



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL DE FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**MILLORA DE LA RESPOSTA ELÈCTRICA DE FILMS DE
POLÍMERS CONDUCTORS MITJANÇANT TÈCNIQUES
D'AUGMENT DE LA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA**



Memòria i Annexos

Autor: Albert Monfar Genové
Director: Núria Borràs Cristòfol
Convocatòria: Maig 2018

RESUM

La finalitat d'aquest projecte és l'anàlisi i comparació de la resposta elèctrica de films de dos polímers conductors diferents, el PEDOT (poli-(3,4-etilendioxitiofè)) i el PNMPy (poli(N-metilpirrol)).

Aquests polímers son generats per mitjà de l'electrodeposició per cronoamperometria (CA) de films de polímer i combinats amb una dispersió interna de microcristalls de sals solubles en aigua, formant tricapes de polímer – sal – polímer. La dissolució d'aquestes sals ens permetrà disposar d'una dispersió de nanobuits que augmentarien la superfície específica del film de polímer.

La resposta elèctrica dels films de polímer s'analitza mitjançant tècniques electroquímiques com la cronopotenciometria (CP) i la ciclovoltamperometria (CV). Seguidament es realitza una caracterització morfològica del PNMPy i del PEDOT per mitjà de tècniques de microscòpia, tals com microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microscòpia per forces atòmiques (AFM). Finalment es realitza un estudi de l'efecte de l'aigua en els polímers.

Per tant l'objectiu d'aquest projecte és determinar quina és la millor configuració de tricapa polímer – sal – polímer en base a l'anàlisi dels resultats obtinguts de les diferents proves realitzades.

RESUMEN

La finalidad de este proyecto es el análisis y comparación de la respuesta eléctrica de films de dos polímeros conductores diferentes, el PEDOT (poli-(3,4-etilendioxitiofeno)) y el PNMPy (poli(N-metilpirrol)).

Estos polímeros son generados mediante la electrodeposición por cronoamperometría (CA) de films de polímero y combinados con una dispersión interna de microcristales de sales solubles en agua, formando tricapas de polímero – sal – polímero. La disolución de estas sales nos permitirá disponer de una dispersión de nanovacíos que aumentarían la superficie específica del polímero.

La respuesta eléctrica de los films de polímero se analiza mediante técnicas electroquímicas como la cronopotenciometría (CP) i la ciclovoltoamperometría (CV). Seguidamente se realiza una caracterización morfológica del NMPy y del PEDOT usando técnicas de microscopía, tales como microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía por fuerzas atómicas (AFM). Finalmente se realiza un estudio del efecto del agua en los polímeros.

Como conclusión, el objetivo de este proyecto es determinar cuál es la mejor configuración de tricapa polímero – sal – polímero en base al análisis de los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas.

ABSTRACT

The main objective of this project is the analysis and comparison of the electrical response of two different polymer films, PEDOT (poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)) and PNMPy (poly(N-methylpyrrol)).

These polymers are generated by electrodeposition by chronoamperometry (CA) of polymer films and they are combined with an internal dispersion of microcrystals of water-soluble salts, creating a three-layer combination of polymer – salt – polymer. The dissolution of these salts in water will give the three-layer polymer a dispersion of nanoholes that will increase the specific surface of the film.

The polymer electrical response is tested with electrochemical techniques as chronopotentiometry (CP) and cyclic voltammetry (CV). Afterwards a morphologic characterisation of the PNMPy and the PEDOT is performed, using techniques such as scanning electronic microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). Finally the effect of the water on the polymers is studied.

In conclusion, this project wants to determinate which is a better three-layer configuration of polymer – salt – polymer, analysing the collected data of the different techniques used.



AGRAÏMENTS

Agrair a l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE) per fer possible la realització d'aquest projecte, proporcionant tots les recursos necessaris per dur-lo a terme.

Especialment donar les gràcies a la tutora d'aquest treball, la professora Núria Borràs, així com al professor Francesc Estrany, per a tots els consells i l'ajuda proporcionada durant els mesos de realització d'aquest projecte. També agrair als companys del laboratori amb els quals he compartit moltes hores tot l'ajut proporcionat.

Finalment agrair el recolzament i la motivació proporcionada per part de tota la meva família per poder finalitzar aquest projecte.



GLOSSARI

A: Amper

V: Volts

C: Colomb

E_x: Potencial

°C: Grau centígrad

cm: Centímetre

µm: Micròmetres (10^{-6} metres)

nm: Nanometres (10^{-9} metres)

s: Segon

h: Hora

Blanc: Polímer sol

EDOT: 3,4-etilendioxitiofè

PEDOT: poli-3,4-etilendioxitiofè

NMPy: N-metilpirrol

PNMPy: poli(N-metilpirrol)

CA: Cronoamparometria

CV: Ciclovoltamperometria

CP: Cronopotenciometria

AFM: Microscòpia per forces atòmiques

SEM: Microscòpia electrònica de rastreig

WE: Elèctrode de treball, és a dir, l'elèctrode on s'adhereix el polímer i fa la funció d'ànode



CE: Contra - elèctrode, és a dir, l'elèctrode que fa la funció de càtode

RE: Elèctrode de referència, s'usa per a poder mesurar la diferència de potencial

Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VII
1. INTRODUCCIÓ	3
1.1. Objectius del treball	3
1.2. Abast del treball	3
2. FONAMENT TEÒRIC	5
2.1. Els polímers	5
2.1.1. Estructura dels polímers i classificacions	5
2.2. Generació de polímers	7
2.2.1. Electropolimerització	8
2.3. Poli-(3,4-etiledioxitiofè) (PEDOT)	8
2.4. Poli(N-metilpirrol) (PNMPy)	9
3. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ	10
3.1. Cronoamperometria (CA)	10
3.2. Cronopotenciometria (CP)	11
3.3. Ciclovoltamperometria (CV)	12
3.3.1. Ciclovoltamperometria de control	13
3.4. Microscòpia per forces atòmiques (AFM)	14
3.5. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	15
4. MATERIALS I REACTIUS	17
4.1. Instrumentació de laboratori	17
4.1.1. Software NOVA versió 2.1.2	17
4.1.2. Cel·la electrolítica	18
4.1.3. Elèctrode de treball (WE)	19
4.1.4. Contra-elèctrode (CE)	19
4.1.5. Elèctrode de referència (RE)	20

