



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

TRABAJO DE FINAL DE GRADO

Grado en ingeniería Química

**ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES
ELÉCTRICAS DE ALMACENAMIENTO REVERSIBLE DE
CARGA DE UN MATERIAL CON MATRIZ DE BASE
HETEROCÍCLICA**



Memoria y Apéndices

Autor: Miquel Oliveras Rodríguez

Directora: Margarita Sánchez Jiménez

Convocatoria: Enero 2019

Resumen

En el presente trabajo se estudiarán las características electroquímicas que presenta el poli(3,4-etilendioxitiofeno) generado usando como electrolito una disolución de anaranjado de metilo, perclorato de litio y EDOT; en este, se tratará desde el proceso para la adecuada preparación de la disolución a la posterior caracterización de los distintos films generados.

Para la caracterización del polímero se aplicaron las técnicas electroquímicas de la voltametría cíclica (CV) y la cronopotenciometría (CP). A parte, se estudió la morfología del polímero mediante las técnicas de microscopía electrónica SEM (*Scanning Electron Microscope*) y la topografía superficial del film mediante la aplicación del AFM (*Atomic Force Microscope*). Por último, se realizó la prueba del ángulo de contacto para estudiar la hidrofiliidad de las muestras generadas.

De los resultados de las pruebas electroquímicas, se pudieron extraer algunas conclusiones como por ejemplo el potencial máximo de trabajo al que se podría someter a los films de PEDOT generados.

Con la aplicación de las técnicas electroquímicas se esperaba una respuesta electrocromática del polímero; es decir, observar cambios de color causados por la aplicación de los estímulos eléctricos sobre el film. Esta reacción no se logró a obtener en ningún de los experimentos realizados y los cambios de color observados eran causados por la pérdida de anaranjado de metilo y no por la capacidad electrocromática de este.

Por otra parte, las pruebas de microscopía fueron muy reveladoras. En ellas se observa una clara diferencia morfológica entre el PEDOT generado con y sin anaranjado de metilo en el electrolito, prueba clara de la interacción molecular entre el monómero y colorante durante el proceso de polimerización.

Resum

En aquest projecte, s'estudiaran les característiques electroquímiques que presenta el poli(3,4-etilendioxiotiofé) generat usant com electròlit una dissolució aquosa de taronja de metil, perclorat de liti i EDOT; en aquest es tractarà des del procés per la idònia preparació de la dissolució a la posterior caracterització dels diferents films generats.

Per la caracterització del polímer es van aplicar les tècniques electroquímiques de la voltametria cíclica (CV) i la cronopotenciometria (CP). A més, es va estudiar la morfologia del polímer mitjançant les tècniques de microscòpia electrònica SEM (*Scanning Electron Microscope*) i la topografia superficial del film mitjançant l'aplicació de l'AFM (*Atomic Force Microscope*). Per últim, es va realitzar la prova d'angle de contacte per tal d'estudiar l'hidrofilitat de les mostres generades.

Dels resultats de les proves electroquímiques, es van poder extreure algunes conclusions com per exemple, el potencial màxim de treball al que es podria sotmetre els films de PEDOT.

Per altra banda, amb l'aplicació de les tècniques electroquímiques s'esperava una resposta electrocromàtica del polímer; és a dir, observar canvis de color causats per l'aplicació d'estímuls elèctrics sobre el film. Aquesta reacció no es va obtenir en cap dels experiments realitzats i els canvis de color que es van observar eren causats per la pèrdua de taronja de metil i no per la pròpia capacitat electrocromàtica.

Per altra banda, les proves de microscòpia van ser força reveladores. En aquestes es va poder observar una clara diferència morfològica entre el PEDOT generat amb i sense taronja de metil en l'electròlit, prova clara de l'interacció molecular entre el monòmer i colorant durant el procés de polimerització.

Abstract

In this project, there are going to be studied the different electrochemical characteristics of the poly(3,4-ethylenedioxiophene) generated using as a electrolyte a methyl orange solution with lithium perchlorate and EDOT; here, there will be presented since the process of the correct preparation of the solution, to the later characterization of the generated films.

For the characterization of the polymer there were applied the electrochemical techniques of cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry (CP). Furthermore, there were studied the morphology of the polymer using the technique of the electronic microscopy SEM (*Scanning Electron Microscope*) and the topography through the application of the AFM (*Atomic Force Microscope*). By last, there was applied to the polymer the contact angle test, to study the hidrofility of the samples.

From the electrochemical results, there were extracted some conclusions, for example the maximum work potential that the polymer could resist.

By the application of the electrochemical, there was expected an electrochromic response of the polymer; in other words, study the change of colour of the polymer caused by the application of electrical stimulus. This reaction it was not able to obtain in any of the experiments realized during the study. The only change of colour was the one brought about the loss of methyl orange that was situated inside the polymeric chain.

In the other hand, the microscopy results were very relevant. In this results were observed a big difference between the morphology of the PEDOT generated with and without methyl orange in the electrolyte. Clear evidence of the molecular interaction between the colorant and the monomer during the polymerization process.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mi tutora Margarita Sánchez Jiménez por toda la dedicación que ha prestado al proyecto y por brindarme toda la ayuda que he necesitado para la realización de este proyecto tanto en el laboratorio como para la elaboración de la memoria. Agradecer también al profesor Francesc Estrany por aportar ideas en los momentos de bloqueo y por todo el tiempo invertido para conseguir unas buenas imágenes de las muestras en el AFM.

También agradecer a todos los compañeros del grupo IMEM por el asesoramiento y la ayuda brindada durante todo este tiempo; en especial a Maryam Bayat con la que, sin su ayuda y sus consejos, hubiera sido muy difícil realizar algunas de las pruebas que se han llevado a cabo durante el proyecto.

Por último, gracias a mi familia, a Toni y a Sofía por acompañarme durante esta etapa de mi vida en la UPC y por su paciencia durante estos últimos 4 meses de trabajo intenso en los que solo sabía hablar de polímeros; por confiar en mí y en mi capacidad para sacar cualquier objetivo adelante.

Gracias.

Glosario

A: Amperio

V: Voltio

C: Culombio

s: segundo

CP: Cronopotenciometría

CPC: Cronopotenciometría cíclica

CV: Voltametría cíclica

CA: Cronoamperometría

NM: Anaranjado de metilo/Naranja de metilo

EDOT: 3,4-etilendioxitiofeno

PEDOT: Poli(3,4-etilendioxitiofeno)

AFM: Atomic Force Microscope

SEM: Scanning Electron Microscope

RE: Electrodo de referencia

WE: Electrodo de trabajo

CE: Contra electrodo

E⁰: Potencial de reducción estándar

μL: Micro litros

mL: Mililitros

g: Gramos

blanco: PEDOT generado en ausencia de NM en el electrolito

Índice

RESUMEN	I
RESUM	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
GLOSARIO	V
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Objetivos del trabajo	11
1.2. Alcance del trabajo	11
2. POLÍMEROS CONDUCTORES	13
2.1. Fundamentos de la conducción eléctrica.....	14
2.2. Aplicaciones de los polímeros conductores.....	16
3. POLI(3,4-ETILENDIOXITIOFENO)	17
4. NARANJA DE METILO (NM)	19
5. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA	20
5.1. Mecanismos de reacción	20
5.2. Celda electrolítica	22
5.3. Técnicas electroquímicas.....	23
5.3.1. Voltametría cíclica (CV).....	23
5.3.2. Cronoamperometría (CA)	24
5.3.3. Crono potenciometría (CP).....	25
6. MATERIALES Y REACTIVOS	27
6.1. Material necesario	27

6.1.1.	Potenciostato/galvanostato	27
6.1.2.	Celda electrolítica	27
6.1.3.	Electrodo de trabajo y contra electrodo	28
6.1.4.	Electrodo de referencia	30
6.1.5.	Material de vidrio	30
6.2.	Reactivos	31
6.2.1.	EDOT	31
6.2.2.	Perclorato de litio	32
6.2.3.	Naranja de Metilo.....	32
6.2.4.	Acetonitrilo	32
7.	MÉTODO EXPERIMENTAL	33
7.1.	Estudio previo del proceso experimental.....	33
7.1.1.	Preparación del electrolito.....	33
7.1.2.	Generación de las muestras.....	35
7.2.	Proceso experimental	38
7.3.	<i>Procedures NOVA 2.1</i>	41
7.3.1.	Cronoamperometría (CA).....	41
7.3.2.	Voltametría cíclica (CV)	41
7.3.3.	Crono potenciometría (CP).....	42
8.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	43
8.1.	Voltametría cíclica (CV).....	43
8.2.	Crono potenciometría (CP)	45
8.3.	<i>Atomic Force microscope (AFM)</i>	45
8.4.	<i>Scanning electron microscope (SEM)</i>	48
8.5.	Ángulo de contacto	49

9. RESULTADOS EXPERIMENTALES	52
9.1. Voltametrías cíclicas (CV)	52
9.2. Cronopotenciometrías (CP)	62
9.3. <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	63
9.4. <i>Atomic Force Microscope</i> (AFM)	68
9.5. Ángulo de contacto	71
10. GESTIÓN DE LOS RESIDUOS	77
CONCLUSIONES	78
ANÁLISIS ECONÓMICO	80
BIBLIOGRAFIA	84
ÍNDICE DE FIGURAS	87
ÍNDICE DE TABLAS	89
ÍNDICE DE GRÁFICOS	90
ANEXO A FICHAS DE SEGURIDAD	91
A1. 3,4-Etilendioxitofeno (EDOT)	91
A2. Perclorato de litio (LiClO ₄)	92
A3. Naranja de Metilo	93
A4. Acetonilo	94
A5. Acetona	95
ANEXO B ESTUDIO DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN DEL ELECTROLITO	96
ANEXO D RESULTADOS ADICIONALES	99
D1. Voltametrías cíclicas (CV)	99
D2. Cronopotenciometrías (CP)	101

1. Introducción

Los polímeros son compuestos químicos, naturales o sintéticos, formados por polimerización y que consisten esencialmente en unidades estructurales repetidas [1], estas se llaman monómeros y, mediante el proceso químico llamado polimerización se combinan con el fin de formar la macro estructura.

En la estructura de un polímero puede haber cientos de miles de monómeros conjugados, por tanto, estamos hablando de moléculas cuyo peso molecular es muy elevado [2].

Los polímeros, habitualmente, son usados como materiales aislantes; pero, se han desarrollado al menos cuatro grandes clases de polímeros semiconductores. Estos, desde su descubrimiento despertaron un gran interés y ya han sido usados para un amplio rango de aplicaciones, des de baterías recargables a ventanas inteligentes [3].

En el presente proyecto se estudiarán específicamente las propiedades del *poli-(3,4-etilendioxitiofeno)* (PEDOT).

Para generar el polímero, se ha usado como base el método experimental descrito en la referencia [4], en el que se usa como electrolito una disolución de acetonitrilo y perclorato de litio; aunque cambiando el disolvente por el agua y usando como dopante un colorante, el anaranjado de metilo.

La generación de PEDOT usando este tipo de electrolito no ha sido documentada; con lo que, durante el proceso experimental, se han ido presentando diferentes problemas e imprevistos, que impedían una correcta generación del polímero; y su respectiva solución.

A lo largo del proyecto se van acotando los distintos parámetros que influyen en la generación del polímero hasta obtener un proceso experimental en el que se puede afirmar que la generación será satisfactoria en la mayoría de los casos.

Una vez estandarizado el proceso de generación se comenzaron a realizar las distintas pruebas para la caracterización del polímero.

En primer lugar se realizaron las pruebas electroquímicas con las que se comprobó la capacidad del polímero a resistir ciclos voltamétricos y cronopotenciométricos en los que se aplicaron barridos de potencial e intensidad de corriente sobre la capa de polímero.

Con la aplicación de las pruebas electroquímicas y con la presencia del colorante en la red polimérica se espera que este pueda cambiar su apariencia con la aplicación de estímulos eléctricos.

Por otra parte, se analizaron las muestras mediante microscopía electrónica para el estudio topográfico y de la superficie del PEDOT generado. El SEM dará información bidimensional con la que se podrá observar la morfología del polímero. Con el AFM se obtendrá información tridimensional referente a la topología de la muestra.

Por último se analizó la hidrofiliidad de las muestras mediante la prueba de ángulo de contacto, con la que se depositan gotas de agua de un volumen constante y se mide el ángulo que forma respecto de la superficie del polímero.

1.1. Objetivos del trabajo

La meta final del trabajo es la caracterización y el estudio de las diferentes características electroquímicas y físicas que presenta un polímero conductor, por tanto, los objetivos del trabajo se pueden desglosar en los siguientes puntos:

- Estudio del fenómeno de electropolimerización de PEDOT en solución acuosa con la incorporación de NM como dopante acotando las variables que puedan afectar a dicho proceso.
- Determinación del método experimental a seguir para la correcta generación del polímero.
- Estudio de caracterización electroquímica y morfológica de los films de base polimérica generados.
- Estudio del fenómeno de electrocromismo en las muestras de PEDOT con NM incorporado.

1.2. Alcance del trabajo

Tal y como se indica en el título del proyecto, se han sometido a estudio las diferentes características eléctricas que presenta el polímero conductor generado durante las sesiones de laboratorio que se han realizado.

Tratándose de un proyecto encarado hacia la rama de ingeniería química, además de estudiar las características eléctricas, se ha llevado a cabo todo un estudio del proceso analítico a seguir en el laboratorio y las diferentes pruebas referentes al estudio de las características morfológicas y topológicas del material.

Por lo tanto, el estudio eléctrico se ha basado en la aplicación de distintos ciclos de carga y descarga en los que se aplicaban al material valores de potencial o intensidad de corriente y se hacía un pequeño estudio de su comportamiento en base a la señal de salida obtenida.

Un estudio en el que se pudiera validar el comportamiento de capacitor del polímero o, por ejemplo, la aplicación de distintos tipos de señales continuas o alternas, sobre el film para estudiar la reacción se hallan lejos del objetivo del presente proyecto. Dejando abierta la posibilidad de continuar el trabajo por especialistas en el campo de la ingeniería eléctrica o electrónica con los conocimientos suficientes para llevarlo a cabo.

2. Polímeros conductores

Los polímeros conductores, también conocidos como *Intrinsically Conducting polymers* (ICPs), actúan como metales sintéticos, gracias a sus propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas propias de los metales.

Estas características son debidas a la conjugación entre enlaces dobles y simples que presentan las cadenas de este tipo de polímeros, es decir, en las cadenas de carbonos existe una alternancia entre los dos tipos de enlaces. Esta configuración permite la existencia de electrones deslocalizados con una cierta libertad de movimiento [5].

En la siguiente imagen, se muestra una cadena de poliacetileno, en la que se puede observar claramente la conjugación entre los enlaces dobles y simples expuesta anteriormente.

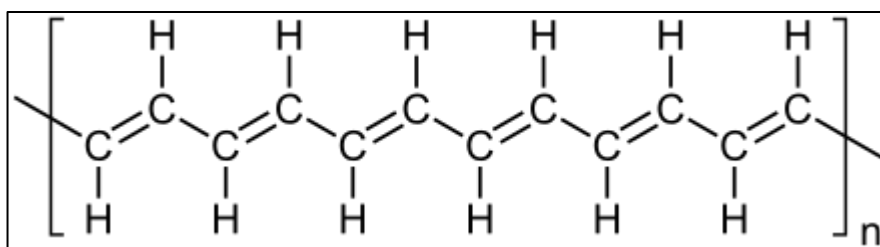


Figura 1 Cadena de Poliacetileno

La historia de los polímeros conductores se inicia en los años 60, donde el investigador Shirakawa, en su intento de polimerizar el acetileno usando un catalizador, cometió un error durante uno de los días de investigación y añadió mil veces más cantidad de la necesaria. El producto de la reacción fue la formación de un film brillante sobre la superficie de la disolución. Este incremento tan exagerado de la concentración de catalizador supuso un cambio en la estructura del polímero. Este material, aunque presentaba una apariencia metálica, se trataba de un material semiconductor con una conductividad similar al polvo opaco de poliacetileno que obtenía mediante el proceso estándar.

Paralelamente, los investigadores Alan Heeger y Alan MacDiarmid, también se dedicaron al estudio de diferentes compuestos orgánicos y la conductividad eléctrica que presentaban. En 1975, tras una exposición en Japón, los tres investigadores coincidieron y decidieron colaborar en sus respectivas investigaciones.

Los tres juntos consiguieron desarrollar métodos para sintetizar un poliacetileno muy puro y decidieron doparlo exponiéndolo a un vapor de bromo, con lo que consiguieron aumentar la conductividad del polímero por siete órdenes de magnitud [6].

2.1. Fundamentos de la conducción eléctrica

Tal y como se ha indicado anteriormente, la configuración de los polímeros, que combinan enlaces simples (σ) y enlaces dobles (σ más π) alternativamente, permite que los electrones π no estén fuertemente ligados a la estructura, con la consiguiente deslocalización a lo largo de la cadena polimérica.

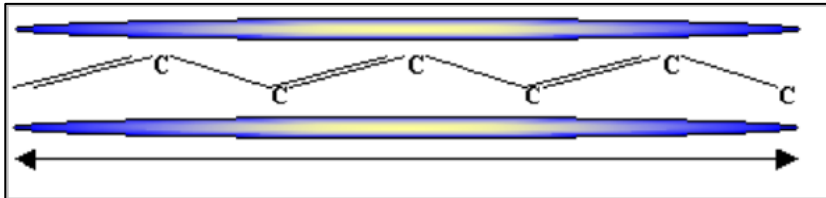


Figura 2 Movimiento de los electrones π . Fuente [6]

Pese a la deslocalización de los electrones π , la conductividad que presentan los polímeros no es lo suficientemente elevada, por esta razón, es preciso que se lleve a cabo un dopado añadiendo a la cadena otro compuesto químico.

Haciendo referencia a la teoría de bandas, se diferenciará un material conductor y un material aislante según la distancia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, esta diferencia se llama *band gap* o salto de banda.

Los electrones precisan de cierta energía para saltar de la banda de valencia hasta la banda de conducción y, es necesario que ambas bandas estén parcialmente llenas para que se lleve a cabo el movimiento de electrones. En el caso de los materiales aislantes, estas bandas están o completamente llenas o vacías, con lo que la conductividad eléctrica no se puede llevar a cabo.

Los dopantes disminuyen la diferencia de energía entre el último orbital ocupado de la banda de valencia (HOMO: highest occupied molecular orbital) y la primera banda de conducción (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) [7].

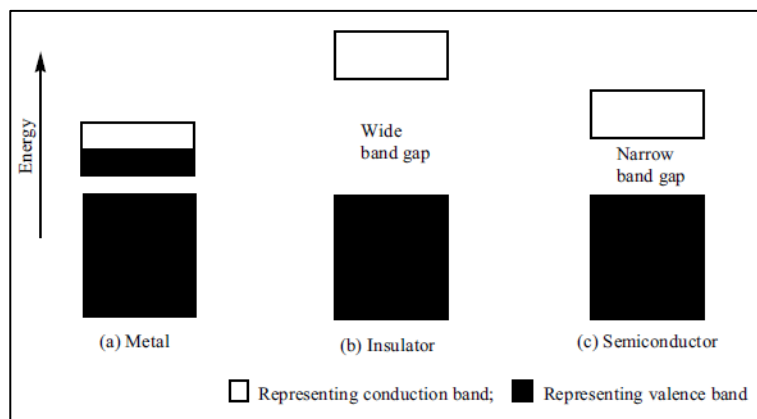


Figura 3 Band gap de los distintos tipos de materiales. Fuente [8]

Para conseguir reducir la distancia de la *band gap*, los compuestos químicos usados como dopantes, lo que hacen es añadir o quitar electrones, dopaje tipo n o tipo p, respectivamente. Este efecto en la cadena del polímero genera estados energéticos entre la banda de valencia y de conducción.

Una vez quitado o añadido el electrón π del sistema, se forman lo que es conocido como polarón. Contra mayor sea la concentración de dopante, los polarones de la misma cadena pueden ganar o perder un segundo electrón π , dando lugar a los bipolarones.

Como consecuencia de la formación de estas estructuras, se forman una serie de estados energéticos entre las bandas de valencia y de conducción, reduciendo drásticamente la energía necesaria para que los electrones se muevan de una banda a la otra [8].

En la siguiente imagen se describe de manera simplificada el proceso de formación de los polarones y bipolarones en una cadena polimérica.

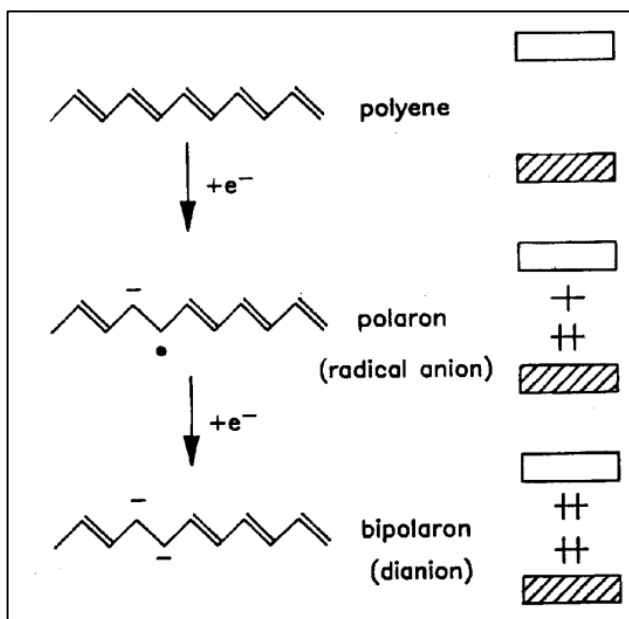


Figura 4 Descripción esquemática de la formación de los polarones y bipolarones en una cadena de poliacetileno dopado. Fuente [3]

Cuantificar la conductividad eléctrica de un polímero conductor no se limita simplemente a la conducción intramolecular en una misma cadena; sino que, en la conducción de electrones también afecta el movimiento de estos entre las diferentes cadenas y partículas formadas.

Es decir, la movilidad electrónica en una cadena simple, la transferencia de electrones entre distintas cadenas y la conducción entre partículas constituyen una red resistiva que determinará la movilidad efectiva de las cargas [8].

En la Figura 5 se muestran los diferentes saltos que ha de llevar a cabo un electrón para transportarse a través de lo que sería un film de polímero.

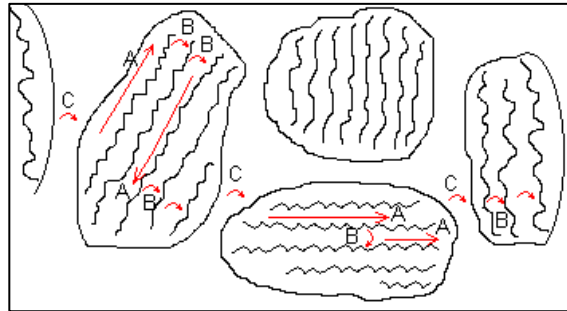


Figura 5 Diferentes tipos de la movilidad de carga en un polímero conductor. Fuente [6]

2.2. Aplicaciones de los polímeros conductores

A parte de las propiedades eléctricas de los polímeros, estos materiales destacan otras propiedades como por ejemplo:

- Capacidad de almacenamiento de carga.
- Propiedades electrocrómicas.
- Propiedades electromecánicas, basadas en el cambio de volumen y forma del polímero en los procesos de oxidación y reducción.
- Electrodisolución, en el que el polímero generado mediante el proceso de oxidación puede volverse a disolver en el mismo medio aplicando el proceso de reducción [8].

Todas estas características enunciadas permiten que las aplicaciones de los polímeros sean muchas y muy variadas. Estas van desde el campo de la electrónica como por ejemplo baterías, supercapacitores, visores electrocrómicos, etc. hasta el campo de la biotecnología y biomecánica donde se están estudiando las aplicaciones de estos polímeros para su uso como músculos y nervios artificiales.

3. Poli(3,4-etilendioxitiofeno)

El objeto de estudio de este proyecto es el poli(3,4-etilendioxitiofeno) también conocido como PEDOT; se trata de un polímero conductor basado en el 3,4-etilendioxitiofeno.

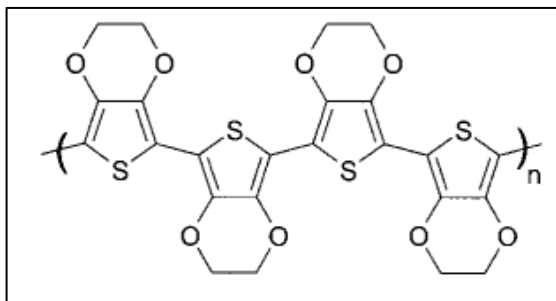


Figura 6 Estructura molecular del PEDOT. Fuente [9]

De todos los polímeros conductores desarrollados durante los últimos 25 años, aquellos que han despertado más interés son los basados en polianilinas, polipirroles, politiofenos y polivinilos.

El PEDOT fue descubierto en la segunda mitad del 1980 y fue inicialmente desarrollado con el objetivo de sintetizar un polímero conductor soluble que no presentara enlaces α - β y β - β en la estructura molecular.

Como consecuencia se obtuvo un polímero insoluble pero con una alta conductividad, con una apariencia casi transparente y una alta estabilidad en el estado oxidado [9] [10].

Para mejorar la solubilidad se polimerizó usando un polímero como dopante, el poli(estireno sulfonato) (PSS), el resultado fue el PEDOT:PSS que es el polímero conductor con más éxito en términos de aplicaciones prácticas [11].

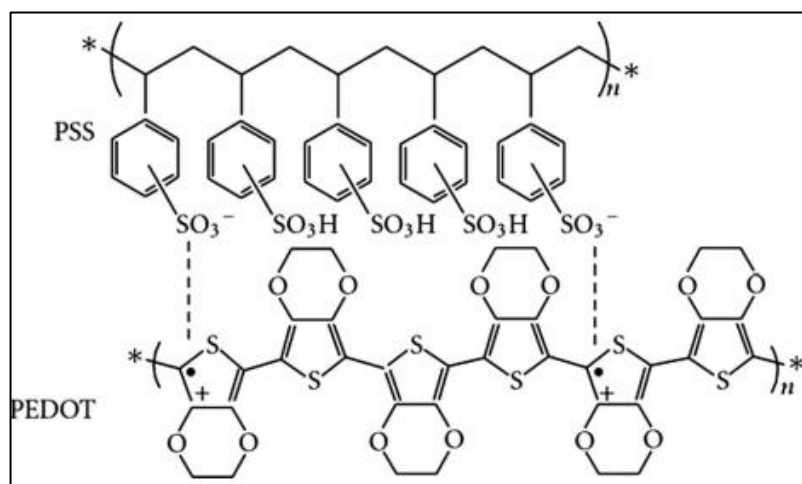


Figura 7 Estructura molecular del PEDOT:PSS. Fuente [11]

Entre las diferentes aplicaciones del PEDOT:PSS se incluye su uso como láminas antiestáticas para los films fotográficos, electrodo inorgánico para lámparas electroluminiscentes, diodos poliméricos emisores de luz, etc [10].

Además, una de las características más llamativas del PEDOT es su electrocromismo ya que pasa de un color azul grisáceo claro en su estado oxidado a un azul-violeta oscuro en su estado reducido [12].

El electrocromismo es el cambio reversible y visible de la transmitancia y/o reflectancia de un material como resultado de la reducción u oxidación electroquímica del material.

Tal y como se puede observar en la Figura 8, el estado reducido hace referencia al estado relajado de la cadena polimérica, en la que no se encuentran cargas libres en la banda de conducción.

Durante el proceso de oxidación, expuesto en el punto 5.1 Mecanismos de reacción, se van formando las estructuras llamadas polarones y bipolarones, los cuales introducen estados energéticos entre las bandas de valencia.

