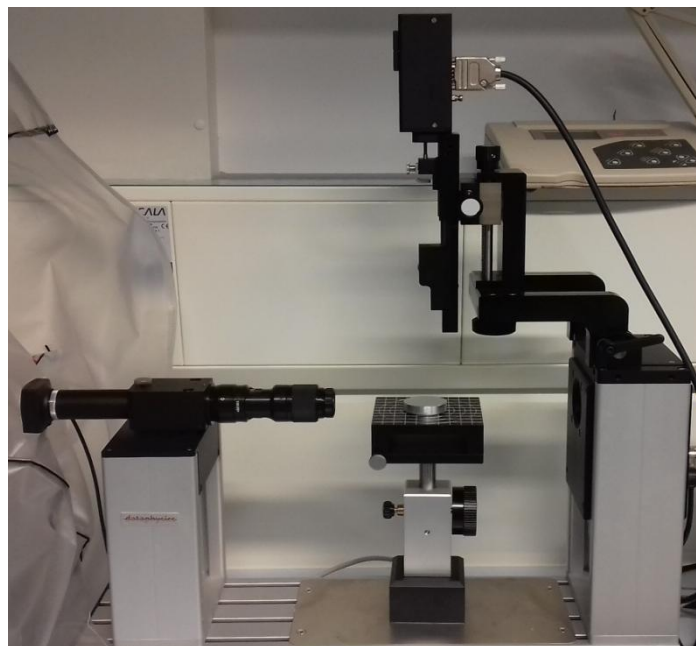


Figura 23. Mesurador de l'angle de contacte

5. TÈCNiques D'ANÀLISI

5.1. Cronoamperometria

La cronoamperometria és una tècnica electroanalítica que mesura el corrent que passa per un elèctrode en funció del temps, aplicant un pols de potencial al sistema i permetent causar una reacció química.

Aquesta tècnica s'utilitza normalment per obtenir coeficients de difusió, paràmetres cinètics o mecanismes de reacció.

El procés es basa en aplicar un potencial (E_1) a l'elèctrode de treball, formant una interfase entre l'elèctrode i la dissolució, anomenada doble capa elèctrica. A continuació, es passa del potencial E_1 al potencial E_2 on es generarà un pic inicial de corrent a causa del canvi bruscat de potencial.

En aplicar el potencial, el monòmer s'adhereix a l'elèctrode i disminueix la seva concentració en la dissolució de forma que el corrent també disminueix, l'equació de Cottrell explica aquesta variació en la intensitat de corrent.

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t}\right)^{1/2} + i_c \quad \text{(Equació 4)}$$

on:

i_c = Intensitat capacitiva [A]

n = número d'electrons intercanviats en el procés redox

F = constant de Faraday [C/mol]

C = concentració de l'analit que reacciona [mol/cm³]

D = coeficient de difusió [cm²/s]

t = temps d'intercanvi [s]

La intensitat capacitiva es calcula mitjançant la següent expressió:

$$i_c = \left(\frac{\Delta E}{R}\right) \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad \text{(Equació 5)}$$

on:

ΔE = Diferència de potencial [V]

R = Resistència [Ω]

τ = Constant de temps [s]

C = Capacitat doble capa [F]

Utilitzant potenciostats amb components de bona qualitat el terme i_c tendeix a zero en temps menors a 50 μs . En temps més llargs la intensitat capacitiva és negligible [6].

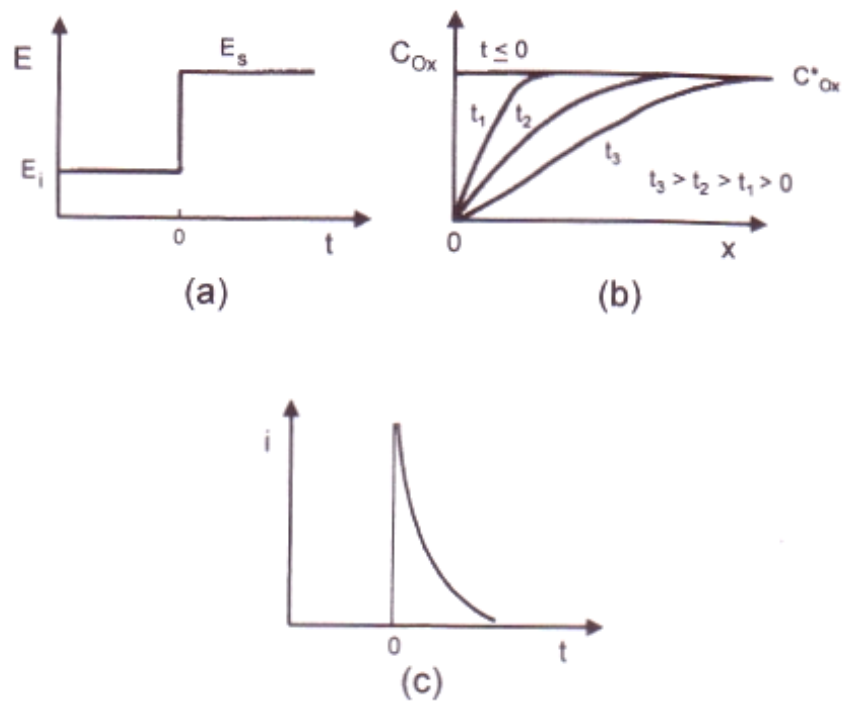


Figura 24. Gràfics cronoamperometria [6]

En aquest projecte s'ha utilitzat la cronoamperometria per a la electrogeneració de films de PEDOT i per desdopar i redopar aquests films.

5.2. Ciclovoltamperometria

La ciclovoltamperometria és una tècnica d'anàlisi quantitativa que permet caracteritzar un sistema electroquímic, mesurant el corrent en funció del potencial durant un període de temps.

La voltamperometria cíclica ens permet determinar la concentració de les espècies oxidatives i reductives així com el coeficient de difusió i el tipus de mecanisme emprat en la reacció.

En termes generals aquesta tècnica consisteix en l'aplicació d'una variació de potencial en l'elèctrode de treball provocant un escombrat en forma triangular. Aquest escombrat, comença en un potencial E_0 de manera que es varia lleugerament en un sentit fins als seu màxim i després en el sentit invers fins al punt original [6].

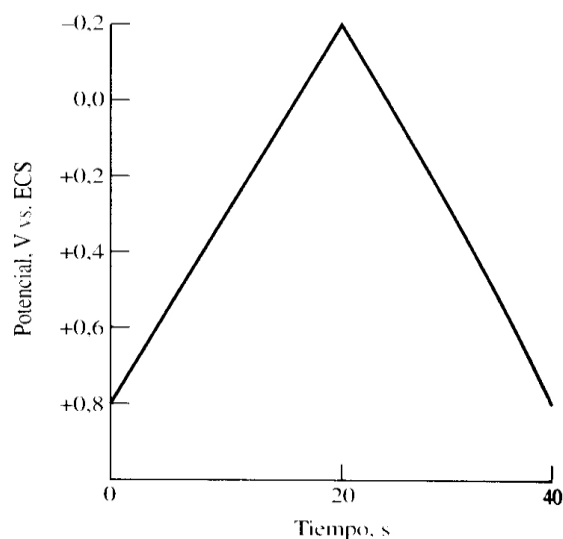


Figura 25. Gràfic ciclovoltamperometria [6]

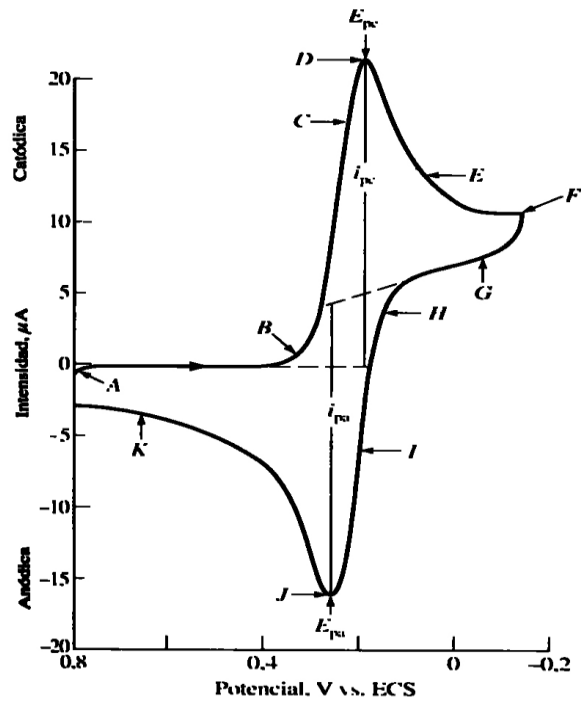


Figura 26. Gràfic ciclovoltaamperometria [6]

5.3. Anàlisi angle de contacte

S'entén com a angle de contacte el valor de l'angle que forma la superfície d'un líquid quan entra en contacte amb un sòlid. El valor que adopta l'angle de contacte depèn principalment de la relació entre les forces adhesives entre el líquid i el sòlid i les forces cohesives del líquid; quant més grans siguin les forces adhesives entre líquid i sòlid en relació a les cohesives del líquid més proper a 0 serà el valor de l'angle de contacte. En general, si el líquid amb el qual es realitza la mesura és aigua, una superfície sòlida amb un angle de contacte més petit que 90° és considerada hidròfila i en cas contrari hidrofòbica.

5.4. Anàlisi IR

L'anàlisi d'una mostra per espectroscòpia infraroja permet identificar-la i saber-ne la composició qualitativament. En aquest projecte s'utilitzarà l'anàlisi IR per detectar el dopant catiònic en la molècula de PEDOT.

Segons el tipus de radiació que s'analitza, la porció infraroja de l'espectre electromagnètic es divideix en:

- Espectroscòpia de l'infraroig proper ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$)
- Espectroscòpia de l'infraroig mig ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)
- Espectroscòpia de l'infraroig llunyà ($14000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$)

Per analitzar una mostra es fa passar un feix de llum infraroja a través d'ella. Si la freqüència d'excitació d'un enllaç o grup d'enllaços de la mostra coincideix amb alguna de les freqüències que tenen les ones del feix de llum infraroja es produeix el fenomen d'absorció. Així doncs, un cop s'ha analitzat tota la mostra queda registrada l'energia absorbida en cada longitud d'ona. Aquestes dades es representen en un espectre d'absorbància que mostra a quines longituds d'ona s'absorbeix la llum infraroja.

L'instrument que permet realitzar l'anàlisi IR d'una mostra és l'espectrofotòmetre. Els espectrofotòmetres clàssics emeten un feix de llum monocromàtic que va variant de longitud d'ona amb el temps fins arribar a recórrer tot el rang. No obstant, a l'última dècada del segle XX van aparèixer els espectrofotòmetres amb transformada de Fourier (FT-IR), els quals permeten mesurar totes les longituds d'ona a la vegada amb el mateix raig de llum infraroja.

En l'actualitat la majoria d'espectrofotòmetres que es comercialitzen són de tipus FT-IR, ja que en comparació amb els espectrofotòmetres convencionals permeten una millor resolució en els espectres obtinguts, tenen major sensibilitat d'anàlisi ja que es realitzen múltiples lectures d'una sola mostra, permeten obtenir l'espectre amb més rapidesa i a més són més econòmics. L'esquema de funcionament d'un espectrofotòmetre IR es mostra en la *Figura 29*.

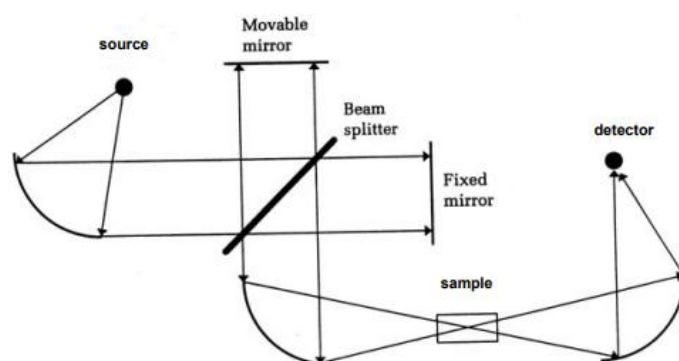


Figura 29. Esquema de funcionament d'un espectrofotòmetre FT-IR [14]

6. MÈTODE EXPERIMENTAL

Tal i com s'ha indicat anteriorment als objectius del projecte (veure apartat 1.2), en la part experimental d'aquest treball s'ha estudiat la incorporació del dopant catiònic 1-Cl a la molècula de PEDOT, s'ha caracteritzat el material obtingut i s'han comparat les seves propietats amb les del PEDOT dopat amb TMAC, que és un dopant catiònic més conegut. En els següents apartats es descriu el mètode experimental que s'ha seguit.

6.1. Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant proves elèctriques a Tamb

6.1.1. Generació de PEDOT

En primer lloc es duu a terme l'obtenció del polímer conductor PEDOT mitjançant el mètode de polimerització electroquímica habitual [5] a partir del seu monòmer (EDOT). La solució electrolítica està formada per EDOT [0,01M] i perclorat de liti [0,1M] dissolts en acetonitril. El procediment a seguir és el següent:

1. Pesar 0,5321g de LiClO_4 en un pesa substàncies.
2. Dissoldre els 0,5321g de LiClO_4 amb acetonitril en un matràs de 50ml.
3. Pesar 0,071g d' EDOT en un pesa substàncies.
4. Afegir els 0,071g d' EDOT a la dissolució anterior i enrasar amb acetonitril.
5. Introduir els 50ml de la solució preparada anteriorment a una cel·la electrolítica.
6. Introduir la solució a la cel·la i borbollejar amb N_2 durant 10-15 minuts per tal d'eliminar l'oxigen de la cel·la.
7. Col·locar a la cel·la 2 elèctrodes nets, que actuaran com a elèctrode de treball i contra elèctrode, l'elèctrode de referència i fer una CV de control entre 0,5V i 1,4V.
8. Agafar 2 elèctrodes nets i fer una CA 1,4V i 120s, imposant que es detingui quan la càrrega arribi a 0,5C, fet que garanteix la mateixa càrrega en totes les mostres. Repetir aquest punt tants cops com mostres es vulgui generar. Netejar el contra elèctrode després de cada generació.

9. Conservar els films generats en acetonitril.

6.1.2. Obtenció de PEDOT desdopat

Un cop obtingut el PEDOT es realitza el procediment anomenat desdopat, que consisteix en aplicar una cronoamperometria amb potencial negatiu en una solució 0,1M de perclorat de liti en acetonitril per tal d'eliminar el perclorat làbil en excés que s'ha incorporat a la xarxa del PEDOT durant l'electrogeneració d'aquest. Els perclorats es troben en els abundants porus que té la molècula de PEDOT, així doncs el procés de desdopat provocarà que la majoria d'aquests porus quedin lliures, facilitant la incorporació posterior del dopant catiònic. Els passos a seguir per realitzar el procés de desdopat són els següents:

1. Pesar 0,5321g de LiClO_4 en un pesa substàncies.
2. Enrasar amb acetonitril en un matràs de 50ml.
3. Introduir la solució a la cel·la i borbollejar amb N_2 durant 10-15 minuts.
4. Col·locar a la cel·la 2 elèctrodes nets, que actuaran com a elèctrode de treball i contra elèctrode, l'elèctrode de referència i fer una CV de control entre 0,5V i 1,4V.
5. Col·locar el film de PEDOT com a elèctrode de treball (WE) i l'elèctrode net com a contra elèctrode (CE).
6. Aplicar una CA a -1,5V durant 120s. Repetir aquest punt tants cops com mostres es vulgui desdopat. Netejar el contra elèctrode després de cada CA.
7. Conservar els films generats en acetonitril.

6.1.3. Obtenció de PEDOT + dopant catiònic

Un cop s'ha eliminat el màxim nombre d'ions de perclorat que hi havia a la molècula de PEDOT mitjançant el procés de desdopat, es procedeix a dopar el polímer de nou amb un dopant catiònic. Aquest procediment es realitza mitjançant una cronoamperometria amb potencial negatiu, ja que el dopant és catiònic, en una dissolució 0,01M de la molècula dopant en aigua miliQ. Al laboratori s'ha treballat amb 2 dopants catiònics diferents, l'1-Cl i el TMAC.

- Obtenció de PEDOT redopat amb 1-Cl:

Per dopar la molècula de PEDOT amb 1-Cl es segueixen els següents passos:

1. Pesar 0,0217g de 1-Cl en un pesa-substàncies.
2. Enrasar amb aigua (mili-Q) en un matràs de 10ml. Atenent a la dificultat de dissoldre d'1-Cl, s'ha de realitzar un tractament per aconseguir que la solució sigui homogènia (punts 3-5).
3. Introduir la solució de 1-Cl amb aigua al sonicador i aplicar 6 cicles de 5 minuts a un 30% de potència aproximadament. És recomanable realitzar aquest procediment en un bany d'aigua freda per evitar que la punta del sonicador s'escalfi en excés.
4. Escalfar la solució a 70°C i aplicar agitació magnètica a 250rpm durant 30-45 minuts, fins que la solució sigui homogènia.
5. Afegir el volum d'aigua (mili-Q) perdut per evaporació, enrasant en el matràs de 10ml.
6. Introduir la solució dins d'una cel·la electrolítica i borbollejar amb N₂ durant 10-15 minuts.
7. Agafar 2 elèctrodes nets i fer una CV de control entre 0,5V i 1,1V
8. Col·locar el film de PEDOT desdopat com a elèctrode de treball (WE) i l'elèctrode net com a contra elèctrode (CE).
9. Aplicar una CA a -0,5V durant 300s. També es prova de redopat a -0,7V, -0,9V i -1,1V per estudiar l'efecte del potencial en el procés de redopat. A més, es faran 2 blancs per cada potencial, agafant 2 elèctrodes nets i realitzant una CA de 300s a cada potencial diferent. Netejar el contra elèctrode després de cada CA.
10. Conservar els films de polímer en aigua miliQ.

- Obtenció de PEDOT redopat amb TMAC

El procediment a seguir per redopat la molècula de PEDOT amb TMAC és el següent:

1. Pesar 0,0096g de TMAC en un pesa-substàncies.
2. Enrasar amb aigua (mili-Q) en un matràs de 10ml. En aquest cas no cal tractar la solució ja que la molècula de TMAC es dissol fàcilment.