4.2.	Reactius.....	20
4.2.1.	EDOT.....	20
4.2.2.	NMPy.....	21
4.2.3.	Acetonitril.....	21
4.2.4.	Perclorat de Liti	22
4.2.5.	Clorur de Sodi.....	22
4.2.6.	KBr	23
5.	MÈTODE EXPERIMENTAL	24
5.1.	Generació de les tricapes de polímer.....	24
5.1.1.	Materials	24
5.1.2.	Procediment.....	24
5.2.	Procediment per a realitzar les proves elèctriques.	26
5.2.1.	Materials	26
5.2.2.	Procediment.....	26
5.3.	Configuració programa NOVA 2.1.2.....	28
5.3.1.	Cronoamperometria (CA)	28
5.3.2.	Cronopotenciometria (CP).....	28
5.3.3.	Ciclovoltamperometria (CV)	28
6.	ANÀLISI DE RESULTATS	30
6.1.	Resultats obtinguts per a les tricapes de PEDOT - Sal - PEDOT	30
6.1.1.	Cronopotenciometria (CP).....	30
6.1.2.	Ciclovoltamperometria (CV)	46
6.2.	Resultats obtinguts per a les tricapes de PNMPy - Sal - PNMPy	53
6.2.1.	Cronopotenciometria (CP).....	53
6.2.2.	Ciclovoltamperometria (CV)	68
6.3.	Comparació del comportament elèctric entre el PEDOT i el PNMPy.....	74
6.4.	Anàlisi morfològic	80
6.4.1.	Microscopi per forces atòmiques (AFM)	80
6.4.2.	Microscopi electrònic de rastreig (SEM).....	83
6.5.	Efecte de l'aigua.....	89
6.5.1.	Efecte de l'aigua en el PEDOT	89
6.5.2.	Efecte de l'aigua en el PNMPy	92
7.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	95
	CONCLUSIONS	96

ANÀLISI ECONÒMICA	98
BIBLIOGRAFIA	102
ANNEX A. INDICACIONS DE SEGURETAT DELS REACTIUS	104
A1. Acetonitril	104
A2. Perclorat de Liti.....	106
A3. Clorur de Sodi	107
A4. Bromur de Potassi	107
A5. 3,4 - Etilendioxitiofè (EDOT)	108
A6. N-metilpirrol (NMPy).....	109
A7. Etanol	110
A8. Acetona.....	111

1. INTRODUCCIÓ

L'objectiu d'aquest treball és fer una comparació de les propietats elèctriques de la disposició en tricapes de films de dos polímers conductors diferents, el polietilendioxitió (en endavant PEDOT) i el poli-N-metilpirrol (en endavant PNMPy).

Les tricapes es formen per l'electrogenació d'una capa de polímer, seguidament es submergeix en una dissolució aquosa de la sal i finalment es torna a electrogenerar una altra capa de polímer. Per acabar es pot submergir la tricapa en aigua destil·lada per a dissoldre la sal i d'aquesta manera obtenir els nanobuits.

Els monòmers utilitzats per a polimeritzar són el 3,4-etilendioxitió (EDOT) i el N-metilpirrol (NMPy). Aquests es combinen amb les següents sals: clorur de sodi (NaCl) i bromur de potassi (KBr), ja que són sals solubles en aigua i insolubles en acetonitril, que és el medi de generació.

1.1. Objectius del treball

Per a la realització satisfactòria d'aquest treball s'han d'enumerar certs objectius específics a seguir durant la seva realització:

- Realitzar les següents combinacions de tricapes: polímer sol (Blanc), polímer – sal – polímer i polímer – sal – polímer + aigua.
- Obtenir cronopotenciometries (CP) de 1mA, 2mA, 3mA i 5mA de cada una de les diferents combinacions de tricapes.
- Obtenir ciclovoltamperometries (CV) de 50 cicles de cada una de les diferents combinacions de tricapes.
- Realitzar dues proves iguals per a garantir que el resultat es pot reproduir.
- Veure la morfologia dels sistemes tricapa mitjançant tècniques de microscòpia com Microscòpia de Forces Atòmiques (AFM) i Microscòpia electrònica de rastreig (SEM).
- Analitzar l'efecte de l'aigua en els dos polímers.

1.2. Abast del treball

Aquest treball entra en la línia d'investigació que s'està duent a terme sobre combinacions de polímers conductors amb altres materials per a millorar-ne les propietats elèctriques, de tal manera

que els productes finals tinguin una major vida útil o que puguin suportar càrregues majors en les diferents aplicacions en que poden ser emprats.

La recerca realitzada en aquest treball obre futures línies d'investigació com pot ser la combinació de diversos polímers conductors per a obtenir unes millors propietats.

2. FONAMENT TEÒRIC

En aquest apartat es descriuen les bases d'aquest projecte. S'explicarà l'estructura bàsica d'un polímer amb la finalitat d'obtenir una visió de caire general de les seves propietats, la seva estructura, les diverses classificacions i finalment una descripció dels monòmers emprats per a la caracterització de les tricapes.

2.1. Els polímers

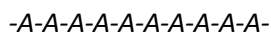
Els polímers són macromolècules formades per la unió d'un o mes enllaços covalents d'unitats repetitives simples anomenades monòmers. Aquestes unions formen llargues cadenes que s'uneixen entre elles per mitjà de forces de Van der Waals, ponts d'hidrogen o interaccions hidrofòbiques.

2.1.1. Estructura dels polímers i classificacions

Aquestes substàncies acostumen a presentar un elevat pes molecular. La majoria dels polímers formen macromolècules orgàniques, on en la majoria dels casos el seu esquelet està format per àtoms de carboni enllaçats normalment per enllaços covalents i poden formar diverses ramificacions.

La majoria dels polímers formen estructures senzilles que es van repetint. Segons la forma en que es produeixi aquesta repetició, els polímers es poden classificar com:

- **Homopolímer:** Únicament té un tipus de monòmer, que es va repetint de manera periòdica al llarg de la cadena.