Cuando el polímero ha superado esta fase, la cadena polimérica se superpone, con la ayuda del dopante, y forma nuevos estados electrónicos entre las bandas de valencia. Estos nuevos estados energéticos formados alteran el estado óptico del polímero (el color) causadas por la disminución de la energía de absorción [13].

En el caso del PEDOT, se conoce que los oxígenos presentes en el anillo tienen una cierta tendencia a aportar una densidad de electrones mayor en la *highest occupied molecular orbital* (HOMO) dando como resultado una disminución de la banda de valencia [13].

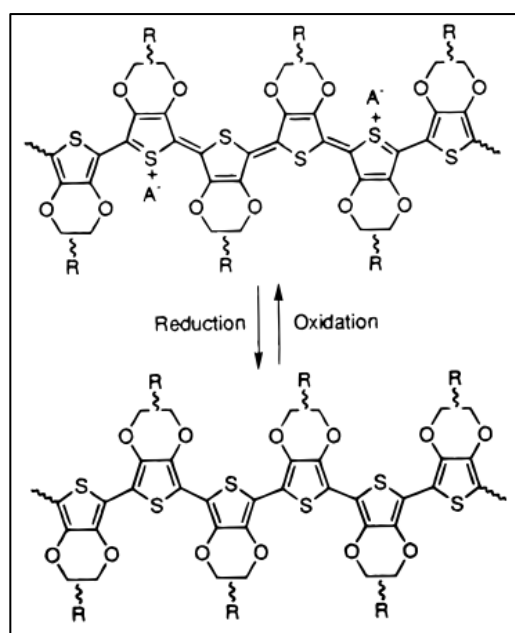


Figura 8 Estados oxidado y reducido del PEDOT. Fuente [12]

4. Naranja de Metilo (NM)

El anaranjado de metilo es un indicador de pH, frecuentemente usado en las valoraciones ácido-base, por su claro viraje de color, que se da lugar en un pH ácido. A diferencia de un indicador universal, el anaranjado de metilo no posee un amplio espectro de colores. En la valoración de un ácido con una base, el anaranjado de metilo variará de un rojo muy intenso, pasando por un naranja y acabando en un amarillo muy brillante [14].

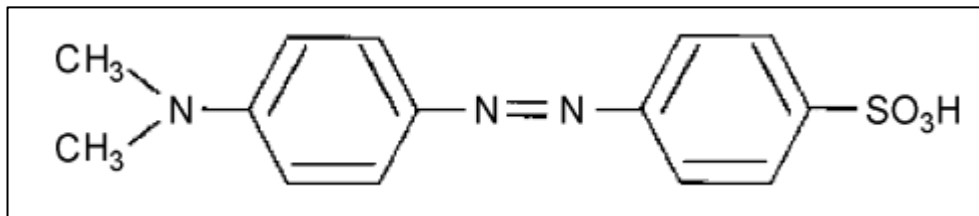


Figura 9 Estructura molecular del Anaranjado de Metilo. Fuente [13]

El naranja de metilo será usado como dopante en la síntesis electroquímica del PEDOT, se espera obtener indicios de interacción entre la sal y el monómero dando lugar a un film de polímero distinto a los obtenidos hasta la fecha, tanto en características físicas como el color, rugosidad y las características conformacionales del propio polímero.

5. Síntesis electroquímica

En la siguiente serie de puntos se describirán desde el proceso de electropolimerización llevado a cabo por el monómero y el dopante para dar lugar al polímero hasta las diferentes técnicas electroquímicas con las que se caracterizará el polímero.

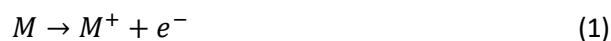
Tanto la reacción de polimerización como la aplicación de las técnicas electroquímicas transcurren en el interior de una celda electroquímica cuyo circuito y funcionamiento también se encuentra descrito en el presente punto.

5.1. Mecanismos de reacción

En el presente estudio, la reacción que se estudia es la polimerización electroquímica del 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT).

El mecanismo de polimerización electroquímica es una secuencia de reacciones de oxidación y acoplamiento bastante complejo; aunque, a grandes rasgos se pueden diferenciar en dos procesos distintos.

En primer lugar, se lleva a cabo el proceso de iniciación, en el que se formarán sobre la superficie del electrodo cationes radicales del monómero a causa del flujo de corriente. [8]

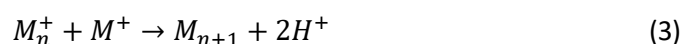


Donde:

M = monómero

M⁺ = Cation radical monomérico.

Una vez generados los cationes radicales, se inicia el proceso de polimerización en que, los cationes reaccionan entre sí para dar lugar al dímero, y así sucesivamente hasta conformar el polímero.



La deposición del polímero en la superficie del electrodo supone un cambio de fase sobre la superficie del electrodo, se ha formado la primera capa de polímero.

La polimerización del 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) sigue el mismo proceso que el descrito anteriormente. En primer lugar se oxida la molécula de monómero.

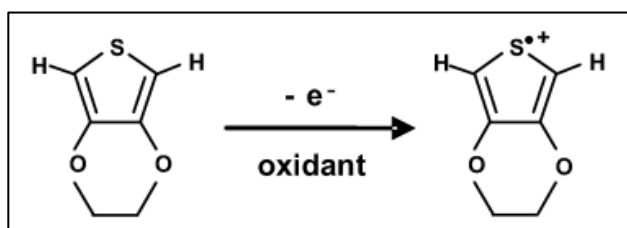


Figura 10 Oxidación del EDOT. Fuente [14]

Cuando los monómeros se oxidan, se empiezan a formar los dímeros en la proximidad del sustrato, en este caso el electrodo de trabajo.

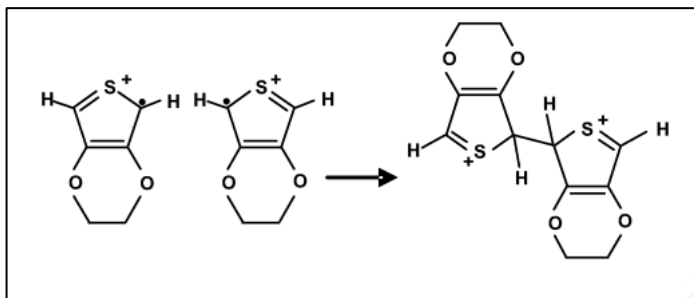


Figura 11 Formación del dímero. Fuente [14]

Una vez el dímero se ha formado, este se desprotona para permitir que el proceso se repita n veces hasta que se consiga la cadena de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

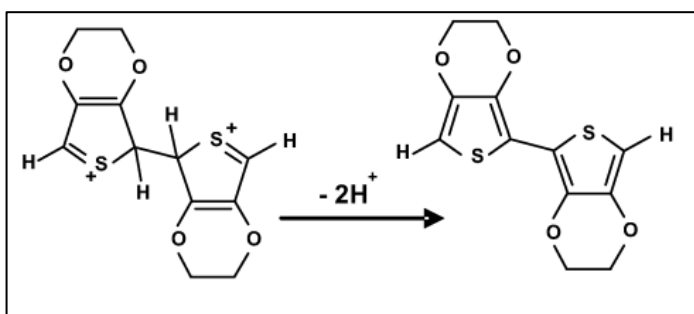


Figura 12 Desprotonación del dímero. Fuente: [14]

El mecanismo que se producirá en la polimerización de este proyecto será prácticamente la misma, salvo que, en este caso, en la disolución en la que se lleva a cabo la polimerización hay presente una sal que actúa como dopante.

El dopante juega un papel en la conductividad del polímero ya que es el responsable del transporte de corriente en las cadenas poliméricas, actuando como un puente de conexión entre ellas. [7].

En la Figura 13 se muestra un esquema simplificado de una cadena de polímero con moléculas de dopante interaccionando con este.

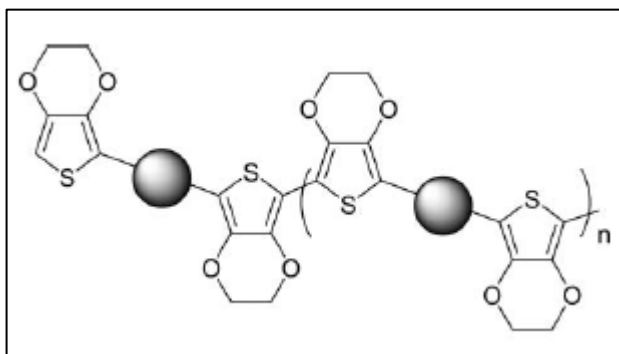


Figura 13 PEDOT con el dopante introducido en la cadena. Fuente [15]

5.2. Celda electrolytica

Para la realización de todas las técnicas electroquímicas se ha usado el potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT101, conectado a un ordenador en el cual está instalado el programa NOVA 2.1. EL software del potenciostato permitirá la modificación de todos los parámetros variables de las distintas técnicas realizadas.

La celda usada para los experimentos es una celda electrolítica de un solo compartimiento de vidrio transparente que se acopla a una pieza de plástico con cinco cuellos que nos permite sellar la celda. Por estos cuellos se introducirán los dos electrodos metálicos de acero inoxidable y el electrodo de referencia, el resto de cuellos se tapanán con tapones de cristal esmerilado.

Se ha empleado un electrodo de referencia (RE) de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) de la misma marca que el potenciostato, *Autolab*. Por otra parte, tanto los electrodos de trabajo (WE) como los contraelectrodos (CE) se usaron piezas de acero inoxidable AISI 316. Con el fin de minimizar las variables presentes en el proceso, se decidió fijar la superficie del electrodo sumergida a 1cm^2 . Además, la parte trasera de los electrodos no está pulida, es decir, se disponen de dos superficies diferentes sumergidas en el mismo electrolito; por lo tanto, se decidió cubrir la parte trasera del electrodo con una cinta adhesiva inerte de tal manera que solo se depositaba polímero en la cara pulida.

Por último, para el contra electrodo, se usó un electrodo de las mismas características que el electrodo de referencia, pero, en este caso no era necesario tapar la parte trasera y se aconseja sumergirlo un poco más que el electrodo de trabajo.

En la Figura 14 se muestra un esquema simplificado del montaje para la realización de los experimentos.

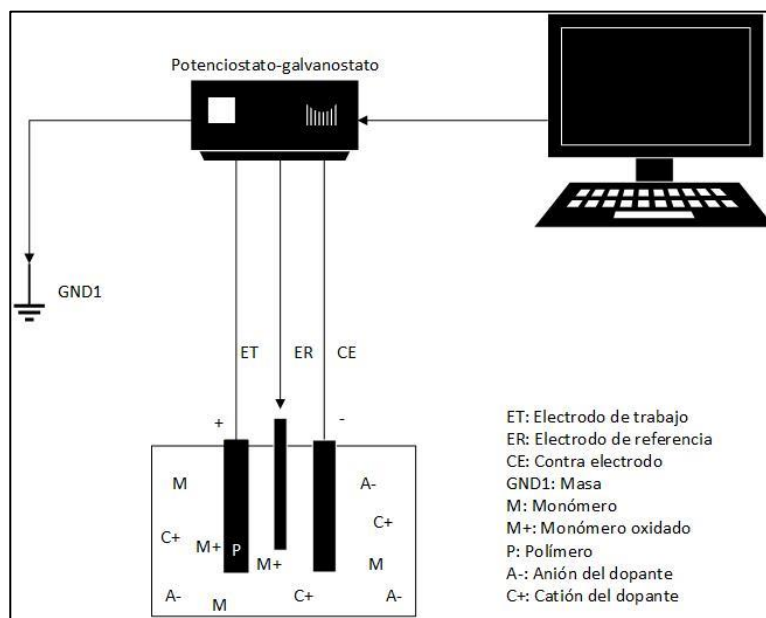


Figura 14 Esquema del montaje usado para la realización de los experimentos

5.3. Técnicas electroquímicas

A continuación se presentan las diferentes técnicas usadas durante el transcurso de la investigación tanto para la generación del polímero como para su posterior caracterización.

5.3.1. Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica es una técnica muy popular en el campo de la electroquímica puesto que permite el estudio de los procesos de oxidación-reducción de las especies moleculares [15].

Un CV consiste en un barrido lineal desde un potencial inicial E_1 hasta un potencial predeterminado llamado E_2 creando una curva en forma triangular como la mostrada en la Figura 15. Cuando el voltaje aplicado vuelve a su valor inicial, en este caso E_1 , este vuelve a incrementar su valor hasta E_2 ; de este modo se genera el ciclo respectivo a la voltametría cíclica.

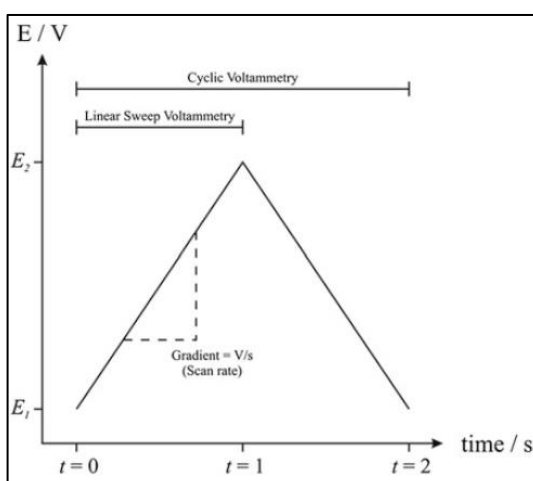


Figura 15 Gráfico potencial-tiempo en una voltametría cíclica. Fuente [17]

En cuanto al resultado obtenido, como ya se ha indicado anteriormente, lo que se mide es la corriente en el electrodo de trabajo durante todo el barrido del potencial, la corriente es considerada como la señal de respuesta del electrodo al potencial de excitación del que le es aplicado.

La Figura 16 muestra el que sería un ejemplo del resultado obtenido en la aplicación de un CV. Este gráfico nos aporta la información necesaria para conocer el pico de intensidad que presenta la disolución sometida al CV y a que potencial ocurre.

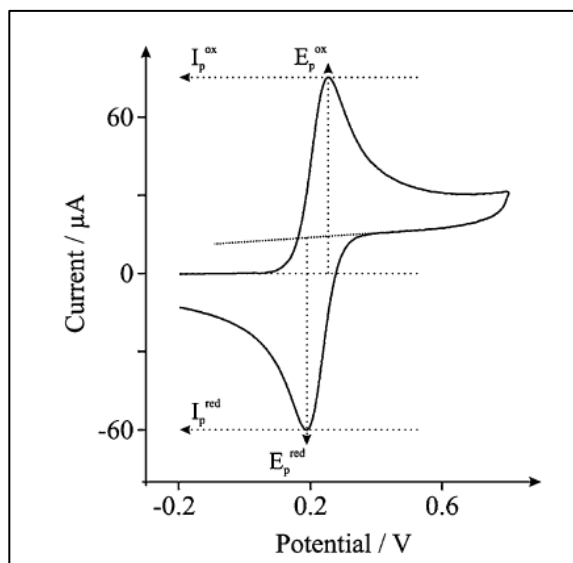


Figura 16 Voltamograma cíclico. Fuente [17]

5.3.2. Cronoamperetría (CA)

Mediante la aplicación de esta técnica, el electrodo de trabajo es sometido a un incremento de potencial aplicado desde un valor en el que no se da lugar ninguna reacción, generalmente es de 0V, a un valor en el que las especies activas reaccionan [16].

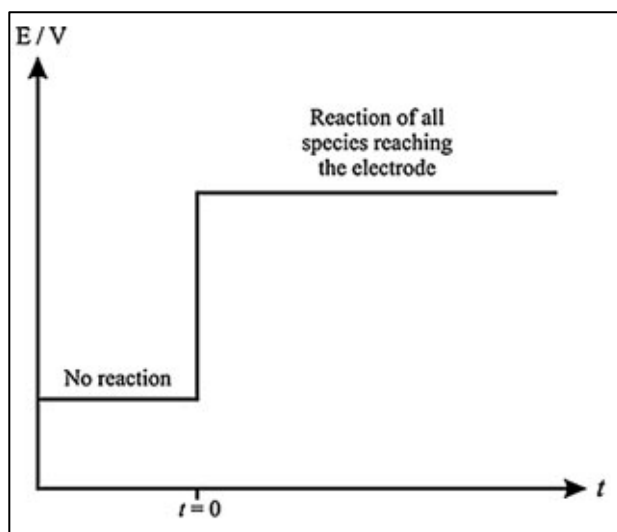


Figura 17 Evolución del potencial en una cronoamperetría. Fuente [17]

La fuerza impulsora de este proceso es principalmente la difusión, por tanto, tal y como se puede observar en la Figura 18, a medida que avanza el tiempo, la concentración de monómero en la disolución va disminuyendo; con consecuencia, la fuerza impulsora también disminuye. Por este motivo la corriente tiende asintóticamente a 0.

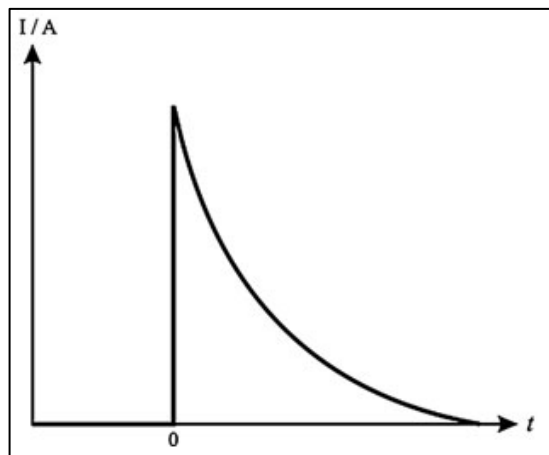


Figura 18 Gradiente corriente-tiempo. Fuente [17]

Generalmente, en la aplicación de los CA para la generación de un polímero, el voltaje aplicado en el electrodo de trabajo suele ser menor al potencial de oxidación del electrolito; puesto que, la existencia de reacciones no deseadas podría interferir en la eficiencia del proceso.

5.3.3. Cronopotenciometría (CP)

En esta técnica, a diferencia de la voltametría cíclica, lo que se aplica al electrodo de trabajo son diferentes valores constantes de corriente eléctrica, midiendo el potencial resultante entre ambos electrodos.

En la siguiente imagen (Figura 19), se pueden observar distintos tipos de experimentos crono amperometricos, desde la **a** a la **d** respectivamente: cronopotenciometría a corriente constante, cronopotenciometría aplicando un incremento lineal de corriente, cronopotenciometría aplicando una reversión de corriente y por último una cronopotenciometría cíclica.

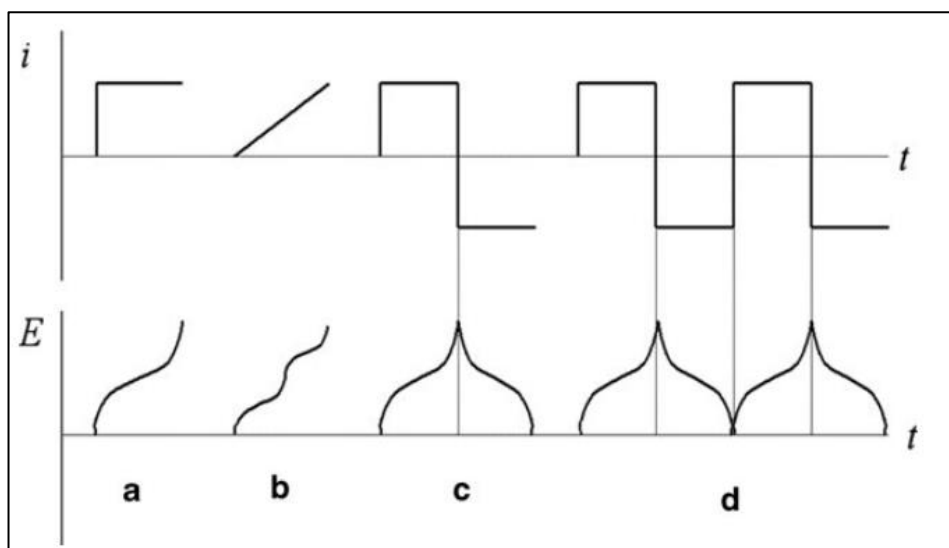


Figura 19 Distintos experimentos realizados mediante la cronopotenciometría Fuente [18]

Particularmente, las cronopotenciometrias cíclicas se usan para estimar la capacidad específica o la estabilidad cíclica, en este caso, del polímero conductor.

6. Materiales y reactivos

En este apartado se presentaran los diferentes materiales y reactivos usados en los diferentes experimentos llevados a cabo en el laboratorio.

6.1. Material necesario

6.1.1. Potenciostato/galvanostato

La herramienta necesaria para llevar a cabo todas las técnicas electroquímicas es el potenciostato-galvanostato PGSTAT101 que, mediante el software *NOVA 2.1* nos permitirá la variación de cualquier de las variables

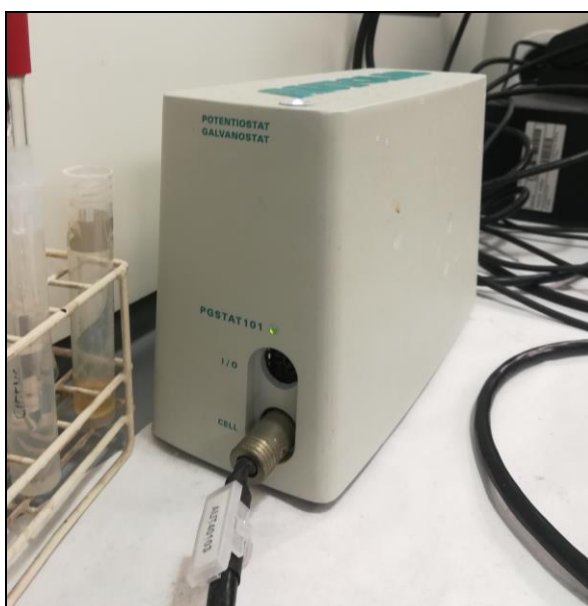


Figura 20 Potenciostato/galvanostato usado para la aplicación de las técnicas electroquímicas

6.1.2. Celda electrolítica

En segundo lugar, otro de los elementos indispensables para llevar a cabo este tipo de experimentos, es la celda electrolítica, en la que se llevará a cabo tanto la síntesis del polímero como su posterior caracterización.

En la Figura 21 se muestra la celda usada en todos los experimentos. Los cuellos que presenta en la parte superior de plástico nos permitirán la colocación de los electrodos necesarios para realizar los experimentos.

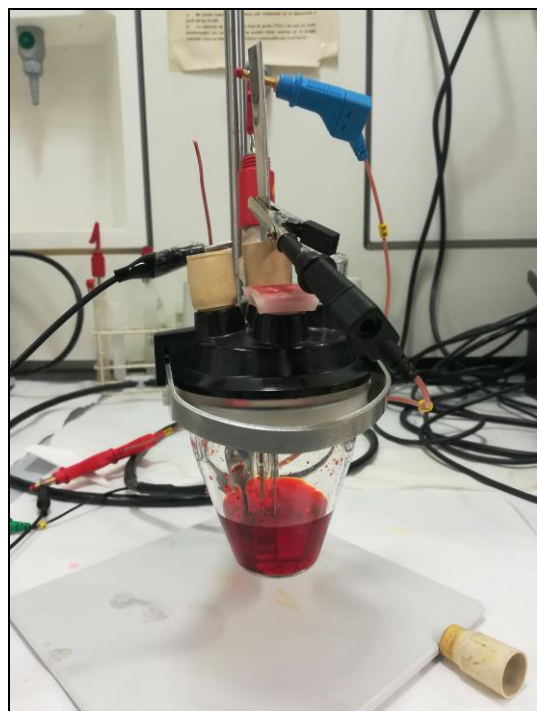


Figura 21 Celda electroquímica

En el punto de método experimental se expondrá con más detalle; pero, la parte superior de plástico se deberá limpiar a conciencia puesto que, el hecho de trabajar con un colorante, el mínimo resto de naranja de metilo que pueda quedar en los cuellos puede interferir en otros experimentos.

6.1.3. Electrodo de trabajo y contra electrodo

Los electrodos de trabajo y contraelectrodos serán los responsables de la transmisión de la corriente al electrolito de la celda.

El electrodo de trabajo (WE) es aquél en el que se electrodepositará el polímero generado. En el presente trabajo se han usado electrodos de acero inoxidable.

Por una parte se usaron electrodos largos de quince centímetros de largo por uno de ancho, como los mostrados en la Figura 22, en los que se generaba polímero que iba a ser caracterizado mediante las técnicas electroquímicas. En cambio, para las técnicas de caracterización morfológicas, se usaban placas pequeñas de un centímetro cuadrado, Figura 23.

En ambos casos era estrictamente necesario que la superficie metálica estuviera muy limpia y lo menos rayada posible. Se aconseja la manipulación de los electrodos usando guantes para minimizar la posibilidad de dejar rastros como grasa o sudor sobre la superficie.

En ambos casos, la parte posterior del electrodo, cuya apariencia era completamente distinta a la parte frontal, se tapó con un adhesivo con el objetivo de que el polímero solo se depositara en la parte brillante del electrodo.

Mencionar que, según la experiencia de otros proyectos en los que se realizaba la electrodeposición del PEDOT en estos mismos electrodos, en la parte posterior de los electrodos no se depositaba correctamente el polímero, mientras que en la parte brillante de estos se obtiene el resultado esperado.



Figura 22 Electrodo de trabajo largos



Figura 23 Electrodo de trabajo pequeño

El contra electrodo, que actuará como cátodo, siempre se usará el electrodo de acero largo y, a diferencia del electrodo de trabajo, no es tan necesario que la superficie de este esté limpia y si ningún tipo de rayadura. Aun así, tras cada generación es recomendable limpiar con un papel y un poco de acetona la superficie de este.

6.1.4. Electrodo de referencia

El electrodo de referencia es un electrodo de $\text{Ag}||\text{AgCl}$ que contiene una disolución de cloruro de potasio saturada ($E^\circ=0,222\text{V}$ a 25°C).

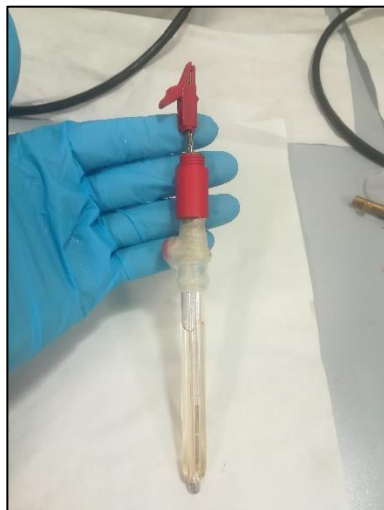


Figura 24 Electrodo de referencia

6.1.5. Material de vidrio

Por último, el material de vidrio que más se usará durante los experimentos tanto de síntesis como en la posterior aplicación de las distintas técnicas electroquímicas se muestra en la Figura 25.



Figura 25 Material de vidrio usado en los experimentos

En primer lugar, en la esquina superior izquierda, la probeta de 25mL, con la que se mide el volumen necesario de la disolución acuosa de anaranjado de metilo con la que se realizan las generaciones del polímero.

A continuación, a la derecha de la probeta, la celda electrolítica, en la que se llevan a cabo todas las técnicas electroquímicas.

A su derecha, el matraz de Erlenmeyer en el que se añaden todos los reactivos necesarios para la síntesis. Se usa este tipo de matraz en vez de un matraz aforado ya que al tener que someter la disolución del monómero más el colorante a agitación, la forma del matraz Erlenmeyer facilita la mezcla de los reactivos.

En la parte de abajo, a la izquierda se encuentra un vaso de precipitados, el que se usa como recipiente para los residuos.

En la parte inferior, en el medio, se encuentra una pipeta pasteur de cristal, la que se usa para burbujear el nitrógeno gas en las distintas disoluciones usadas.