3. Introduir la solució dins d'una cel·la electrolítica i borbotar amb N_2 durant 10-15 minuts.
4. Agafar 2 elèctrodes nets i fer una CV de control entre 0,5V i 1,1V.
5. Col·locar el film de PEDOT desdopat com a elèctrode de treball (WE) i l'elèctrode net com a contra elèctrode (CE).
6. Aplicar una CA a -0,5V durant 300s. →També es prova de redopat a -0,7V, -0,9V i -1,1V per estudiar l'efecte del potencial en el procés de redopat. A més, es faran 2 blancs per cada potencial, agafant 2 elèctrodes nets i realitzant una CA de 300s a cada potencial diferent. Netejar el contra elèctrode després de cada CA.
7. Conservar els films de polímer en aigua miliQ.

6.1.4. Anàlisi de les propietats elèctriques del PEDOT + dopant catiònic

Un cop obtingudes les pel·lícules de PEDOT amb dopant catiònic s'apliquen 25 cicles redox sobre aquestes per tal de calcular l'electroactivitat, electroestabilitat i el grau de dopat del polímer resultant i determinar si s'ha incorporat amb èxit el dopant catiònic en la matriu polimèrica. El procediment a seguir per aplicar els cicles redox, segons si s'aplica als films dopats amb 1-Cl o TMAC, és el següent:

- PEDOT dopat amb 1-Cl:

1. Introduir la solució 0,1M d'1-Cl en aigua anteriorment preparada en una cel·la electrolítica.
2. Col·locar l'elèctrode que conté el film de PEDOT redopat com a elèctrode de treball (WE) i un elèctrode net com a contra elèctrode, a més de l'elèctrode de referència.
3. Aplicar una CV de 25 cicles en un interval de potencials entre 0,5V i 1,1V.

- PEDOT dopat amb TMAC:

1. Introduir la solució 0,1M de TMAC en aigua anteriorment preparada en una cel·la electrolítica.
2. Col·locar l'elèctrode que conté el film de PEDOT redopat com a elèctrode de treball (WE) i un elèctrode net com a contra elèctrode, a més de l'elèctrode de referència.

3. Aplicar una CV de 25 cicles en un interval de potencials entre 0,5V i 1,1V.

6.2. Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant proves elèctriques a T=35°C

Per tal d'intentar incrementar la incorporació de dopant catiònic a la matriu polimèrica es realitzen les mateixes determinacions de l'apartat 6.1. a una temperatura superior (35°C). S'espera que aquest augment de temperatura afavoreixi el procés de dopatge. El procediment experimental a seguir és el següent:

1. Generació de PEDOT segons l'apartat 6.1.1.
2. Obtenció de PEDOT desdopat segons l'apartat 6.1.2.
3. Omplir un vas de precipitats amb aigua destil·lada. El vas de precipitats ha de tenir un diàmetre que permeti introduir part de la cel·la electrolítica al seu interior.
4. Submergir la cel·la en el bany d'aigua i escalfar-la fins a 35°C.
5. Obtenció de PEDOT + dopant catiònic segons l'apartat 6.1.3. amb la diferència que la cel·la es està en contacte amb l'aigua a 35°C.

6.3. Estudi de la incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT mitjançant anàlisi IR

Es realitza l'espectre IR dels 3 tipus de PEDOT obtinguts per tal de comparar-los i poder determinar mitjançant l'anàlisi de les bandes IR si s'observen indicis de la presència del dopant catiònic a la molècula de PEDOT. Així doncs, es prepararan mostres en forma de pols dels diferents polímers per poder introduir-les a l'espectrofotòmetre. El procediment a seguir és el següent:

- Generació de PEDOT

Es segueix el mateix procediment que a l'apartat 6.1.1., però en aquesta determinació la cronoamperometria es realitza a 1,4V, 120s i límit de càrrega 1,5C. Es busca aconseguir

pel·lícules de polímer amb una espessor considerable ja que així es pot obtenir més quantitat de polsim per mostra.

- Obtenció de PEDOT desdopat

Es segueix el mateix procediment que a l'apartat 6.1.2., però en aquest cas la cronoamperometria es realitza a $-1,5V$ i 240s. S'augmenta el temps ja que s'ha generat més massa de polímer i per tant hi haurà més quantitat d'anions a eliminar.

- Obtenció de PEDOT + dopant catiònic (1-Cl)

Es segueix el mateix procediment que a l'apartat 6.1.3. però la cronoamperometria es realitza a $-0,5V$ i 400s degut a que hi ha més massa de polímer que en l'anterior determinació. També s'obtenen mostres redopades als potencials de $-0,7V$, $-0,9V$ i $-1,1V$.

- Preparació mostres IR

Un cop preparades totes les pel·lícules de polímer cal deixar-les assecar durant un dia a la dessecadora, per tal d'eliminar la humitat que contenen les mostres.

Quan les mostres estan seques, amb l'ajuda d'una paleta es rasca la pel·lícula formada de manera que el polsim de polímer que es genera caigui dins dels petits recipients de plàstic on s'emmagatzemarà cada tipus de polímer diferent.

És important que es netegi la paleta quan es procedeix a obtenir el polsim d'una mostra diferent a l'anterior, ja que en cas contrari es poden contaminar les mostres i en conseqüència obtenir un espectre IR incorrecte.

- Obtenció dels espectres

Amb les mostres degudament preparades en forma de pols es segueix el següent procediment per l'obtenció dels espectres:

1. Abans d'encendre l'ordinador, comprovar que la llum RESUME està encesa i posar en marxa l'espectrofotòmetre amb el botó POWER ON, es produirà una senyal acústica.
2. Encendre l'ordinador
3. Obrir el software SPECTRA MANAGER i la aplicació SPECTRA MEASUREMENT.
4. Obrir l'ATR (*Figura 30*) de la següent forma:
 - 4.1. Afluixar la clau 1 en sentit antihorari
 - 4.2. Girar la clau 2 90° en sentit antihorari
 - 4.3. Obrir el braç.

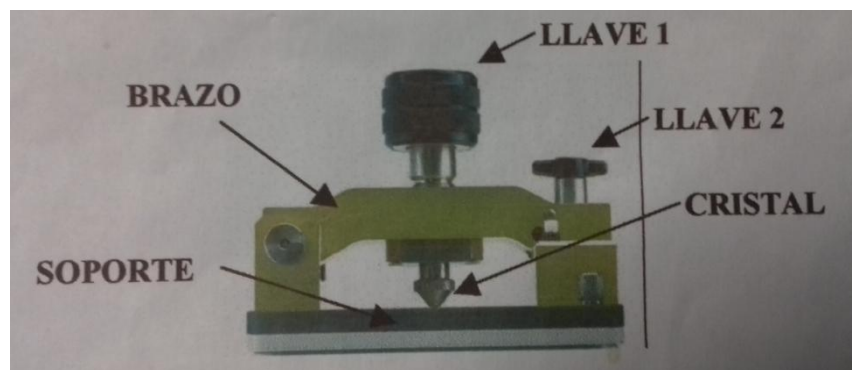


Figura 30. Esquema de l'ATR

5. Netejar el suport i el cristall amb un paper lleugerament mullat amb acetona o etanol.
6. Amb l'ATR obert realitzar un *background* (Spectra Measurement -> Measure -> Background). El *background* serveix per aconseguir els espectres de les mostres sense els pics corresponents als gasos de l'ambient, com per exemple CO₂.
7. Introduïr la mostra sobre el cristall i tancar l'ATR de la següent forma:
 - 7.1. Tancar el braç amb la clau 1 afluixada. Girar la clau 2 90° en sentit horari.
 - 7.2. Girar la clau 1 en sentit horari de forma que hi hagi bon contacte entre la mostra, el suport i el cristall.
8. Realitzar l'espectre (Spectra Measurement -> Measure -> Sample). S'obrirà una finestra a Spectra Analysis que conté l'espectre de la mostra analitzada (*Figura 31*).

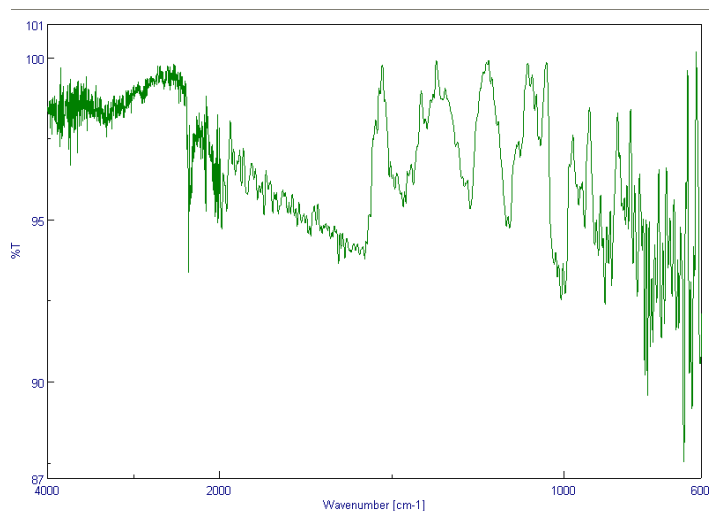


Figura 31. Espectre IR sense processar

9. Per aconseguir un espectre amb els pics més nítids s'apliquen les següents tècniques de processament que incorpora el programa:
 - 9.1. *Spectra Analysis -> Proccessing -> Smoothing* permet eliminar el soroll de fons i aconseguir que els pics es vegin més clars.
 - 9.2. *Analysis -> Proccessing -> Baseline* permet retocar la línea base de l'espectre.

Un cop realitzats tots els punts anteriors, s'obté l'espectre IR definitiu (*Figura 32*), en el qual es poden observar els pics amb major nitidesa i resolució, facilitant així l'anàlisi de les bandes característiques.

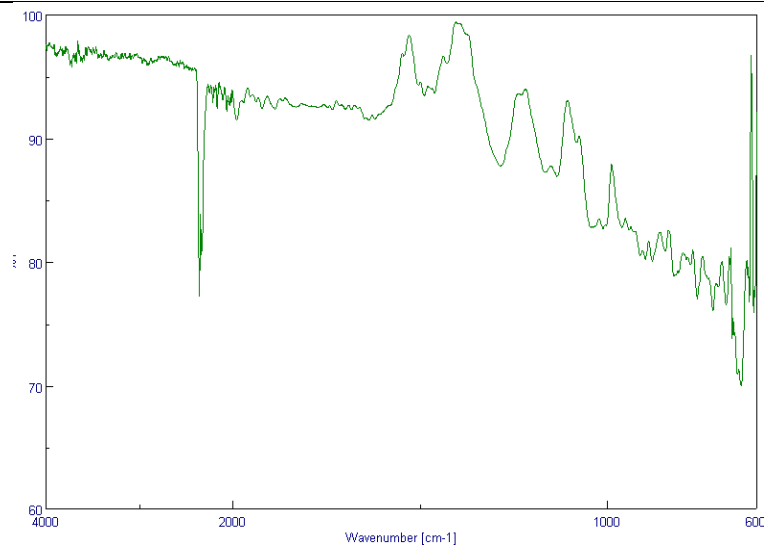


Figura 32. Espectre IR processat

6.4. Estudi de la variació d'hidrofilicitat del PEDOT amb la incorporació del dopant catiònic

Es vol determinar si la incorporació del dopant catiònic 1-Cl provoca una variació sobre la hidrofilicitat de la molècula de PEDOT obtingut amb dopant aniònic. S'analiza l'angle de contacte de les diferents mostres de PEDOT generades (PEDOT, PEDOT desdopat i PEDOT redopat) seguint el procediment següent:

- Generació de PEDOT
 1. Preparació de la solució electrolítica com a l'apartat 6.1.1.
 2. S'introdueix la solució a la cel·la electrolítica, s'utilitzen les plaques d'1cm² com a elèctrode de treball ja que no es poden utilitzar els elèctrodes grans en la determinació de l'angle de contacte. L'elèctrode de referència i el contra elèctrode són els mateixos de l'apartat 6.1.1.
 3. Es realitza una CA a 1,4V i 120s amb un límit de càrrega de 0,06C, ja que es necessiten pel·lícules de polímer molt fines perquè la determinació de l'angle de contacte sigui correcte. Cal generar unes 20 mostres de PEDOT

4. Submergir les mostres en acetonitril uns segons i guardar-les en una capseta amb diferents compartiments. És important que les plaques no es toquin entre si ja que es poden ratllar.
- Obtenció de PEDOT desdopat
 1. Preparació de la solució electrolítica com a l'apartat 6.1.2.
 2. S'introdueix la solució a la cel·la electrolítica, es col·loquen les plaques d'1cm² amb pel·lícula de polímer com a elèctrode de treball. L'elèctrode de referència i el contra elèctrode són els mateixos que a l'apartat 6.1.2.
 3. Es realitza una CA a -1,5V i 120s. Cal generar unes 15 mostres de PEDOT desdopat.
 4. Submergir les mostres en acetonitril uns segons i guardar-les en una capseta amb diferents compartiments. És important que les plaques no es toquin entre si ja que es poden ratllar.
 - Obtenció de PEDOT dopat amb 1-Cl
 1. Preparació de la solució d'1-Cl com a l'apartat 6.1.3.
 2. S'introdueix la solució a la cel·la electrolítica, es col·loquen les plaques d'1cm² amb pel·lícula de polímer com a elèctrode de treball. L'elèctrode de referència i el contra elèctrode són els mateixos que a l'apartat 6.1.3.
 3. Es realitza una CA a -0,5V i 300s. També es generen mostres a -0,7V, -0,9V i -1,1V. Així doncs, es necessiten unes 12 mostres redopades (3 per cada potencial).
 4. Submergir les mostres en acetonitril uns segons i guardar-les en una capseta amb diferents compartiments. És important que les plaques no es toquin entre si ja que es poden ratllar.

Un cop s'han preparat totes les mostres es deixen al dessecador fins al dia següent per eliminar la humitat.

- Determinació de l'angle de contacte

Un cop les mostres estan seques, es procedeix a la determinació de l'angle de contacte d'aquestes seguint el següent procediment:

1. Realitzar el muntatge de la xeringa i netejar-la amb aigua mili-Q 3 vegades. Omplir-la de tal manera que no es filtri aire en la part inferior.
2. Encendre l'aparell, després encendre l'ordinador i obrir el software SCA 2011.
3. Col·locar la xeringa dins del suport que hi ha a l'aparell i ajustar-la de tal manera que quedi al centre de la imatge que es projecta a l'ordinador. Col·locar també la mostra a sota, de manera que la gota caigui a la zona on hi ha la pel·lícula de polímer.
4. Apareixeran 2 línies horitzontals vermelles a la projecció de l'ordinador. Situar una a la meitat de l'agulla de la xeringa i l'altre entre el final de l'agulla i la mostra.
5. *Toggle -> Dispense*. Amb aquestes ordres surt una gota de l'agulla de la xeringa, que es queda enganxada a aquesta.
6. Elevar el suport que conté la mostra fins que aquesta contacti amb la gota. Baixar el suport i capturar la imatge ràpidament un cop la gota s'ha dipositat sobre la superfície del polímer.
7. Sobre la imatge capturada, situar la línia horitzontal inferior just a la base del semicercle que forma la gota.
8. *Profile Extraction -> CA computation*. Amb aquestes ordres l'ordinador calcula el valor l'angle de contacte (dret i esquerre) i el projecta sobre la pantalla (*Figura 33*). Aquest resultat es guardarà a la pestanya *Result Window*.

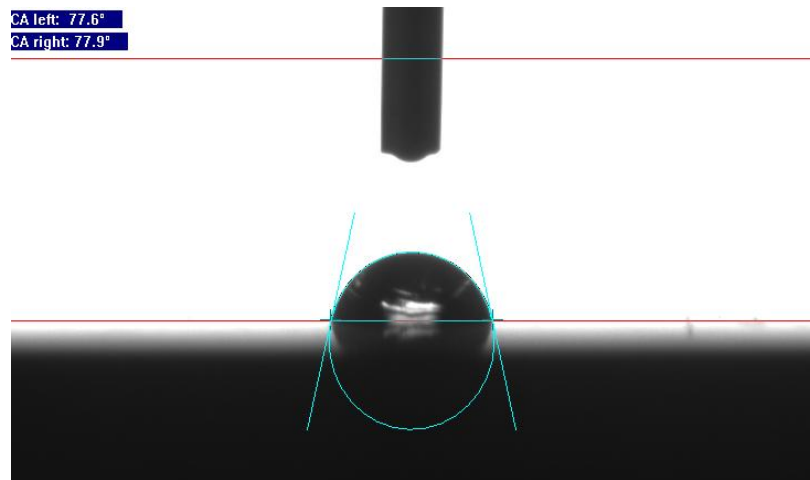


Figura 33. Determinació de l'angle de contacte

9. Desplaçar la mostra de manera que la xeringa apunti sobre una zona seca i repetir des del punt 5 per obtenir un altre valor de l'angle de contacte. Per cada tipus de mostra es recomanable obtenir 10 o més resultats, ja que la variabilitat entre les mesures pot ser important degut a que la superfície de PEDOT és molt porosa.

7. RESULTATS EXPERIMENTALS I ANÀLISI

7.1. Resultats PEDOT + 1-Cl

Un cop realitzat el mètode experimental descrit a l'apartat 5.2 per dopar la molècula de PEDOT amb 1-Cl, es procedeix amb els següents càlculs i determinacions:

En primer lloc es comprova que totes les mostres s'hagin generat correctament mitjançant l'anàlisi de les gràfiques obtingudes en les cronamperometries i ciclovoltamperometries.

- Solució electrolítica 0,01M EDOT, 0,1M LiClO₄ en acetonitril.

Per avaluar la qualitat de la solució electrolítica es sotmet a un cicle CV de control. Si la gràfica obtinguda té una forma semblant a la de la *Figura 34* es considera que la solució s'ha preparat correctament.