- **Copolímer:** Té dos (o mes) tipus de monòmers que es poden anar repetint de diverses formes al llarg de la cadena.
 - **Copolímer alternat:** $-A-B-A-B-A-B-A-B-$
 - **Copolímer aleatori:** $-A-B-A-A-B-B-A-B-B-A-$
 - **Copolímer en bloc:** $-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-$
 - **Copolímer d'empelt:** Són cadenes principals formades per un homopolímer, que forma ramificacions amb un monòmer diferent que el de la cadena.

Segons la estructura que forma la cadena principal i les seves ramificacions, els polímers també es poden diferenciar entre:

- **Polímers lineals:** Són polímers que no formen ramificacions i les cadenes s'uneixen entre elles generalment per forces de Van der Waals. Solen formar estructures resistents a la deformació mecànica.
- **Polímers cíclics:** Són polímers similars als lineals, però no té extrems ja que s'uneix amb ell mateix. Té propietats diferents als polímers lineals.
- **Polímers ramificats:** La cadena principal es connecta lateralment amb altres cadenes secundàries, formant branques. Aquestes cadenes secundàries també formen part de la cadena principal.
- **Polímers entrecreuats:** Són cadenes lineals que s'uneixen transversalment per mitjà d'enllaços covalents.
- **Polímers en xarxa:** Són polímers similars als entrecreuats , però formen estructures tridimensionals i per tant tenen propietats mecàniques diferents.

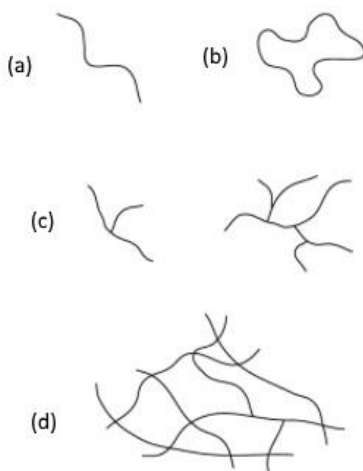


Figura 1. (a) Polímer lineal, (b) Polímer cíclic, (c) Polímers ramificats, (d) Polímer entrecreuat (Font: Introduction to polymers [1])

També existeixen classificacions segons les seves propietats físiques. Una de les classificacions més usades per a descriure polímers és segons com reaccionen al sotmetre's a altes temperatures. La classificació és la següent:

- **Termoplàstics:** Són aquells polímers que un cop superada la seva temperatura de transició vítria (T_g) i per sota de la seva temperatura de fusió (T_f) formen estructures mal-leables i un cop refredats conserven les seves propietats originals. Això és degut a que les seves cadenes estan unides entre si per forces de Van der Waals i a l'augmentar la temperatura aquestes forces es debiliten. Aquests polímers tenen una duresa mitjana i es poden reciclar fàcilment.
- **Termostables:** Són aquells polímers que un cop endurets no poden tornar a ser reescalfats ni tornar a un estat líquid ja que es descomponen abans d'arribar a la temperatura de fusió. Això es degut a que al formar-se formen estructures d'enllaçament creuat (cross-link) formant una molècula amb un pes molecular molt gran que resulta en un elevat punt de fusió. Aquests polímers tenen una gran duresa i no es poden reciclar.
- **Elastòmers:** Són polímers amorfs que tenen mobilitat i un comportament elàstic a temperatura ambient. Això es degut a que es troben per sobre de la seva temperatura de transició vítria (T_g).

2.2. Generació de polímers

Els polímers es generen per mitjà d'un procés per el que els monòmers s'agrupen químicament entre si. Aquest procés s'anomena polimerització.

Hi ha diferents tipus de reaccions de polimerització. Les categories principals són:

- **Polimerització per adició i condensació:** La polimerització per adició té lloc quan la molècula de monòmer passa a formar part de la molècula de polímer sense pèrdua d'àtoms. En canvi en la polimerització per condensació la molècula de monòmer pateix una pèrdua d'àtoms quan passa a formar part de la molècula del polímer. Els àtoms que es perden acostumen a ser d'una molècula petita, com l'aigua.
- **Polimerització de creixement en cadena i en etapes:** La polimerització per creixement en cadena es dona quan el polímer va creixent quan els monòmers van formant part de la cadena principal d'un en un. Per una altra banda, la polimerització per creixement en etapes

ocorre quan les cadenes de polímer creixen degut a la reacció de dues espècies moleculars que no son monòmers, es a dir que pot reaccionar un dímer amb un trímer per exemple.

2.2.1. Electropolimerització

L'electropolimerització es un tipus de polimerització en el qual es deposita electroquímicament un film de polímer sobre la superfície de l'ànode. Per a dur-se a terme cal fer passar un corrent elèctric per una dissolució que conté un dissolvent, un electròlit i un monòmer. En aquesta dissolució es posen dos elèctrodes conductors, l'ànode i el càtode; i un elèctrode de referència, que serveix per fixar el potencial de treball respecte el seu potencial d'equilibri.

Aquest tipus de polimerització és un procés ràpid, ja que al cap de pocs segons de fer passar corrent per la dissolució ja es comença a generar una pel·lícula negra, només en el cas del PEDOT, sobre l'ànode. Els films de polímer generats per electropolimerització es caracteritzen per a tenir altes conductivitats. [2][3]

2.3. Poli-(3,4-etiledioxitiòfè) (PEDOT)

El Poli-(3,4-etiledioxitiòfè), o més comunament conegut per les seves sigles com PEDOT, és un polímer transparent i altament conductor produït a partir del monòmer 3,4-etiledioxitiòfè o també anomenat EDOT, amb un pes molecular de 142,18 g/mol. Les seves propietats elèctriques són resultat de la gran capacitat d'alliberar electrons del grup alcoxi. A més a més la seva conductivitat pot ser augmentada dopant el material amb l'addició de diversos compostos orgànics o mitjançant un tractament amb altres compostos.

Un dels inconvenients del monòmer que el genera, l'EDOT, és la seva gran sensibilitat a la llum ultraviolada i a les altes temperatures.