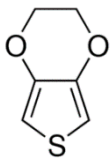
Por último, en la esquina inferior derecha, un matraz aforado, el que se usa para la preparación de las disoluciones de acetonitrilo y perclorato. En este caso sirve el matraz aforado ya que la disolución no precisa de una agitación continua y en este caso, se dispone de la precisión del aforado del propio matraz.

6.2. Reactivos

En el apéndice, Anexo A Fichas de seguridad, se adjuntan las respectivas precauciones y normas de seguridad de todos los reactivos usados en las sesiones de laboratorio.

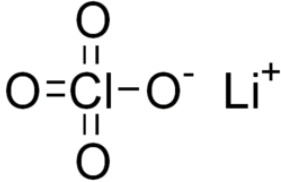
6.2.1. EDOT

El monómero usado es el EDOT, de la marca *Sigma-Aldrich* con un 97% de pureza, embotellado en pequeños frascos de 10g de cristal oscurecido que se almacena en la nevera para resguardarlo de la luz y guardarlo en un ambiente fresco.

Fórmula	Estructura molecular	Peso molecular
$C_6H_6O_2S$		144,18g/mol

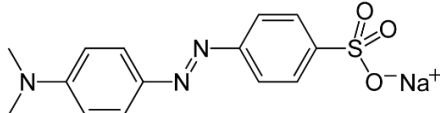
6.2.2. Perclorato de litio

La sal que se usará para complementar la función de dopante al naranja de metilo será el perclorato de litio de la marca Sigma Aldrich con una pureza mayor al 95%. Este se almacenará en la estufa.

Fórmula	Estructura molecular	Peso molecular
LiClO_4		106,39g/mol

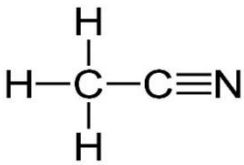
6.2.3. Naranja de Metilo

Como dopante se usará el Naranja de Metilo (NM), obtenido desde la empresa Montplet & Esteban S.A.

Fórmula	Estructura molecular	Peso molecular
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$		327,33g/mol

6.2.4. Acetonitrilo

El acetonitrilo que se usará es de la marca PanReac con una pureza del 99,8%.

Fórmula	Estructura molecular	Peso molecular
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$		327,33g/mol

7. Método experimental

En el presente punto se describirá el desarrollo del método experimental llevado a cabo hasta llegar al proceso final en el que se ha comprobado que el polímero se puede generar en las condiciones de trabajo sin ningún problema.

Como ya se ha indicado anteriormente, la ausencia de estudios previos dificulta el establecimiento de un punto de partida óptimo para la investigación con los que se hubieran podido evitar algunos de los imprevistos que se presentaron durante las sesiones de laboratorio.

7.1. Estudio previo del proceso experimental

El uso de un electrolito basado en una disolución acuosa usando un colorante como dopante dificultó la estandarización del proceso de generación ya que, al ser un proceso del que no se dispone una bibliografía específica, no se sabía con exactitud cuáles eran los parámetros más óptimos para la obtención de PEDOT.

En los siguientes puntos se explicará brevemente los pasos realizados con el fin de obtener un proceso final con el que se pueda obtener un film uniforme trabajando con la disolución del colorante.

7.1.1. Preparación del electrolito

En el inicio de la investigación sobre la generación de PEDOT mediante el uso de un colorante en disolución, se pretendía usar el naranja de metilo (NM) como dopante.

Según la referencia [4], para la generación de PEDOT sobre electrodos de metal, se precisa de una electrolito de acetonitrilo con perclorato de litio 0,1M y de EDOT 10mM en disolución.

Siguiendo el mismo patrón, pero, usando agua como disolvente, se preparará una disolución acuosa 0,1M de NM y 10mM de EDOT.

Se cambió el agua por el acetonitrilo ya que, en anteriores proyectos realizados en el laboratorio, la solubilidad del colorante en el acetonitrilo era demasiado baja como para poder usar el NM como dopante.

Para la preparación de una disolución de 50mL con una concentración de 0,1M de NM

$$50mL \text{ disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ moles NM}}{1000mL \text{ disolución}} \cdot \frac{327,33g \text{ NM}}{1 \text{ mol NM}} = 1,6367g \text{ NM} \quad (4)$$

Se añadió la cantidad exacta de colorante en un matraz aforado de 50mL y se enrasó con agua, tal y como se puede observar en la Figura 26, la disolución estaba muy saturada y el NM se encontraba en suspensión.



Figura 26 Imagen de la disolución saturada de NM en agua.

La anterior disolución se dejó toda la noche en agitación magnética y al dejarla reposar, todo el NM que se encontraba en suspensión acabó precipitando.

Tras varias pruebas en el laboratorio y una búsqueda por internet, se encontró que a 20°C, la solubilidad del anaranjado de metilo en agua es de 0,5g en 100mL de disolución. [17]

Para conocer la molaridad máxima de dopante en disolución se hicieron los siguientes cálculos.

$$0,5g \text{ NM} \cdot \frac{1 \text{ mol NM}}{327,33g \text{ NM}} = 0,00153 \text{ moles NM} \quad (5)$$

$$[NM] = \frac{0,00153 \text{ moles NM}}{100 \cdot 10^{-3} L \text{ H}_2\text{O}} = 0,0153M \quad (6)$$

Por tanto, en referencia a la ecuación (6), la concentración de naranja de metilo es muy menor a la concentración de perclorato de litio que se usa para la generación del PEDOT en la referencia anteriormente citada.

Una vez solucionado el problema de la solubilidad del NM, se procedió con la preparación del electrolito para poder generar.

Para la preparación de 50mL de electrolito, se pesaban 0,25g de NM, se añadían en un matraz aforado y se enrasaba con agua.

Para una disolución de 50mL 10mM de EDOT:

$$50\text{mL disolución} \cdot \frac{0,01 \text{ moles EDOT}}{1000\text{mL disolución}} \cdot \frac{142,18\text{g EDOT}}{1 \text{ mol EDOT}} \cdot \frac{1\text{ml EDOT}}{1,331\text{g EDOT}} \cdot \frac{1\text{mL}}{0,97\text{mL EDOT}} = 0,05506\text{mL} = 55,06\mu\text{L} \quad (7)$$

Con la ayuda de una micropipeta, se añade la cantidad necesaria del monómero en el matraz.

Para conseguir que tanto el colorante como el monómero se disolvieran, se precisaba de mucho tiempo y, para asegurar que el monómero no se evaporaba ni ocurría alguna reacción entre el dopante y el monómero, se introducía el matraz en un vaso de precipitados con hielo y agua.

Esta bajada de temperatura hacía que le costara más al NM disolverse por tanto, tras un período de tiempo de unos 10 minutos, el matraz se sacaba del agua y el hielo y se dejaba que la disolución volviera a temperatura ambiente y se redisolvió el colorante; durante este periodo de tiempo, la mezcla continuaba en el agitador magnético.

Como el proceso anterior era muy lento, se decidió preparar de un golpe 100mL de agua con 0,5g de anaranjado de metilo, de esta manera el proceso que tomaba más tiempo ya se tenía hecho. Esta disolución se preparaba y se almacenaba en un frasco del laboratorio.

Además, para evitar un consumo de reactivos tan alto y, que la disolución de agua y NM durará más, se decidió disminuir a la mitad la cantidad de electrolito que se usaba en cada sesión de laboratorio.

7.1.2. Generación de las muestras

Una vez preparado el electrolito, se sigue con el proceso de generación electroquímica del PEDOT, mediante la aplicación de una crono amperometría (CA).

En todos los casos, pese que se fue variando el potencial aplicado en la cronoamperometría hasta encontrar el valor óptimo para una correcta generación; en todos los CA se marcó como *cutoff*, es decir, como valor final de la prueba; un valor de 0,5C.

Para la generación de los films era primordial el conseguir alcanzar el valor establecido de carga, por tanto, en el software *NOVA 2.1* se estableció un valor de tiempo muy grande, de tal manera que el experimento solamente finalizaba cuando se alcanzaban los 0,5C.

A medida que se iban realizando pruebas de generación se fue estimando el tiempo que se necesitaba para generar una capa de polímero de 1cm²; de esta manera, si en alguno de los experimentos, el perfil de carga versus el tiempo presentaba un pendiente mucho menor al esperado, se finalizaba manualmente el proceso, se limpiaban los electrodos y se repetía el proceso.

Durante el primer mes de trabajo con la disolución de anaranjado de metilo se cometió un error en la programación de las condiciones estándar para la aplicación de la crono amperometría en el *NOVA 2.1* para una disolución acuosa y se estuvo trabajando a un potencial de 1,4V; un potencial *a priori* mayor que el potencial de oxidación del agua.

Pese a que los resultados numéricos obtenidos durante ese periodo de tiempo no serán útiles para la caracterización del PEDOT, todos los experimentos realizados ayudaron a la estandarización de un proceso experimental válido para la generación del mismo, usando una disolución acuosa con un colorante como dopante.

Las primeras generaciones llevadas a cabo con el electrolito descrito anteriormente no resultaron ser lo suficientemente satisfactorias. Tal y como se puede observar en la Figura 27, el film generado no es uniforme.

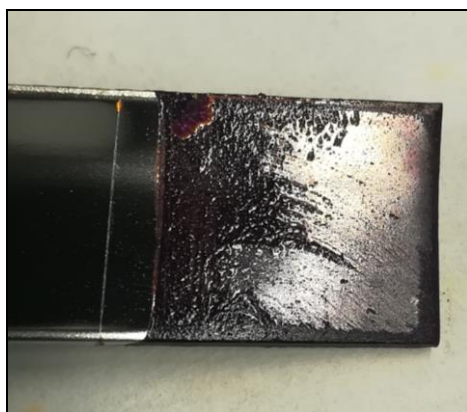


Figura 27 Ejemplo de muestra de PEDOT generada usando la disolución de NM

Tras varios intentos, se concluyó que el anaranjado de metilo no hacía su función como dopante correctamente, con lo que se decidió añadir al electrolito una pequeña cantidad de perclorato de litio.

Se empezó con añadir una cantidad equivalente a una concentración de 0,01M de LiClO_4 pero las generaciones continuaban sin presentar el resultado deseado. Por tanto, se decidió volver a aumentar la concentración de perclorato de litio hasta 0,02M.

Con la nueva concentración de perclorato de litio los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, tal y como se puede observar en la Figura 28, el film obtenido en una de las muestras es muy uniforme.

Generalmente, en cada sesión de laboratorio se llevaban a cabo al menos 4 generaciones distintas, a las que posteriormente se les aplicaban distintas pruebas con el fin de estandarizar las características eléctricas del polímero.

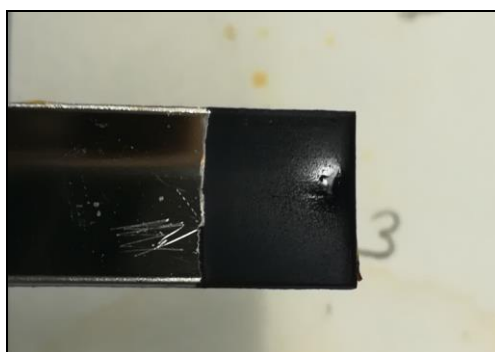


Figura 28 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,4V

Tras varias sesiones de laboratorio generando muestras aplicando un potencial equivocado, se detectó el error cometido en el potencial aplicado para la generación.

El hecho de estar trabajando a un potencial de 1,4V en una disolución acuosa suponía estar por encima del potencial de oxidación del agua, con lo que no se podían dar por válidos los resultados puesto que esta reacción no deseada podía suponer una pérdida de carga del proceso y alterar los resultados.

Una vez detectado el error, se corrigió y se hicieron unas pruebas usando el mismo electrolito pero aplicando un voltaje inferior al potencial de oxidación del agua, se aplicó un voltaje de 1,1V.

Las generaciones llevadas a cabo aplicando este potencial no resultaron ser apropiados, en el mejor de los casos se generaba una capa muy fina e irregular (Figura 29).



Figura 29 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,1V

Se valoraron todas las opciones y se decidió hacer un pequeño estudio sobre el electrolito para intentar encontrar el potencial de oxidación de la disolución, puesto que, en las generaciones realizadas a 1,4V nunca se observó ningún tipo del burbujeo que se causaría en el caso de que se estuviera oxidando el agua.

Los resultados y las conclusiones de esta serie de experimentos se encuentran en el Anexo B Estudio del potencial de Oxidación del electrolito.

Tras el estudio realizado sobre el potencial de oxidación del electrolito y valorados los distintos resultados obtenidos en las generaciones anteriores, se decidió que todas las generaciones se llevarían a cabo mediante una CA en la que se aplicará un potencial de 1,3V.

Tal y como se puede observar en la Figura 30, el film generado es suficientemente denso y uniforme como para poderlo dar por válido.

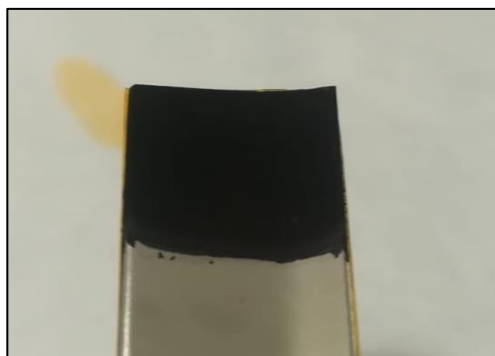


Figura 30 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,3V

Una vez establecido el potencial de trabajo para las generaciones a 1,3V, transcurrieron unas sesiones de laboratorio en que solamente la primera generación que se realizaba en el electrolito era válida.

Al observar que solamente se generaba polímero en los primeros CA, se supuso que talvez la agitación llevada a cabo durante la preparación del electrolito generaba unas condiciones de mezcla perfecta en el interior de la celda.

Se concluyó que, con el paso del tiempo, considerando que el EDOT y el agua no son substancias muy solubles; el monómero dejaba el estado de mezcla perfecta en el electrolito pare formar pequeñas concentraciones en ciertos puntos de la celda, dificultando el proceso de difusión que se lleva a cabo durante la cronoamperometría.

De este modo, se decidió que después de cada generación, era necesario someter a agitación magnética el electrolito, añadiendo un imán de pequeñas dimensiones; con lo que se conseguía volver a las condiciones de mezcla perfecta en que la concentración de monómero es la misma alrededor de toda la superficie del electrodo.

7.2. Proceso experimental

Proceso experimental seguido para la generación de PEDOT usando como electrolito una disolución acuosa de NM y perclorato de litio.

Preparación disolución de NM

1. En un frasco limpio, pesar 0,5g de NM.
2. Con la ayuda de una probeta, añadir 100mL de agua destilada en el frasco con el NM.
3. Colocar el frasco sobre un agitador magnético y fijarlo con unas pinzas y un pie.
4. Dejar en agitación hasta que se haya disuelto todo el colorante, alrededor de las 4 horas.

Procedimiento experimental

1. Sacar todo el material de vidrio de la estufa y dejar que se enfríe hasta la temperatura ambiente.
2. Pesar 0,0532g (8) de perclorato de litio y añadirlos en un matraz de Erlenmeyer de 50mL en el que, con la ayuda de una probeta, se le añadirán los 25mL de la disolución acuosa de anaranjado de metilo, previamente preparada.

3. Una vez se ha disuelto todo el perclorato de litio, se tapa el Erlenmeyer y se introduce en un vaso de precipitados en el que se añade un poco de hielo y agua.
4. Usando una micro-pipeta se introducen los 27,5 μ L (9) de monómero en el Erlenmeyer y se dejará en agitación en el baño de hielo y agua 10 minutos.
5. Tras este tiempo, se deja que la disolución se aclimate hasta los 20°C, manteniendo la agitación.
6. Una vez el electrolito vuelva a estar a temperatura ambiente, se introduce la disolución en la celda electrolítica y se burbujea la disolución 10 minutos con nitrógeno gas¹.
7. Limpiar los electrodos metálicos con agua y acetona y asegurar que están bien secos, introducirlos en el electrolito a través de los cuellos de la celda. En el caso del electrodo de trabajo solamente se introducirá un centímetro cuadrado.
8. Sacar el electrodo de referencia de la disolución madre, secarlo e introducirlo en la celda.
9. Conectar en cada electrodo su correspondiente cable y aplicar el CV de control y comprobar que el electrolito no está contaminado.
10. Preparar una disolución de 10mL de acetonitrilo y 20mL de agua en un frasco de 50mL.
11. Limpiar los electrodos metálicos y proceder con las generaciones del polímero (CA).
12. Tras cada generación, sacar los electrodos metálicos de la celda, tapar los cuellos y, con un pequeño imán², someter al electrolito a 3 minutos de agitación.
13. Limpiar los films generados sumergiéndolos en la disolución de agua y acetonitrilo para eliminar cualquier resto de NM que pueda haber en la superficie del polímero.
14. Repetir del punto 11 al 13 para cada generación.
15. Dejar que el film generado se seque por completo.

$$25\text{mL Disolución} \cdot \frac{0,02\text{moles LiClO}_4}{1000\text{mL disolución}} \cdot \frac{106,39\text{g LiClO}_4}{1\text{mol LiClO}_4} = 0,0532\text{g LiClO}_4 \quad (8)$$

$$25\text{mL Disolución} \cdot \frac{0,01\text{moles EDOT}}{1000\text{mL disolución}} \cdot \frac{142,18\text{g EDOT}}{1\text{mol EDOT}} \cdot \frac{1\text{mL EDOT}}{1,331\text{g EDOT}} \cdot \frac{100\text{mL Disolución EDOT}}{0,97\text{mL EDOT}} = 0,02753\text{mL} = 27,5\mu\text{L} \quad (9)$$

¹ La presencia de un colorante en el electrolito obliga a trabajar a una presión de nitrógeno baja ya que, las salpicaduras manchan la parte superior de la celda dificultando así su limpieza.

² Asegurarse de que el imán no golpea el electrodo de referencia, si es necesario, se retirará durante la agitación. El imán no es necesario sacarlo de la celda tras cada generación, se puede generar el film con el imán dentro de la celda.

Tras las generaciones, para la realización de las técnicas de estandarización se seguirán los siguientes pasos.

1. Preparar la disolución de acetonitrilo 0,1M de perclorato de litio. Pesar 0,267g (10) de perclorato de litio y se añaden en un matraz aforado de 25mL.
2. Enrasar el matraz con acetonitrilo.
3. Agitar el matraz aforado hasta que se haya disuelto todo el perclorato de litio.
4. Añadir la disolución en la celda electrolítica.
5. Burbujear la disolución con nitrógeno gas 10 minutos.
6. Introducir cuidadosamente el electrodo de referencia y el contra electrodo, colocar en último lugar el electrodo con el PEDOT para evitar rasguños o contacto entre los electrodos que pueda dañar el polímero.
7. Conectar los cables a los electrodos y aplicar las técnicas electroquímicas que se deseen.

Al terminar el trabajo en el laboratorio, es preciso limpiar todo el material con abundante agua, sobre todo si se ha trabajado con NM. Es importante asegurar que no queda ningún rastro del colorante ya que, al ser muy vistoso, un pequeño rastro de este en la celda o en cualquier de los electrodos podría alterar otros experimentos.

Para limpiar la celda, tanto si se ha trabajado con la disolución de NM o con la de acetonitrilo, se le hace pasar abundante agua y se friegan los bordes, se repasará con un poco de acetona para asegurar la eliminación de cualquier resto y facilitar el secado de esta en el horno.

La parte complicada en la limpieza de la celda es la parte superior de plástico; esta pieza es la que tiene los cuellos por los que se pasaran los electrodos.

Para la limpieza de esta parte, cuidadosamente se sacará del pie y con un papel empapado con agua se eliminará cualquier resto que haya podido quedar de colorante en la parte interior, con una escobilla se repasaran los interiores de los cuellos. Este proceso se repetirá un par de veces y se terminará repasando toda la superficie de la pieza con un papel con acetona para minimizar el consumo de disolventes.

$$25\text{mL Disolución} \cdot \frac{0,1\text{moles LiClO}_4}{1000\text{mL disolución}} \cdot \frac{106,39\text{g LiClO}_4}{1\text{mol LiClO}_4} = 0,267\text{g LiClO}_4 \quad (10)$$

7.3. *Procedures NOVA 2.1*

En este apartado se detallaran las configuraciones establecidas en los diferentes *procedures* usados para la aplicación de las distintas técnicas.

7.3.1. **Cronoamperometría (CA)**

La CA se aplica para la generación del polímero.

- **Procedure:** Chrono Amperometry ($\Delta t > 1\text{ms}$)
- **Current Range:** 1mA
- **Potential applied:** 1,3V
- **Record signals**
 - **Duration:** 20000s¹
 - **Cutoffs:** Seleccionar WE(1).Charge y fijar una carga de 0,5C²

7.3.2. **Voltametría cíclica (CV)**

Control del electrolito y caracterización del polímero generado.

- **Procedure:** Cyclic voltammetry potentiostatic
- **Current Range:** 10mA
- **CV Staircase:**
 - **Start potential:** -0,49V
 - **Upper Vertex potential:** 1,3V/1,6V (en función del experimento)³
 - **Lower Vertex potential:** -0,5V
 - **Stop potential:** -0,49V
 - **Number of Scans:** 1 para CV control, 25 para CV caracterización
 - **Scan rate:** 0,1V/s
 - **Step:** 0,01V

¹ En los experimentos de generación, solo se contempla la variable de Carga para finalizar el proceso, es por esto que se aplica un tiempo lo suficientemente grande como para considerarlo un *CutOff* a tiempo infinito.

² Todas las generaciones se aplicará el voltaje hasta llegar a los 0,5C salvo en las que se generará el film para el posterior estudio topográfico y superficial de la muestra (AFM, ángulo de contacto) en el que se necesitará menor rugosidad y menor grosor. En estas se aplicará un cutoff de 0,25C o 0,15C dependiendo de la muestra.

³ En los CV de control se aplicará 1,3V, en los CV para la caracterización se aplicarán ambos potenciales.

7.3.3. Crono potenciometría (CP)

Caracterización del polímero.

- **Procedure:** Chrono potentiometry ($\Delta t > 1\text{ms}$)
- **Apply Current:** 2mA, 1mA, 0,5mA, etc. (en función del experimento)
- **Repeat n times:** 10 repeticiones
 - **Duration:** 10s, 20s (en función del experimento)
 - **Interval time:** 0,01s

8. Técnicas de caracterización

La aplicación de las distintas técnicas de caracterización permitirá el estudio de las características tanto electroquímicas como físicas del polímero.

En este apartado se describirán brevemente las diferentes técnicas que se usarán para el estudio del PEDOT generado usando el NM como dopante y que resultados se pueden esperar de cada técnica.

8.1. Voltametría cíclica (CV)

Esta técnica electroquímica, cuyo mecanismo ha estado descrito anteriormente en el punto 5.3.1, se usará como técnica para el estudio de las características tanto del polímero generado como de la disolución usada como electrolito.

En primer lugar, antes de empezar con las generaciones del polímero es importante someter a la disolución con la que se trabajará a una voltametría cíclica de control, con la que nos aseguraremos que la disolución no se sobre oxida y que no haya presente ningún tipo de contaminante.

En el caso de la presencia de algún tipo de contaminante en la disolución, aparecerían protuberancias en la fase inicial del ciclo, en tal caso, se tendría que volver a preparar el electrolito.

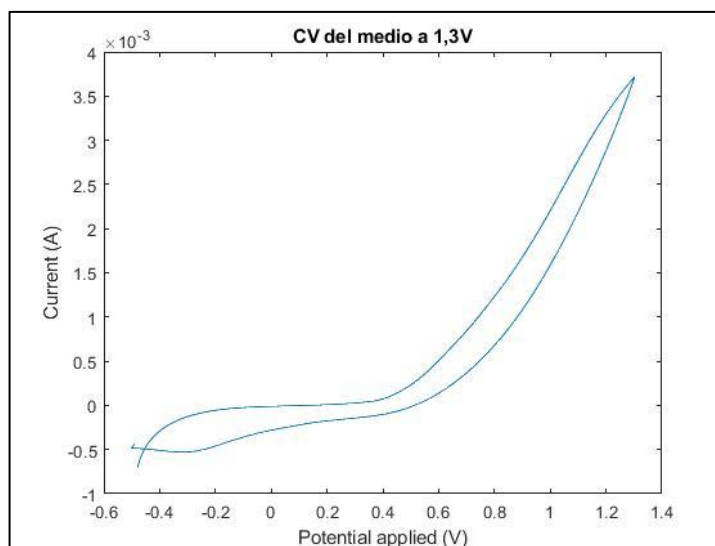


Gráfico 1 Voltametría cíclica de control

En segundo lugar, la técnica electroquímica CV, se aplicará sobre los films de PEDOT generado sobre los electrodos de metal para estudiar la capacidad de estos a soportar procesos cíclicos de oxidación y reducción.

En el Gráfico 2 se adjunta uno de los ejemplos obtenidos durante las experiencias realizadas en el laboratorio, en este caso se trata de un CV de 25 ciclos en el que se aplica potenciales desde -0,5V hasta 1,3V sobre un film de PEDOT.

En este caso se puede observar como el área del ciclo va disminuyendo, con lo que se puede deducir que la capa de polímero va perdiendo capacidades de carga y descarga.

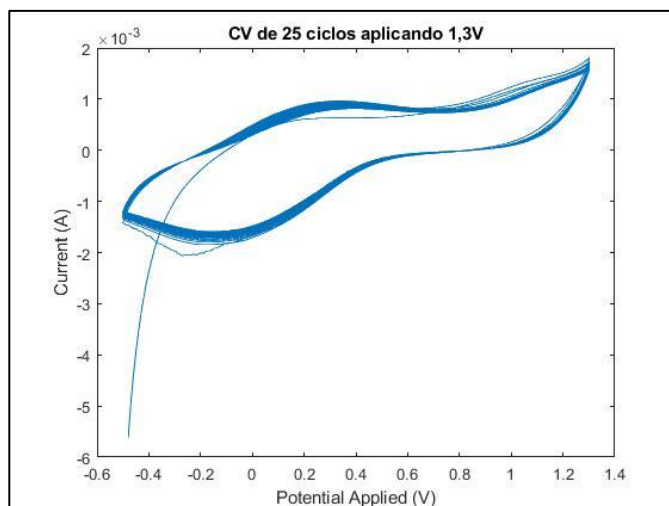


Gráfico 2 Ejemplo de Voltametría cíclica 25 ciclos PEDOT

Por otra parte, la voltametría cíclica nos permite conocer numéricamente la resistencia eléctrica del polímero mediante el cálculo del LEA (Loss of electroactivity).

Este parámetro indicará la pérdida de electroactividad del polímero en función del paso de los ciclos, un valor de LEA ideal sería el 0; ya que indicaría que la muestra no pierde capacidad de carga y descarga en cada ciclo que se le aplica.

Por tanto, contra menor sea el valor del LEA, mayor resistencia tendrá la muestra analizada.

$$LEA = \frac{\Delta Q}{Q} \cdot 100 \quad (11)$$

Para poder conocer la evolución del LEA en cada ciclo:

$$LEA = \frac{Q_2 - Q_n}{Q_2} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde n es el número de ciclo.

Para el cálculo del LEA, se parte desde el segundo ciclo ya que, se supone que el segundo ciclo representa la electroactividad del polímero, por tanto, contra más similar sea la carga referente a cada ciclo a la del segundo, mayor resistencia tendrá el film.

8.2. Crono potenciometría (CP)

Del mismo modo que con los CV, el fundamento físico de esta técnica ya ha sido detallado en el punto 5.3.3, en este caso solo se aplicaran las cronopotenciometrias cíclicas (CPC).

Una cronopotenciometría cíclica consiste en la reversión sucesiva de una corriente aplicada cada período de tiempo específico [18].

En el Gráfico 3 se muestra un ejemplo de la aplicación cíclica del corriente variando el signo de este en cada intervalo de tiempo.