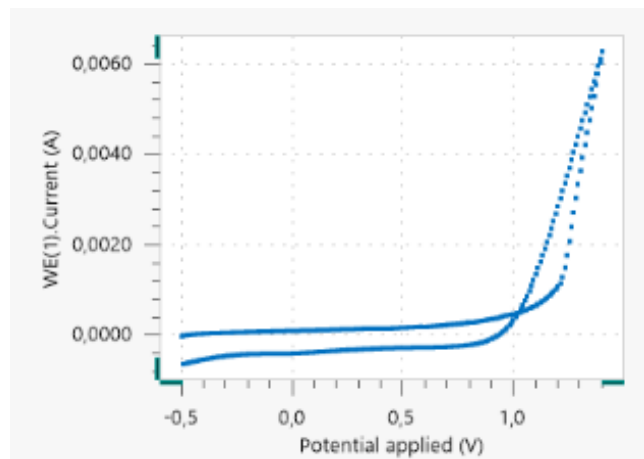


Figura 34. CV de control de la solució d'EDOT + LiClO₄ + ACN

- Generació de pel·lícules de PEDOT

Perquè una pel·lícula de PEDOT sigui considerada vàlida aquesta ha de ser uniforme i la gràfica del corrent en funció del temps obtinguda en la cronoamperometria que provoca la generació del film ha de presentar un aspecte semblant al de la *Figura 35*.

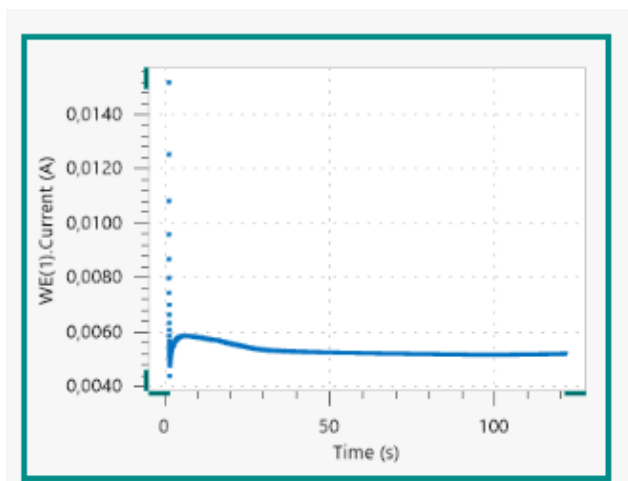


Figura 35. CA del procés de generació de PEDOT

- Solució electrolítica 0,1M LiClO₄ en acetonitril.

Per avaluar la qualitat d'aquesta solució electrolítica es sotmet a un cicle CV de control. Si la gràfica obtinguda del corrent en funció del potencial té una forma semblant a la de la *Figura 36* es considera que la solució està preparada correctament.

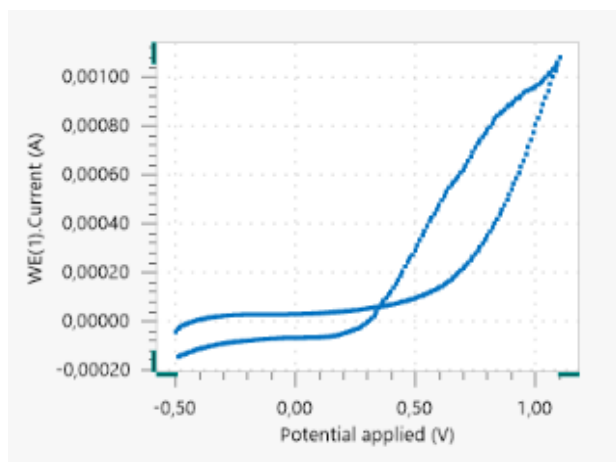


Figura 36. CV de control de la solució de LiClO₄+ ACN

- Mostres de PEDOT desdopat

Per avaluar la qualitat de les mostres obtingudes de PEDOT desdopat s'analitza la gràfica obtinguda en la cronoamperometria que provoca l'eliminació del perclorat làbil. Si la gràfica del corrent en funció del temps obtinguda té una forma semblant a la de la *Figura 37* es considera que la mostra obtinguda és vàlida.

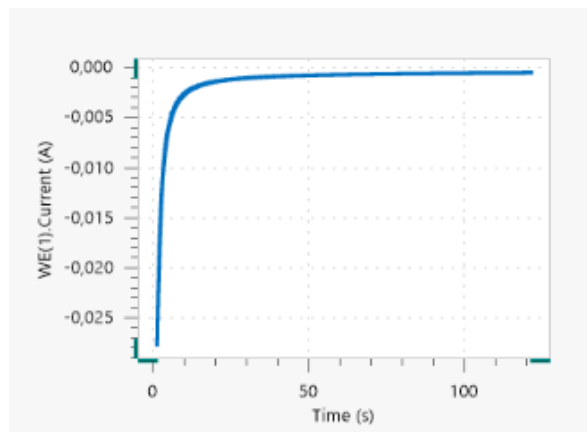


Figura 37. CA del procés de desdopat

- Solució electrolítica 0,1M 1-Cl en aigua

Per avaluar la qualitat d'aquesta solució electrolítica es sotmet a un cicle CV de control. Si la gràfica del corrent en funció del potencial obtinguda en la ciclovoltamperometria té una forma semblant a la de la *Figura 38* es considera que la solució està preparada correctament.

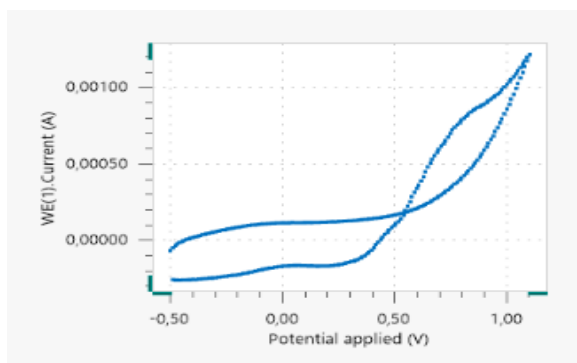


Figura 38. CV de control de la solució d'1-Cl en aigua

- Mostres de PEDOT redopat amb 1-Cl

Per avaluar la qualitat de les mostres obtingudes de PEDOT redopat s'analitza la gràfica obtinguda en la cronoamperometria. Si la gràfica obtinguda del corrent en funció del temps té una forma semblant a la de la *Figura 39* es considera que la mostra obtinguda és vàlida.

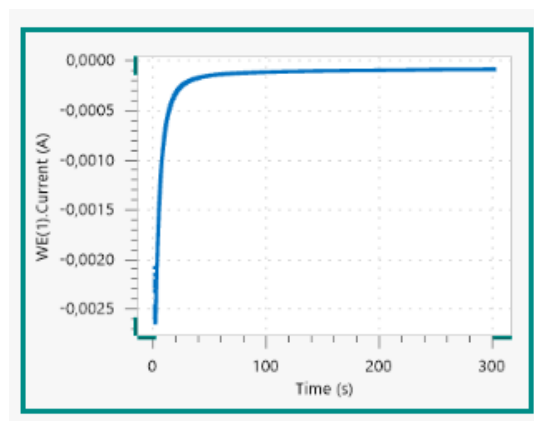


Figura 39. CA del procés de redopat amb 1-Cl

A més, es representa en el mateix gràfic la corba corresponent al blanc realitzat a cada potencial i la corba corresponent al procés d'introducció del dopant catiònic. Si el

procediment ha estat el correcte la corba corresponent al blanc ha de quedar per sobre, com s'observa a la figura , obtinguda al potencial de -0,5V.

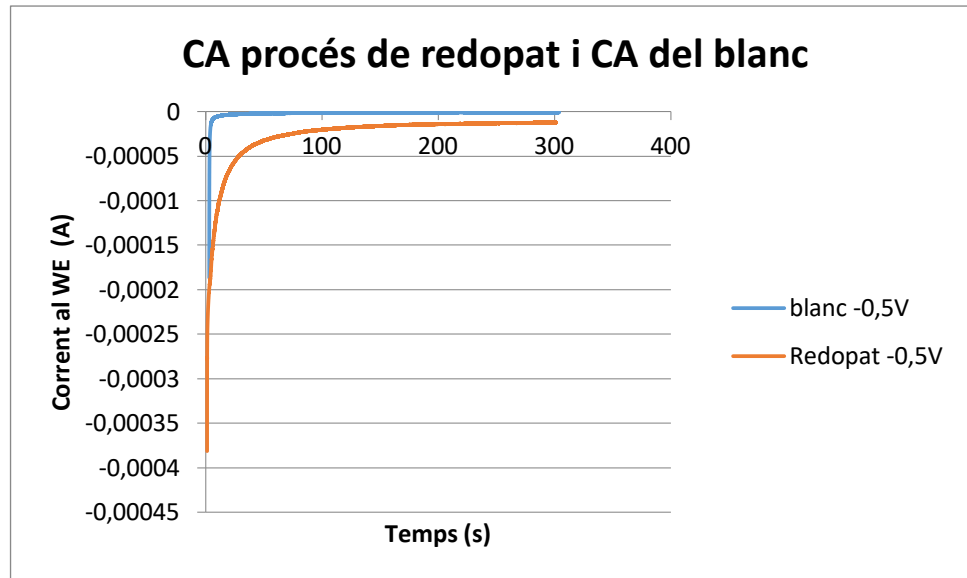


Figura 40. Comparació CA procés de redopat amb CA del blanc

Després d'analitzar les mostres i els gràfics de les tècniques de caracterització obtinguts es procedeix amb les determinacions de l'electroestabilitat i el grau de dopat del polímer.

Es defineix com a electroestabilitat d'un polímer la capacitat que té aquest de mantenir la capacitat d'emmagatzematge de càrrega o electroactivitat davant l'aplicació de repetits cicles redox.

L'electroestabilitat s'expressa específicament com a pèrdua d'electroactivitat (LEA), i es calcula mitjançant la següent expressió:

$$LEA (\%) = \frac{\Delta Q}{Q_{II}} \cdot 100 \quad \text{(Equació 7)}$$

On

ΔQ = Diferència entre les càrregues voltamperomètriques del cicle II i el cicle n.

Q_{II} = Càrrega voltamperomètrica corresponent al cicle II.

Es calculen els valors de LEA per cada potencial diferent en intervals de 5 cicles. Es pren com a referència el valor del segon cicle redox, descartant el primer cicle ja que durant aquest el polímer comença a reaccionar i es resituen les seves càrreges. Es presenten els resultats obtinguts de LEA en la *Taula 11*.

Taula 11. Valors de %LEA de PEDOT+1-Cl durant 25 cicles redox

Potencial/Cicles	5	10	15	20	25
-0,5V	31,24%	47,33%	53,72%	57,23%	59,28%
-0,7V	23,81%	34,18%	38,77%	41,29%	43,01%
-0,9V	23,46%	33,00%	37,78%	39,87%	41,14%
-1,1V	22,53%	36,86%	43,11%	47,23%	49,68%

Es representa en el gràfic l'evolució de la pèrdua d'electroactivitat en funció dels cicles aplicats per cada una de les mostres preparades. S'observa en totes les mostres que el valor de LEA té una tendència creixent a mesura que augmenten els cicles aplicats. Això és degut a que a mesura que va circulant el corrent pel polímer aquest es va deteriorant i perdent mica en mica la seva electroactivitat.

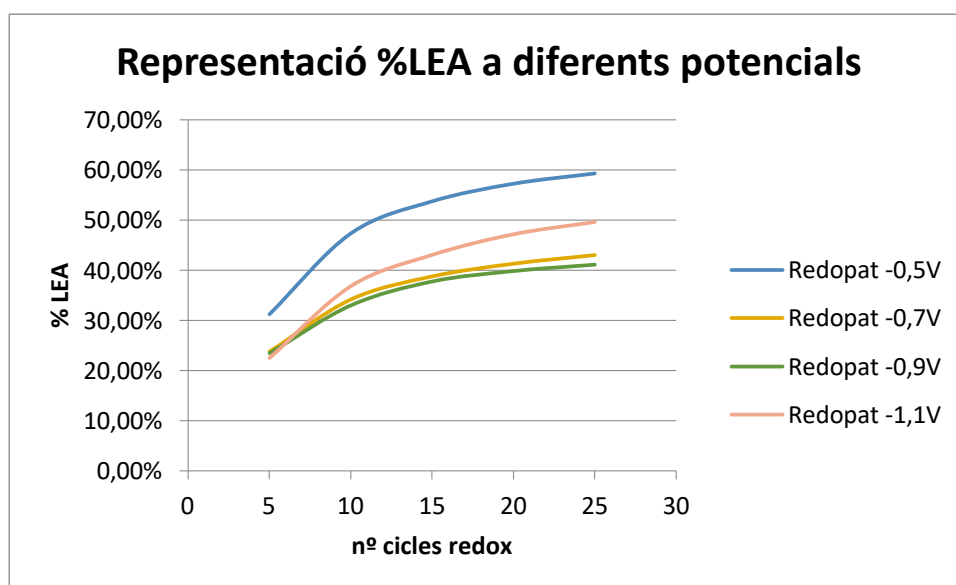


Figura 41. Representació %LEA a diferents potencials

En segon lloc es realitza la determinació del grau de dopat (DL), que es defineix com la relació entre el número de mols de cations de dopant que s'incorporen (en aquest cas mols d'1-Cl) per mol de

polímer conductor (en aquest cas mols de PEDOT). El grau de dopat es pot calcular amb la següent expressió:

$$DL (\%) = \frac{2 \cdot Q_{II}}{Q_g - Q_d} \cdot 100 \quad \text{(Equació 8)}$$

On

Q_{II} = Càrrega voltamperomètrica corresponent al cicle II

Q_d = Càrrega corresponent al procés de desdopat

En la Taula 12 es mostren els graus de dopat obtinguts als diferents potencials de redopat.

Taula 12. Valors del DL per cada potencial

Potencial	DL
(-0,5V)	0,74%
(-0,7V)	0,94%
(-0,9V)	1,24%
(-1,1V)	1,53%

S'obtenen uns graus de dopat molt baixos. Amb aquests resultats s'interpreta que les grans dimensions de la molècula d'1-Cl i complexitat d'aquesta en dificulten l'incorporació a la molècula de PEDOT. Per intentar incrementar la incorporació de dopant catiònic a la molècula de PEDOT es decideix realitzar un augment de temperatura durant el procés d'incorporació del dopant. Es duu a terme el mateix procediment anterior però el procés de dopat amb 1-Cl es realitza en un bany tèrmic amb aigua a 35°C. No obstant, només es duu a terme el procés de dopat amb 1-Cl a -0,5V ja que per estudiar com afecta la temperatura és suficient amb la comparació dels resultats obtinguts en un valor de potencial.

Un cop realitzats els experiments a 35°C, s'obtenen els següents resultats:

Taula 13. Valors de %LEA a diferents potencials i temperatures

Potencial/Cicles	5	10	15	20	25
-0,5V	31,24%	47,33%	53,72%	57,23%	59,28%
-0,7V	23,81%	34,18%	38,77%	41,29%	43,01%
-0,9V	23,46%	33,00%	37,78%	39,87%	41,14%
-1,1V	22,53%	36,86%	43,11%	47,23%	49,68%
-0,5V (T=35°C)	26,91%	37,68%	43,02%	47,36%	49,84%

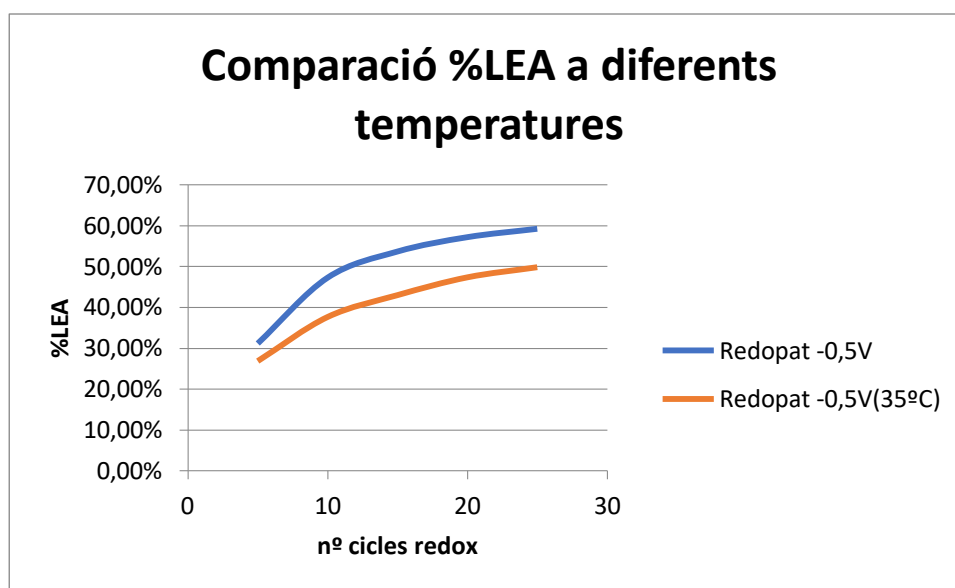


Figura 42. Comparació %LEA a diferents temperatures

Tal i com s'observa en el gràfic, la pèrdua d'electroactivitat també presenta el mateix comportament creixent amb el pas dels cicles, fet que és d'esperar ja que únicament s'ha modificat la temperatura. S'obtenen valors de LEA més petits en la determinació realitzada a 35°C en comparació a la determinació a temperatura ambient. Així doncs, un augment de la temperatura provoca un increment de l'electroestabilitat del polímer.

Pel que fa al grau de dopat, els resultats obtinguts són els següents:

Taula 14. Valors del DL a diferents potencials i temperatures

Potencial	DL
(-0,5V)	0,74%
(-0,7V)	0,94%
(-0,9V)	1,24%
(-1,1V)	1,53%
(35°C, -0,5V)	1,67%

Seguidament, es comparen en la *Figura 43* els valors del grau de dopat de la mostres dopades amb 1-Cl a temperatura ambient i a 35°C.