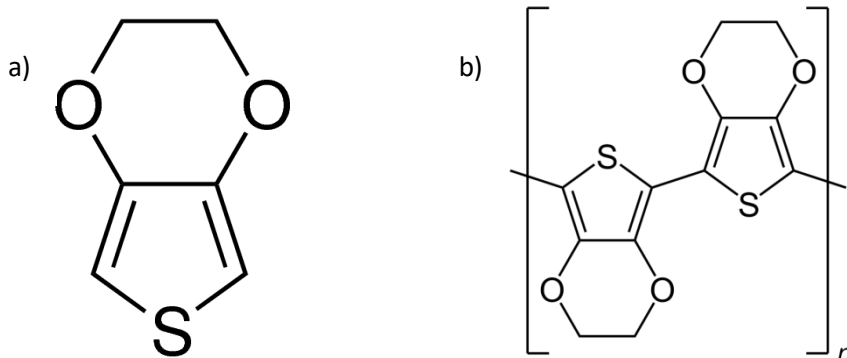


Figura 2. a) Estructura EDOT, b) Estructura PEDOT (Font: a) Sigma-Aldrich [4], b) Wikipedia [5])

2.4. Poli(N-metilpirrol) (PNMPy)

El Poli(N-metilpirrol) (PNMPy) és el resultat de la polimerització del monòmer N-metilpirrol o 1-metilpirrol (NMPy), amb un pes molecular de 81,12 g/mol. Aquest monòmer és un derivat del compost químic pirrol, que és un anell aromàtic de cinc membres amb un àtom de nitrogen, de fórmula molecular C_4H_4NH . El N-metilpirrol s'obté al desprotonar el pirrol mitjançant bases fortes i seguidament tractar el nucleòfil resultant amb un electròfil. D'aquesta manera s'obté un metil enllaçat amb la molècula de nitrogen i per tant la forma molecular del NMPy és $C_4H_4NCH_3$.

El PNMPy és un polímer amb una conductivitat menor que la del PEDOT i les làmines de polímer formades acostumen a tenir una estructura trencadissa.

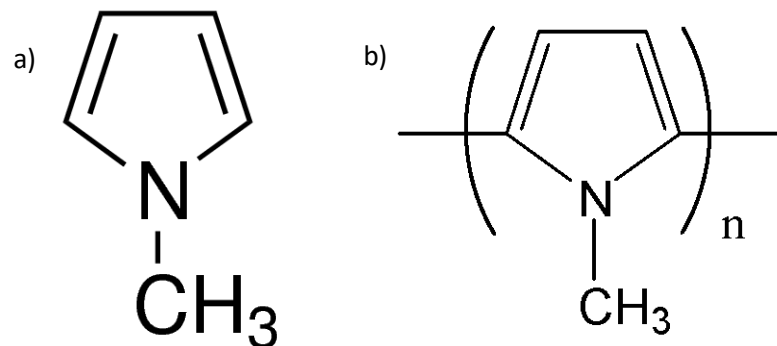


Figura 3. a) Estructura NMPy, b) Estructura PNMPy (Font: a) Sigma-Aldrich [6], b) Physical Chemistry Chemical Physics [7])

3. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

Les tècniques de caracterització permeten obtenir informació sobre la composició d'un material, gràcies a les dades recopilades. Les tècniques que s'han utilitzat durant el procés experimental per tal d'aportar evidències de les hipòtesis plantejades es poden dividir en dos grups: caracterització elèctrica i caracterització morfològica.

Les tècniques de caracterització elèctrica utilitzades són la cronoamperometria, cronopotenciometria i la ciclovoltamperometria. Les dades recopilades en aquests experiments ens permeten conèixer el comportament i les seves propietats elèctriques.

Les tècniques de caracterització morfològica utilitzades són el SEM i l'AFM. Les dades i les imatges recopilades mitjançant aquestes tècniques ens permeten comprovar l'eficàcia de les tècniques de generació del polímer.

3.1. Cronoamperometria (CA)

Una cronoamperometria és una tècnica electroquímica on es mesura la variació del corrent elèctric en l'elèctrode de treball en funció del temps. Tot això té lloc a un potencial constant suficientment elevat per tal de permetre al sistema causar una reacció química.

El procés consisteix en aplicar un potencial E_1 suficientment baix per a que no hi hagi reacció a l'elèctrode de treball (en el qual es generarà el polímer) i seguidament passar al potencial E_2 , d'un valor prou elevat per a que el sistema reaccioni. Al passar de E_1 a E_2 apareix un pic de corrent instantània que crea un gradient de concentració que produeix un flux de la espècie oxidada cap a l'elèctrode. [8]

En el nostre cas la cronoamperometria ens permet generar una capa de polímer en la superfície de l'elèctrode. S'utilitza un potencial d'electrogenèric de 1,4 V i una càrrega de 0,55 C amb una duració màxima de 200 s. Al generar una capa de polímer s'obté un gràfic amb la següent forma:

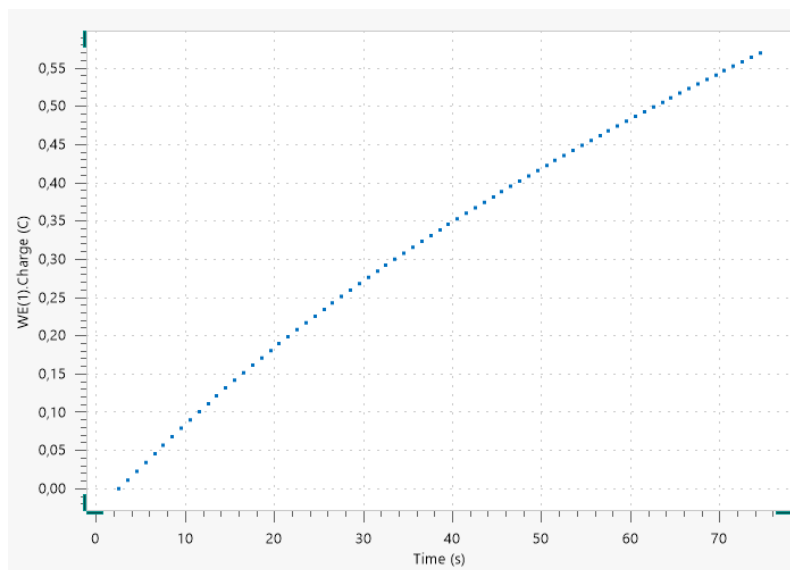


Figura 4. CA fins 0,55 C. Càrrega en funció del temps. [Font: Albert Monfar amb Nova 2.1.2]