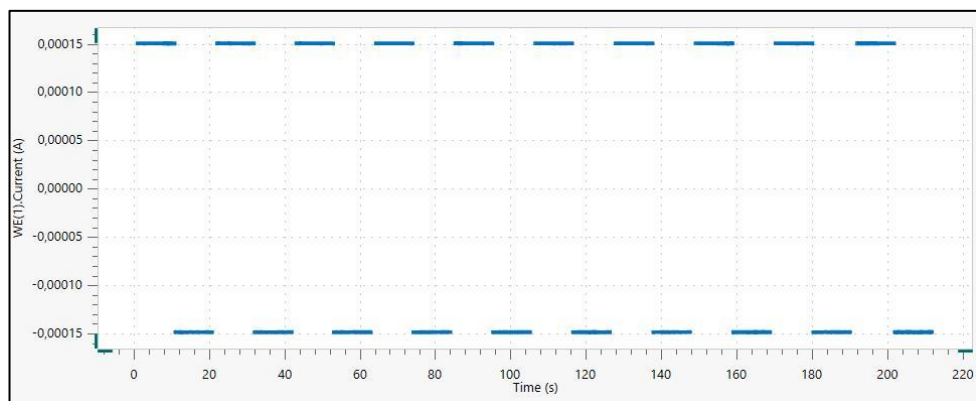


Gráfico 3 Señal de entrada en la aplicación de un CP cíclico

En la señal de salida se espera un gráfico en el que el potencial se mantenga constante a lo largo de los ciclos para poder considerar el polímero como resistente a los ciclos de corriente.

8.3. Atomic Force microscope (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un método de microscopía electrónica que permite crear una imagen topográfica tridimensional. Esta imagen es creada mediante el uso de una pequeña punta sujeta sobre un cantiléver [19].

La interacción entre la punta del cantiléver y la muestra provoca un movimiento de este; las fuerzas atractivas impulsan el cantiléver hacia la muestra, cuando este toca sobre la superficie, las fuerzas repulsivas lo retornan hacia la posición inicial.

Un láser, calibrado en el inicio de cada prueba, es apuntado sobre la punta del cantiléver; la dirección de la reflexión variará con cada movimiento de la punta. Un fotodetector de alta resolución registrará todos los cambios en la dirección del haz de luz reflejado [20].

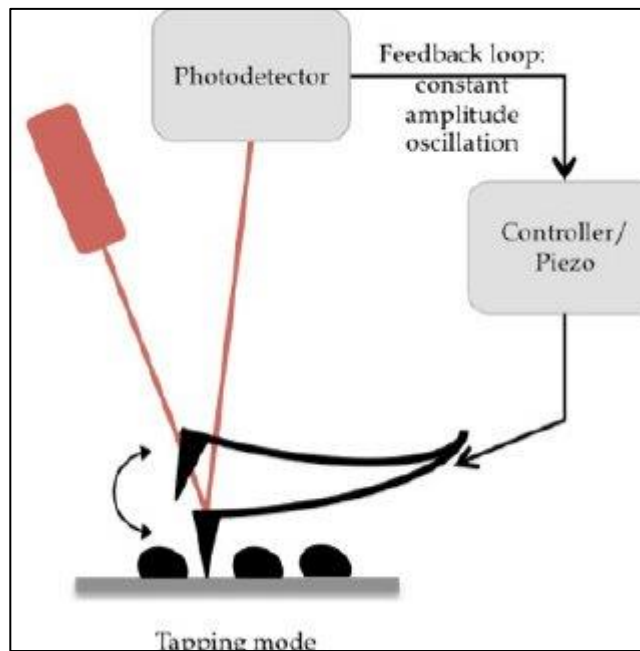


Figura 31 Esquema de las partes de un AFM. Fuente [21]

La muestra es colocada sobre un soporte piezoeléctrico, responsable de los movimientos en las direcciones X-Y-Z. Este movimiento tridimensional sumado a la información obtenida mediante la reflexión del láser permitirá la generación de las imágenes en tres dimensiones.

El AFM tiene distintos modos de operación, sujetos al tipo de interacción entre el cantiléver y la muestra.

Se pueden distinguir entre modos estáticos y modos dinámicos. En primer lugar, el modo estático consiste en que la punta del cantiléver está en todo momento en contacto con la muestra; en este modo se pueden obtener las señales mediante las pequeñas oscilaciones que puede presentar el cantiléver o, más comúnmente, usando el *feedback* necesario para mantener la punta en una posición constante.

Por otro lado, dentro de los modos dinámicos se pueden distinguir entre el modo de contacto intermitente (*Tapping*) y el modo en el que no hay contacto.

El modo *Tapping*, que ha sido el escogido para el estudio topográfico de las muestras generadas durante la realización del presente proyecto; consiste en aplicar una oscilación controlada al cantiléver haciendo que la punta toque la muestra y se levante cíclicamente.

Por otra parte, en el modo sin contacto, el cantiléver oscila con una amplitud mucho menor pero nunca llega a tocar la muestra [21].

El objetivo principal del estudio topográfico de una superficie será la cuantificación de la rugosidad de cada muestra, es decir, describir las irregularidades presentes en la superficie de las diferentes muestras para su posterior comparación.

Para el estudio de la rugosidad de cada muestra, se definirán los siguientes parámetros:

- **Rugosidad promedio cuadrática (R_q):** El valor obtenido del cálculo de la desviación media de la altura tomada en el plano de datos medios.
- **Rugosidad promedio aritmética (R_a):** Valor correspondiente a la media aritmética de los valores absolutos de los datos de rugosidad recogidos.
- **Máxima rugosidad de la muestra (R_{max}):** Distancia vertical del pico más alto al valle más bajo en longitud de la muestra.

Con estos tres valores, más la imagen 3D que el propio software del microscopio obtendrá tras el análisis de todos los datos obtenidos, se podrá llevar a cabo el estudio topográfico de las muestras.

En la Figura 32 se adjunta una fotografía del equipo usado para la obtención de los parámetros topográficos de las muestras de PEDOT.

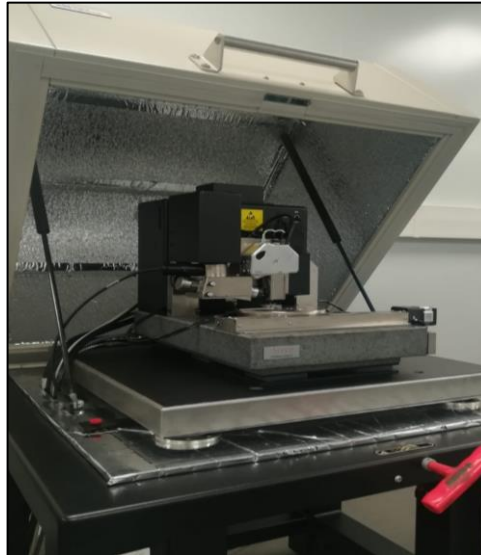


Figura 32 Microscopio AFM

8.4. Scanning electron microscope (SEM)

El microscopio de barrido electrónico produce las imágenes escaneando la muestra mediante un haz de electrones. Debido a la corta longitud de onda de los electrones es posible obtener resoluciones muy altas [21], en la Figura 33 se adjunta un diagrama en el que se esquematizan las diferentes partes del microscopio.

EL SEM, aparte de dar información morfológica y sobre la composición de la muestra, puede también proporcionar información sobre las distintas microestructuras de la muestra, examinar una superficie en busca de posibles contaminantes, etc.

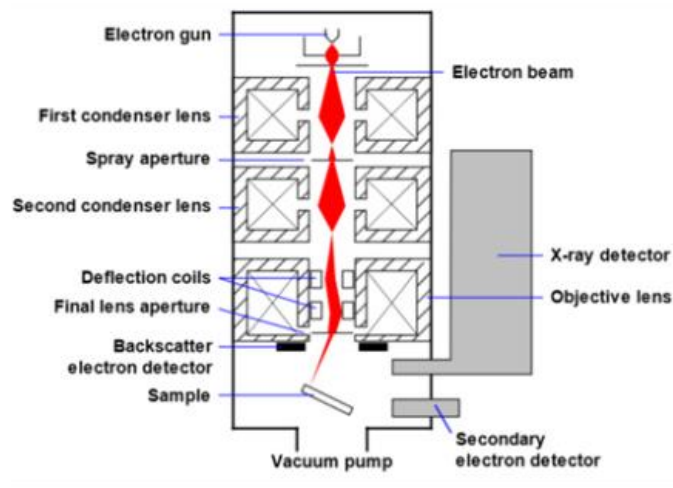


Figura 33 Esquema de las partes del SEM. Fuente [22]

8.5. Ángulo de contacto

La última técnica de caracterización que se aplicará a las muestras es la medida del ángulo de contacto. Esta prueba consiste en la deposición de gotas de volumen constante sobre la superficie de polímero generado con el objetivo de determinar el ángulo que forma la gota con el material sometido al estudio, de esta forma, se podrá determinar la higroscopicidad del polímero.

El ángulo de contacto es la medida cuantitativa de la mojabilidad de un sólido por un líquido. La teoría viene descrita por la ecuación de Young (13) [23], en la que γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} son las tensiones superficiales del sólido, del líquido y de la interfase sólido-líquido respectivamente.

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (13)$$

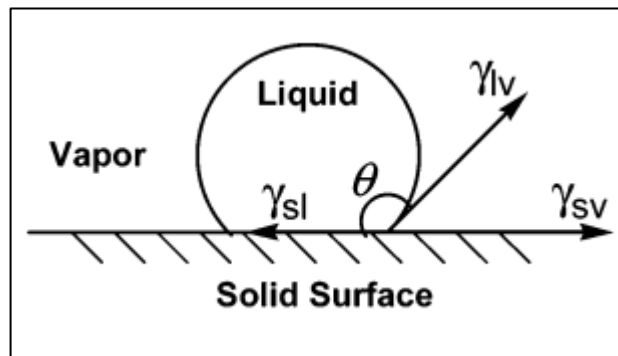


Figura 34 Esquema de los parámetros del ángulo de contacto. Fuente [23]

Tal y como se muestra en la Figura 34, cuando una gota de líquido es depositado sobre una superficie sólida, el líquido forma un ángulo de contacto en el momento cuando las tensiones interfaciales que presenta el sistema obedezcan la ecuación de Young. Es decir, el ángulo de contacto es dependiente del equilibrio termodinámico del sistema de tres fases descrito. En otras palabras, la mojabilidad de una superficie es función de la energía libre de las fases líquida y sólida sobre la superficie sometida a estudio [23].

En la Figura 35 se muestra la interrelación entre la mojabilidad y el ángulo de contacto. Un ángulo de contacto bajo se ve favorecido por la combinación entre una superficie sólida con una alta energía y líquidos con una baja tensión superficial.





Energetic relationship	CA relationship	Optical representation	Macroscopic result
$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > 0$	$0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$		High wettability
$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$	$\theta = 0^\circ$		Complete wetting (spreading)
$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} < 0$	$90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$		Low wettability
$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} > \gamma_{lv}$	$\theta = 180^\circ$		Non-wetting

Figura 35 Relaciones entre la tensión superficial y la mojabilidad de un sólido. Fuente [24]

En el laboratorio se dispone del OCA 15EC de la marca *dataphysics*, con el que se depositarán gotas de agua sobre la superficie de la muestra; gracias al microscopio del terminal, se tendrá la imagen de la superficie de la muestra aumentada a tiempo real.



Figura 36 Fotografía del OCA 15EC. Fuente [25]

El software SCA 20, preinstalado en el ordenador que se usará para el estudio, determinará los ángulos formados por cada gota sobre el film y se irán recopilando de tal manera que, al final de cada serie se podrá realizar un estudio estadístico para determinar que valores son los que más se repiten.

9. Resultados experimentales

En los siguientes apartados se comentarán los resultados obtenidos en la aplicación de las distintas técnicas de caracterización expuestas en el punto anterior sobre los films generados con y sin presencia del NM aplicando un CA a un potencial de 1,3V.

Dado que el principal objetivo del proyecto es el estudio y caracterización de las propiedades eléctricas del polímero, se generaron una gran cantidad de films a los que se les aplicó las mismas técnicas electroquímicas; con el fin de poder encontrar un patrón en cuanto al comportamiento de estos delante de las diferentes pruebas.

Por tanto, se dispone de una gran cantidad de gráficos referentes a la aplicación de las distintas pruebas sobre los films generados durante el curso, en este apartado solamente se incluirán aquellos que mejor describan el comportamiento del polímero.

En el apéndice Anexo D Resultados, se adjuntaran algunos gráficos complementarios.

9.1. Voltametrías cíclicas (CV)

Tal y como se ha explicado anteriormente, la ciclovoltametría nos servirá para estudiar la capacidad del polímero para resistir la repetición de ciclos de oxidación y reducción, en el presente proyecto, en todos los CV se han aplicado 25 ciclos.

Los gráficos adjuntos que hacen referencia a los CV cíclicos se muestran como una función continua ya que, cada CV de 25 ciclos son alrededor de los 9000 valores discretos; mostrarlos en el gráfico no sería representativo.

Por otra parte, en los gráficos referentes al LEA, se muestran los valores discretos que toma este parámetro en cada uno de los ciclos aplicados.

En primer lugar se hizo un estudio del comportamiento del polímero generado en presencia de NM aplicando el CV al hasta el mismo voltaje de generación, es decir, los ciclos van desde -0,5V hasta 1,3V.

El film generado usando como electrolito la disolución acuosa de perclorato de litio y NM se sumerge en una disolución de acetonitrilo 0,1M de LiClO_4 para la aplicación de los CV.

Tal y como se puede observar en el Gráfico 4, en el que se muestran los 25 ciclos aplicados a dos muestras generadas sobre el mismo electrolito, el comportamiento de las dos muestras es muy similar.

En los dos gráficos siguientes, se muestra para cada muestra el segundo y el vigésimo quinto ciclo. En ambos casos se observa como el polímero pierde electroactividad ya que, el área comprendida dentro del último ciclo es menor a la del segundo.

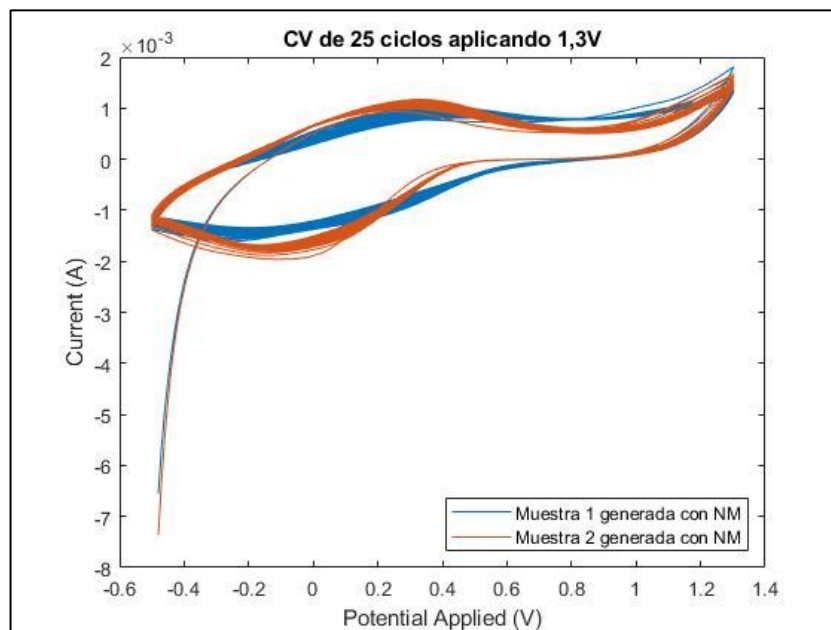


Gráfico 4 CV cíclicos aplicando 1,3V sobre muestras generadas en presencia de NM

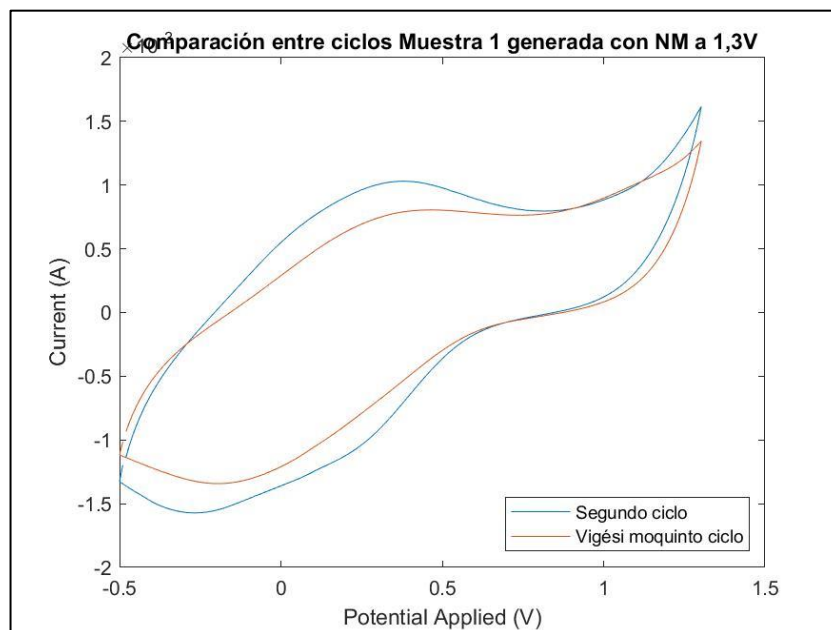


Gráfico 5 Comparación entre ciclos de la muestra 1 generada en presencia de NM

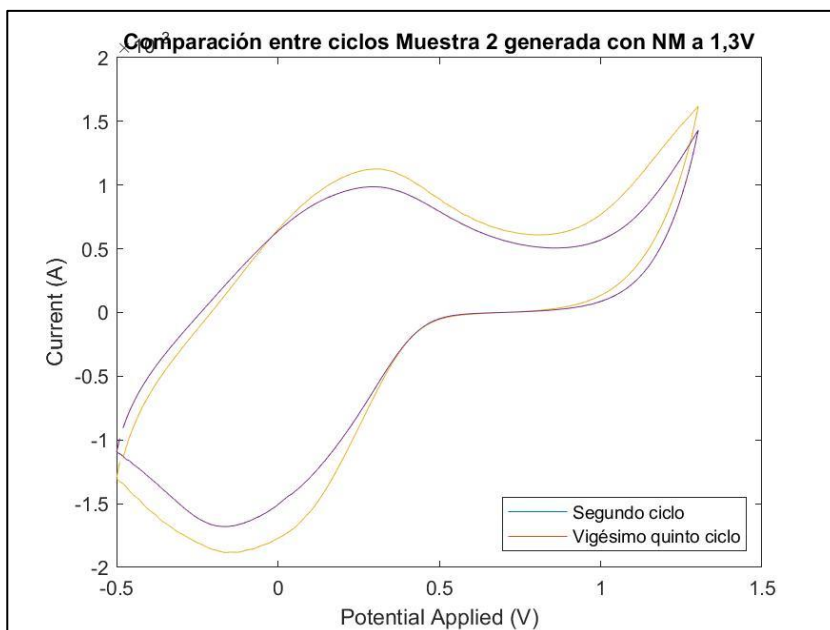


Gráfico 6 Comparación entre ciclos de la muestra 2 generada en presencia de NM

Para cuantificar numéricamente lo que expresan los gráficos Gráfico 5 y Gráfico 6, se calcula el LEA para cada muestra.

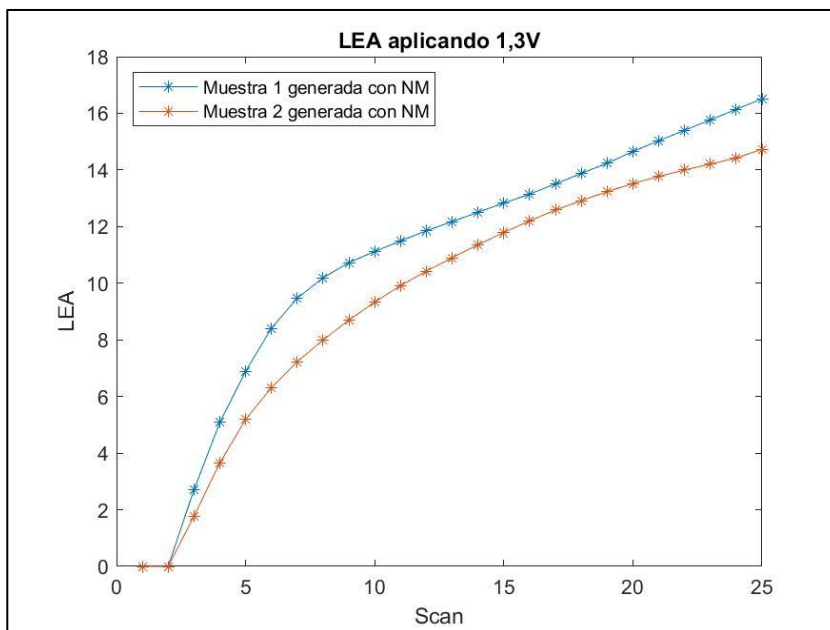


Gráfico 7 Representación gráfica del LEA respecto cada ciclo

La representación del LEA confirma la suposición que se puede hacer viendo la comparación entre el segundo y el decimoquinto ciclo, en estas condiciones el film presenta unos valores bajos del LEA, con lo que se podrá afirmar que el film tiene un buen comportamiento frente los ciclos de carga y descarga.

Viendo el buen comportamiento ante los CV's a 1,3V, se decidió comprobar si este se mantenía aplicando un potencial mayor. Se aplicó la ciclovoltametría a 1,6V.

Del mismo modo que con los gráficos anteriores, en este caso también se han escogido aquellos que se cree que describen con mayor exactitud la tendencia del film ante los ciclos aplicados.

En este caso, los resultados que se adjuntan a continuación, aparte de ajustarse muy bien a la mayoría de los experimentos realizados; se trata de unos CV's obtenidos sobre unos films generados sobre el mismo electrolito que el de los gráficos anteriores.

Es decir, los gráficos mostrados aplicando 1,3V hacen referencia a las muestras 1 y 2, los gráficos referentes a 1,6V serán de las muestras 3, 4, 5 y 6; todas ellas muestras de PEDOT generadas durante la misma sesión de laboratorio y sobre el mismo electrolito.

En este caso, observando el primer gráfico en el que se muestran todos los resultados, se ve una gran diferencia respecto a los ciclos mencionados anteriormente.

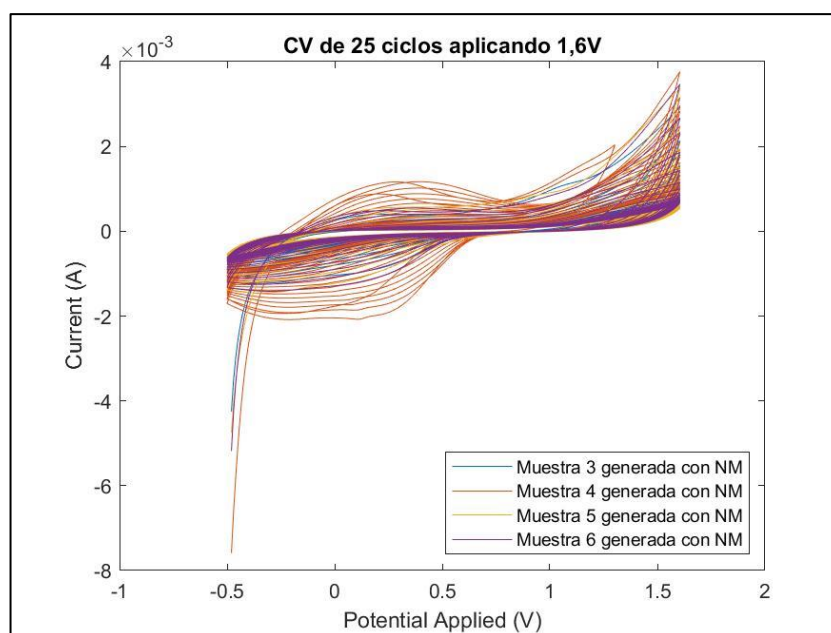
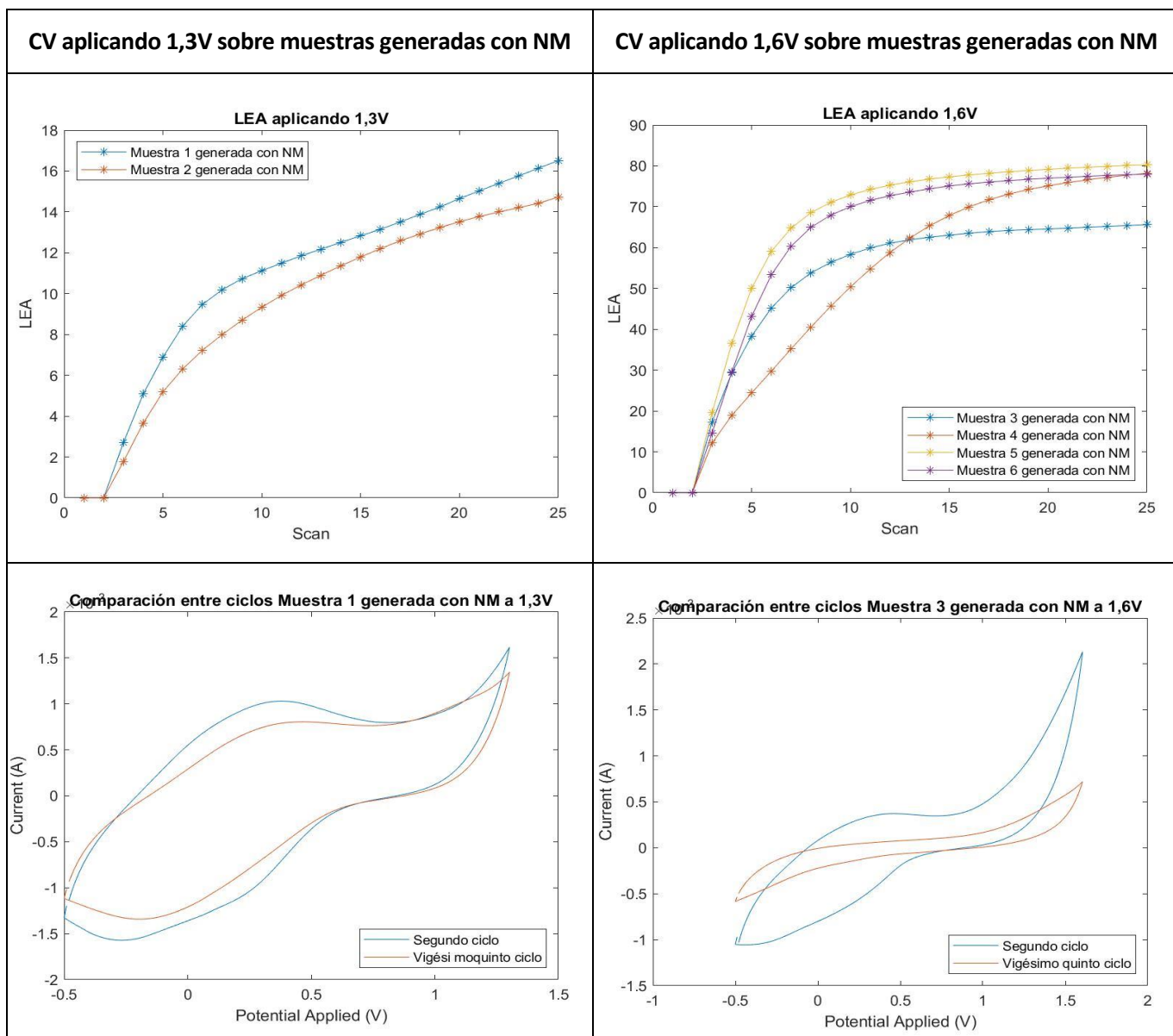


Gráfico 8 CV cíclico aplicando 1,6V sobre muestras generadas con NM

Se puede deducir que a un potencial mayor, la electroactividad del polímero decae mucho a lo largo de la aplicación de los ciclos.