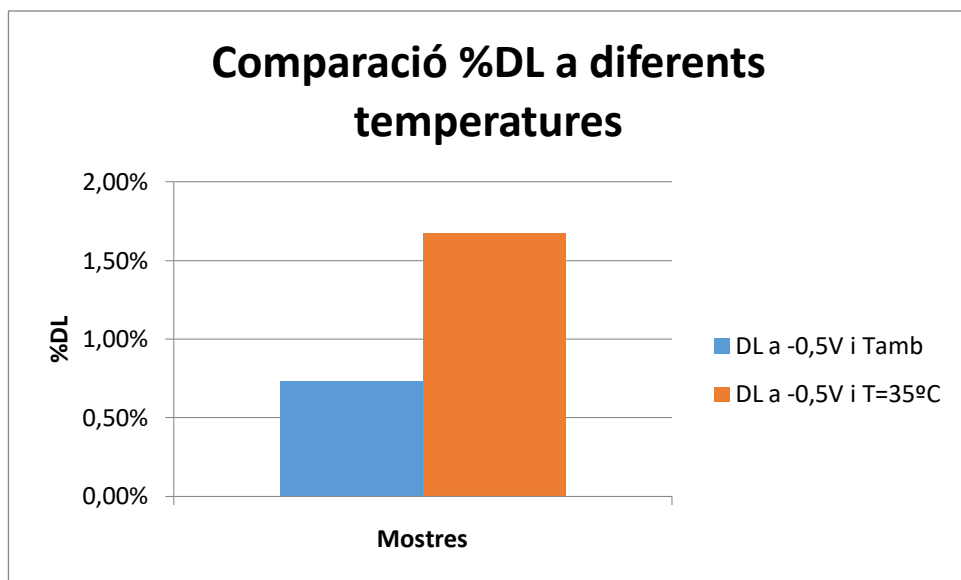


Figura 43. Comparació del DL a diferents temperatures

S'obté un grau de dopat superior a la determinació a temperatura ambient al potencial de -0,5V. No obstant, l'augment no és molt significatiu i encara s'obtenen uns graus de dopat molt baixos. Es comprova que l'augment de temperatura afavoreix a la incorporació de la molècula d'1-Cl al polímer però un augment de 10°C ha implicat poca millora en el grau de dopat. Es pot considerar l'opció de seguir augmentant la temperatura, però al no poder passar d'una temperatura màxima d'uns 60°C (temperatura a la que l'aigua es comença a evaporar) es decideix no seguir amb aquestes determinacions, ja que s'estima un augment del grau de dopat molt petit.

7.2. IR

Es realitzen els espectres IR del PEDOT, PEDOT desdopat, 1-Cl, i PEDOT redopat als 4 potencials diferents per tal de determinar si el dopant catiònic (1-Cl) s'incorpora a la molècula de PEDOT. S'utilitza l'espectrofotòmetre de la *Figura 22*. Els espectres originals que genera el programa es troben a l'*Annex C*.

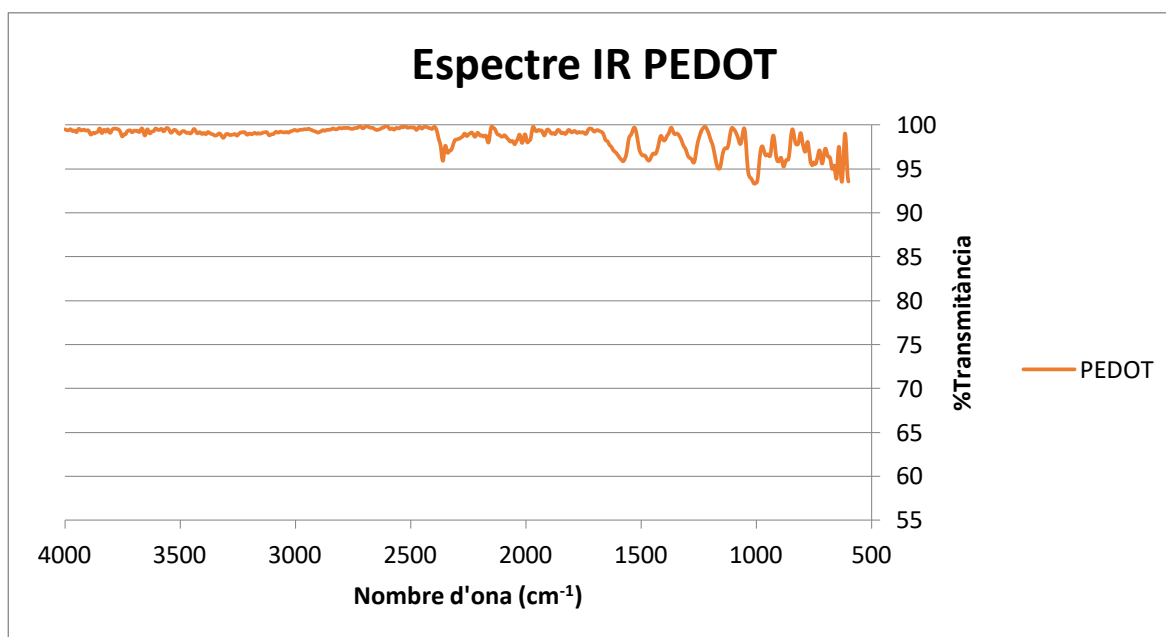


Figura 44. Espectre IR del PEDOT

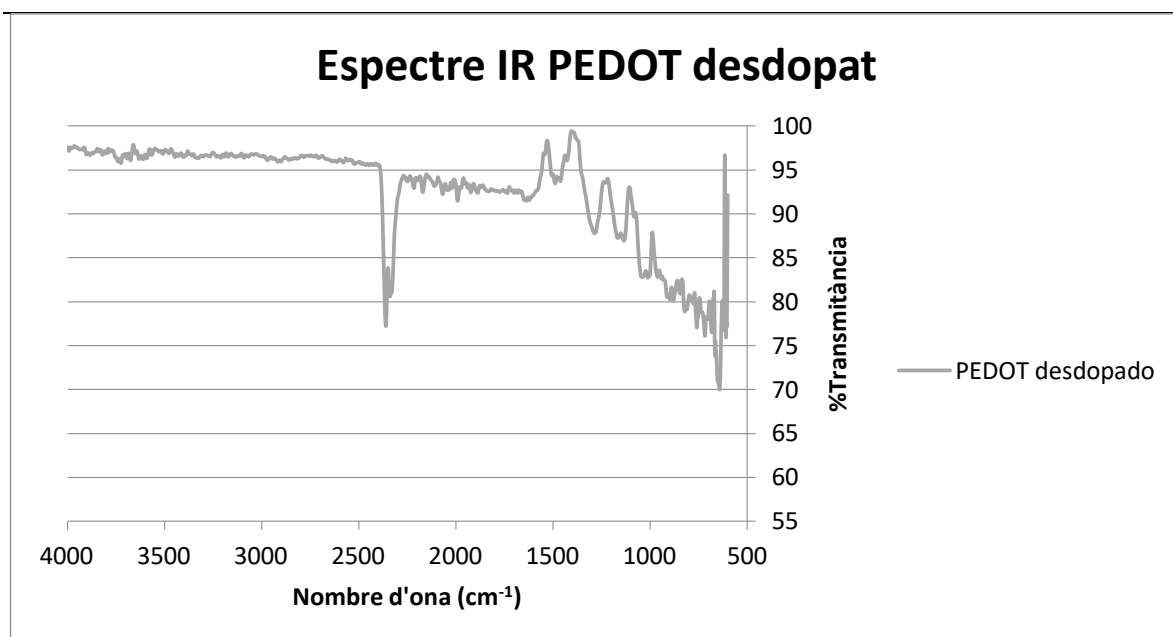


Figura 45. Espectre IR PEDOT desdopat

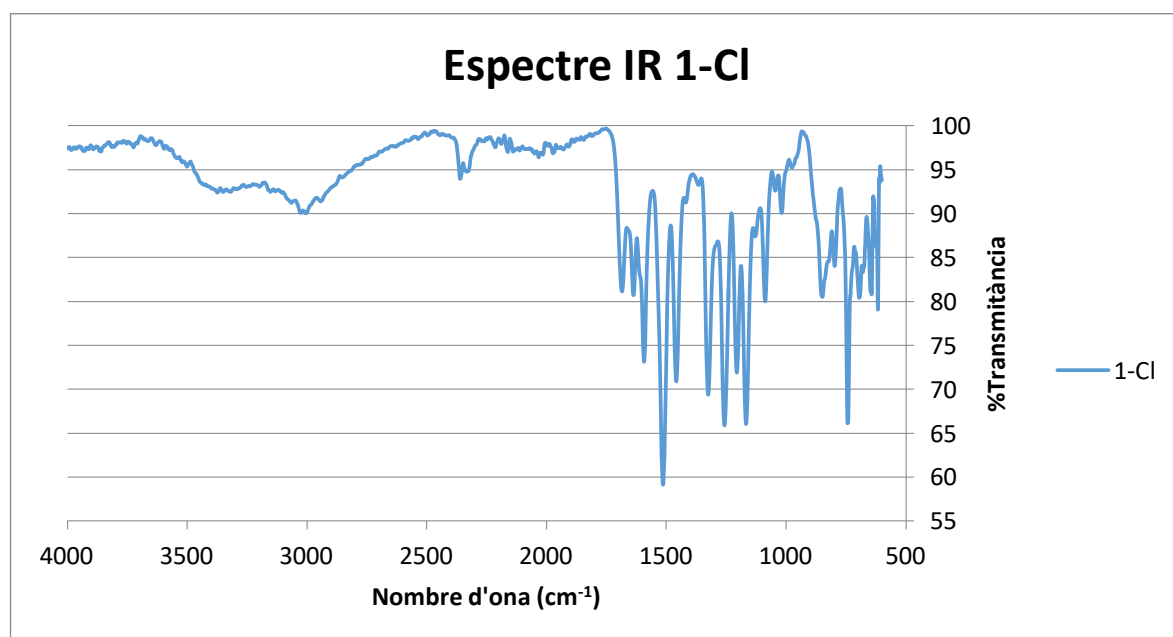


Figura 46. Espectre IR de l'1-Cl

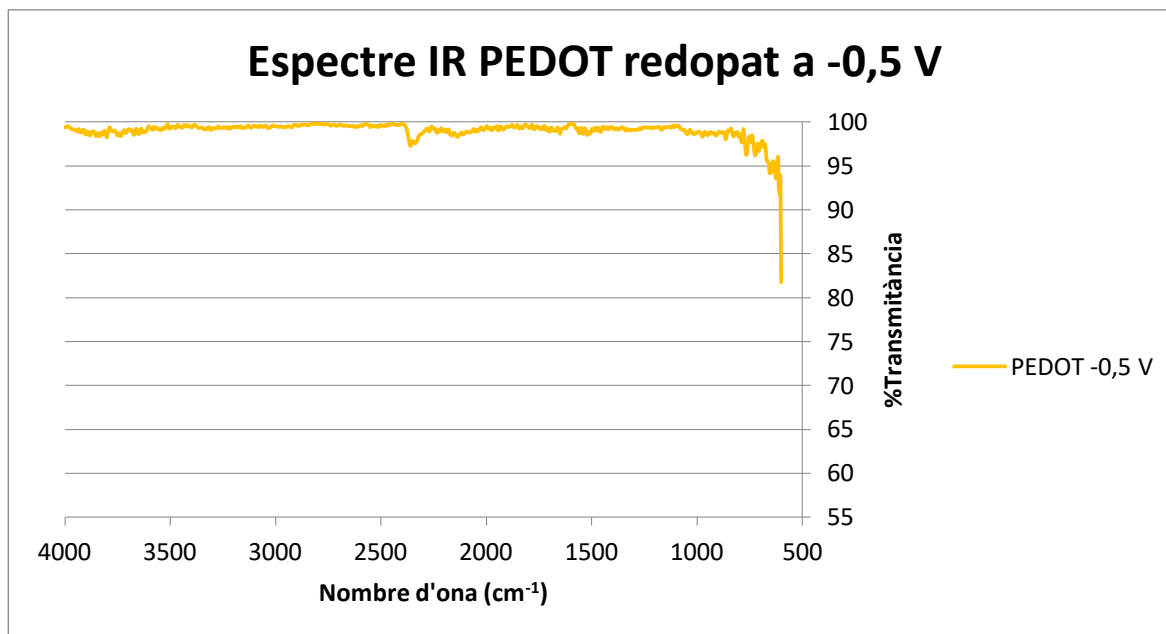


Figura 47. Espectre IR del PEDOT redopat a -0,5V

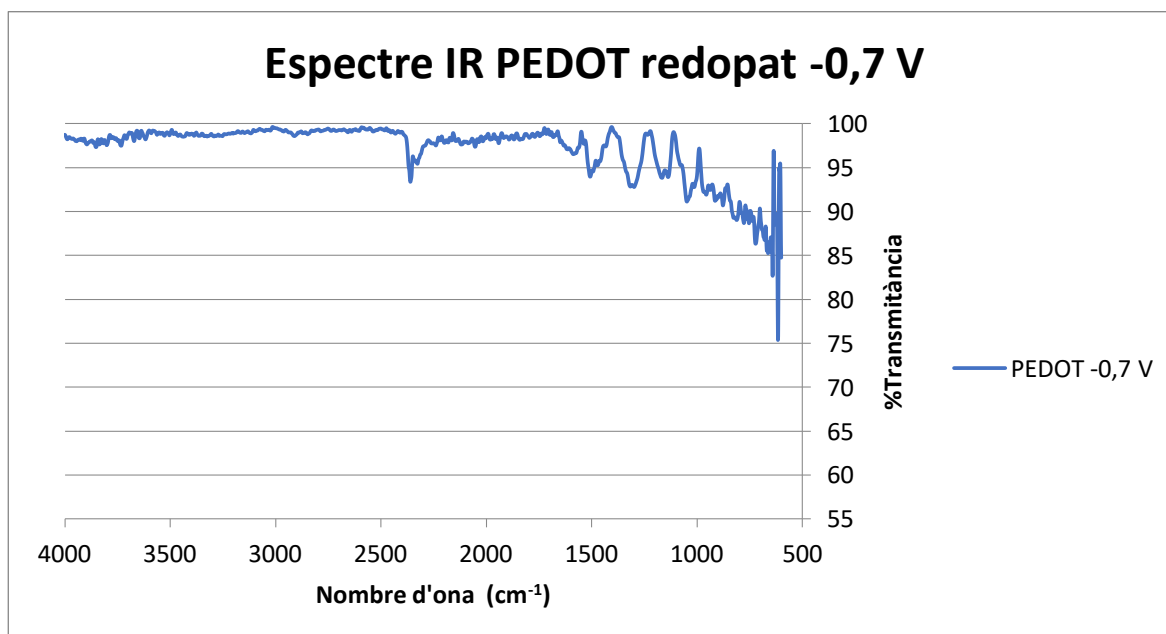


Figura 48. Espectre IR PEDOT redopat a -0,7V

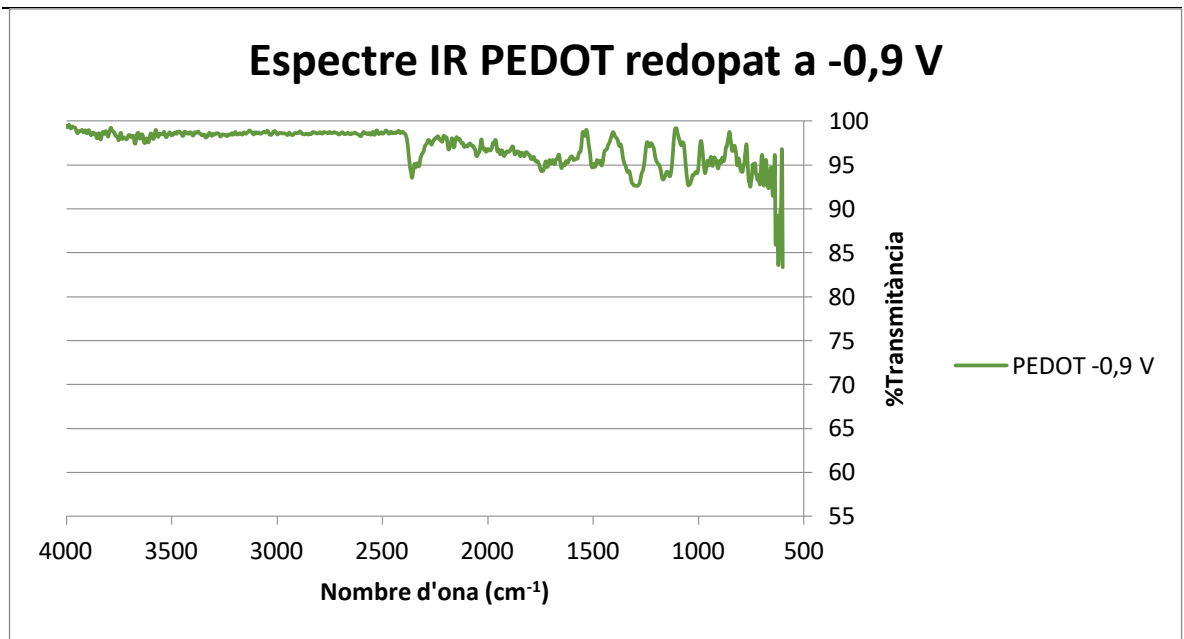


Figura 49. Espectre IR PEDOT redopat a -0,9V

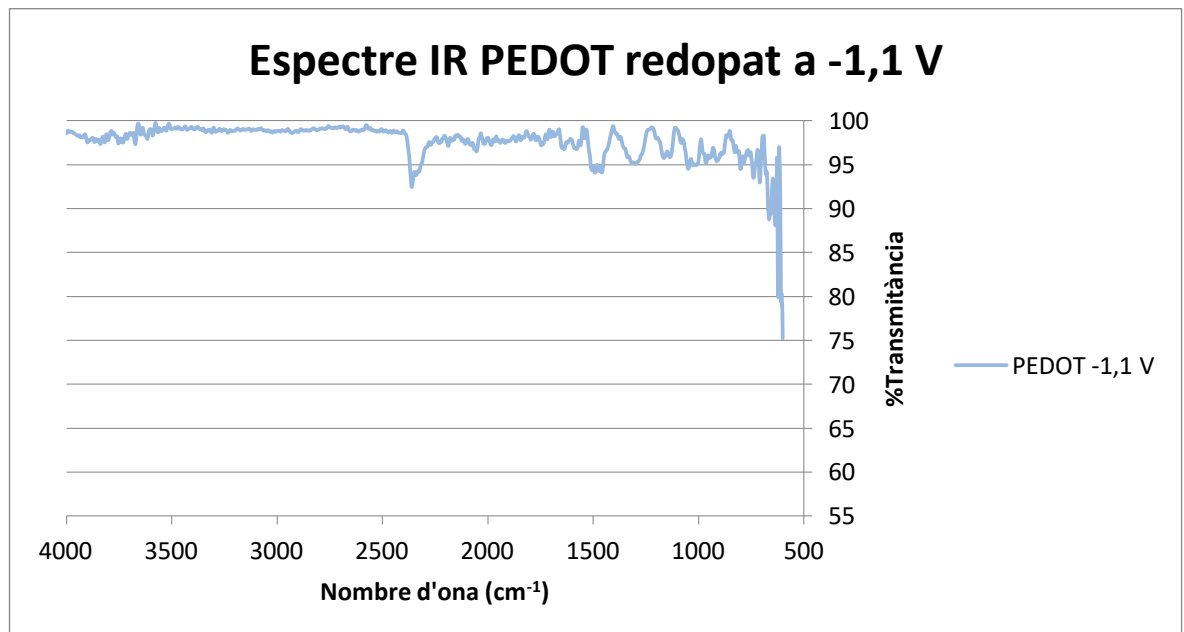


Figura 50. Espectre IR PEDOT redopat a -1,1V

Interpretació dels espectres

Inicialment, amb els primers registres representats no es podia diferenciar cap banda de 1-Cl que s'observés en les mostres de PEDOT redopat a diferents potencials. Posteriorment buscant

matemàticament la manera d'ampliar i ressaltar els pics poc intensos, es troben uns pics al voltant de 800 cm^{-1} que corresponen a la torsió fora del pla de l'enllaç N-H de les amides (segons les taules de la bibliografia [17,18] es troba entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) que són amples i de mitjana absorció. En el següent gràfic ampliat es detecta el pic esmentat anteriorment, que es detecta amb més nitidesa a mesura que augmenta el potencial. Com es veu en la zona encerclada del gràfic, els espectres d'1-Cl, PEDOT redopat a $-0,9\text{V}$ i PEDOT redopat a $-1,1\text{V}$ tenen el pic a 800 cm^{-1} de l'enllaç N-H i aquest no es detecta en l'espectre corresponent al PEDOT. Aquest fet denota la presència significativa de la molècula d'1-Cl al polímer als potencials de redopat de $-0,9\text{V}$ i $-1,1\text{V}$.