3.2. Cronopotenciometria (CP)

Una cronopotenciometria és una tècnica electroquímica en la qual s'aplica una intensitat constant al polímer i es mesura la variació de potencial en l'elèctrode de treball. Aquesta tècnica ens permet obtenir una idea de la resistència del polímer al corrent d'una manera quantitativa i qualitativa, ja que a intensitats altes es pot observar la degradació del polímer.

La forma del cronopotenciograma ve determinada per els canvis en la concentració de les formes oxidades i reduïdes en la superfície de l'elèctrode. D'aquesta manera quan el potencial varia, les concentracions de les espècies oxidades i reduïdes també varien a la superfície de l'elèctrode fins a que s'arriba a un estat d'equilibri on la ona es manté plana. En el cas de que el polímer es degradi o es polaritzi apareixen pics en el cronopotenciograma, ja que indica que ocorren altres reaccions.[8]

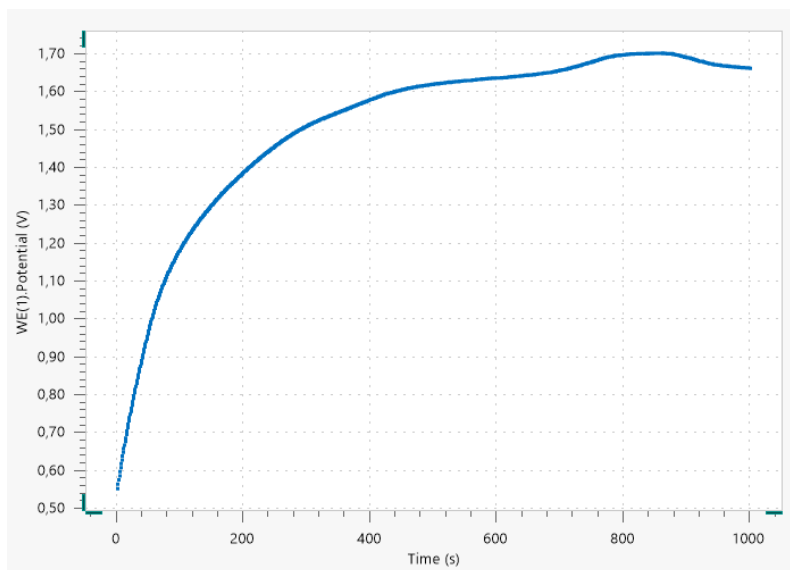


Figura 5. CP de PNMPy a 1 mA durant 1000s [Font: Albert Monfar amb Nova 2.1.2]

3.3. Ciclovoltamperometria (CV)

Una ciclovoltamperometria és una tècnica electroquímica que consisteix en aplicar una variació de potencial des de un potencial inicial E_0 fins a un potencial màxim E_1 i tornar al potencial inicial E_0 . D'aquesta forma s'obté una senyal d'excitació triangular com la que es pot veure en la figura 6. Paral·lelament en l'elèctrode de treball es mesura la variació de corrent en funció del potencial i es forma un ciclovoltamperograma. [8]

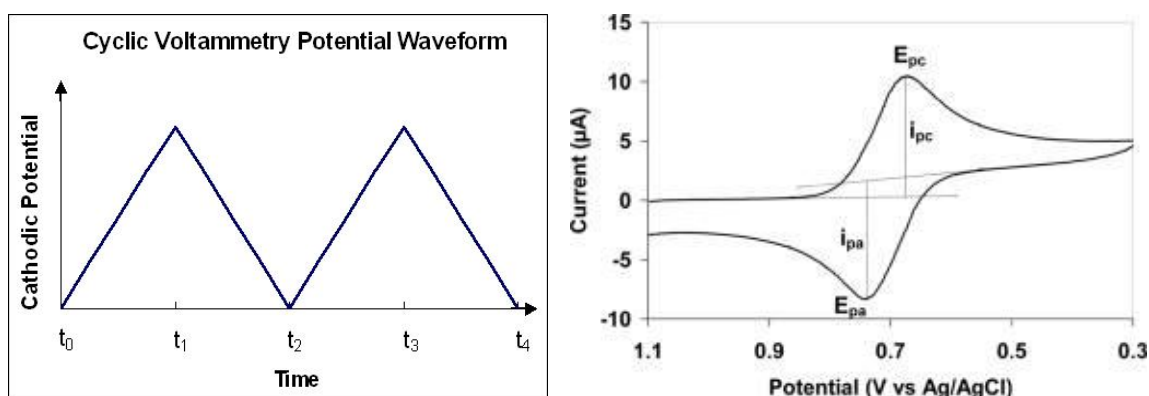


Figura 6. Forma general del potencial en funció del temps i corrent en funció del potencial en un CV. [Font: Wikipedia [9]]

És una de les tècniques electroquímiques més utilitzades per a caracteritzar un sistema electroquímic, ja que se'n pot extreure molta informació com la concentració de les espècies oxidatives i reductives, el coeficient de difusió i el tipus de mecanisme emprat en la reacció. [8]

En el nostre cas s'utilitza per a veure la resistència que té el polímer generat als processos d'oxidació i reducció, ja que se li apliquen 50 cicles de càrrega i descàrrega i es pot observar com el polímer va perdent propietats i l'espai buit que queda a l'interior cada cop es més petit. Això ens indica que el polímer va perdent càrrega.

En el nostre cas al utilitzar un medi d'acetonitril, s'aplica un potencial de 1,4V.