Para mostrar de manera más clara la diferencia entre ambos procesos, en la siguiente tabla se adjuntarán varios gráficos comparativos.

Tabla 1 Comparación entre el comportamiento del polímero aplicando 1,3V y 1,6V



La diferencia de comportamiento es clara, aplicando un potencial mayor se obtienen unos valores del LEA mayores, es decir, la pérdida de electroactividad de la muestra es mucho mayor.

Los resultados obtenidos en la aplicación de CV a 1,6V no son satisfactorios, demuestran un film más débil ante la aplicación de ciclos de carga y descarga, en este caso, en una hipotética aplicación de este polímero en concreto, solamente se podría usar en sistemas en que la diferencia de potencial no sea mayor a 1,3V.

Otro de los estudios que se llevó a cabo fue la comparación del film obtenido usando como electrolito la disolución acuosa con el colorante y sin él.

En este caso, se generaron films de PEDOT usando como electrolito una disolución acuosa 0,02M de perclorato de litio y 10mM de EDOT.

A los films obtenidos con la disolución sin colorante se les aplicó el mismo CV que el que se les aplicó a los films generados usando el NM, usando como electrolito la disolución de acetonitrilo con perclorato de litio 0,1M.

En la Tabla 2 se han adjuntado los resultados de la aplicación del mismo CV sobre los dos tipos de polímero.

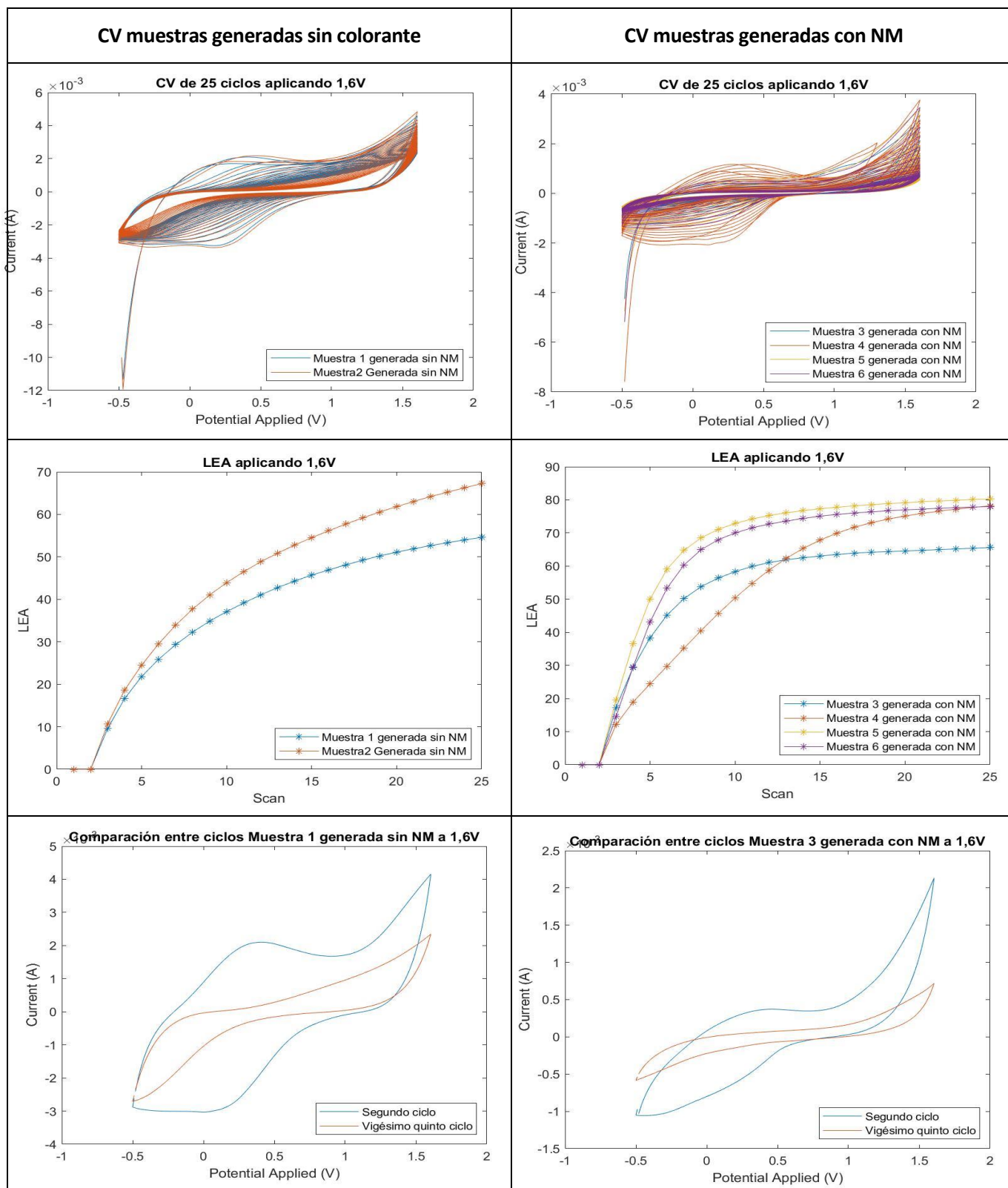
De estos resultados se puede concluir que, la presencia de NM en el electrolito durante la generación que afecta ligeramente respecto a generar el PEDOT sin el colorante. Esta diferencia tan pequeña no sirve para justificar una clara diferencia entre los dos tipos de muestra; así que, se concluirá que el colorante no tiene ningún efecto en la capacidad de carga y descarga del material.

El PEDOT con NM presenta unos valores del LEA en el decimoquinto ciclo que se sitúan entre el 65% en el mejor de los casos y 80% en el peor de ellos; en cambio, el film generado sin presencia de colorante, pese a presentar una pérdida de electroactividad muy elevada, estos se sitúan entre el 55% y 65%.

Por otra parte, si se comparan los ciclos, en el caso del polímero generado en ausencia de colorante, el área comprendida dentro del segundo ciclo es mucho mayor que la que comprende el segundo ciclo del film con NM. Aunque en ambos casos el valor del LEA es muy elevado, el film sin colorante presenta una mayor electroactividad en el segundo ciclo del CV.

Como conclusión se puede extraer que, las muestras generadas sin colorante en el electrolito muestran una mayor electroactividad que el PEDOT generado con NM aunque en ambos casos la capacidad de carga y descarga disminuye mucho a lo largo de los ciclos.

Tabla 2 Comparación del comportamiento entre el polímero generado con y sin presencia de NM en el electrolito



Estudiando los resultados de las voltametrías cíclicas aplicando 1,6V se concluyó que, al reducirse el PEDOT con presencia del NM, parte del colorante pasa a la disolución de acetonitrilo en que se estaba llevando a cabo el CV.

Estas moléculas de NM que abandonaban el film de PEDOT eran incapaces de volverse a introducir en la cadena de polímero provocando una desdopación del mismo. Al perder dopante, la capacidad de carga y descarga se ve afectada.

En la Figura 37 se puede ver como una nube de NM es expulsado del film de polímero y se va disolviendo en la disolución de acetonitrilo y perclorato en la que se llevaban a cabo los CV's.

Durante la aplicación de distintos CV, se observó que el desprendimiento del NM comenzaba justo al inicio de la prueba pero que, alrededor de los 12 ciclos aplicados, el polímero dejaba de desprender colorante.

Este desprendimiento de NM complicaba el estudio del electrocromismo del polímero, ya que, el ligero cambio de color observado, de un violeta muy oscuro a un film con una tonalidad más azul oscuro después de los CV, se debe a esta pérdida de colorante y no al cambio de color propio del polímero.

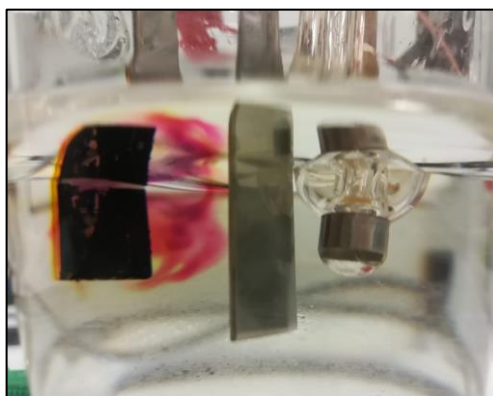


Figura 37 Plano detalle de una muestra de PEDOT siéndole aplicado un CV

Teniendo en cuenta este fenómeno, se decidió hacer un último estudio en el que se aplicarían los CV sobre los films generados con NM y perclorato aunque, en vez de usar la disolución de acetonitrilo 0,1M de perclorato de litio, los films se sumergirían en la disolución acuosa de NM (sin añadir perclorato de litio).

Con este último estudio se pretendía averiguar si, al haber una concentración mucho mayor en la disolución de NM, se facilitaba el proceso de dopado y desdopado producido en la aplicación de los ciclos de carga y descarga.

Además, se buscaba conseguir el electrocromismo que no fue conseguido realizando los anteriores experimentos.

En la Tabla 3 se adjunta en la columna derecha los resultados obtenidos en la aplicación de los CV usando la disolución acuosa de NM. Las diferencias respecto a los resultados obtenidos usando la disolución de acetonitrilo son notables.

Los ciclos presentan una pérdida de electroactividad muy baja aunque, comparando el segundo ciclo en ambos resultados, en el caso del resultado obtenido usando acetonitrilo el área comprendida dentro del ciclo es mucho mayor.

La pérdida de electroactividad es menor para la muestra sometida a CV en disolución acuosa de NM respecto a la muestra sometida a esta prueba en disolución de acetonitrilo y perclorato de litio. No obstante, la electroactividad de esta es significativamente inferior que a la de la segunda.

Respecto al electrocromismo, en esta serie de experimentos realizados solamente se consiguió observar un ligero cambio en la tonalidad de los films tras la aplicación de los CV. Este cambio ha resultado de un color azul muy oscuro casi negro a un azul menos intenso, tal y como se puede observar en la Figura 38.

En esta figura, se observa como los films muestran una apariencia muy similar antes y después de la aplicación de los CV usando como electrolito la disolución acuosa de NM:

El color original se debe a una concentración elevada de moléculas de naranja de metilo que se han incorporado en la red polimérica. Posteriormente, tal y como ya se ha expuesto, la aplicación de ciclos de CV daba lugar a una nube rojiza de NM en el electrolito, fruto de la salida de los aniones de colorante de la red polimérica. Esta pérdida de colorante da lugar a esta variación de la tonalidad.

Al usar como electrolito la disolución de NM se pretendía facilitar la oxidación y reducción de la red polimérica, facilitando así el proceso de electrocromismo; pero, el resultado que se obtuvo fue poco satisfactorio.

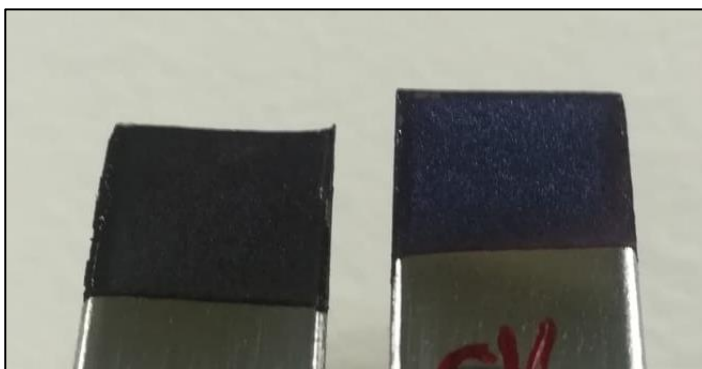
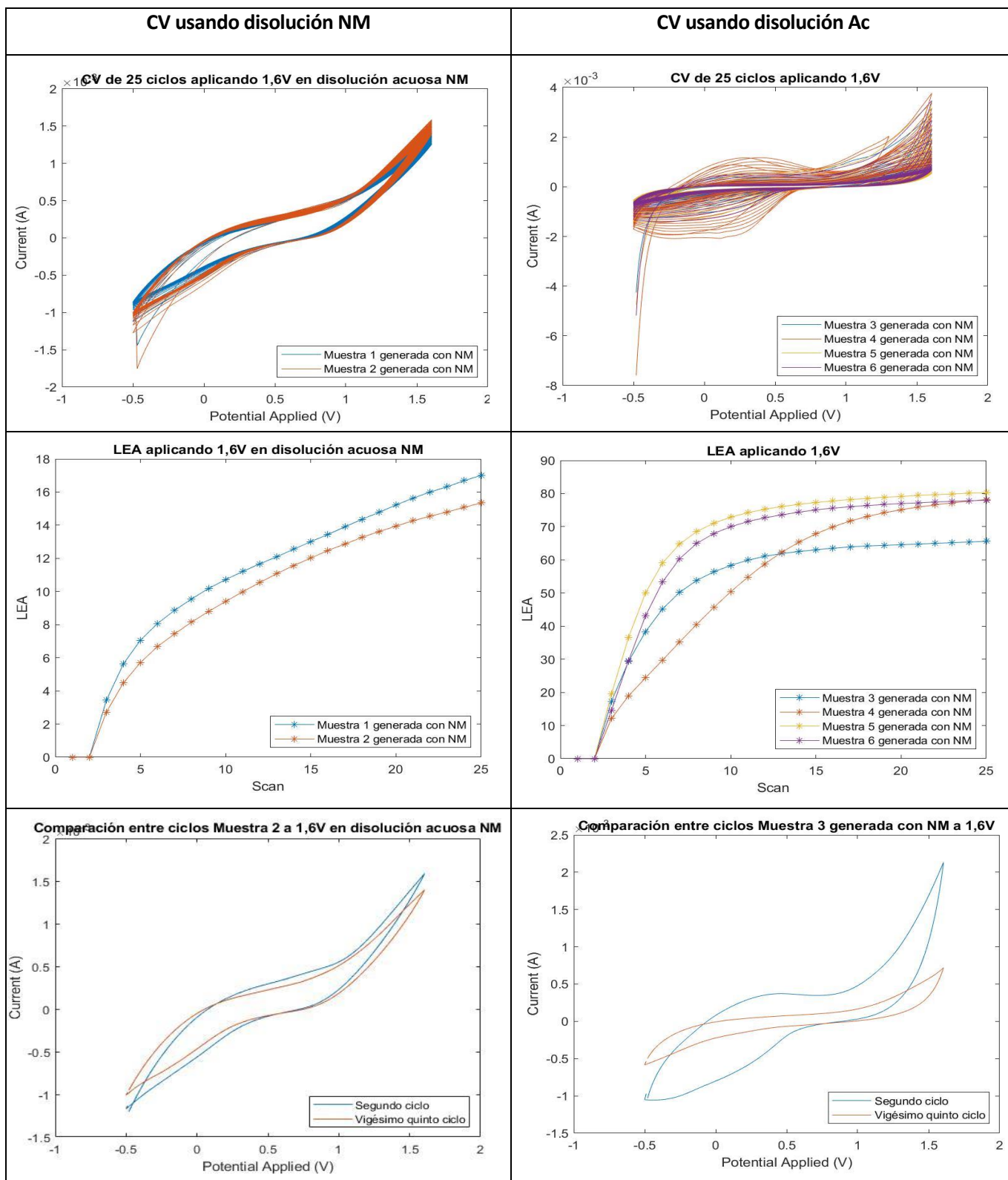


Figura 38 PEDOT antes (izquierda) y después (derecha) de la aplicación de los CV usando como electrolito la disolución de NM

Tabla 3 Comparación de los CV obtenidos en función de la disolución usada en la aplicación de este



9.2. Cronopotenciometrías (CP)

En segundo lugar, dentro de las técnicas de estandarización electroquímicas, se halla la cronopotenciometría cíclica (CPC).

Los films que se usaron para caracterizarlos mediante esta técnica fueron generados mediante un CA aplicando 1,3V hasta 0,5C usando como electrolito la disolución de NM, perclorato de litio y EDOT.

En este caso, se desconocían cuáles eran las mejores variables de corriente y tiempo a aplicar sobre el polímero con tal de poder obtener la mejor respuesta, por tanto, se hicieron varios experimentos variando ambas variables.

La respuesta que se esperaba era un gráfico potencial vs tiempo en que las zonas de carga y descarga fueran iguales y constantes en el tiempo.

El primer experimento que se realizó fue aplicando sobre los electrodos una corriente de 0,2mA y unos intervalos de tiempo de 15s; es decir, cada 15s la corriente pasaba de 0,2mA a -0,2mA.

En el Gráfico 9 referente a la aplicación del CPC descrito anteriormente, se observa como el potencial máximo va decayendo con cada ciclo aplicado sobre el polímero, esto significa que la capacidad de carga de este va disminuyendo.

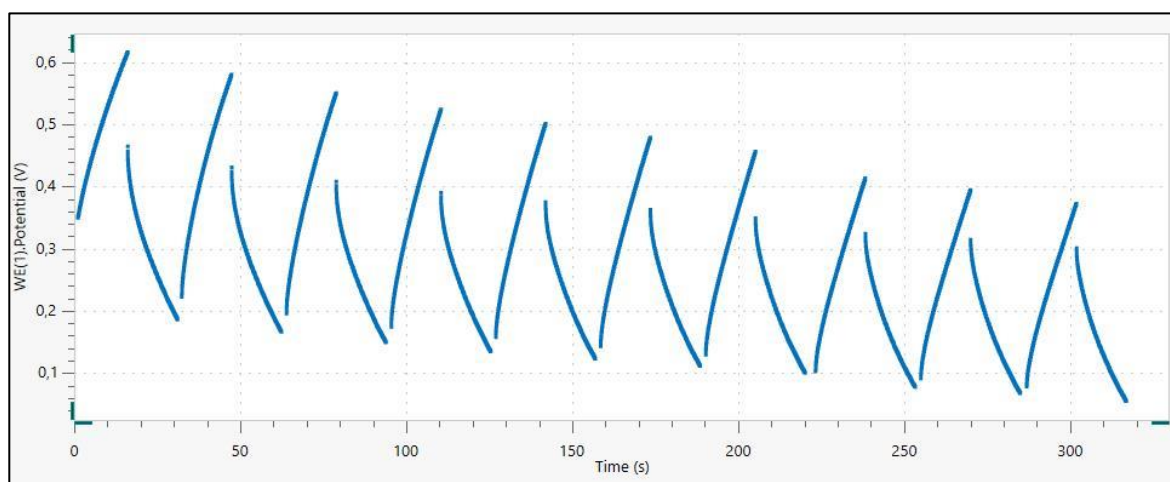


Gráfico 9 CPC aplicando 0,2 mA cada 15s

Viendo que los resultados no eran satisfactorios, se decidió disminuir a 10s los intervalos de tiempo y reducir la corriente aplicada a 0,15mA, el resultado se muestra en el Gráfico 10.

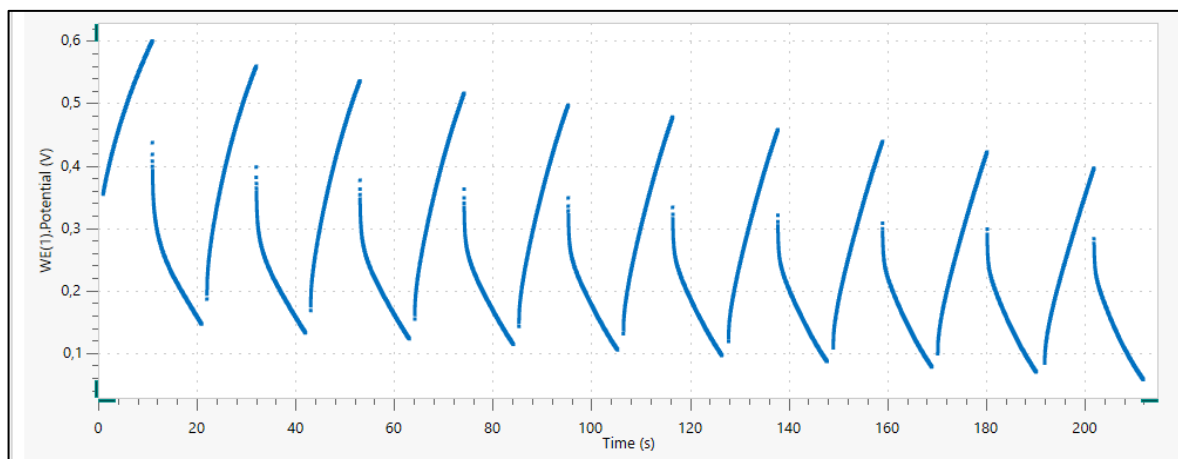


Gráfico 10 CPC aplicando 0,15 mA cada 10s

De la misma manera que el anterior CPC, el hecho de disminuir tanto el tiempo como la corriente aplicada no supone una visible mejora.

En ambos casos, el punto máximo de potencial en el primer ciclo es de alrededor los 0,6V y en el último ciclo de 0,4V, es decir, aunque se disminuya la carga aplicada, el polímero pierde la misma capacidad de almacenaje.

La última prueba que se llevó a cabo fue, aumentar el tiempo a los 20s y disminuir la carga a un valor de 0,1mA.

En este caso, al aumentar el tiempo, el potencial máximo que alcanza en el periodo de carga es mayor que en los anteriores experimentos; al aplicar durante más tiempo la corriente, alcanza un valor mayor de carga. Aun así, el resultado sigue sin ser el esperado.

Dado que, durante la realización de los distintos experimentos, nunca se obtuvo la señal de salida deseada, en la que los valores máximos y mínimos del potencial se mantuvieran constantes a lo largo de los ciclos; se descartó seguir aplicando la cronopotenciometría cíclica como herramienta para la estandarización de las propiedades de los films generados.

9.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

Para la realización de las pruebas referentes a microscopía electrónica, tanto para el SEM como para el AFM, se hizo una pequeña valoración sobre que muestras era preciso estudiar.

En primer lugar, se prepararon una serie de muestras de PEDOT siguiendo el proceso descrito en el punto 7.2. Generaciones aplicando el CA a 1,3V y hasta llegar a los 0,5C.

Asimismo, para poder comparar los resultados obtenidos en las generaciones de PEDOT con el NM, se realizaron unas generaciones a las que denominaremos *blancos*. Estas muestras fueron generadas usando un electrolito que contenía la misma concentración de perclorato de litio (0,02M) que el anterior pero sin NM. En este caso, también fueron generados aplicando un CA a 1,3V hasta una carga de 0,5C.

Por último, teniendo en cuenta el hecho que durante la aplicación de los CV sobre los films generados con NM, parecía que cierta parte del colorante se desprendía del polímero durante los 12 primeros ciclos, se decidió preparar una serie de muestras a las que se les había aplicado los 12 ciclos del CV hasta 1,6V.

Una vez se tuvieron una serie de muestras de cada tipo, se procedió con el estudio microscópico de estas. Para el SEM, se fotografió la superficie a 1000, 5000, 10000 y 50000 aumentos; aunque, en las que se obtuvo un mejor resultado, para la posterior comparación morfológica entre las muestras, fueron las imágenes obtenidas a 5000 y 10000 aumentos.

En las Figuras Figura 39 y Figura 40, referentes a la morfología del PEDOT generado en ausencia de NM, se observan unas conformaciones en forma de góbulos agrupados, formando entre ellos zonas de gran desnivel. Estas imágenes dan una idea de la rugosidad que presenta el polímero generado sin NM.

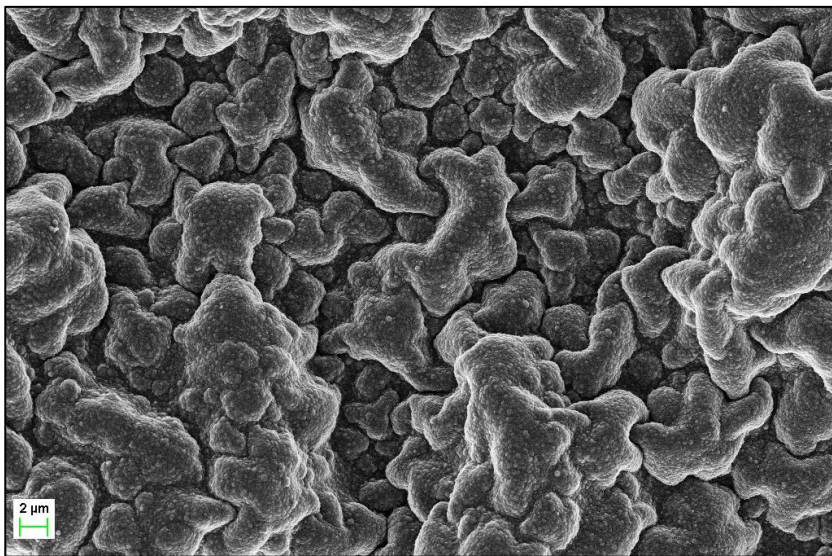


Figura 39 Imagen a 5000 aumentos PEDOT "Blanco"

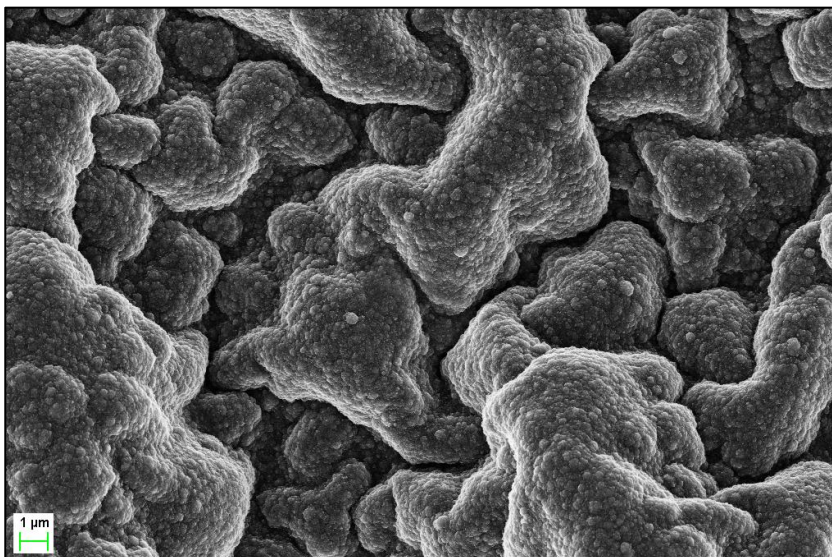


Figura 40 Imagen a 10000 aumentos PEDOT "Blanco"

En segundo lugar, se analizaron los films obtenidos usando el electrolito en presencia del NM, figuras Figura 41 Imagen a 5000 aumentos PEDOT más NM y Figura 42 Imagen a 10000 aumentos PEDOT más NM.

Se presencia claramente un cambio morfológico respecto a las imágenes del PEDOT obtenido en ausencia del NM; evidencia clara de que el colorante ha actuado como agente dopante durante la generación del polímero y las moléculas de este se hayan introducido en las cadenas poliméricas.

Se han formado pequeños glóbulos, bien diferenciados entre ellos, aparentemente esféricos y con una clara orientación en dirección diagonal de la imagen. A parte, se pueden distinguir sobre la superficie de los pequeños glóbulos unas formaciones rectangulares con sección rectangular que, aparentemente, están vacías. En la Figura 42 se ha indicado el detalle en el que se puede observar tal característica.

Estas formaciones rectangulares parecen corresponder a pequeños cristales de NM depositado sobre la superficie del polímero que, tal vez por su tamaño, no pudieron interaccionar con las moléculas de monómero durante la polimerización y no se introdujeron en la cadena monomérica.

Estos pequeños cristales podrían ser los que durante los primeros 12 ciclos del CV abandonaban el film de PEDOT para disolverse en la disolución de acetonitrilo.