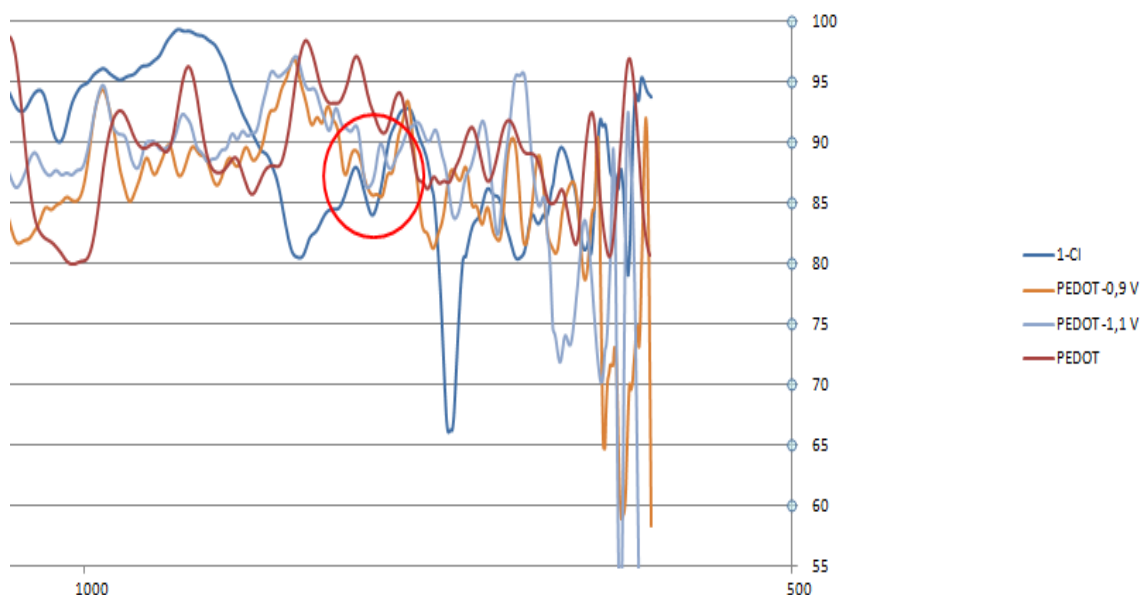


Figura 51. Espectres IR superposats i ampliat

7.3. Angle de contacte

Un cop realitzades les mesures de l'angle de contacte en les diferents mostres mitjançant el programa SCA_20 s'obtenen els valors de l'angle de contacte.

S'analitza prèviament cada bateria de dades amb l'objectiu d'eliminar valors anòmals. S'estudien els valors obtinguts de cada mostra mitjançant l'anàlisi dels gràfics I-MR, que serveixen per al control de mitjanes. El gràfic *Individual Value* presenta les observacions individuals i descarta les que estan fora dels límits de control de la mitjana. D'altra banda, el gràfic *Moving Range* analitza la variabilitat que té cada observació respecte a la variabilitat mitjana, i també descarta les que estan fora dels límits de control.

- Tractament estadístic de les mostres de PEDOT

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT, que es troben a les taules de l'*Annex B*, s'obtenen els gràfics de la *Figura 52*.

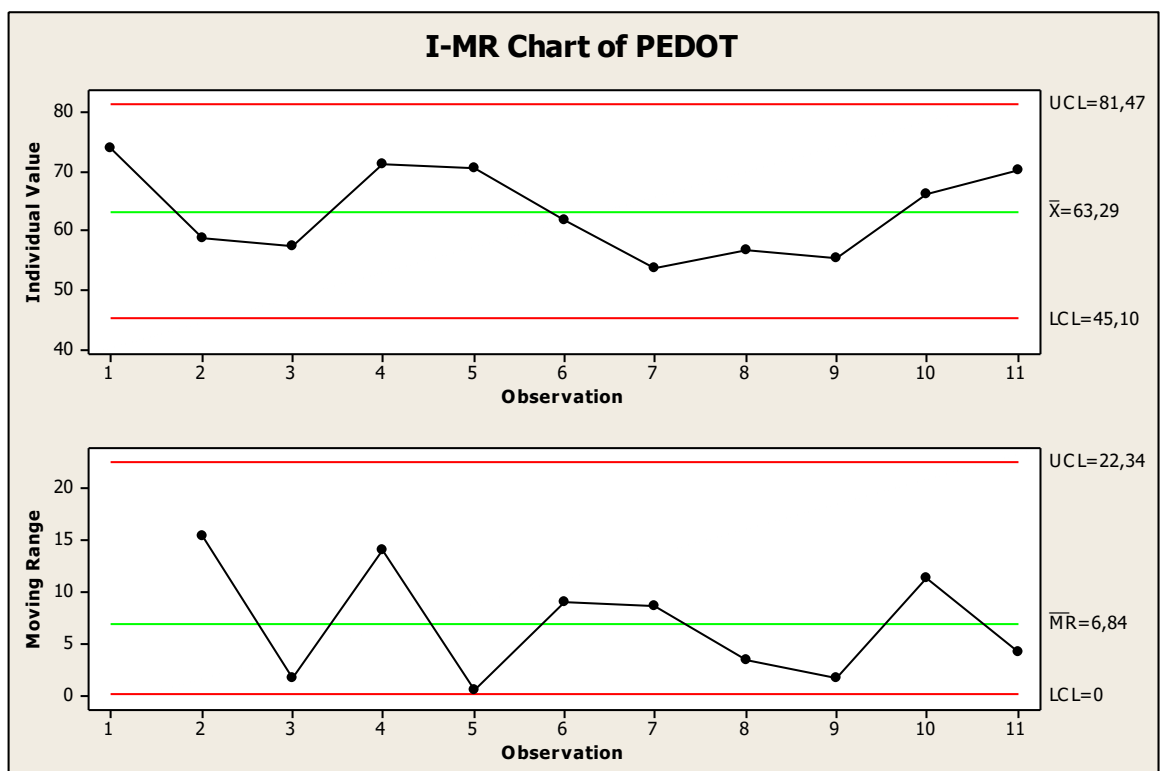


Figura 52. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT

No s'observa cap valor que estigui fora dels límits de control en cap dels dos gràfics, així doncs es poden tractar les dades de l'angle de contacte del PEDOT sense la necessitat d'eliminar cap valor anòmal.

- Tractament estadístic mostres PEDOT desdopat

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT desdopat, que es troben a les taules de l'annex B, s'obtenen els gràfics de la *Figura 53*.

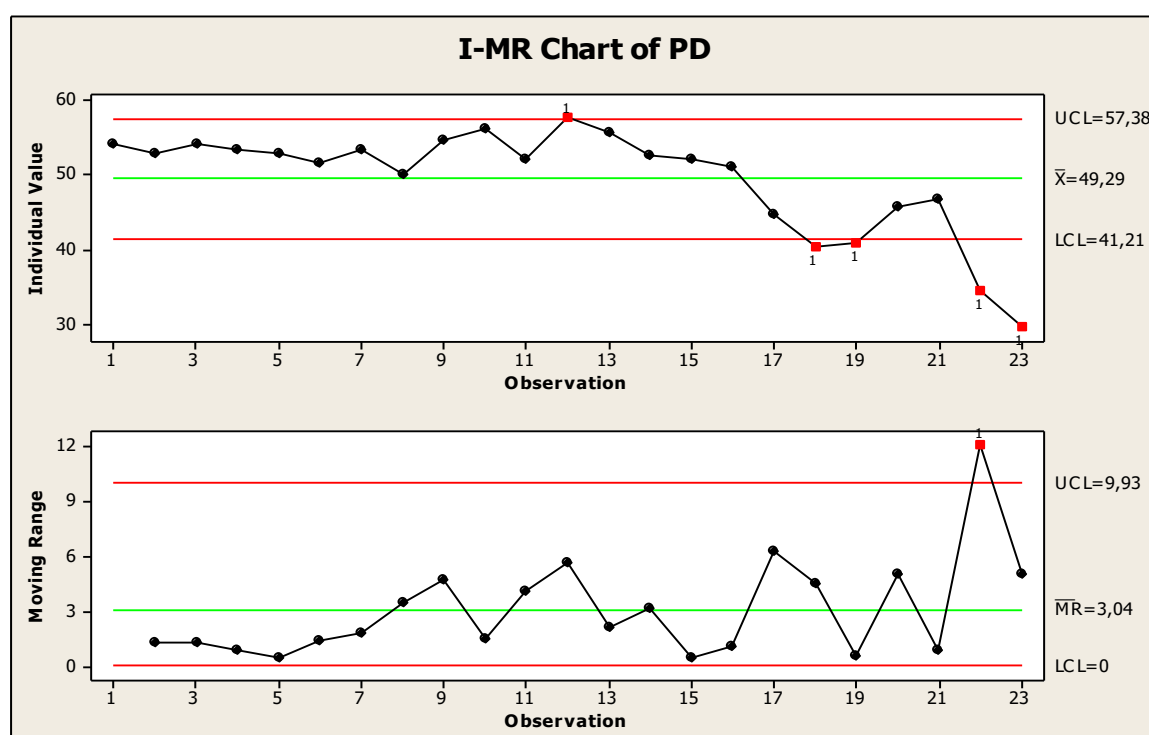


Figura 53. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT desdopat

En el gràfic I s'observen 5 valors per sobre dels límits de control superiors i inferiors. En el gràfic MR, s'observa un valor per sobre del límit de control, que ja ha estat descartat mitjançant l'anàlisi del gràfic I. Així doncs, es descarten les mesures nº 12,18,19,22 i 23 (veure la taula a l'Annex B) abans de determinar els resultats finals.

- Tractament estadístic mostres PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,5V

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,5V, que es troben a les taules de l'Annex B, s'obtenen els gràfics de la Figura 54.

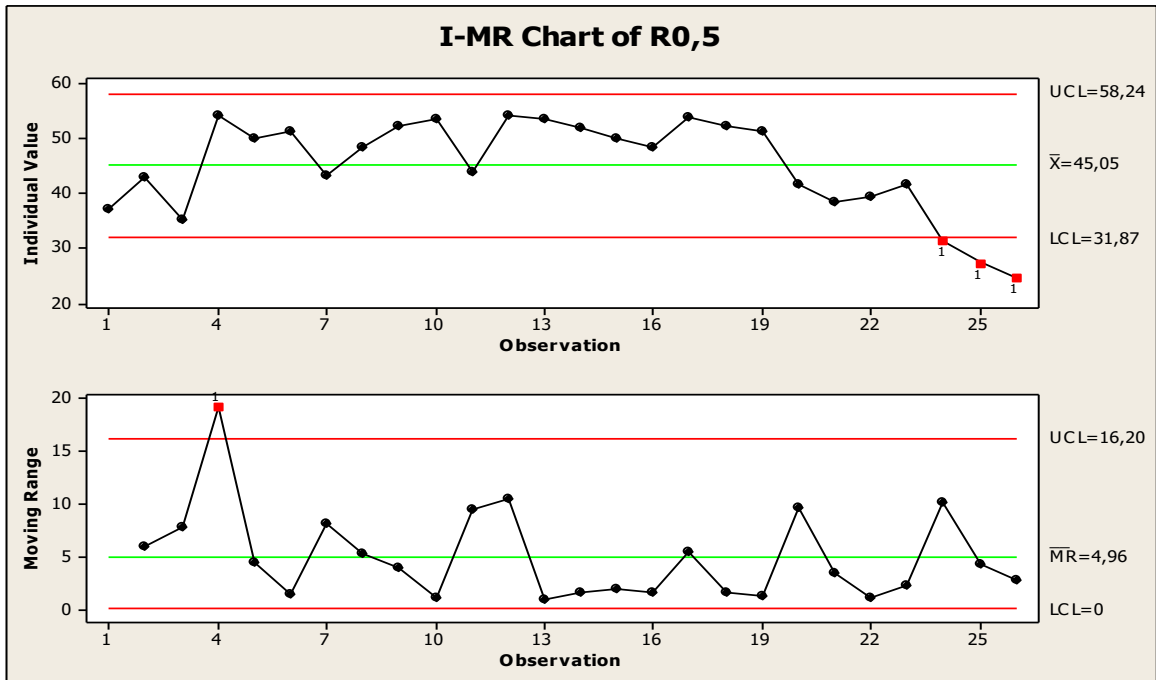


Figura 54. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT redopat a -0,5V

En el gràfic I s'observen 3 valors per sota del límit de control inferiors. En el gràfic MR, s'observa un valor per sobre del límit de control. Així doncs, es descarten les mesures nº 4,24,25 i 26 (veure la taula de l'Annex B) abans de determinar els resultats finals.

- Tractament estadístic mostres PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,7V

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,7V, que es troben a les taules de l'Annex B, s'obtenen els gràfics de la Figura 55.

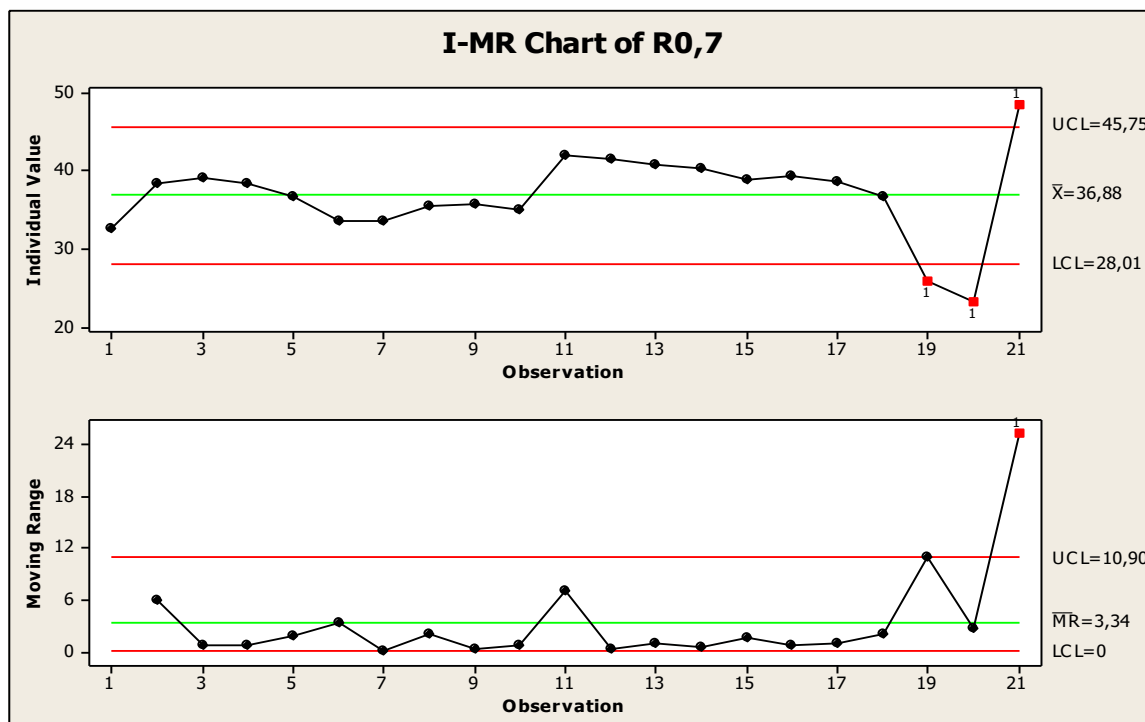


Figura 55. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT redopat a -0,7V

En el gràfic I s'observen 3 valors fora dels límits de control superior i inferior. En el gràfic MR, s'observa un valor per sobre del límit de control, que ja havia estat descartat mitjançant l'anàlisi del gràfic I. Així doncs, es descarten les mesures nº 19, 20 i 21 (veure la taula de l'Annex B) abans de determinar els resultats finals.