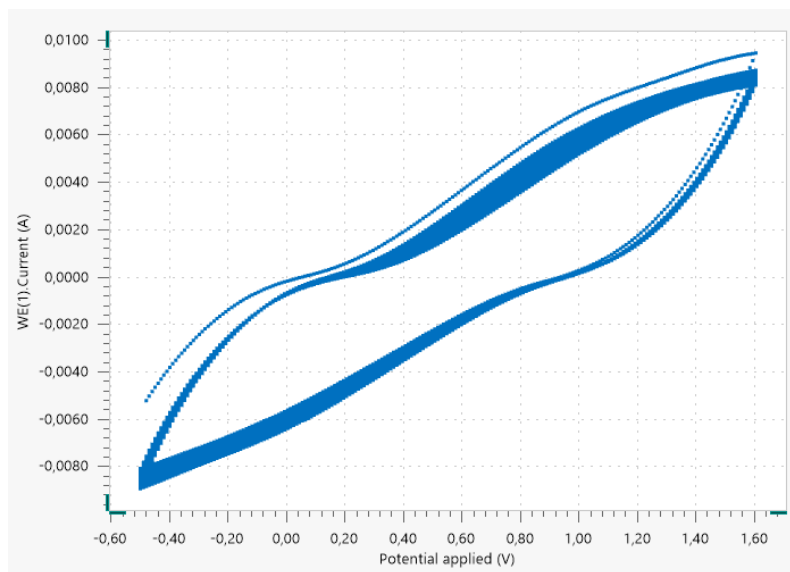


Figura 7. CV de 50 cicles a PNMPY. [Font: Albert Monfar amb Nova 2.1.2]

3.3.1. Ciclovoltamperometria de control

Una ciclovoltamperometria de control és una tècnica que s'utilitza com a comprovació prèvia per assegurar-se que la dissolució generadora del polímer no conté altres espècies contaminants que puguin provocar oxidacions o reduccions no desitjades i per tant contaminar el polímer generat.

És una ciclovoltamperometria com la vista anteriorment però únicament d'un sol cicle. Cal comprovar que en el gràfic obtingut de corrent en funció del potencial no apareix cap pic, que indica que no hi ha cap espècie contaminant que s'oxidi o es redueixi en l'electròlit.

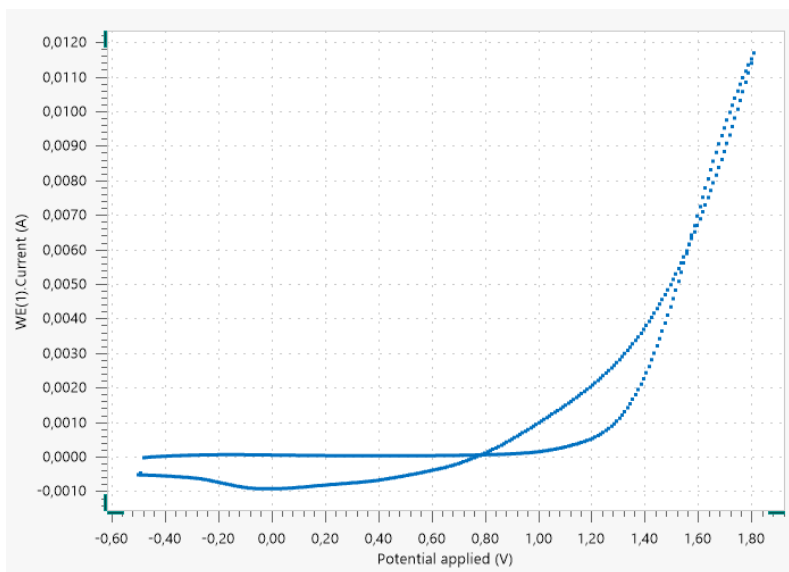


Figura 8. CV de control satisfactòria. [Font: Albert Monfar amb Nova 2.1.2]

3.4. Microscòpia per forces atòmiques (AFM)

El microscopi per forces atòmiques (AFM) és un instrument mecànic-òptic amb la capacitat de detectar forces de l'ordre de nanonewtons. Permet analitzar la topografia de la mostra, és a dir, permet obtenir una imatge de la superfície de la mostra en dimensions nanomètriques (10^{-9} m = 1 nm) i en alguns casos ens pot donar informació sobre la duresa de la superfície.

És una tècnica relativament lenta en que el seu funcionament es basa en una punta de forma piramidal o cònica que passa a prop de la superfície (o tocant-la) i es mesura la força que s'ha d'aplicar a la palanca de la punta per a tornar-la a centrar al receptor làser. [10]

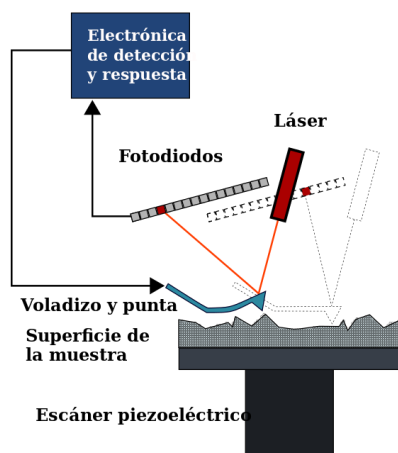
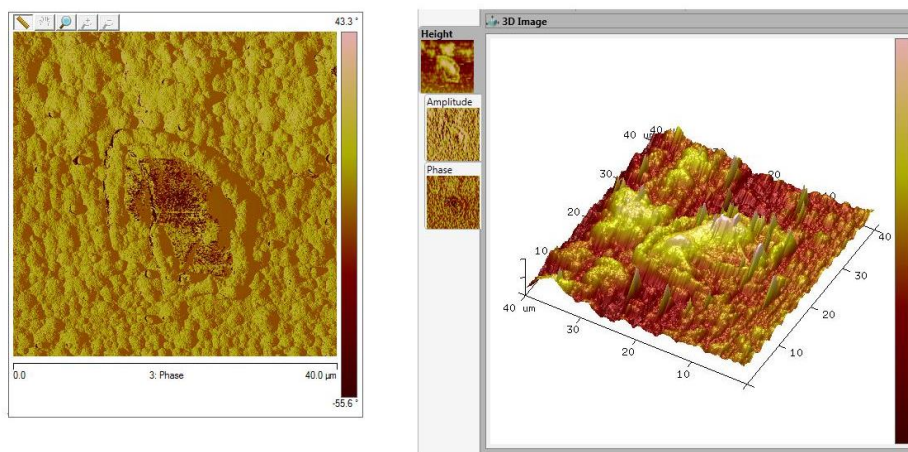