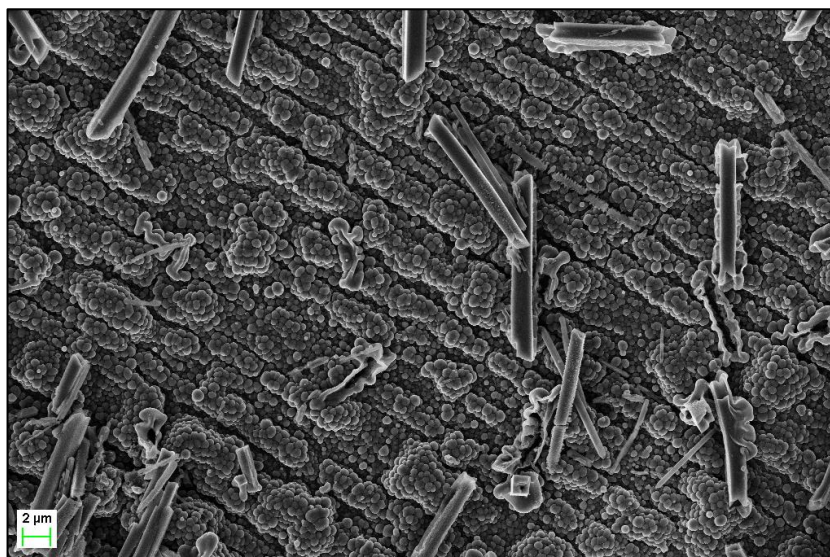


Figura 41 Imagen a 5000 aumentos PEDOT más NM

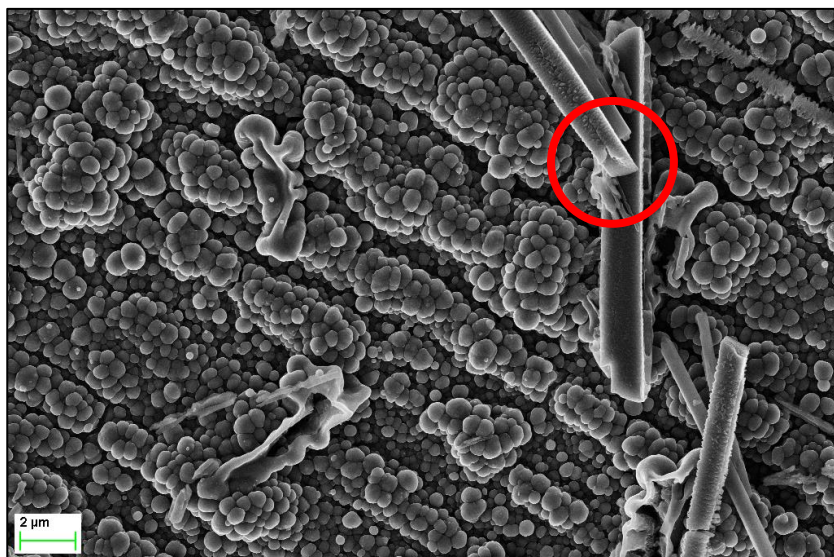


Figura 42 Imagen a 10000 aumentos PEDOT más NM

Por último, las imágenes obtenidas al analizar las muestras de PEDOT generado con presencia de NM en el electrolito y después de que se les aplique 12 ciclos de un CV. Estas imágenes son mucho menos claras de las que no se podrá sacar mucha información.

En la Figura 43, que es un plano más generalizado de la superficie del polímero tras la aplicación de los 12 ciclos voltamétricos, se puede ver claramente como el polímero ha perdido por completo la orientación que presentaba anteriormente.

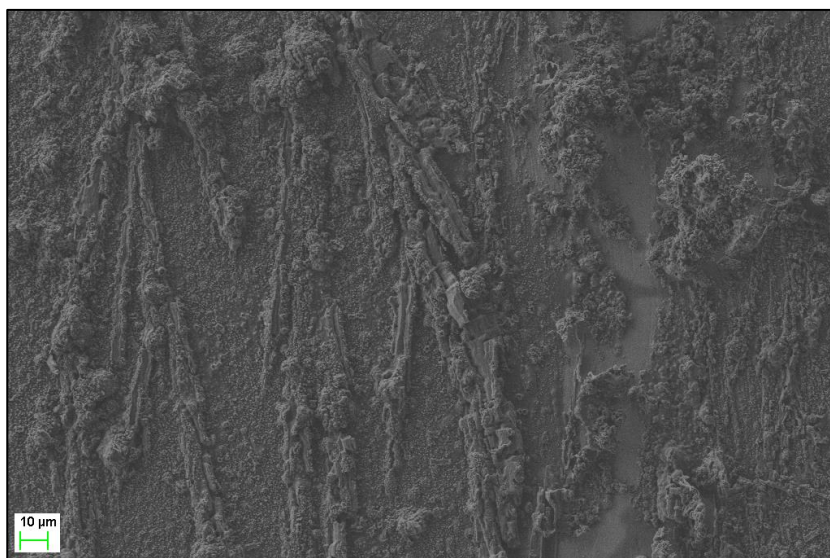


Figura 43 Imagen a 1000 aumentos PEDOT más NM tras 12 ciclos CV

En las dos siguientes imágenes se observa esta pérdida aparente de la orientación y del orden entre los pequeños glóbulos que conforman el polímero además de una posible desaparición de los cristales que se hallaban sobre la superficie.

El hecho de que hayan desaparecido los cristales podría tener sentido juntamente con la hipótesis que se hizo durante la aplicación de diversos CV's que a partir de los 12 ciclos, del polímero ya no se desprendía más colorante.

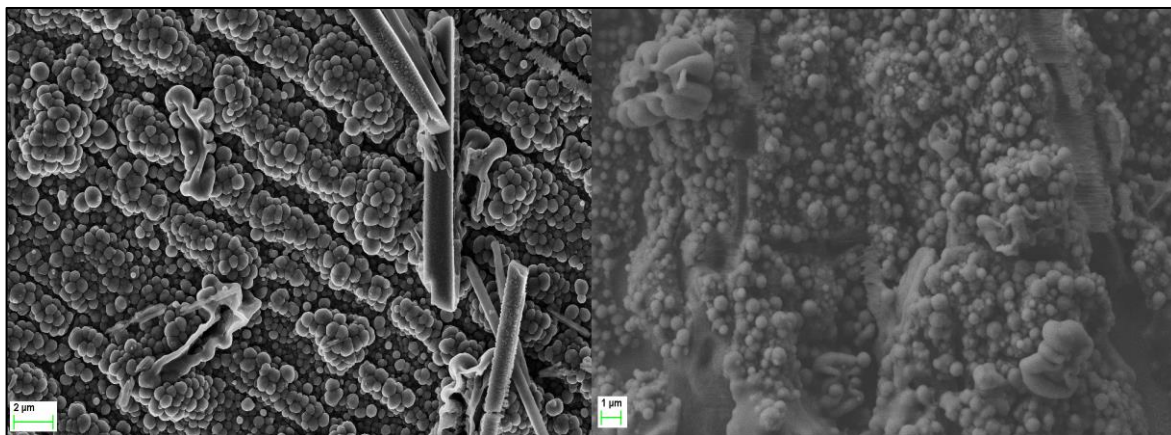


Figura 44 Comparación a 10K aumentos. Izquierda antes del CV, derecha tras el CV

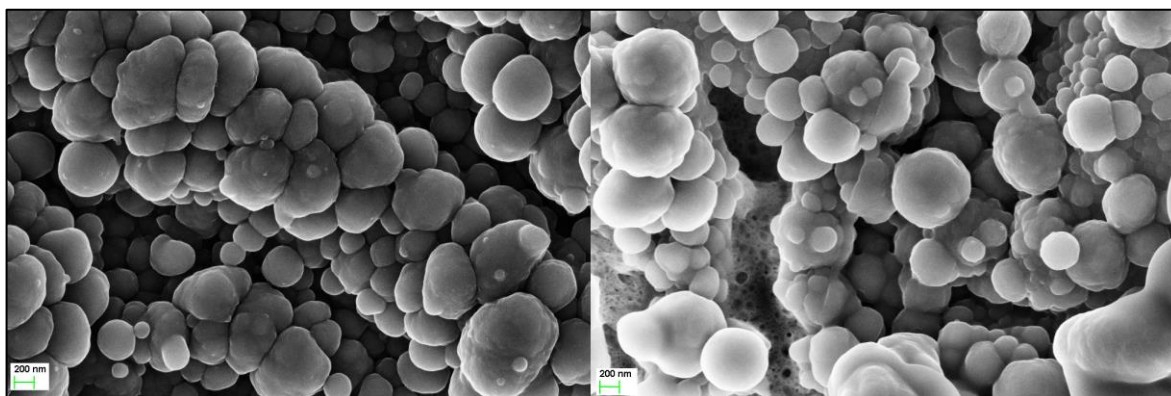


Figura 45 Comparación a 50K aumentos. Izquierda antes del CV, derecha tras el CV

Como conclusión del estudio morfológico llevado a cabo con la aplicación del SEM, se puede garantizar una interacción molecular entre el anaranjado de metilo y el EDOT durante el proceso de polimerización; puesto que, el cambio es evidente.

En segundo lugar, cabe destacar la curiosa organización y orientación que el PEDOT toma durante la polimerización en presencia del colorante; alineación que desaparece tras la aplicación de los ciclos voltamétricos.

9.4. Atomic Force Microscope (AFM)

Tal y como se ha expuesto anteriormente, en el microscopio de fuerza atómica, de la misma manera que se hizo en el SEM; se analizaron tres muestras distintas, el film generado con la disolución de NM y 0,02M de LiClO_4 , el polímero *blanco* y , por último, la capa generada con presencia del anaranjado tras aplicarle 12 ciclos voltamétricos.

En todos los casos, las muestras se generaron mediante la aplicación de un CA a 1,3V, fijando como *cutoff* una carga de 0,5C.

Para el caso del film generado en ausencia del colorante, obtener unos buenos resultados fue muy complicado, con lo que se decidió generar una capa mucho más fina con el objetivo de intentar disminuir la rugosidad de la muestra y facilitar el trabajo al cantiléver.

Por tanto, los resultados obtenidos para la muestra de PEDOT generado sin colorante hacen referencia a films generados hasta una carga máxima de 0,1C.

En todos los casos se estudió un área máxima de $20\mu\text{m}^2$.

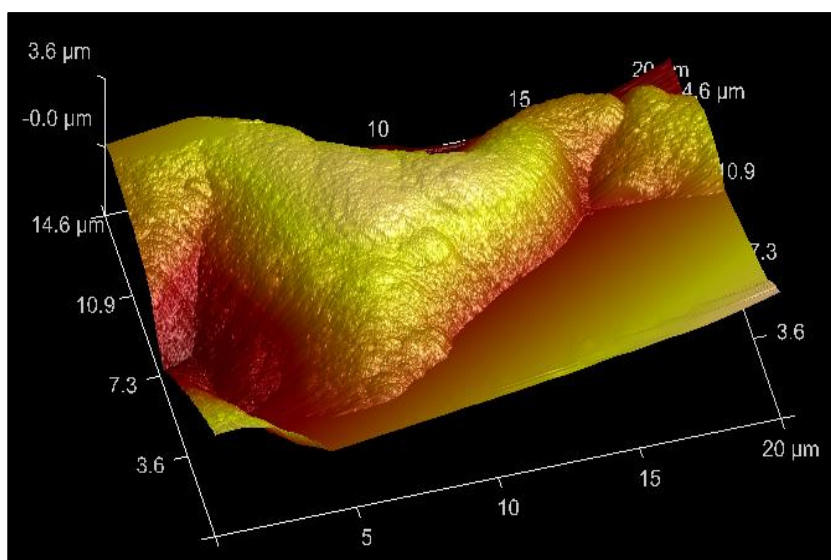


Figura 46 Imagen 3D PEDOT blanco

Tabla 4 Parámetros de rugosidad del PEDOT blanco

Rq	1240nm
Ra	997nm
Rmax	5739nm

La obtención de un resultado representativo para el film de PEDOT generado en la disolución sin colorante fue muy complicado. Como ya se ha mencionado, se tuvo que disminuir la carga máxima de generación hasta 0,1C y, aun así, el cantiléver seguía mostrando complicaciones con la rugosidad de la muestra.

La presencia de desniveles muy pronunciados dificulta el estudio topográfico de una muestra, de todas formas, se pudo obtener una pequeña imagen en la que se puede observar (Figura 46) una zona muy elevada (tonos amarillos) de gran extensión juntamente con zonas muy profundas (tonos rojos). Este resultado presenta una concordancia con la imagen obtenida en el SEM (Figura 40) en la que se observan formaciones de gran extensión juntamente con zonas muy profundas.

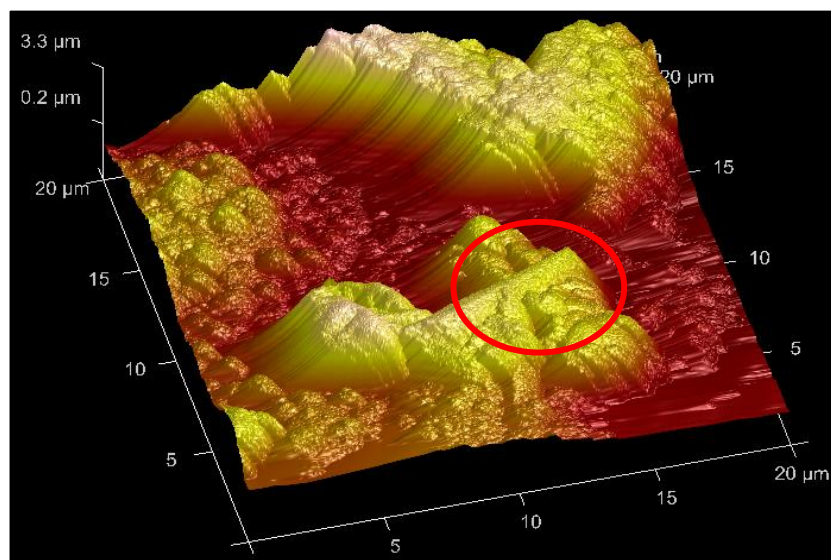


Figura 47 Imagen 3D PEDOT más NM

Tabla 5 Parámetros de rugosidad del PEDOT más NM

Rq	1118nm
Ra	940nm
Rmax	5034nm

Con el análisis de las muestras de PEDOT generado con anaranjado de metilo se continuaron teniendo problemas con los grandes desniveles que presenta la muestra, tal y como indica el elevado valor que presenta la Rmax.

De todas formas, se pudieron obtener algunos resultados significativos, en los que, pese a las distorsiones que presenta la Figura 47, se observa claramente un cambio de morfología frente al resultado obtenido para el PEDOT *blanco*.

Los grandes glóbulos tupidos obtenidos en el PEDOT *blanco*, se abren dando lugar a pequeños picos tanto en las zonas altas como en las bajas.

En la Figura 47 también se puede observar la presencia de una forma (círculo rojo) rectangular de la misma naturaleza que las observadas en las imágenes obtenidas en el SEM.

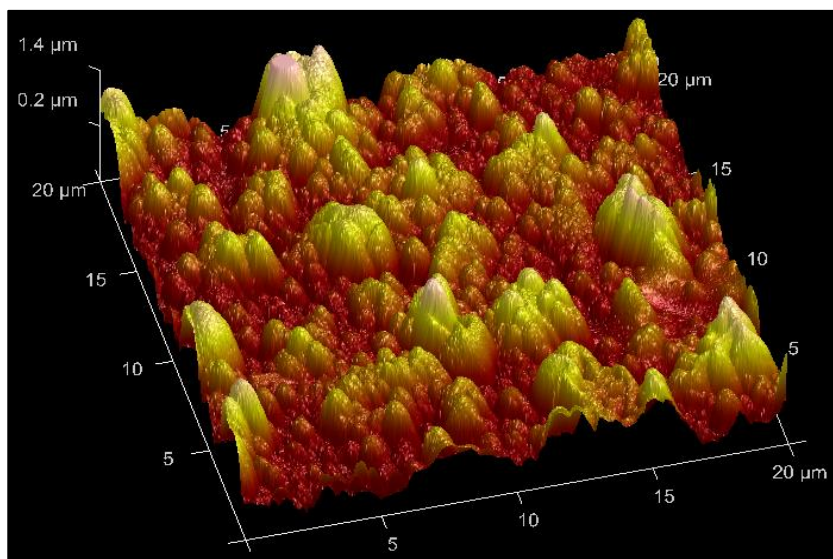


Figura 48 Imagen 3D PEDOT más NM tras 12 ciclos CV

Tabla 6 Parámetros de rugosidad del PEDOT más NM tras 12 ciclos CV

Rq	356nm
Ra	252nm
Rmax	2428nm

Por último, las muestras de PEDOT generadas con el colorante más la posterior aplicación de los 12 ciclos de CV hasta 1,6V.

La morfología que presenta esta muestra es muy distinta de las otras dos, en esta se observa como las zonas altas ocupan una menor superficie, el amarillo no predomina tanto como en las anteriores imágenes; asimismo, los valles, más abundantes, no son tan profundos y de áreas menores.

Esta muestra presenta además, una clara reducción de la rugosidad, conforme con los valores de Rq, Ra y Rmax obtenidos.

Tabla 7 Comparación de los parámetros de rugosidad

	PEDOT <i>blanco</i>	PEDOT TM	PEDOT TM-CV
Rq	1240nm	1118nm	356nm
Ra	997nm	940nm	252nm
Rmax	5739nm	5034nm	2428nm

En la Tabla 7, se adjunta la comparación de los tres parámetros de rugosidad obtenidos para cada una de las tres muestras analizadas.

La rugosidad de las muestras tanto del blanco como del PEDOT generado con anaranjado es muy elevada, siendo la distancia máxima entre pico y valle más del doble que la que presenta el PEDOT generado con el colorante tras los ciclos CV.

De todos modos y, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el SEM; se puede concluir que se tratan de films muy rugosos con valles muy profundas y zonas muy elevadas.

Por otro lado, los parámetros obtenidos para la muestra sometida a los ciclos CV presentan una superficie mucho menos rugosa que las anteriores.

9.5. Ángulo de contacto

Para el análisis de la superficie del polímero generado, se estudió el ángulo de contacto que formaban gotas de agua destilada de volumen constante sobre los films de PEDOT.

Se generaron dos series de muestras distintas: muestras “blancas” de polímero generado en ausencia de colorante en el electrolito y las muestras generadas usando la disolución con el NM.

Dada la naturaleza de la técnica, se precisaban films de polímero mucho más finos ya que, una superficie muy rugosa impediría una buena obtención de los resultados. Para conseguir una capa más fina, se disminuyó la carga que estaba predeterminada como *cutoff* en los CA.

En los films generados en la disolución de agua 0,02M de LiClO₄ se estableció el *Cutoff* de carga hasta 0,15C.

Por otra parte, sabiendo que en presencia del NM, la polimerización era más dificultosa, se disminuyó la carga a la mitad de lo establecido, 0,25C.

Sobre cada film generado se depositarán alrededor de 6 gotas, se supone que films de muestras distintas se comportarán de la misma forma, de tal manera que se podrá tratar la variable como continua.

Para el estudio de los resultados, se adjuntará un gráfico en el que se mostrarán los resultados obtenidos para cada gota de agua además de un estudio estadístico en el que se aplica una distribución normal sobre todos los resultados.

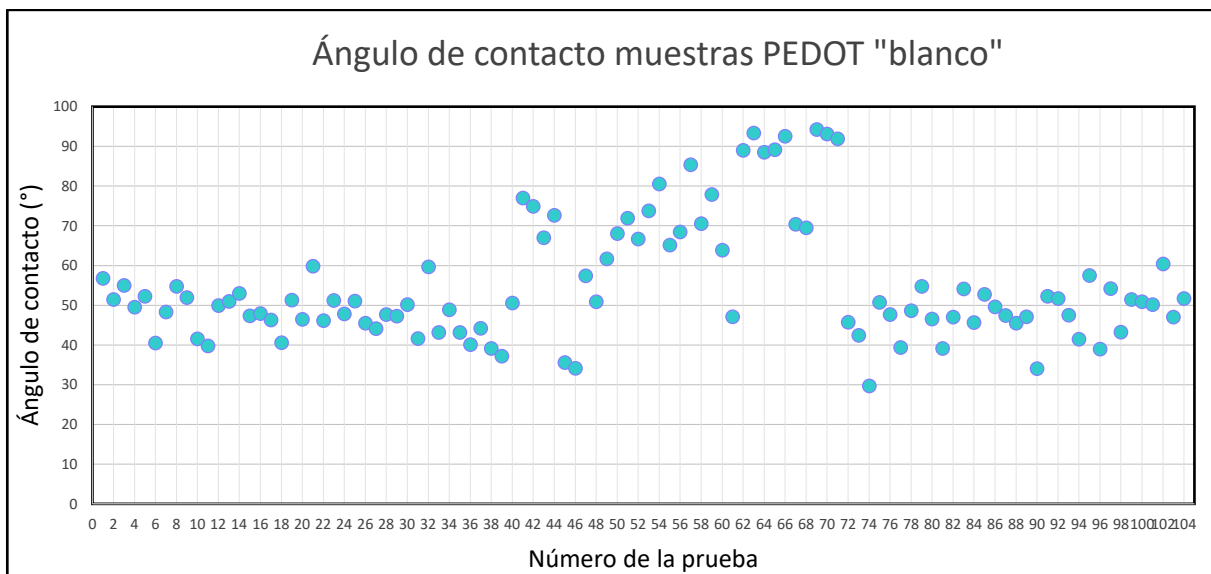


Gráfico 11 Resultados de los distintos ángulos de contacto de cada prueba realizada sobre el PEDOT "blanco"

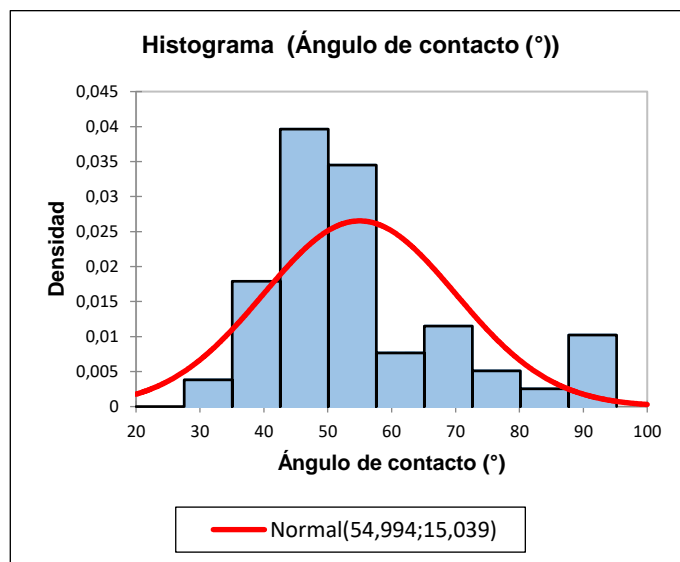


Gráfico 12 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT "blanco"

En el Gráfico 11 se aprecia como des de la prueba 56 hasta la 71 se da lugar a un aumento del valor del ángulo de contacto el cual podría ser causado por unos films generados incorrectamente o que, en vez de depositarse la gota sobre el polímero, esta se estaba depositando sobre la propia placa metálica.

Si se eliminan los datos que presentan un valor mayor a 80°, que pueden considerarse como anomalías, la distribución normal de la prueba presenta la siguiente forma.

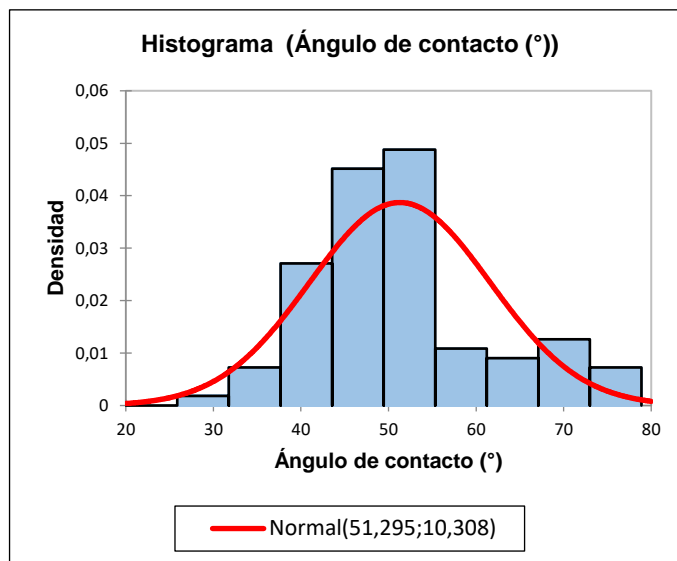


Gráfico 13 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT "blanco" sin valores anómalos

Tabla 8 Parámetros de la distribución normal

Parámetro	Valor (°)
μ	51,295
σ	10,308

Como cabía esperar, al quitar los valores de mayor valor, ha disminuido el valor de μ , obteniendo así un valor medio del ángulo de contacto de 51,295° y una varianza, σ , de 10,308°.

En cuanto al estudio del ángulo de contacto sobre los films generados en presencia del colorante, la aplicación de la técnica no resultó ser todo lo útil que se esperaba.

Pese a estar generado hasta la mitad de la carga de lo habitual, el polímero era muy rugoso; aparte de la rugosidad, presentaba una hidrofilia muy alta, es decir, muchas de las gotas que se depositaban sobre el polímero eran rápidamente absorbidas.

Pese a los inconvenientes descritos, se realizó la prueba y se recolectaron tantos datos como fueron posibles.

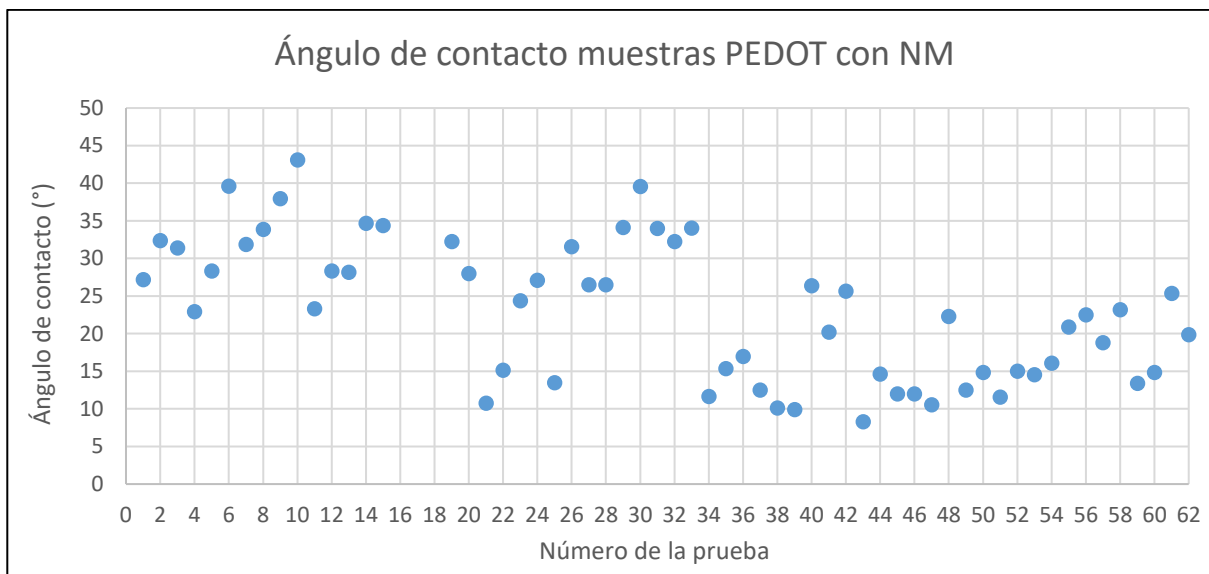


Gráfico 14 Resultados de los distintos ángulos de contacto de cada prueba realizada sobre el PEDOT con NM

Se aprecia claramente como la dispersión de los datos es mucho más aleatoria que en el caso expuesto anteriormente.