- Tractament estadístic mostres PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,9V

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT redopat amb 1-Cl a -0,9V, que es troben a les taules de l'Annex B, s'obtenen els gràfics de la Figura 56.

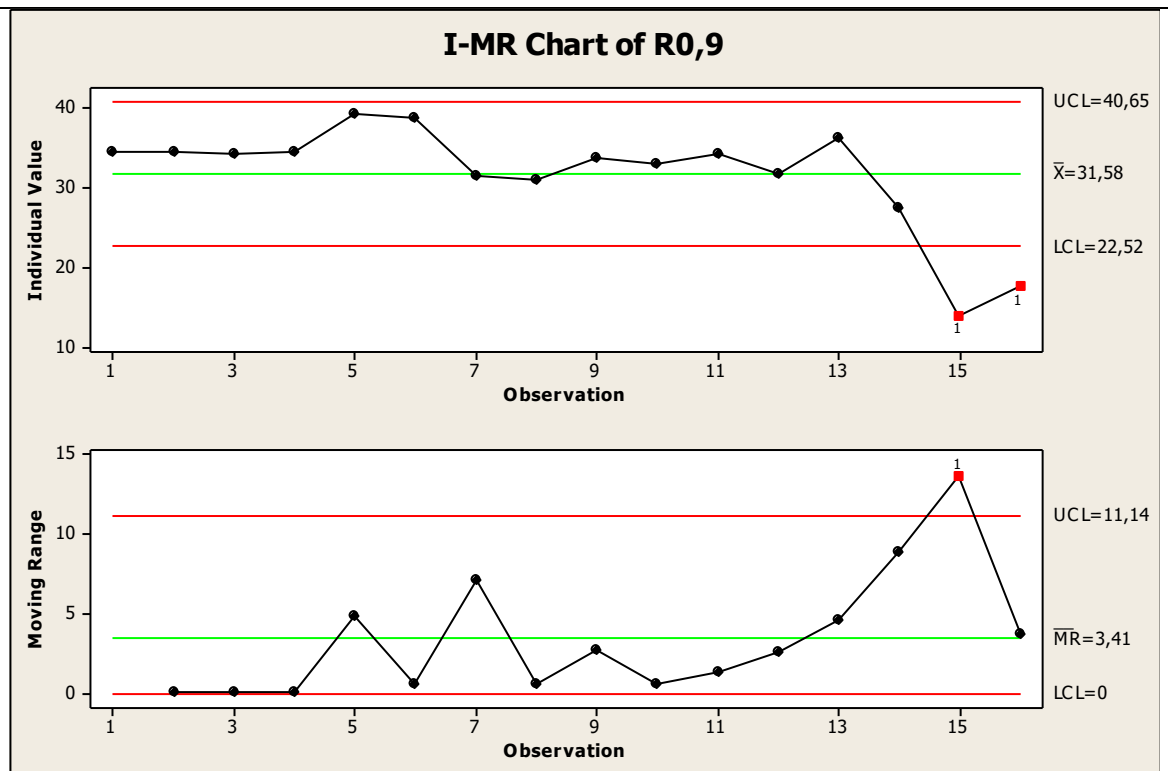


Figura 56. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT redopades a -0,9V

En el gràfic I s'observen 2 valors per sota del límit de control inferior. En el gràfic MR, s'observa un valor per sobre del límit de control, que ja havia estat descartat mitjançant l'anàlisi del gràfic I. Així doncs, es descarten les mesures nº 15,16 (veure la taula de l'Annex B) abans de determinar els resultats finals.

- Tractament estadístic mostres PEDOT redopat amb 1-Cl a -1,1V

Prenent els valors obtinguts de l'angle de contacte del PEDOT redopat amb 1-Cl a -1,1V, que es troben a les taules de l'Annex B, s'obtenen els gràfics de la Figura 57.

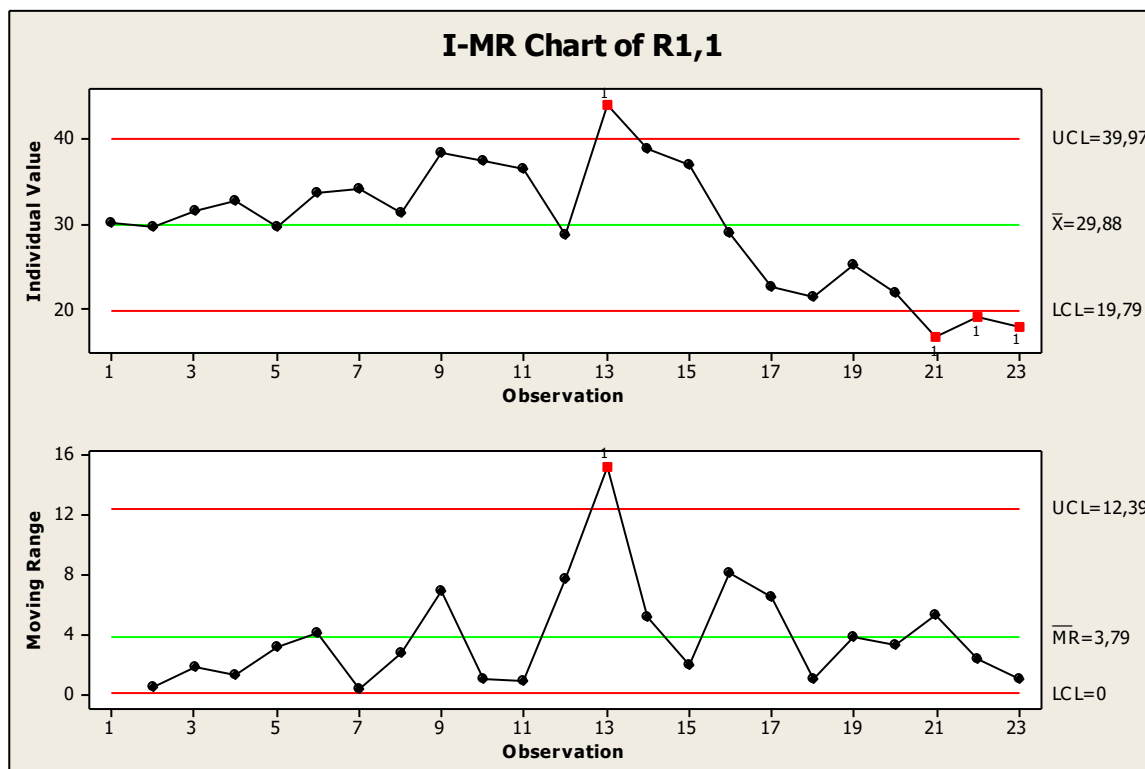


Figura 57. Gràfics I-MR de les mostres de PEDOT redopat a -1,1V

En el gràfic I s'observen 4 valors fora dels límits de control superior i inferior. En el gràfic MR, s'observa un valor per sobre del límit de control, que ja havia estat descartat mitjançant l'anàlisi del gràfic I. Així doncs, es descarten les mesures nº 13,21,22 i 23 (veure la taula de l'Annex B) abans de determinar els resultats finals.

Un cop descartats els valors anòmals de cada mostra, es fa la mitjana aritmètica de cada tipus de mostra i s'obtenen els resultats expressats en la *Taula 15*.

Taula 15. Valors de l'angle de contacte de les diferents mostres

MOSTRA	CA (º)
PEDOT	63,29
DESDOPAT	52,04
-0,5V	46,99
-0,7V	37,61
-0,9V	33,86

-1,1V

31,03

S'observa una tendència decreixent en l'angle de contacte a mesura que augmenta el potencial. Segons la determinació de l'angle de contacte, es tenen indicis de que a major potencial (i per tant, major presència de dopant al polímer) la molècula es torna més hidròfila.

Així doncs, el PEDOT es pot considerar un material hidròfil ja que té un angle de contacte menor de 90°. Quan es sotmet el PEDOT al procés de desdopat aquest es redueix i hauria de presentar menys afinitat amb l'aigua. No obstant, els porus queden oberts i el PEDOT reduït experimenta una reducció dràstica de la seva rugositat (tal i com s'ha demostrat en línies d'investigació que precedeixen l'actual projecte) i això el fa més hidròfil. Per tant, l'angle de contacte del PEDOT desdopat disminueix respecte al del PEDOT (*Taula 15*).

D'altra banda, quan es dopa el PEDOT desdopat amb 1-Cl també disminueix l'angle de contacte. Tal i com s'ha explicat a l'apartat 1.3. la molècula d'1-Cl forma hidrogels i aquests tenen afinitat amb l'aigua, per tant un cop s'incorporen a la molècula de PEDOT provoquen un augment de la hidrofilitat i en conseqüència una disminució de l'angle de contacte (*Taula 15*).

Per últim, a mesura que s'augmenta en valor absolut el potencial de redopat s'incorpora més quantitat d'1-Cl a la molècula de PEDOT (veure apartat 7.1.) i en conseqüència la molècula és cada cop més hidròfila, tal i com mostren els resultats obtinguts de l'angle de contacte (*Taula 15*).

7.4. Resultats PEDOT + TMAC

Un cop realitzat el mètode experimental descrit a l'apartat 5.5 per dopar la molècula de PEDOT amb TMAC, es procedeix amb els següents càlculs i determinacions:

En primer lloc es comprova que totes les mostres s'hagin generat correctament mitjançant l'anàlisi de les gràfiques obtingudes en les cronamperometries i ciclovoltamperometries. Els criteris aplicats per validar les mostres generades abans d'introduir el dopant catiònic són els mateixos que a l'apartat 7.1.

- Solució electrolítica 0,1M TMAC en aigua

Per avaluar la qualitat de la solució electrolítica es sotmet a un cicle CV de control. Si la gràfica obtinguda té una forma semblant a la de la *Figura 58* es considera que la solució s'ha preparat correctament.

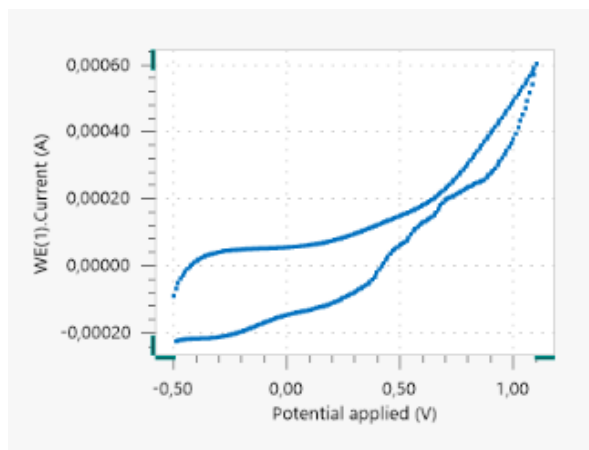
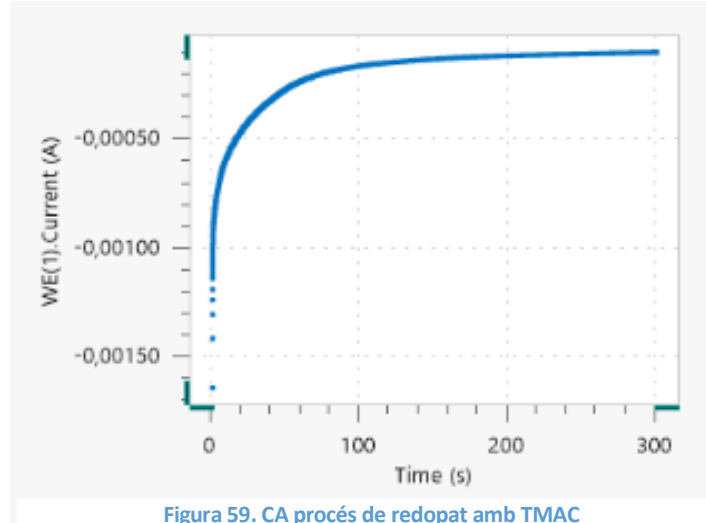


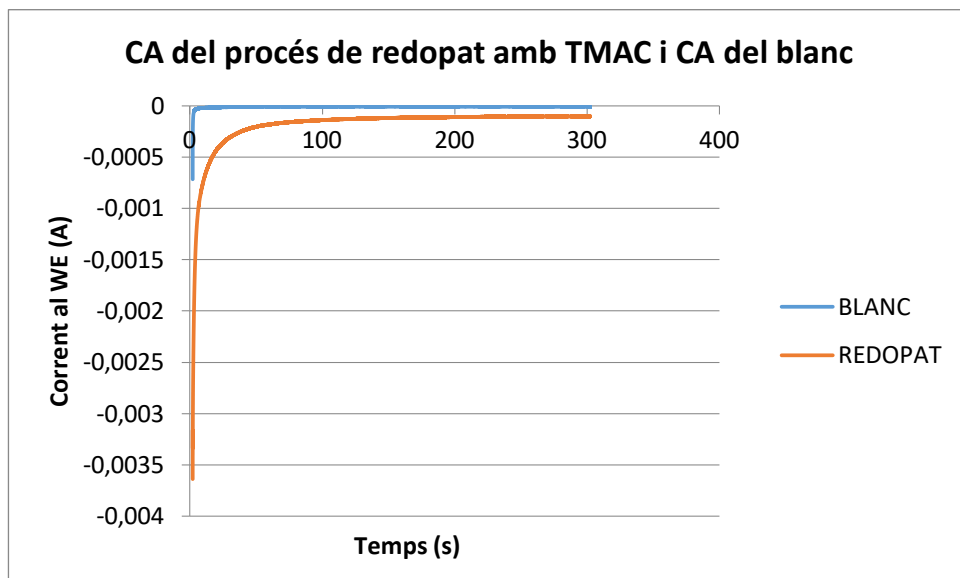
Figura 58. CV de control solució de TMAC en aigua

- Mostres de PEDOT redopat amb TMAC

Per avaluar la qualitat de les mostres obtingudes de PEDOT redopat amb TMAC s'analitza la gràfica obtinguda en la cronoamperometria corresponent al procés de redopat. Si la gràfica obtinguda té una forma semblant a la de la *Figura 59* es considera que la mostra obtinguda és vàlida.



A més, es representa en el mateix gràfic la corba corresponent al blanc realitzat a cada potencial i la corba corresponent al procés d'introducció del dopant catiònic. Si el procediment ha estat el correcte la corba corresponent al blanc ha de quedar per sobre, com s'observa a la *Figura 60*.



Després d'analitzar les mostres i els gràfics de les tècniques de caracterització obtinguts es procedeix amb les determinacions de l'electroestabilitat i el grau de dopat del polímer, que es calculen mitjançant l'Equació 7 i l'Equació 8 (veure apartat 7.1.).

Taula 16. Valors de %LEA del PEDOT dopat amb TMAC a diferents potencials

Mostra/Cicles	5	10	15	20	25	DL
-0,5V	4,70%	5,82%	5,74%	5,31%	4,81%	1,61%
-0,7V	11,30%	17,07%	18,96%	19,36%	18,85%	2,27%
-0,9V	8,14%	10,91%	11,82%	12,16%	12,27%	2,33%
-1,1V	10,17%	13,43%	14,41%	14,41%	14,44%	2,24%

Es representen els valors de la taula en el gràfic de la Figura 61.

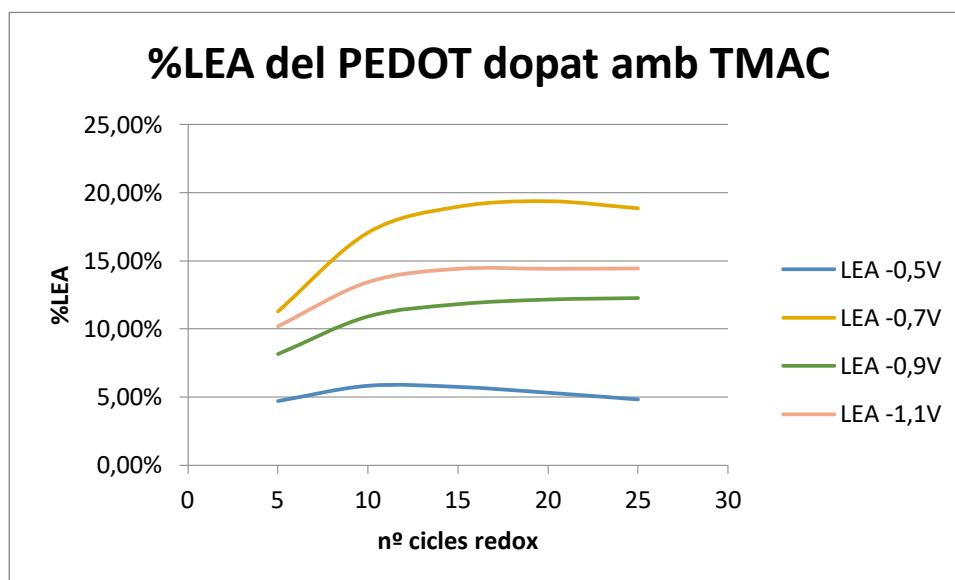


Figura 61. Representació gràfica valors de %LEA del PEDOT dopat amb TMAC

S'observa en el gràfic una tendència creixent de la pèrdua d'electroactivitat. Tal i com s'ha exposat en l'apartat 7.1, aquesta tendència es produeix perquè el polímer es deteriora a mesura que s'apliquen més cicles redox. No obstant, el PEDOT dopat amb TMAC té una electroestabilitat major en comparació a la que presenta el PEDOT dopat amb 1-Cl, tal i com s'observa en el gràfic corresponent a la Figura 62. A més, l'electroactivitat del PEDOT dopat amb TMAC és manté més estable amb el pas dels cicles en comparació als valors obtinguts de PEDOT dopat amb 1-Cl.