Figura 9. Esquema AFM [Font: Wikipedia [11]]

L'AFM pot treballar en diversos modes segons la distància entre la punta i la mostra:

- **Contacte directe (DC):** La punta està en contacte amb la superfície en tot moment i permet determinar la topografia i la resposta mecànica del material, és a dir, distingeix zones amb diferent duresa. Com a inconvenient es que la punta pot rallar la superfície si la mostra és d'un material tou.
- **Contacte intermitent (Tapping):** La punta va oscil·lant i va fent petits tocs a la superfície de la mostra. D'aquesta manera la mostra pateix menys desgast però s'obté una imatge menys precisa de la superfície.
- **Sense contacte (AC):** La punta no toca mai la superfície de la mostra i es mesura la interacció punta-superfície. Aquest mode no malmet la superfície de la mostra però pot detectar gotes d'aigua com a protuberàncies de la superfície. [10]



RUGOSIDAD: 330 nm

Figura 10. Imatge obtinguda amb AFM d'un cristall de NaCl en PNMPy [Font: Albert Monfar]

3.5. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Un microscopi electrònic de rastreig (SEM) és un aparell en el qual es fa servir un feix d'electrons per veure amb gran detall la superfície de la mostra.

És una tècnica relativament ràpida en que el seu funcionament es basa en enviar un feix d'electrons a la superfície de la mostra i mesurar les interaccions d'aquests electrons amb la mostra. Aquestes interaccions poden ser la reflexió dels mateixos electrons enviats, o electrons de la superfície de la mostra (electrons secundaris) que s'alliberen al rebre l'energia del feix d'electrons. Finalment els detectors detecten aquestes senyals i les transformen en una imatge molt detallada de la superfície de la mostra amb una resolució d'entre 3 i 20 nm depenent del microscopi. [10][12]

La mostra sempre es troba en condicions de buit i el feix d'electrons pot arribar a fondre alguns elements de la superfície de la mostra degut a la seva potència.

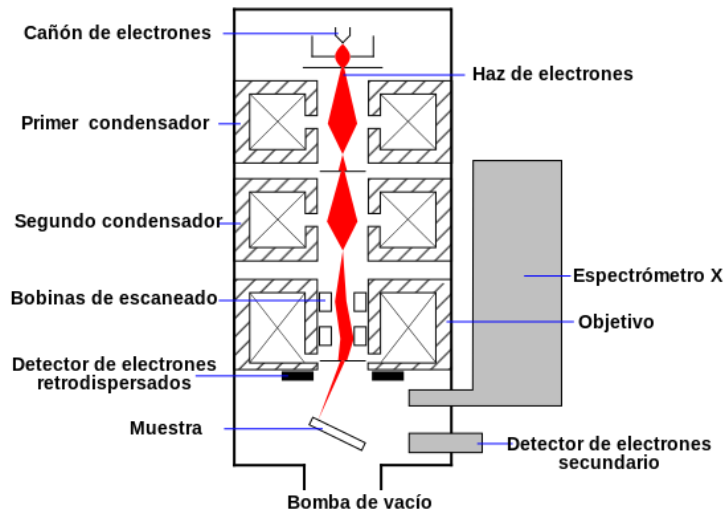


Figura 11. Esquema funcionament del SEM [Font: Wikipedia [13]]

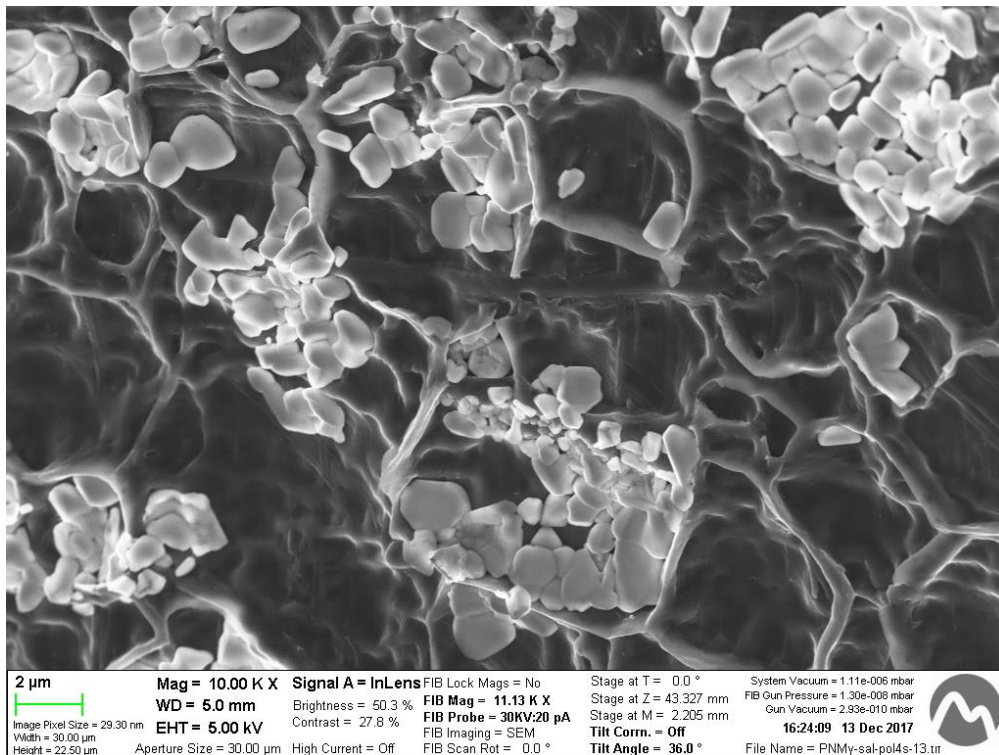


Figura 12. Imatge obtinguda amb SEM de NaCl en l'interior d'una capa de PNMPy [Font: Albert Monfar]

4. MATERIALS I REACTIUS

En aquest apartat s'explicarà més a fons els reactius utilitzats per a dur a terme les reaccions desitjades i els principals instruments i recursos usats en el laboratori per dur-les a terme.