De todas formas, se ha aplicado la distribución normal sobre los datos adquiridos con el fin de obtener los valores de la media y la varianza.

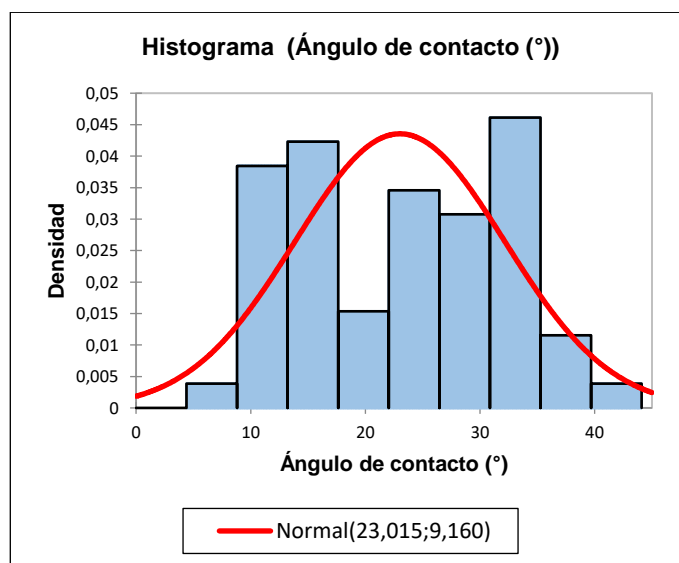


Gráfico 15 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT con NM

En este caso, el valor medio obtenido es de 23,015 grados aunque, el valor de la varianza es muy elevado, por lo que no se puede considerar el resultado como fiable.

Tabla 9 Parámetros de la distribución normal obtenidos del estudio del PEDOT más NM

Parámetro	Valor(°)
μ	23,015
σ	9,160

Como conclusión de los resultados obtenidos en la aplicación de la técnica del ángulo de contacto, se puede afirmar que, el PEDOT generado con presencia del anaranjado de metilo es mucho más hidrófilo que el obtenido en ausencia del colorante, debido a la diferencia que existe entre los valores del ángulo de la gota.

En el caso del PEDOT obtenido en el electrolito sin NM, se puede dar un resultado fiable de la tendencia de la forma de la gota a la que tienden la mayoría de las pruebas, este resultado final viene acompañado con una varianza lo suficientemente pequeña como para afirmar que las gotas forman con la superficie un ángulo de alrededor de los 51 grados.

Por otra parte, la alta hidrofilia que presenta el PEDOT generado con NM, provoca un descenso severo en el valor del ángulo que forman las gotas respecto a la superficie de la muestra. Esta afinidad del agua con el polímero presentó una complicación a la hora de tomar los datos; cosa que provocó la dispersión de datos, aparentemente aleatoria, obtenida en los resultados.

La media aritmética da un valor del ángulo de contacto de 23,015 grados pero, la varianza no es lo suficientemente pequeña respecto al valor de μ como para considerar los datos obtenidos en esta experiencia como fiables.

En la Tabla 10 se resumen los valores finales del ángulo de contacto tras la realización del estudio estadístico.

Tabla 10 Comparación entre los valores del ángulo de contacto obtenidos

	PEDOT Blanco (°)	PEDOT TM (°)
μ	51,295	23,015
σ	10,308	9,160

Retornando a la Figura 35, en la que se exponen los diferentes escenarios que se pueden dar durante el estudio del ángulo de contacto, en ambos casos; PEDOT blanco y PEDOT generado con NM, presentan un ángulo de contacto menor a 90 grados.

Por tanto, en ambos casos se puede concluir que la superficie presenta una alta mojabilidad.

En el PEDOT *blanco*, formado sin la presencia de colorante en el electrolito, la tendencia general es a formar un ángulo de contacto con la gota de agua de unos $51,3^\circ$, un mayor ángulo equivale a una superficie más hidrófoba.

Por otra parte, el film de PEDOT generado con el colorante, presenta un ángulo mucho menor, además que, durante el estudio muchas de las gotas depositadas eran rápidamente absorbidas por el polímero. Por tanto se puede afirmar que el anaranjado de metilo provoca una elevada hidrofiliidad, mayor que la que presenta el PEDOT *blanco*.

10. Gestión de los residuos

Para prevenir cualquier tipo de accidente durante la realización de las sesiones de laboratorio, aparte de evitar cualquier tipo de riesgo para el medio ambiente tras el posterior uso de todos los reactivos usados durante el proyecto, todos los residuos generados fueron abocados en los contenedores pertinentes.

Los residuos se diferencian en dos tipos:

- *Disolventes halogenados*: todas las disoluciones usadas para las generaciones de polímero, con presencia de perclorato de litio y las disoluciones de acetonitrilo más perclorato de litio usadas para la realización de las técnicas de caracterización.
- *Disolventes no halogenados*: residuo generado tras la limpieza de los electrodos con agua y acetona con presencia de anaranjado de metilo, disolución de acetonitrilo y agua usada para la limpieza de los films tras las generaciones.

Los electrodos con PEDOT sobre la superficie, son lavados con abundante agua y se les pasaba un papel con acetona, el residuo de agua, acetona y PEDOT se tiraba al contenedor de disolventes halogenados por la presencia de perclorato de litio en la disolución.

Conclusiones

Una vez finalizadas todas las sesiones de laboratorio, analizados todos los resultados obtenidos durante este periodo de tiempo y, teniendo en cuenta los objetivos marcados en el inicio del proyecto, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

- En primer lugar, se ha conseguido realizar un estudio de la electropolimerización de PEDOT en solución acuosa con incorporación de NM como dopante acotando las variables que afectan a dicho proceso. La falta de bibliografía al respecto ha supuesto un problema en la realización de este.

Para la determinación del proceso experimental para la correcta generación del polímero se han requerido de muchas sesiones de laboratorio dedicadas exclusivamente al *prueba y error*. En dichas sesiones, aunque no se obtenían los resultados esperados o, directamente, no se obtenían resultados; servían para ir modificando parámetros como la concentración de perclorato de litio en la disolución de anaranjado de metilo o el tiempo de agitación de la disolución entre generación y generación.

- Tras el ajuste de todos los parámetros que se consideraba que afectaban al proceso, se consiguió establecer un método experimental en el que se ha comprobado una correcta generación del PEDOT.

Una vez generados los films de PEDOT, se aplicaron las distintas técnicas electroquímicas, de las que se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de las voltametrías cíclicas a un potencial de 1,6V demuestran que el polímero generado con NM en el electrolito pierde mucha capacidad de carga y descarga a lo largo de los ciclos. Las mismas pruebas aplicadas sobre el PEDOT *blanco*, indican un comportamiento muy similar; es decir, se puede concluir que la presencia de colorante no tiene efectos significativos en la capacidad de carga y descarga.
- El PEDOT *blanco* presenta una mayor electroactividad que el generado con NM.
- Aplicando el mismo potencial que el usado en la generación para la aplicación de los CV, 1,3V, sobre el polímero generado con NM, se obtiene un comportamiento mejor, con valores de LEA mucho menores en comparación a los obtenidos con la aplicación de los CV a 1,6V sobre las mismas muestras.
- En ninguno de los experimentos llevados a cabo durante la investigación se pudo apreciar un cambio de color significativo. El único cambio de color observado era fruto de la pérdida de colorante de la red polimérica en la aplicación de los CV.
- Los resultados de las cronopotenciometrías cíclicas no fueron los esperados. Del mismo modo que con los CV, se puede concluir que el film no es capaz de resistir la aplicación de ciclos repetitivos, en este caso ciclos de carga.

Por otra parte, del estudio de las propiedades físicas del PEDOT, se puede concluir que:

- El colorante influye en la morfología del polímero, es decir, entre el colorante y el monómero se da lugar a una interacción en el momento de la polimerización que provoca un cambio morfológico del mismo.
- Con los parámetros extraídos de las pruebas de AFM para el estudio topográfico de la muestra, se concluye que tanto el PEDOT *blanco* como el generado con presencia de NM son films muy rugosos y que, la aplicación de los CV implica una elevada disminución de esta.
- Tanto el PEDOT *blanco*, como el generado con presencia de anaranjado de metilo presentan una alta mojabilidad; aunque, el film con NM presenta una mayor hidrofiliidad.

Como propuestas para posibles proyectos que puedan proceder, en cuanto a las propiedades electroquímicas, deberían realizarse más experimentos con el objetivo de someter a estudio otros de los parámetros eléctricos que posee un polímero como la medida de la capacitancia y la constante dieléctrica.

Además, con tal de observar más acuradamente el electrocromismo, se podría aplicar un estudio ultravioleta visible con el objetivo de comprobar con exactitud si se realiza un cambio de color o no.

Análisis Económico

En este apartado, dado que no se trata de un proyecto de ingeniería, sino que ha sido un proyecto de investigación, se presentará un desglose de los diferentes gastos que ha supuesto la realización del trabajo.

Durante las sesiones de laboratorio se realizó un diario en el que se anotaban todos los pasos realizados en el laboratorio; con la información del diario extraeremos la cantidad aproximada de reactivos usados durante la realización de la investigación y el cómputo total de días trabajados en el laboratorio.

Según el diario de laboratorio se han realizado 65 sesiones de unas 4 horas cada una, es decir, 260 horas.

En primer lugar, los gastos referentes al uso del laboratorio y el equipo usado. En el concepto de material de laboratorio se incluye el uso del material de vidrio como por ejemplo la celda electrolítica, los vasos, electrodos metálicos, etc.

En cuanto el precio por horas del equipo usado, puesto que no se dispone de un valor exacto, se aproximará el precio de alquiler mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Precio unitario } (\text{€/hora}) = \frac{\text{Precio del equipo } (\text{€})}{\text{vida útil (horas)}} + \text{Coste mantenimiento } (\text{€/hora}) \quad (14)$$

Estimando una vida útil de 2 años para el electrodo de referencia y de 10 años para el potencióstato/galvanostato y para el medidor del ángulo de contacto.

Estableciendo una jornada laboral de 8 horas diarias y un año con 250 días laborables.

En cuanto al coste de mantenimiento, se considera el coste que supone una hora de técnico de laboratorio¹ por cada año de vida útil dedicado al mantenimiento del equipo.

En la ecuación (15) se ejemplifica el cálculo del precio unitario para cada herramienta usada, en la Tabla 11 se exponen todos los precios desglosados.

$$\begin{aligned} \text{Precio Electrodo } (\text{€/hora}) &= \frac{250\text{€}}{2 \text{ años} \cdot 250 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 8 \frac{\text{horas}}{\text{día}}} + 2 \text{ años} \cdot \frac{10\text{€}}{\text{hora} \cdot \text{año}} \\ &= 20,06\text{€/hora} \end{aligned} \quad (15)$$

¹ Según los convenios, el precio de técnico de laboratorio se establece en 10€/hora

Tabla 11 Precios y vidas útiles de los equipos usados

	Precio del equipo (€)	Vida útil (horas)	Precio unitario (€/hora)
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT101	5000	20000	100,25
OCA 15EC	10000	20000	100,5
Electrodo de referencia	250	4000	20,06

Las 260 horas totales de laboratorio se pueden desglosar en los siguientes campos, el resto de horas no computadas en la siguiente tabla se consideran horas de trabajo en el laboratorio invertidas en la preparación de las disoluciones y la limpieza del material.

Tabla 12 Desglose de las actividades realizadas en el laboratorio

Actividad	Horas
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT101 y electrodo de referencia ¹	130 horas
SEM	3 horas
AFM	6 horas
Ángulo de contacto	6 horas

Teniendo en cuenta todos los valores estimados, se procede con el cómputo del precio total estimado por el uso del material de laboratorio.

¹ De todas las horas de laboratorio, dado que se realizaban más actividades a parte de la realización de técnicas electroquímicas en el potenciostato/galvanostato y el electrodo de referencia, se estima que solamente 2 horas al día se usaban dichas herramientas.

Tabla 13 Precio final del uso del equipo y del laboratorio durante el proyecto

Concepto	Precio unitario (€/hora)	Precio (€)
Alquiler del laboratorio	15	3810
Material de laboratorio	10	2540
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT101	100,25	13032,5
OCA 15EC	100,5	603
Electrodo de referencia	20,06	2607,8
	Total	22593,3

En la siguiente tabla se expone el coste total desglosado referente al uso de reactivos. En este apartado, pese tener el diario de laboratorio es muy complicado conocer con exactitud el consumo de reactivos realizado durante las sesiones de laboratorio.

Se hará una aproximación teniendo en cuenta las sesiones de laboratorio totales realizadas.

Tabla 14 Coste de reactivos

Concepto	Precio unitario (€/unidad)	Cantidad usada	Precio final (€)
EDOT	84€/10g	2g	16,8
Acetona	15€/L	1L	15
Acetonitrilo	50€/L	1L	50
Anarjado de metilo	45€/100g	20g	9
Perclorato de Litio	205€/50g	10g	41
		Total	131,8

En cuanto a las sesiones dedicadas para la realización de las pruebas de microscopía, tanto el SEM como el AFM, se considerarán como servicios externos.

Este coste no será el precio real puesto que, estas pruebas fueron realizadas por profesionales de la UPC, becados por la misma.

Para la realización del análisis económico del proyecto se considerará como si la actividad hubiera sido realizada por un técnico externo al que se le habría pagado tanto las horas del técnico como las horas de uso del equipo.

Concepto	Coste equipo (€/hora)	Coste técnico (€/hora)	Horas realizadas (horas)	Total (€)
SEM	100	300	3	1200
AFM	100	300	6	2400
			Total	3600

Por último, en cuanto coste que ha supuesto mi trabajo durante la realización del proyecto, puesto que aún no cuento con el título de graduado en Ingeniería Química y no dispongo del título de técnico de laboratorio, se dará por válido el precio por hora estipulado por la UPC para un estudiante en prácticas.

Solamente se tendrán en cuenta las horas realizadas en el laboratorio, todas las horas invertidas para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos no se contabilizarán.

Tabla 15 Coste del trabajo en el laboratorio

Concepto	Coste (€/hora)	Horas totales	Coste total
Estudiante en prácticas	7	260	1820

Sumando los valores de todos los conceptos descritos en las tablas anteriores, se obtendrá el coste total del proyecto.

Concepto	Coste (€)
Equipo de laboratorio	22593,3
Reactivos	131,8
Servicios externos	3600
Trabajo en el laboratorio	1820
Total	28145,1

Bibliografía

- [1] «Real Academia Española. Diccionario de la lengua Española,» 2001. [En línea]. Available: <http://dle.rae.es/srv/search?m=30&w=pol%C3%ADmero>. [Último acceso: 8 Octubre 2018].
- [2] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Nueva York: Wiley-Interscience, 2004.
- [3] L. Dai, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices*, London: Springer, 2004.
- [4] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán y F. Estrany, «Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Steel Electrodes: Properties and Characterization,» *Journal of Polymer Research*, vol. 13, nº 3, pp. 193-200, 2006.
- [5] Y. Li, D. Lu y C. Wong, «Intrinsically Conducting Polymers (ICPs),» de *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, New York, Springer New York.
- [6] G. L. Barbara, «Nobel Prize in Chemistry Salutes the Discovery of Conducting Polymers,» *Physics Today*, nº 53, DOI: 10.1063/1.1341909, 2000.
- [7] A. Eleine, J. Iribarren, J. Casanovas y C. Alemán, «Polímeros Conductores con Aplicaciones Biomédicas y Biotecnológicas,» de *Química e Industria*, Barcelona, 2004.
- [8] F. Estrany, *Apuntes de la Asignatura: Polímeros electroactivos*, Barcelona: Departament d'Enginyeria Química de la UPC.
- [9] F. Jonas, L. ". Groenendaal, D. Freitag, H. Pielartzik y J. R. Reynolds, «Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future,» *Advanced Materials*, vol. 12, nº 7, pp. 481-494, 2000.
- [10] S. Kirchmeyer y K. Reuter, «Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),» *Journal of Materials Chemistry*, 2004; DOI: 10.1039/b417803n.
- [11] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. Halis Isikgor y J. Ouyang, «Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices,» *Materials in Electronics*, vol. 26, nº 7, pp. 4437-4462, 2015; DOI 10.1007/s10854-015-2895-5.
- [12] B. Sankaran y J. R. Reynold, «High-Contrast Electrochromic Polymers from Alkyl-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes),» *Macromolecules*, vol. 30, nº 9, pp. 2582-2588, 1997, DOI:10.1021/ma961607w.
- [13] P. Camurlu, «Polypyrrole derivatives for electrochromic applications,» *RSc Advances*, vol. 4, nº 99, p. 55832–55845, 2014, DOI: 10.1039/c4ra11827h.

- [14] R. G. Sandberg, G. H. Henderson, R. D. White y E. M. Eyring, «Kinetics of Acid Dissociation-Ion Recombination of Aqueous Methyl Orange,» *The Journal of Physical chemistry*, vol. 76, nº 26, pp. 4023-4025, 1972.
- [15] N. Elgrishi, R. K. J., B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. Eisenhart y J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, North Carolina: ACS Publications, DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361, 2018, pp. 197-206.
- [16] D. Browson y C. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Manchester: Springer, 2014.
- [17] «PubChem, Open Chemistry Database,» National Center for Biotechnology Information, [En línea]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl_orange#section=Top. [Último acceso: 19 Noviembre 2018].
- [18] H. B. Harvey y B. J. Allen, «Cyclic Chronopotentiometry,» *Analytical Chemistry*, vol. 35, nº 9, pp. 1121-1125, 1963; DOI: 10.1021/ac60202a048.
- [19] R. Nieuwland, E. van der Pol, G. Chris y A. Sturk, *Platelet-Derived Microparticles*, Amsterdam: Academic Press; DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387837-3.00022-5>, 2012.
- [20] B. KYEYUNE, *Atomic Force Microscopy*, Finland: Research Gate; DOI: 10.13140/RG.2.2.17356.10887, 2017.
- [21] J. Puiggalí, «Atomic Force Microscope,» de *Apuntes Tecnologías Químicas Avanzadas*, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [22] O. P. Choudhary y Priyanka, «Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components,» *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, vol. 6, nº 5, pp. 1877-1882, 2017; DOI: 10.20546/ijcmas.2017.605.207.
- [23] J. C. Yarbrough, J. P. Rolland, †. J. M. DeSimone, M. E. Callow y J. A. Finla, «Contact Angle Analysis, Surface Dynamics, and Biofouling Characteristics of Cross-Linkable, Random Perfluoropolyether-Based Graft Terpolymers,» *Macromolecules*, vol. 39, nº 7, pp. 2521-2528, 2006.
- [24] F. Rupp, R. A. Gittens, L. Scheideler, A. M. B. D. Boyan, Z. Schwartz y J. Geis-Gerstorfer, «A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects,» *Acta Biomaterialia*, vol. 10, nº 7, pp. 2894-2906, 2014; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.040>.
- [25] «Scientific and Technical Services at the UPC,» UPC, [En línea]. Available: <https://www.upc.edu/sct/en/equip/778/contact-angle-measure.html>. [Último acceso: 15 Diciembre 2018].
- [26] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao y N. Asanuma, «An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors,» *Scientific Reports*, vol. 7, nº 45048, 2017, doi: 10.1038/srep45048.

- [27] «Shenzhen Capchem Technology Co,» 2002. [En línea]. Available: <http://en.capchem.com/monomers-782.html>. [Último acceso: 19 Noviembre 19].
- [28] P. T. Kissinger y H. W. R., «Cyclic Voltammetry,» *Journal of chemical education*, pp. 702-706, 1983.
- [29] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier Science, ISBN: 9780080469300, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>, 2006.
- [30] S. Pyun, H. Shin, J. Lee y J. Go, *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, Berlin: Springer; , 2012.
- [31] M. Fabretto, K. Zuber, a. C. Hall, P. Murphy y H. Griesser, «The role of water in the synthesis and performance of vapour phase polymerised PEDOT electrochromic devices,» de *Journal of Materials Chemistry*, Mawson Laskes, The Royal Society of Chemistry, 2009.
- [32] J. Roncali, P. Blanchard y P. Frère, «3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems,» de *Journal of Materials Chemistry*, París, The Royal Society of Chemistry; DOI: 10.1039/b415481a, 2005.
- [33] L. Dai, «Chapter 2, Conducting Polymers,» de *Intelligent Macromolecules for Smart Devices* , Londres, Springer-Verlag London; ISBN: 978-1-85233-510-6; DOI: 10.1007/b97517, 2004.
- [34] H. Ma, B. Wang y L. Xiaoyan, «Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, nº 2, pp. 492-498, 2007, DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.04.020.

Índice de Figuras

Figura 1 Cadena de Poliacetileno _____	13
Figura 2 Movimiento de los electrones π . Fuente [6] _____	14
Figura 3 Band gap de los distintos tipos de materiales. Fuente [8] _____	14
Figura 4 Descripción esquemática de la formación de los polarones y bipolarones en una cadena de poliacetileno dopado. Fuente [3] _____	15
Figura 5 Diferentes tipos de la movilidad de carga en un polímero conductor. Fuente [6] _____	16
Figura 6 Estructura molecular del PEDOT. Fuente [9] _____	17
Figura 7 Estructura molecular del PEDOT:PSS. Fuente [11] _____	17
Figura 8 Estados oxidado y reducido del PEDOT. Fuente [12] _____	18
Figura 9 Estructura molecular del Anaranjado de Metilo. Fuente [13] _____	19
Figura 10 Oxidación del EDOT. Fuente [14] _____	20
Figura 11 Formación del dímero. Fuente [14] _____	21
Figura 12 Desprotonación del dímero. Fuente: [14] _____	21
Figura 13 PEDOT con el dopante introducido en la cadena. Fuente [15] _____	21
Figura 14 Esquema del montaje usado para la realización de los experimentos _____	22
Figura 15 Gráfico potencial-tiempo en una voltametría cíclica. Fuente [17] _____	23
Figura 16 Voltamograma cíclico. Fuente [17] _____	24
Figura 17 Evolución del potencial en una cronoamperometría. Fuente [17] _____	24
Figura 18 Gradiente corriente-tiempo. Fuente [17] _____	25
Figura 19 Distintos experimentos realizados mediante la cronopotenciometría Fuente [18] _____	25
Figura 20 Potenciostato/galvanostato usado para la aplicación de las técnicas electroquímicas _____	27
Figura 21 Celda electroquímica _____	28
Figura 22 Electrodo de trabajo largos _____	29
Figura 23 Electrodo de trabajo pequeño _____	29
Figura 24 Electrodo de referencia _____	30
Figura 25 Material de vidrio usado en los experimentos _____	30
Figura 26 Imagen de la disolución saturada de NM en agua. _____	34
Figura 27 Ejemplo de muestra de PEDOT generada usando la disolución de NM _____	36
Figura 28 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,4V _____	36
Figura 29 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,1V _____	37
Figura 30 Muestra de PEDOT generada aplicando una crono amperometría a 1,3V _____	38
Figura 31 Esquema de las partes de un AFM. Fuente [21] _____	46

Figura 32 Microscopio AFM _____	47
Figura 33 Esquema de las partes del SEM. Fuente [22] _____	48
Figura 34 Esquema de los parámetros del ángulo de contacto. Fuente [23] _____	49
Figura 35 Relaciones entre la tensión superficial y la mojabilidad de un sólido. Fuente [24] _____	50
Figura 36 Fotografía del OCA 15EC. Fuente [25] _____	50
Figura 37 Plano detalle de una muestra de PEDOT siéndole aplicado un CV _____	59
Figura 38 PEDOT antes (izquierda) y después (derecha) de la aplicación de los CV usando como electrolito la disolución de NM _____	60
Figura 39 Imagen a 5000 aumentos PEDOT “Blanco” _____	64
Figura 40 Imagen a 10000 aumentos PEDOT “Blanco” _____	64
Figura 41 Imagen a 5000 aumentos PEDOT más NM _____	65
Figura 42 Imagen a 10000 aumentos PEDOT más NM _____	66
Figura 43 Imagen a 1000 aumentos PEDOT más NM tras 12 ciclos CV _____	66
Figura 44 Comparación a 10K aumentos. Izquierda antes del CV, derecha tras el CV _____	67
Figura 45 Comparación a 50K aumentos. Izquierda antes del CV, derecha tras el CV _____	67
Figura 46 Imagen 3D PEDOT blanco _____	68
Figura 47 Imagen 3D PEDOT más NM _____	69
Figura 48 Imagen 3D PEDOT más NM tras 12 ciclos CV _____	70
Figura 49 Pictograma peligro _____	91
Figura 50 Pictogramas Comburente e irritante _____	92
Figura 51 Pictograma peligro _____	93
Figura 52 Pictograma inflamable e irritante _____	94
Figura 53 Pictogramas inflamable, peligro y riesgo mutágeno _____	95
Figura 54 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,6V _____	99
Figura 55 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V _____	100
Figura 56 CV 25 ciclos de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V _____	100
Figura 57 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V _____	101
Figura 58 CPC 1mA cada 20s _____	101
Figura 59 CPC 1mA cada 20s _____	102
Figura 60 CPC 0,5mA cada 20s _____	102
Figura 61 CPC 0,1mA cada 20s _____	102

Índice de Tablas

Tabla 1 Comparación entre el comportamiento del polímero aplicando 1,3V y 1,6V	56
Tabla 2 Comparación del comportamiento entre el polímero generado con y sin presencia de NM en el electrolito	58
Tabla 3 Comparación de los CV obtenidos en función de la disolución usada en la aplicación de este	61
Tabla 4 Parámetros de rugosidad del PEDOT blanco	68
Tabla 5 Parámetros de rugosidad del PEDOT más NM	69
Tabla 6 Parámetros de rugosidad del PEDOT más NM tras 12 ciclos CV	70
Tabla 7 Comparación de los parámetros de rugosidad	71
Tabla 8 Parámetros de la distribución normal	73
Tabla 9 Parámetros de la distribución normal obtenidos del estudio del PEDOT más NM	75
Tabla 10 Comparación entre los valores del ángulo de contacto obtenidos	75
Tabla 11 Precios y vidas útiles de los equipos usados	81
Tabla 12 Desglose de las actividades realizadas en el laboratorio	81
Tabla 13 Precio final del uso del equipo y del laboratorio durante el proyecto	82
Tabla 14 Coste de reactivos	82
Tabla 15 Coste del trabajo en el laboratorio	83

Índice de Gráficos

Gráfico 1 Voltametría cíclica de control _____	43
Gráfico 2 Ejemplo de Voltametría cíclica 25 ciclos PEDOT _____	44
Gráfico 3 Señal de entrada en la aplicación de un CP cíclico _____	45
Gráfico 4 CV cíclicos aplicando 1,3V sobre muestras generadas en presencia de NM _____	53
Gráfico 5 Comparación entre ciclos de la muestra 1 generada en presencia de NM _____	53
Gráfico 6 Comparación entre ciclos de la muestra 2 generada en presencia de NM _____	54
Gráfico 7 Representación gráfica del LEA respecto cada ciclo _____	54
Gráfico 8 CV cíclico aplicando 1,6V sobre muestras generadas con NM _____	55
Gráfico 9 CPC aplicando 0,2 mA cada 15s _____	62
Gráfico 10 CPC aplicando 0,15 mA cada 10s _____	63
Gráfico 11 Resultados de los distintos ángulos de contacto de cada prueba realizada sobre el PEDOT "blanco" _____	72
Gráfico 12 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT "blanco" _____	72
Gráfico 13 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT "blanco" sin valores anómalos _____	73
Gráfico 14 Resultados de los distintos ángulos de contacto de cada prueba realizada sobre el PEDOT con NM _____	74
Gráfico 15 Distribución normal resultados obtenidos sobre el PEDOT con NM _____	74
Gráfico 16 CV de control Electrolito Agua más LiClO ₄ hasta 1,1V _____	96
Gráfico 17 CV de control Electrolito Agua más LiClO ₄ hasta 1,4V _____	97
Gráfico 18 CV de control Electrolito Agua NM, LiClO ₄ y EDOT hasta 1,1V _____	97
Gráfico 19 CV de control Electrolito Agua NM, LiClO ₄ y EDOT hasta 1,4V _____	98

Anexo A Fichas de seguridad

En este apéndice del proyecto se adjuntan las indicaciones de seguridad de las especies químicas usadas durante las sesiones de laboratorio llevadas a cabo.