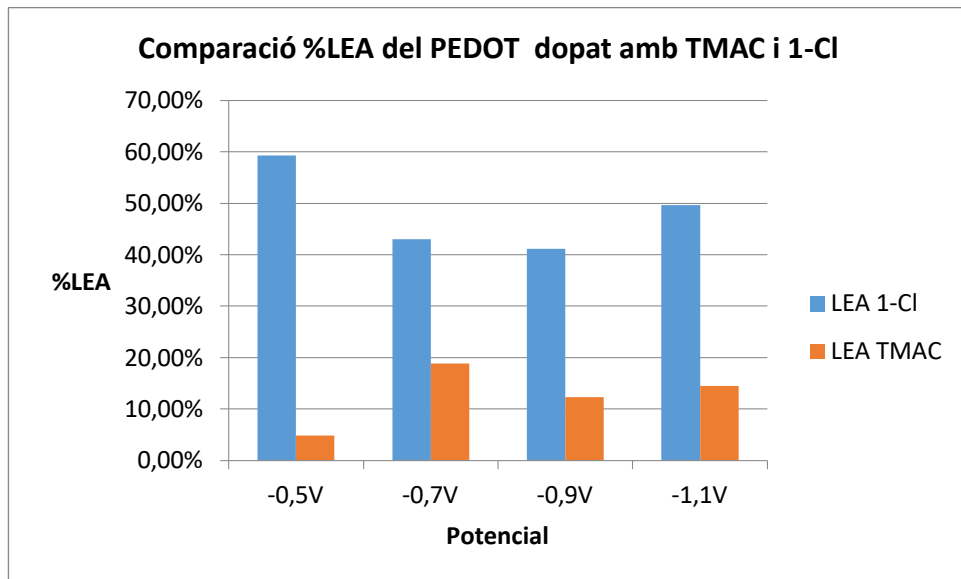


Figura 62. Comparació %LEA del PEDOT dopat amb TMAC i 1-Cl

S'estudia també el grau de dopat (DL) que es defineix com la relació entre el número de mols de cations de dopant (en aquest cas mols de TMAC) que s'incorporen al polímer per mol de polímer conductor (PEDOT). El grau de dopat es calcula segons l'expressió de l'Equació 8 i s'han obtingut els següents resultats:

Taula 17. Valors del DL a diferents potencials

Mostra	DL
-0,5V	1,61%
-0,7V	2,07%
-0,9V	2,30%
-1,1V	2,44%

S'obtenen uns graus de dopat baixos, fet que pot ser degut a la complexitat de la molècula, tot i que és menys complexa que la molècula d'1-Cl. S'observa en la Figura 63 que el grau de dopat obtingut incorporant TMAC a la molècula de PEDOT és superior a l'obtingut utilitzant 1-Cl com a dopant, és a dir, s'incorpora més quantitat de TMAC a la molècula de PEDOT.

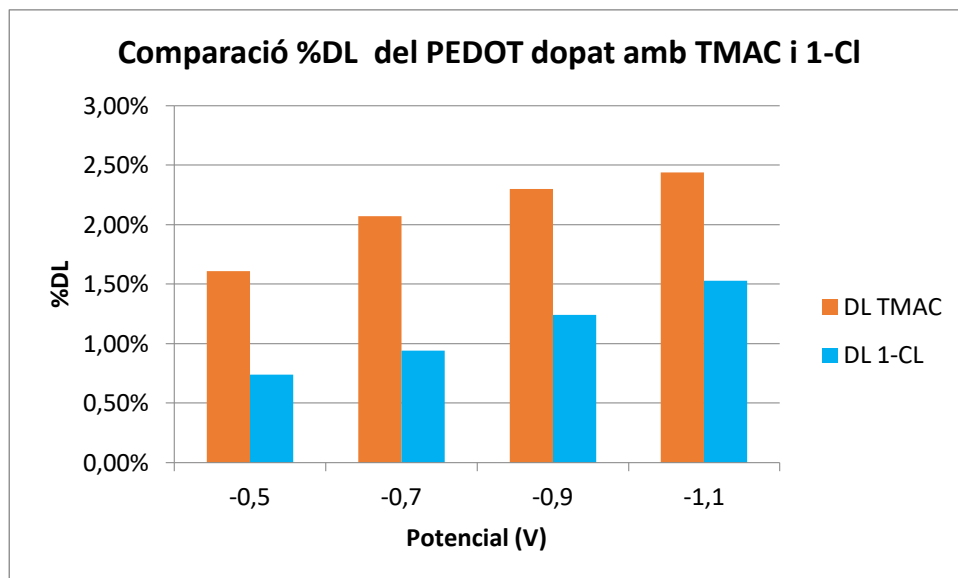


Figura 63. Comparació del DL del PEDOT dopat amb TMAC i 1-Cl

8. Anàlisi de l'impacte ambiental

Es defineix com a impacte ambiental l'efecte que produeix l'activitat humana sobre el medi ambient. En aquest apartat s'avaluarà l'efecte que tenen els experiments realitzats en aquest projecte en l'equilibri ecològic, manteniment de la qualitat de vida i preservació de recursos naturals.

El principal impacte ambiental d'aquest projecte recau en els residus generats com a conseqüència dels experiments realitzats. Per minimitzar l'impacte ambiental del projecte és important dur a terme una correcta gestió de residus, que consisteix en introduir al bidó corresponent cada solució utilitzada. Així doncs, la metodologia seguida a l'hora de gestionar els residus ha estat la següent:

Taula 18. Gestió dels residus generats

SOLUCIONS RESIDUALS	DIPÒSIT
Solució electrolítica EDOT + LiClO ₄ en ACN	Solucions no clorades
Solució electrolítica LiClO ₄ en ACN	Solucions no clorades
Solució electrolítica 1-Cl en aigua	Solucions inorgàniques sense metalls pesants
Solució electrolítica TMAC en aigua	Solucions inorgàniques sense metalls pesants
Acetonitril	Solucions no clorades

Per últim, en cas de vessament accidental d'algun producte cal seguir els protocols que s'indiquen les fitxes de seguretats d'aquests, que es troben a l'Annex A.

9. Conclusions

Un cop realitzats totes les determinacions proposades als objectius del treball i analitzats els resultats corresponents s'extreuen les següents conclusions:

- En primer lloc s'ha proposat un mètode per a la introducció d'un dopant catiònic a la molècula de PEDOT. En primer lloc, es genera una pel·lícula de PEDOT segons el mètode habitual, a partir de la solució electrolítica amb el seu monòmer i l'electròlit o dopant aniònic. Posteriorment, s'aplica una cronoamperometria amb potencial negatiu per eliminar els anions perclorat làbils (procés de desdopat) i deixar buits els porus de la molècula de PEDOT. Per últim, s'introdueix el dopant catiònic en aquests buits mitjançant una cronoamperometria amb potencial negatiu (procés de redopat). Aquest mètode s'ha utilitzat per intentar incorporar els dopants catiònic 1-Cl i TMAC dins de la molècula de PEDOT.
- Mitjançant l'estudi de les propietats d'electroactivitat, electroestabilitat, angle de contacte i grau de dopat s'ha caracteritzat el material obtingut. Es determina també que un augment de la temperatura durant el procés de redopat fa que el grau de dopat també augmenti, és a dir, provoca una major incorporació del dopant catiònic a la molècula de PEDOT.
- Per altra banda, mitjançant l'anàlisi IR s'ha intentat determinar si el dopant catiònic 1-Cl s'ha introduït a la molècula de PEDOT. S'han realitzat els espectres de les mostres de PEDOT, PEDOT desdopat i PEDOT redopat amb 1-Cl. L'anàlisi d'aquests espectres permet treure la conclusió que el dopant catiònic 1-Cl s'ha incorporat a la molècula de PEDOT, ja que s'observa una banda característica de l'1-Cl en els espectres de les mostres redopades i aquesta banda no hi és en l'espectre corresponent al PEDOT.
- Per últim, es comparen les propietats elèctriques del PEDOT dopat amb 1-Cl amb les del PEDOT dopat amb TMAC, que és un dopant catiònic més conegut. Els resultats obtinguts indiquen que el PEDOT dopat amb TMAC té una electroestabilitat superior al PEDOT dopat amb 1-Cl, i també s'obté un grau de dopat superior quan es dopa la molècula de PEDOT amb TMAC.

10. Anàlisi Econòmica

En aquest apartat es realitzarà una estimació dels costos associats a la realització del projecte. Aquests costos es desglossen en els següents apartats:

10.1. Instruments de laboratori

En la *Taula 19* es mostra la relació dels instruments de laboratori utilitzats durant la part experimental d'aquest projecte.

Taula 19. Costos associats a l'instrumentació de laboratori

INSTRUMENT	UNITATS	PREU UNITARI (€/UNITAT)	COST TOTAL (€)
Cel·la electrolítica	2	220€	440€
Elèctrodes metàl·lics	20	2€	40€
Elèctrode de referència (Ag/AgCl)	1	250€	250€
Matràs aforat 50ml	2	14,94€	29,88€
Matràs aforat 10ml	1	3,79€	3,79€
Borollador	1	100€	100€
Parafilm	1	36,5€	36,5€
Pesa substàncies	3	20,14€	60€
Vas de precipitats 100ml	3	8,5€	25,5€
Tubs d'assaig	10	0,95€	9,5€

Pinça	1	3,95€	3,95€
Gradeta	1	10,21€	10,21€
Pipetes pasteur	3	10,29€	30,87€
Espàtula	1	3,32€	3,32€
PREU TOTAL INSTRUMENTS DE LABORATORI			1043,52€

10.2. Reactius

En la *Taula 20* es mostra la relació dels reactius utilitzats durant la part experimental d'aquest projecte.

Taula 20. Cost associat als reactius utilitzats

REACTIU	QUANTITAT	UNITATS	PREU UNITARI (€/UNITAT)	COST TOTAL (€)
ACETONA	2,5L	1	81€	81€
ACETONITRIL	2,5L	1	121,10€	121,10€
EDOT	0,1L	1	69,50€	69,50€
ETANOL	2,5L	1	49,40€	3,79€
TMAC	250g	1	45,25€	45,25€
1-CL(*)	0,1g	1	-	-
PREU TOTAL REACTIUS				320,64€

(*) L'1-Cl va ser proporcionat directament a la directora d'aquest projecte en forma de mostra per a la seva investigació, per tant no es contempla en els costos.

10.3. Aparells de laboratori

En aquest apartat es consideren els aparells utilitzats al laboratori. Com que el temps de vida útil d'aquests és superior al temps que dura el projecte (6 mesos) per calcular el cost total s'ha de tenir en compte l'amortització tal i com es mostra en l'Equació 9.

$$\text{Cost Total [€]} = \frac{\text{Preu aparell (€)}}{\text{Anys amortització}} \cdot \text{Temps projecte} \quad (\text{Equació 9})$$

Taula 21. Costos associats als aparells de laboratori

APARELL	UNITATS	PREU UNITARI [€/UNITAT]	ANYS AMORTITZACIÓ	TOTAL (€)
POTENCIOSTAT	1	5000€	10	250€
SOFTWARE NOVA 2.1.	1	2000€	10	100€
ORDINADOR	1	800€	5	80€
BALANÇA ANALÍTICA	1	1500€	10	75€
AGITADOR - ESCALFADOR	1	340€	10	17€
ESPECTROFOTÒMETRE FT-IR	1	7800€	10	390€
MESURADOR ANGLE DE CONTACTE	1	3750€	10	187,50€
PREU TOTAL APARELLS DE LABORATORI				1099,50€

10.4. Altres costos

En aquest apartat es consideren altres costos associats al projecte, com per exemple el lloguer de les instal·lacions o recursos humans. Aquests costos estan desglossats en les *Taules 22 i 23*.

Taula 22. Costos associats al lloguer d'instal·lacions

CONCEPTE	PREU [€/MES]	MESOS	TOTAL (€)
LLOGUER LABORATORI(*)	400€	6	2400€

(*) El lloguer del laboratori inclou el cost associat a l'aigua, llum i bombones de nitrogen consumits.

Taula 23. Costos associats als recursos humans emprats

CONCEPTE	PREU [€/HORA]	HORES	TOTAL (€)
Hores dedicades al projecte	15	600	9000€
Tècnic de laboratori	25	200	5000€
Ajuda tutor	30	60	1800€
TOTAL COSTOS DE RECURSOS HUMANS (€)			15800€

Així doncs, agrupant tots els costos descrits s'obté el pressupost final necessari per a la realització d'aquest projecte (afegint un 5% del total per imprevistos):

Taula 24. Suma dels costos i cost final

CONCEPTE	COST TOTAL (€)
Instruments laboratori	1043,52€
Reactius	320,64€
Aparells laboratori	1099,50€
Lloguer laboratori	2400€
Recursos humans	15800€
Cost total	20663,66€
Imprevistos (5%)	1033,18€
Cost total + imprevistos	21696,84€
IVA (21%)	4556,33€
COST FINAL	26253,18€

El cost total final d'aquest projecte (+IVA) és de 26253,18€.

11. Perspectives futures

En aquest projecte s'ha iniciat una línia d'investigació sobre el dopant catiònic 1-Cl. Tal i com s'ha explicat en l'apartat 1.3., l'1-Cl és un nou dopant catiònic del qual s'estan realitzant diversos estudis i està en procés de desenvolupament. Recentment s'han publicat estudis científics que demostren les propietats antibacterianes d'aquest dopant catiònic [19].

Durant el projecte s'ha determinat la forma d'introduir el dopant catiònic a la molècula de PEDOT, tot comprovant que l'1-Cl s'hi incorporava mitjançant l'anàlisi IR, s'ha caracteritzat el material obtingut mitjançant l'estudi de l'electroactivitat, electroactivitat, el grau de dopat i la hidrofilitat i s'han comparat els resultats amb el PEDOT dopat amb un dopant catiònic conegut, el TMAC.

Partint d'aquesta base, la línia d'investigació iniciada en aquest projecte es podria continuar intentant determinar si el PEDOT pot incorporar les propietats antibacterianes de l'1-Cl comentades anteriorment i així poder aportar un valor afegit al polímer conductor.

12. Bibliografia

- [1] Shyamal Kumar Kundu, Takuro Matsunaga, Masaru Yoshida, Mitsuhiro Shibayama. *Rheological Study on Rapid Recovery of Hydrogel Based on Oligomeric Electrolyte*.
- [2] Young, R. J. *Introduction to Polymers*, Boca Ratón: 2011, p. 3-18
- [3] Wikiversity | "Reacciones de polimerización". [en línia]. [Consultat el 2 de novembre de 2017]. Disponible a https://es.wikiversity.org/wiki/Reacciones_de_polimerizaci%C3%B3n
- [4] Wikipedia | "Polimerización". [en línia]. [Consultat el 3 de novembre de 2017]. Disponible a <https://es.wikipedia.org/wiki/Polimerizaci%C3%B3n>
- [5] E. Armelin, J.I. Iribarren, J. Casanovas, F. Liesa, C. Alemán. *Polímeros Conductores con Aplicaciones Biomédicas o Biotecnológicas*.
- [6] Estrany, F. - *Departament d'enginyeria química de l'UPC. Máster – Polímeros y biopolímeros. Introducción a los polímeros electroactivos*.
- [7] Otero, T.F. *Polímeros Conductores: Síntesis Propiedades Y Aplicaciones Electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol-4, núm. 4, 2003, p. 1-32.
- [8] Posudievsky, O.Y. et al., *Structure and electronic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation. Synthetic Metals*. Vol. 195,2014. p. 330-339
- [9] "3,4-Ethylenedioxythiophene/126213-50-1", *Chemicalbook.com*, 2016. [en línia]. [Consulta 18 de desembre de 2017]. Disponible a http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5114999.htm
- [10] Sigma-Aldrich *PEDOT:PSS | Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 2.2-2.6% in H2O, (high-conductivity grade)*. [en línia]. [Consulta 10 de novembre de 2017]. Disponible a <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/655201?lang=es®ion=ES>

- [11] "Teoría de bandas para explicar la conductividad eléctrica". [en línia]. [Consulta 16 de novembre de 2017]. Disponible a <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/9119/Capitulo2.pdf>
- [12] Academic Direct | Contact angle. [en línia]. [Consultat el 28 de desembre de 2017]. Disponible a http://lejpt.academicdirect.org/A10/029_038_files/image001.gif foto a.c.
- [13] D.Y.Kwok, A.W.Neumann. *Contact angle measurement and contact angle interpretation. Advances in Colloid and Interface Science*. Vol.81, 1999. p. 167-249.
- [14] Wikipedia | "Contact angle". [en línia]. [Consultat el 3 de desembre de 2017]. Disponible a https://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle
- [15] J.L. Serrano. "Instrumentación y métodos de análisis químico. Espectroscopía infrarroja". [en línia]. [Consultat el 12 de desembre de 2017]. Disponible a https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
- [16] Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000.
- [17] "Tablas para la interpretación básica de espectros en la región infrarroja". [en línia]. [Consultat 15 de desembre de 2017]. Disponible a www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/.../Apendices%20IR.pdf
- [18] John A. Dean, Lange. *Manual de Química*. Decimotercera edición, McGraw-Hill, México, 1989.
- [19] T. Zhao, G. Sun. *Hydrophobicity and antimicrobial activities of quaternary pyridinium salts*. *Journal of Applied Microbiology*, 2007.
- [20] Sigma-Aldrich, *Ficha de datos de Seguridad, 3,4-Ethylendioxythipene*, Sigma-Aldrich, 2017, núm. 1907, p. 1-7.
- [21] PanReac AppliChem, *Acetonitrilo (Reag, Ph, Eur) para anàlisis*, ACS, PanReac AppliChem, 2013, Ed.5.
- [22] Sigma-Aldrich, *Ficha de datos de seguridad, Lithium perchlorate*, Sigma-Aldrich, 2017, núm. 3050.

[23] Merck Millipore, “822156 | Tetrametilamonio cloruro”. [en línea]. [Consultat el 2 de gener de 2017]. Disponible a http://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Tetramethylammonium-chloride,MDA_CHEM-822156

[24] No, R. i Kгаа, M., *Ficha de datos de Seguridad, etanol*, 2016. núm. 1907, p. 1-27.

[25] Merck, *Ficha de datos de Seguridad, acetona*, Merck, 2016. núm. 1907, p. 1-24.

[26] Linde, *Ficha de datos de Seguridad, nitrogeno*, Linde, 2015. p. 1-15.

13. Annexos

ANNEX A. FITXES DE SEGURETAT

- **EDOT**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [20]:

- **Pictograma:** tòxic.

- **Paraula d'avertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

o H302 – Nociu en cas d'ingestió.

o H311 – Tòxic en contacte amb la pell.

o H319 – Provoca irritació ocular greu.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

o P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.

o P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.

o P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

o No escau.



- **ACETONITRIL**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [21]:

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'avertència:** perill.



- Identificació de perill:

- o H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
- o H302 – Nociu en cas d'ingestió.
- o H312 – Tòxic en contacte amb la pell.
- o H319 – Provoca irritació ocular greu.
- o H332 – Nociu en cas d'inhalació.

- Consells de prudència. Prevenció:

- o P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
- o P233 – Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.
- o P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció.
- o P241 – Heu d'utilitzar un material elèctric, de ventilació o d'il·luminació..., antideflagent.
- o P242 – Heu d'utilitzar únicament eines que no produeixin espurnes.
- o P243 – Cal prendre mesures de precaució contra descàrregues electrostàtiques.
- o P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/l'aerosol.
- o P270 – No mengueu, no beveu ni fumeu durant la seva utilització.
- o P271 – Utilitzeu únicament en exteriors o un lloc ben ventilat.
- o P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
- o P301 + P330 + P331 – En cas d'ingestió, esbandir-vos la boca. No provocar el vòmit.
- o P303 + P361 + P353 – En cas de contacte amb la pell o el cabell, cal treure's immediatament les peces de roba contaminades. Cal esbandir la pell amb aigua o dutxar-se.
- o P304 + P340 – En cas d'inhalació, heu de transportar la víctima a l'exterior i mantenir-la en repòs en una posició confortable per respirar.
- o P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- o P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.



- o P337 + P313 – Si persisteix la irritació ocular, consulteu un metge.
- o P363 – Cal rentar les peces de roba contaminades abans de tornar a usar-les.
- o P370 + P378 – En cas d'incendi, cal evacuar la zona.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

- o P501 – Heu d'eliminar el contingut en el recipient de no clorats.

- **PERCLORAT DE LITI**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [22]:

- **Pictograma:** comburent i irritant.

- **Paraula d'avertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

- o H272 – Pot agreujar un incendi; comburent.
- o H315 – Provoca irritació cutània..
- o H319 – Provoca irritació ocular greu.
- o H335 – Pot irritar les vies respiratòries.



- **Consells de prudència. Prevenció:**

- o P220 – Cal mantenir o emmagatzemar allunyat de la roba/materials combustibles.
- o P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/ l'aerosol.
- o P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament



amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

- o No escau.

- **TMAC**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [23]:

-**Pictograma:** Tòxic.



-**Paraula d'advertència:** Perill.

-Indicacions de perill:

- H300 – Mortal en cas d'ingestió
- H311 – Tòxic en contacte amb la pell

-Consells de prudència:

- P280 – Portar guants/ulleres/màscara de protecció.
- P302+P352 – En cas de contacte amb la pell rentar amb aigua i sabó abundants.

-Consells de prudència. Eliminació:

- Evitar la formació de pols i no inhalar-lo si es forma
- Evitar el contacte amb la substància

- **ETANOL**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [24].

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

- H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
- H319 – Provoca irritació ocular greu.
- H336 – Pot provocar somnolència o vertigen.
- EUH 066 – L'exposició repetida pot provocar sequedat o formació d'esquerdes a la pell.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

- P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
- P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció
- P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/l'aerosol.
- P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.



- **Consells de prudència. Eliminació:**

o P403 + P233 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilar. Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.

• **ACETONA**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [25].

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

o H225 – Líquids i vapors molt inflamables.

o H319 – Provoca irritació ocular greu.

o H336 – Pot provocar somnolència o vertigen.

o EUH 066 – L'exposició repetida pot provocar sequedat o formació d'esquerdes a la pell.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

o P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.

o P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció

o P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/ l'aerosol.

o P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

o P403 + P233 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilar. Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.



- **NITROGEN**

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent [26].

- **Pictograma:** gasos.

- **Paraula d'advertència:** atenció.

- **Identificació de perill:**

o H280 – Conté gas a pressió; perill d'explosió en cas d'escalfament.



- **Consells de prudència. Prevenció:**

o No escau

- **Consells de prudència. Eliminació:**

o P403 – Cal emmagatzemar en un lloc ben ventilat.

ANNEX B. TAULES DE RESULTATS DE L'ANGLE DE CONTACTE

En aquest apartat dels annexos s'adjunten les taules originals obtingudes amb el programa OCA_15 que contenen els valors de l'angle de contacte de les diferents mostres estudiades.

Taula 25. Valors de l'angle de contacte del PEDOT

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	74,03	72,84	75,22
2	58,84	56,42	61,26
3	57,27	58,87	55,66
4	71,22	71,07	71,38
5	70,74	69,26	72,22
6	61,89	61,54	62,23
7	53,5	52,41	54,58
8	56,73	56,83	56,64
9	55,21	56,87	53,55
10	66,32	63,38	69,26
11	70,4	69,6	71,21
MITJANA	63,29	62,64	63,93

Taula 26. Valors de l'angle de contacte del PEDOT desdopat

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	54,07	52,95	55,2
2	52,81	51,66	53,96
3	54,07	52,95	55,2
4	53,19	52,07	54,31
5	52,81	51,66	53,96
6	51,41	50,26	52,57
7	53,19	52,07	54,31
8	49,81	48,67	50,94
9	54,53	53,41	55,66
10	55,97	54,77	57,16
11	51,9	50,75	53,06
12	57,53	56,33	58,73
13	55,48	54,32	56,65
14	52,37	51,21	53,52
15	51,9	50,75	53,06
16	50,9	49,75	52,05
17	44,63	42,68	46,59
18	40,18	39,76	40,61
19	40,71	39,59	41,83
20	45,71	44,99	46,43
21	46,52	48,23	44,81
22	34,47	33,22	35,71
23	29,53	31,58	27,47
Mitjana	52,04	51,03	53,06

Taula 27. Valors de l'angle de contacte del PEDOT redopat a -0,5V

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	36,98	38,3	35,67
2	42,85	42,72	42,98
3	35,14	36,48	33,8
4	54,34	54,23	54,45
5	49,94	50,11	49,77
6	51,24	51,39	51,09
7	43,17	43,39	42,95
8	48,47	48,67	48,26
9	52,41	52,5	52,32
10	53,41	53,44	53,39

11	43,93	44,16	43,7
12	54,34	54,23	54,45
13	53,41	53,44	53,39
14	51,84	51,96	51,73
15	49,94	50,11	49,77
16	48,47	48,67	48,26
17	53,87	53,84	53,91
18	52,41	52,5	52,32
19	51,24	51,39	51,09
20	41,63	42,32	40,93
21	38,24	38,07	38,41
22	39,3	39,11	39,48
23	41,57	41,42	41,72
25	31,42	32,87	29,98
24	27,24	27,24	27,24
26	24,54	24,54	24,54
Mitjana	46,99	47,19	47,06

Taula 28. Valors de l'angle de contacte del PEDOT redopat a -0,7V

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	32,68	33,23	32,12
2	38,48	39,35	37,62
3	39,05	39,94	38,16
4	38,48	39,35	37,62
5	36,78	37,57	36
6	33,57	35,27	31,86
7	33,57	35,27	31,86
8	35,44	34,94	35,94
9	35,7	35,25	36,16
10	35,04	34,52	35,56
11	41,97	42,81	41,12
12	41,66	42,43	40,89
13	40,73	41,42	40,05
14	40,33	40,95	39,71
15	38,84	37,19	40,5
16	39,42	37,74	41,11
17	38,58	37,59	39,58
18	36,63	35,69	37,57
19	25,83	26,68	24,98
20	23,23	23,26	23,21
21	48,46	47,79	49,13

Mitjana	37,61	37,81	37,41
----------------	-------	-------	-------

Taula 29. Valors de l'angle de contacte del PEDOT redopat a -0,9V

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	34,44	34,14	34,74
2	34,34	33,93	34,76
3	34,25	34,04	34,46
4	34,33	34,14	34,52
5	39,17	39,18	39,16
6	38,61	38,6	38,62
7	31,53	32,43	30,62
8	30,97	30,43	31,5
9	33,63	35,92	31,35
10	33,01	35,18	30,84
11	34,31	36,75	31,87
12	31,74	33,68	29,79
13	36,3	36,75	35,84
14	27,41	32,18	22,64
15	17,48	18,84	16,11
16	19,92	19,92	19,92
Mitjana	33,86	34,81	37,41

Taula 30. Valors de l'angle de contacte del PEDOT redopat a -1,1V

Run-No	CA(M)[°]	CA(L)[°]	CA(R)[°]
1	30,12	36,7	23,55
2	29,64	30,44	28,84
3	31,44	32,35	30,52
4	32,72	33,77	31,68
5	29,64	30,44	28,84
6	33,73	34,83	32,63
7	34,06	35,18	32,94
8	31,36	30,14	32,58
9	38,23	37,5	38,97
10	37,3	36,54	38,07
11	36,49	35,64	37,35
12	28,74	27,08	30,39
13	44,00	42,9	45,1
14	38,91	38,26	39,55
15	37,02	36,49	37,55

16	28,95	28,56	29,33
17	22,53	22,53	22,53
18	21,51	21,36	21,66
19	25,24	24,99	25,48
20	21,98	22,42	21,54
21	16,7	16,7	16,7
22	19,00	18,37	19,63
23	17,98	19,02	16,93
Mitjana	31,03	31,33	30,74

ANNEX C. ESPECTRES IR

En aquest apartat s'adjunten els espectres IR originals de les diferents mostres analitzades.

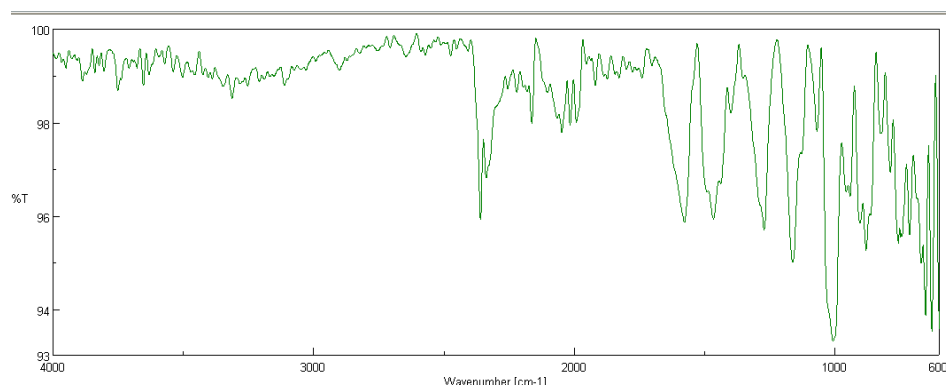


Figura 64. Espectre IR del PEDOT

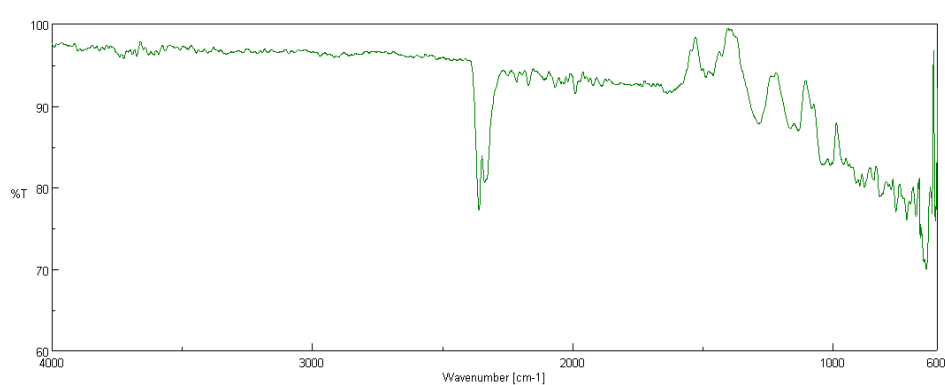


Figura 65. Espectre IR del PEDOT desdopat



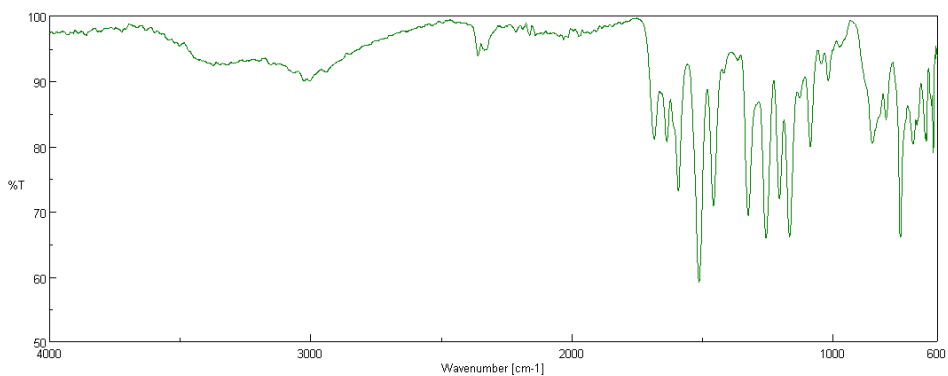


Figura 66. Espectre IR de l'1-Cl

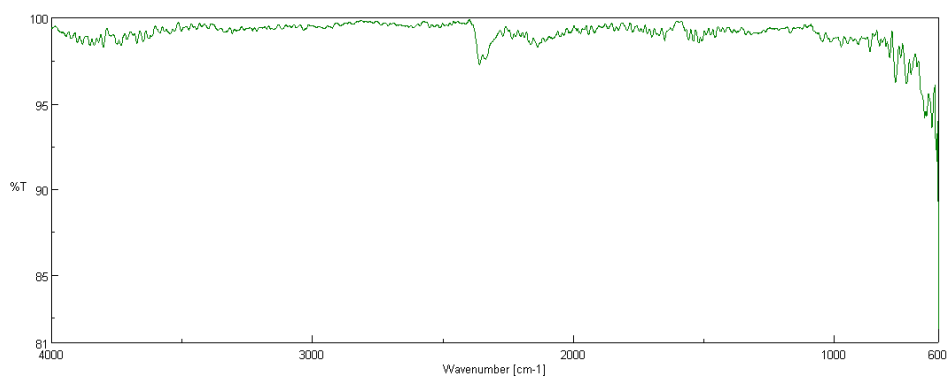


Figura 67. Espectre IR del PEDOT redopat a -0,5V

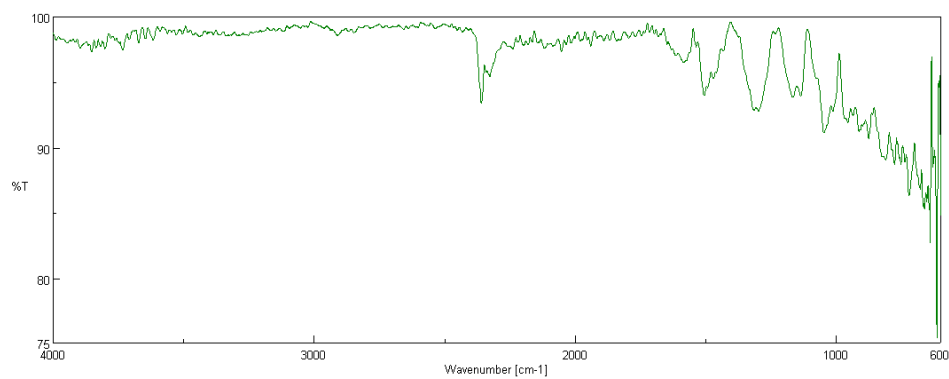


Figura 68. Espectre IR del PEDOT redopat a -0,7V

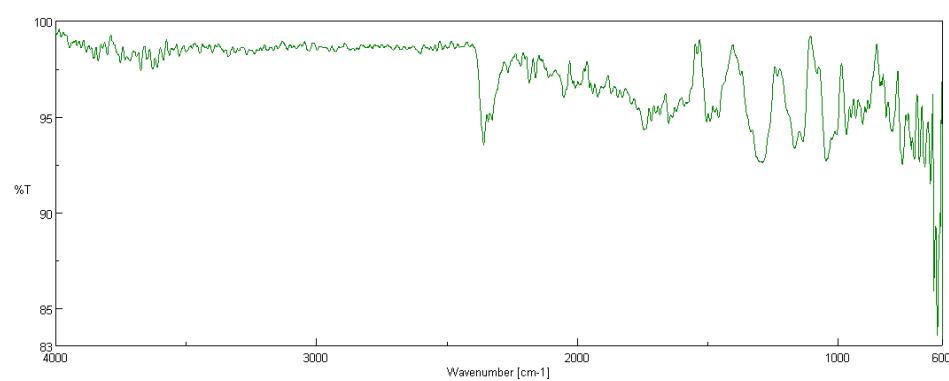


Figura 69. Espectre IR del PEDOT redopat a -0,9V

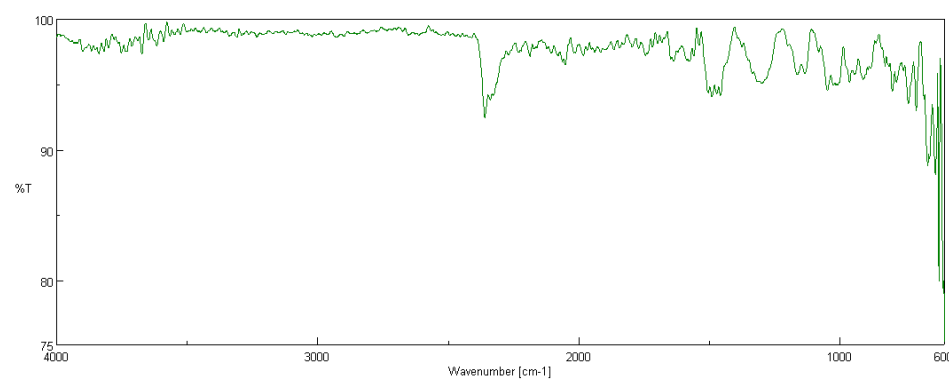


Figura 70. Espectre IR del PEDOT redopat a -1,1V