A1. 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT)

Etiquetado de acuerdo con el reglamento (CE) 1272/2008

- **Pictograma:**



Figura 49 Pictograma peligro

- **Palabra de advertencia:** Peligro

- **Indicación(es) de peligro:**

- H302 Nocivo en caso de ingestión.
- H311 Tóxico en contacto con la piel.
- H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Declaración(es) de prudencia**

- P280 Llevar guantes/prendas de protección
- P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P312 Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA o a un médico si la persona se encuentra mal

- **Declaración suplementaria del peligro:** Ninguno(a)

A2. Perclorato de litio (LiClO₄)

Etiquetado de acuerdo con el reglamento (CE) 1272/2008

- **Pictograma:**



Figura 50 Pictogramas Comburente e irritante

- **Palabra de advertencia:** Peligro

- **Indicación(es) de peligro:**

- H272 Puede agravar un incendio; comburente.
- H315 Provoca irritación cutánea.
- H319 Provoca irritación ocular grave.
- H335 Puede irritar las vías respiratorias.

- **Declaración(es) de prudencia**

- P220 Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.
- P261 Evitar respirar el polvo
- P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

- **Declaración suplementaria del peligro:** Ninguno(a)

A3. Naranja de Metilo

Etiquetado de acuerdo con el reglamento (CE) 1272/2008

- **Pictograma:**



Figura 51 Pictograma peligro

- **Palabra de advertencia:** Peligro

- **Indicación(es) de peligro:**

- H301 Tóxico en caso de ingestión.

- **Declaraciones de prudencia**

- P301 + P330 + P331 + P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito. Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico.

- **Declaración suplementaria del peligro:** Ninguno(a)

A4. Acetonilo

Etiquetado de acuerdo con el reglamento (CE) 1272/2008

- **Pictograma**



Figura 52 Pictograma inflamable e irritante

- **Palabra de advertencia:** Peligro

- **Indicación(es) de peligro:**

- H225 Líquido y vapores muy inflamables.
- H302 + H312 + H332 Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación
- H319 Provoca irritación ocular grave.

- **Declaraciones de prudencia**

- P210 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. No fumar.
- P280 Llevar guantes de protección/ prendas de protección.
- P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

- **Declaración suplementaria del peligro:** Ninguno(a)

A5. Acetona

Etiquetado de acuerdo con el reglamento (CE) 1272/2008

- Pictogramas



Figura 53 Pictogramas inflamable, peligro y riesgo mutágeno

- Palabra de advertencia: Peligro

- Indicación(es) de peligro:

- H225 Líquido y vapores muy inflamables.
- H301 + H311 + H331 Tóxico en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación
- H370 Provoca daños en los órganos.

- Declaración(es) de prudencia

- P210 Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.
- P280 Llevar guantes/ prendas de protección.
- P302 + P352 + P312 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA o a un médico si la persona se encuentra mal.
- P304 + P340 + P311 EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA o a un médico.
- P370 + P378 En caso de incendio: Utilizar polvo seco o arena seca para la extinción.
- P403 + P235 Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.

- Declaración suplementaria del peligro: Ninguno(a)

Anexo B Estudio del potencial de Oxidación del electrolito

Tal y como se indica en el apartado 7.1.2, fue preciso la realización de un estudio sobre el potencial de oxidación del electrolito, la disolución acuosa 0,0153M de NM, 0,02M de LiClO_4 y 10mM de EDOT.

Tras una pequeña investigación bibliográfica, se encontró la referencia [26], en el que se aplican diversas técnicas electroquímicas a disoluciones acuosas saturadas con distintas sales, en el presente proyecto, se estaba trabajando con una disolución acuosa saturada de NM.

En el artículo se explica la posibilidad del uso de disoluciones acuosas saturadas para su uso en capacitores, puesto que, en algunos casos el potencial de oxidación del agua podría verse incrementado des del 1,23V en condiciones estándar hasta los 3V.

Para el estudio del electrolito, se tuvieron en cuenta varios experimentos realizados sobre el electrolito.

En primer lugar, se aplicaron CV de control sobre distintos electrolitos a distintos potenciales, se preparó una disolución acuosa con una concentración de 0,02M de LiClO_4 y se le aplicó la técnica de control a 1,1V y 1,4V.

Se aplicó el mismo CV sobre la misma disolución varias veces para poder verificar el resultado.

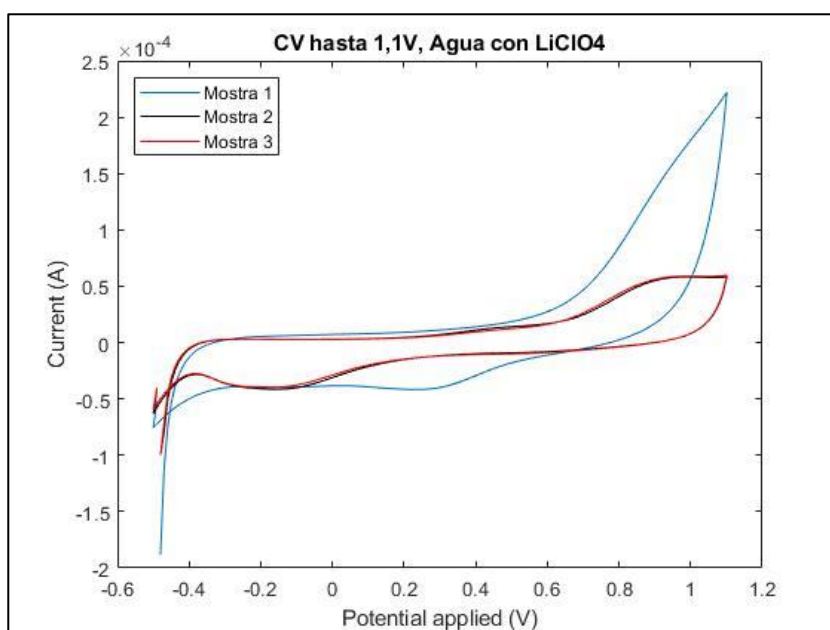


Gráfico 16 CV de control Electrolito Agua más LiClO_4 hasta 1,1V

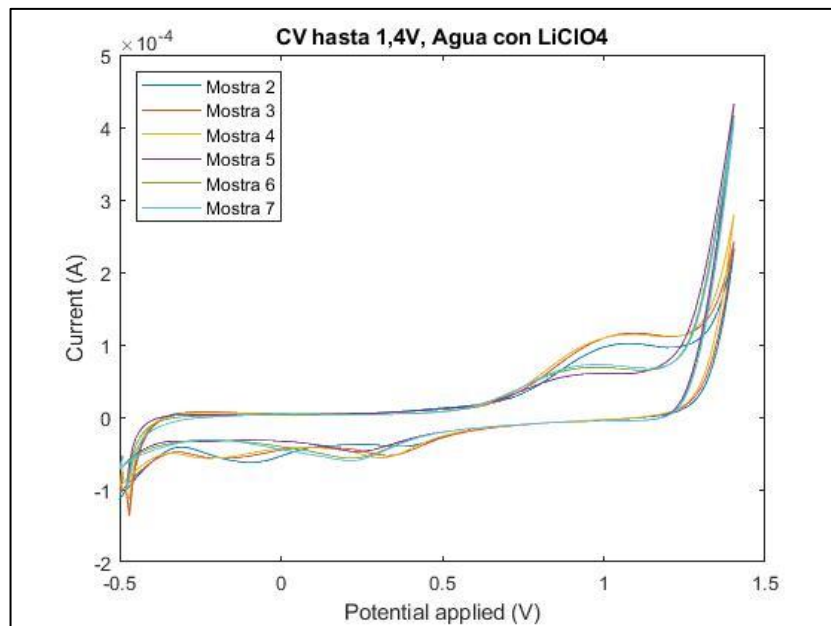


Gráfico 17 CV de control Electrolito Agua más LiClO4 hasta 1,4V

En el Gráfico 17, se observa en todos los casos como alrededor de 1V, nace un codo en el ciclo que hace referencia al punto de oxidación del agua.

Aplicando las mismas técnicas sobre la disolución acuosa pero ahora, incorporando el NM, se obtuvieron los siguientes resultados.

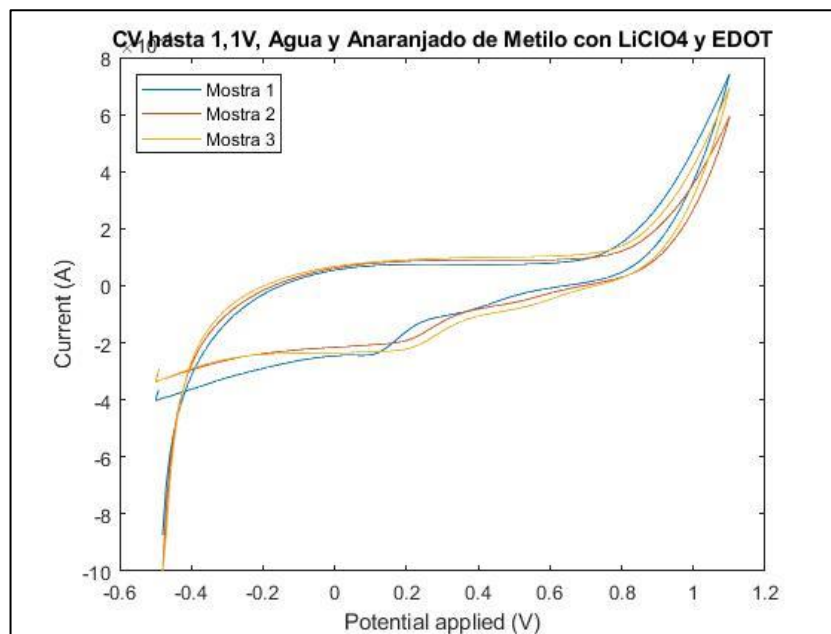


Gráfico 18 CV de control Electrolito Agua NM, LiClO4 y EDOT hasta 1,1V

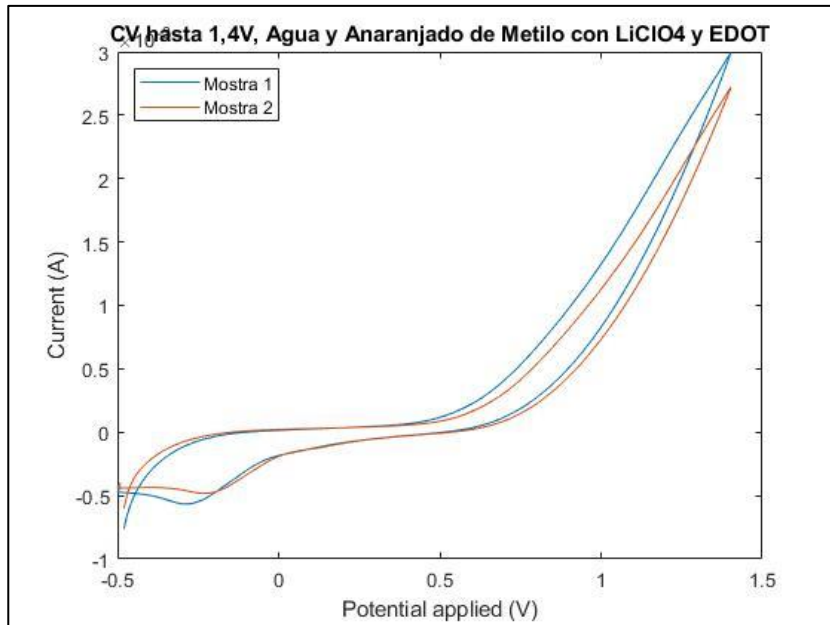


Gráfico 19 CV de control Electrolyte Agua NM, LiClO₄ y EDOT hasta 1,4V

En este caso, aplicando el potencial de 1,4V, no aparecen los codos mencionados anteriormente, indicios de que el electrolito saturado con NM pueda oxidarse a un potencial mayor.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la aplicación de diferentes CV sobre las diferentes disoluciones y, que trabajando a 1,1V no se conseguía un film lo suficientemente bueno; se llevaron a cabo una serie de generaciones de prueba.

Estas generaciones consistían en la aplicación de un CA hasta 0,5C aplicando diferentes potenciales entre 1,1V y 1,4V, con el objetivo de determinar cuál era el potencial al que se conseguía una capa de film suficientemente uniforme. El potencial escogido finalmente fue de 1,3V, con el que se llevaron a cabo todas las generaciones del presente proyecto.

Anexo D Resultados adicionales

Dado que el objetivo del trabajo era la caracterización de las propiedades eléctricas del PEDOT generado en presencia del anaranjado de metilo, cada técnica de caracterización se realizó repetidas veces.

Algunos de los resultados obtenidos que no han sido adjuntados en la memoria serán adjuntados a continuación.

Todos los resultados obtenidos durante las sesiones de laboratorio en que se estuvo generando PEDOT a un potencial de 1,4V no serán adjuntados puesto que, se considera que no son relevantes para el desarrollo de las conclusiones del presente proyecto.

D1. Voltametrías cíclicas (CV)

En este punto se adjuntaran distintas voltametrías cíclicas a distintos potenciales. En todos los casos se tratan de CVs aplicados sobre muestras de PEDOT generado con NM aplicando un CA a un potencial de 1,3V.

Se puede apreciar como los gráficos adjuntos en la memoria describen correctamente el comportamiento general del polímero bajo las distintas pruebas realizadas. Aun así, el número de experimentos realizados es menor al esperado puesto que, muchas sesiones de laboratorio fueron invertidas en la investigación sobre el proceso de generación del polímero.

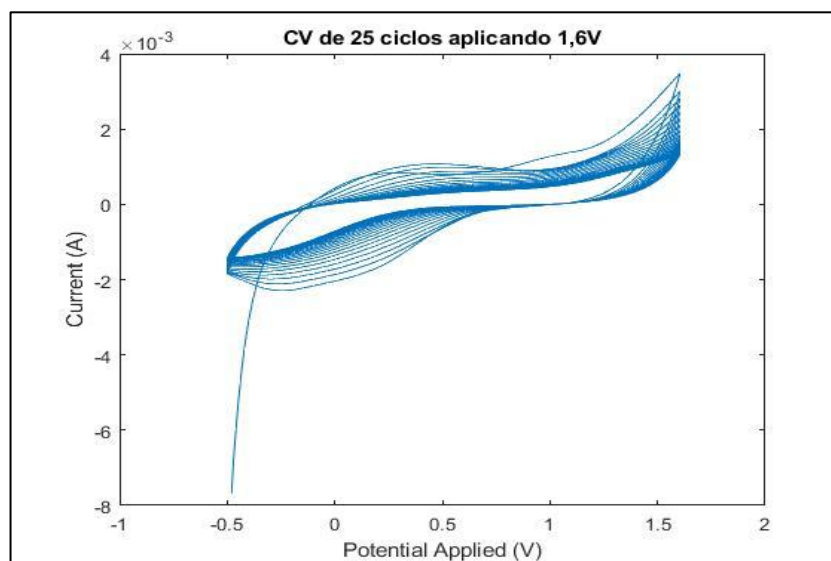


Figura 54 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,6V

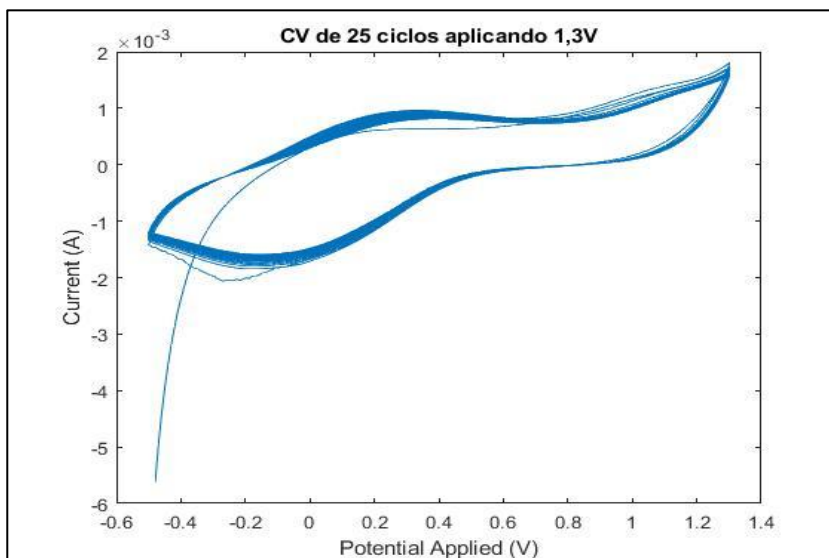


Figura 55 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V

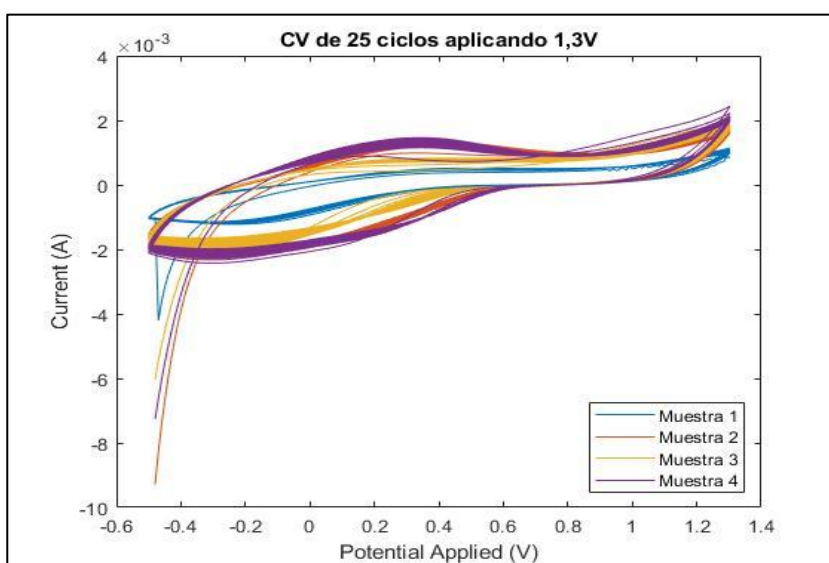


Figura 56 CV 25 ciclos de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V

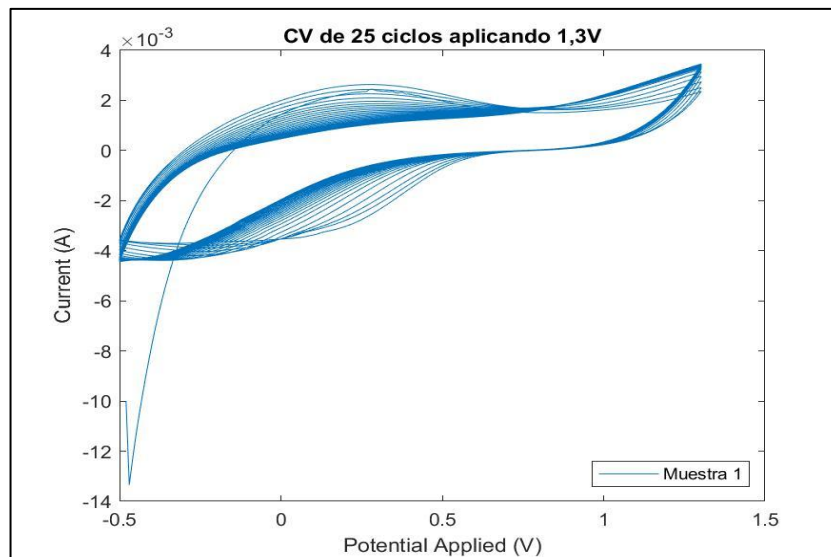


Figura 57 CV 25 ciclos de una muestra de PEDOT generado con NM aplicando 1,3V

D2. Cronopotenciometrías (CP)

En este apartado, se incluirán algunos de los CPC llevados a cabo a parte de los dos adjuntos en la memoria, en este caso, los resultados no se corresponden a la señal esperada, por tanto, se consideran resultados

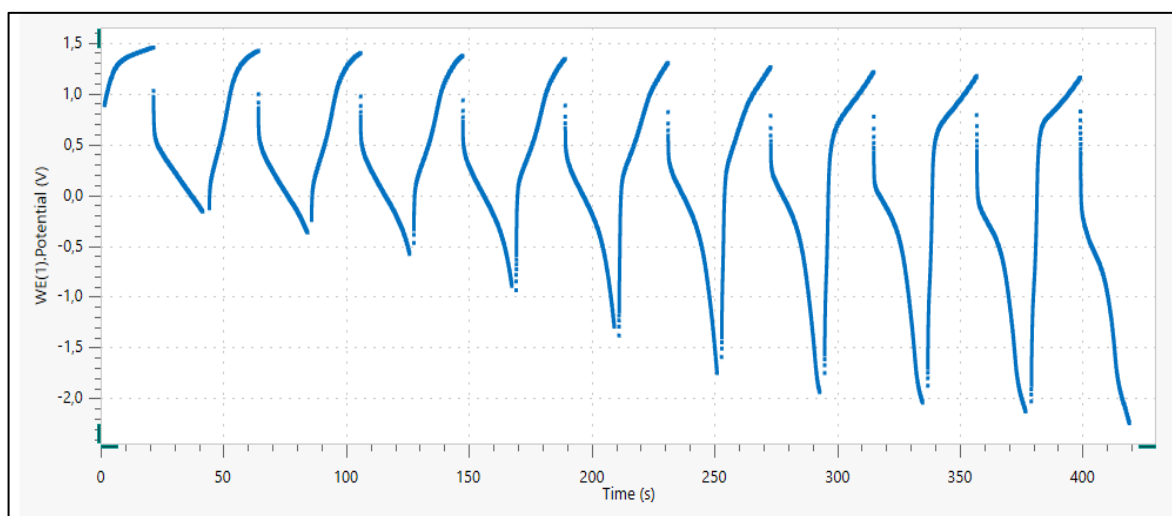


Figura 58 CPC 1mA cada 20s

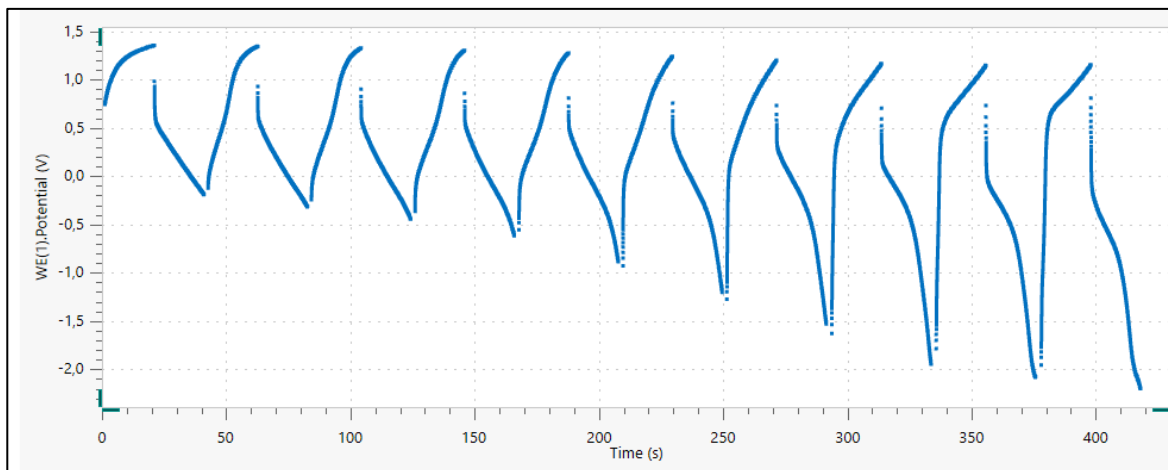


Figura 59 CPC 1mA cada 20s

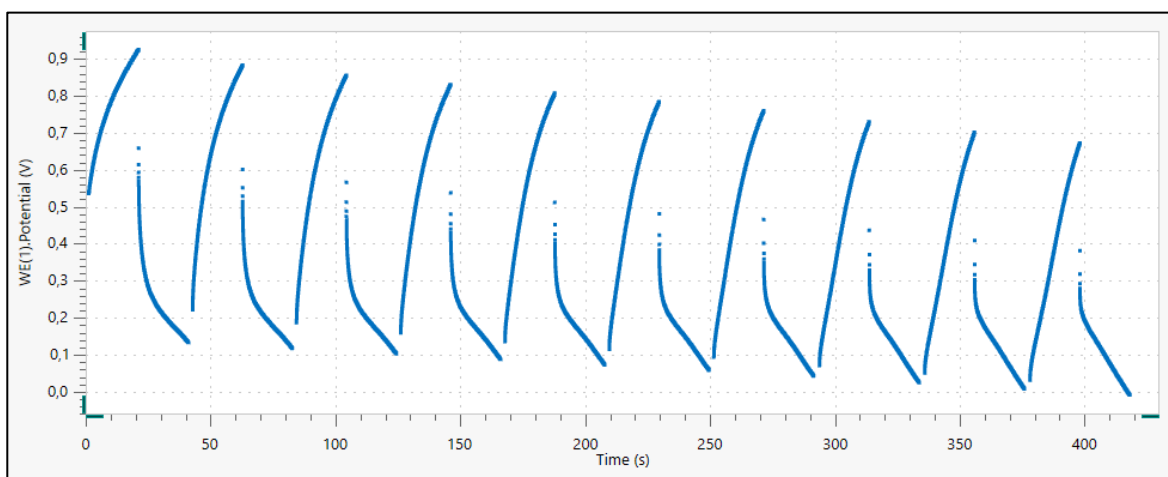


Figura 60 CPC 0,5mA cada 20s

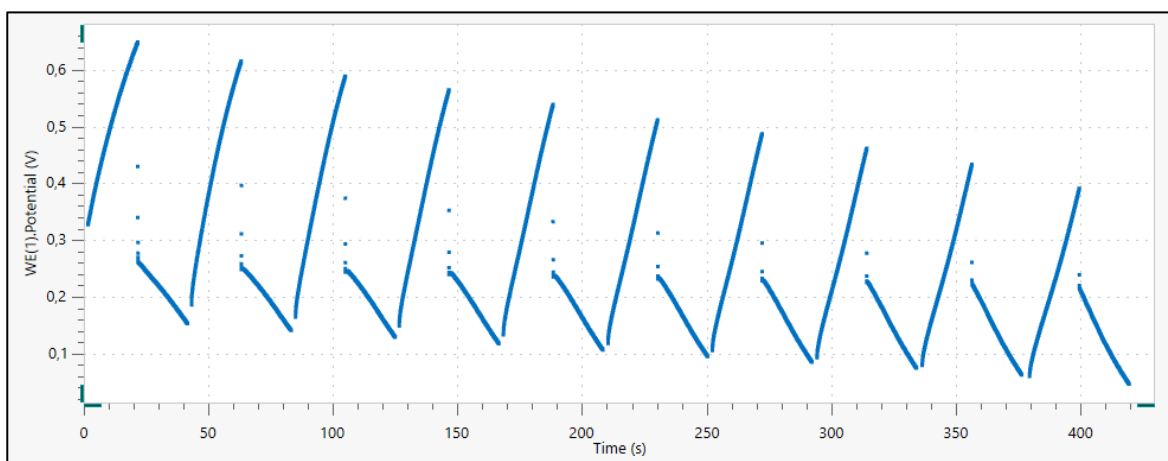


Figura 61 CPC 0,1mA cada 20s