4.1. Instrumentació de laboratori

4.1.1. Software NOVA versió 2.1.2

El programa NOVA en la versió 2.1.2 ha sigut l'utilitzat per a la realització de tots els gràfics de les proves electroquímiques. Aquest software és un producte de l'empresa *Metrohm Autolab* i treballa conjuntament amb un aparell connectat a l'ordinador anomenat *Potenciostat* que es el que produeix totes les senyals per a les diverses proves i en processa les dades.

Aquest software és creat específicament per a realitzar una gran quantitat de proves electroquímiques i permet recopilar totes les dades i mostrar-les en forma de gràfic o de taula. La seva interfície d'usuari es intuïtiva i senzilla i permet configurar fàcilment les proves a realitzar i les dades que interessa recopilar.

En el meu cas, tenia una carpeta guardada ja pre-configurada on hi tenia les diverses proves que realitzava: CV de 50 cicles, CV control, CA generació i CP. Per a variar les diverses intensitats de les CP, es configurava en la pantalla la intensitat desitjada abans de començar la prova. Aquestes configuracions ja tenien ajustats els gràfics que m'interessava recopilar, que eren els següents:

Prova	Gràfic principal	Gràfics secundaris	
CA	Càrrega - temps (A vs t)	Corrent – Potencial (A vs V)	Càrrega – Temps (C vs t)
CP	Potencial – temps (V vs t)	Càrrega – Temps (C vs t)	Corrent – Potencial (A vs V)
CV	Corrent – Potencial (A vs V)	Corrent – temps (A vs t)	Càrrega – Temps (C vs t)

Taula 1. Gràfics recopilats per a cada prova

4.1.2. Cel·la electrolítica

La cel·la electrolítica és el reactor on es du a terme la transformació química. És un recipient encamisat que permet la refrigeració de l'espai interior on es du a terme la reacció química. Aquest espai interior té una capacitat d'uns 75 ml i té 5 obertures en la part superior. El vidre pot ser transparent o bé de color topazi per a limitar l'entrada de llum a l'interior, com és el cas de la cel·la electrolítica usada en aquest projecte.



Figura 13. Cel·la electrolítica usada [Font: Albert Monfar]

Per a cada una de les 5 obertures que té en la part superior es fa el muntatge dels 3 elèctrodes amb que es treballa: l'elèctrode de treball, el contra-elèctrode i l'elèctrode de referència. Els 2 forats buits es tapen amb taps per a tal de no deixar escapar el nitrogen de l'interior. És important que els elèctrodes toquin la dissolució amb el monòmer per a que la reacció es dugui a terme, i només cal submergir la superfície de l'elèctrode de treball que volem cobrir de polímer.

4.1.3. Elèctrode de treball (WE)

L'elèctrode de treball (WE) és aquell en el qual té lloc l'electrodeposició del polímer, per això és important que tingui una superfície llisa i neta. Són plaques d'acer inoxidable AISI de 15x1 cm per a les plaques destinades a la realització de proves elèctriques, o bé plaques de 0,5x1 cm en el cas de les destinades a la caracterització morfològica. La neteja d'aquesta placa consisteix en el següent procediment, tot respectant l'ordre en que s'enumeren els productes: aigua destil·lada, etanol, aigua destil·lada, acetona, aigua destil·lada i assecar correctament sense deixar cap mena de residu.



Figura 14. Elèctrode de treball amb una capa de polímer [Font: Albert Monfar]

Aquesta placa fa la funció d'ànode dintre la cel·la electrolítica i ha d'anar connectat al connector vermell.

4.1.4. Contra-elèctrode (CE)

El contra-elèctrode (CE) és el que fa la funció de càtode en la dissolució de la cel·la electrolítica i ha d'anar connectat al connector negre. Es el mateix tipus de placa que l'elèctrode de treball.

També és molt important la seva neteja i s'ha de seguir el mateix procediment que per l'elèctrode de treball si és el primer cop que el posem en contacte amb la dissolució generadora.

També és important netejar-lo després de cada generació o cada prova elèctrica ja que s'embruta una mica amb les partícules que apareixen en la dissolució. Per a realitzar aquesta neteja únicament cal seguir el següent procediment: aigua destil·lada, acetona, aigua destil·lada i assecar correctament sense deixar cap residu.

4.1.5. Elèctrode de referència (RE)

Aquest elèctrode és el que es fa servir com a referència per a la mesura del potencial en la dissolució electrolítica i ha d'anar connectat al connector blau.

Conté una dissolució en el seu interior amb un potencial constant i conegut, la qual en el nostre cas és una dissolució de plata, clorur de plata. Aquest elèctrode no afecta a la reacció que té lloc en la cel·la però cal que estigui en contacte amb la dissolució, ja que serveix per a mesurar la diferència de potencial entre l'elèctrode i la dissolució, i al conèixer el potencial del elèctrode de referència podem calcular el potencial de la solució generadora.



Figura 15. Elèctrode de referència usat en el laboratori [Font: Albert Monfar]

4.2. Reactius

4.2.1. EDOT

L'EDOT usat en el laboratori per a l'elaboració del PEDOT és de la marca Sigma-Aldrich amb una puresa del 97%. És un líquid tòxic com es pot veure en la seva fitxa de seguretat (en els annexos) i es guarda en la nevera per a resguardar-lo de la llum i per a mantenir-lo en un ambient fred. Les seves especificacions a 25°C i 100kPa són: [4]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
EDOT	C ₆ H ₆ O ₂ S	142,17	1,331

Taula 2. Especificacions EDOT a 25 °C i 1 atm

4.2.2. NMPy

El NMPy usat en el laboratori per a l'elaboració del PNMPy és de la marca Aldrich amb una puresa del 99%. És un líquid similar al EDOT , però d'un color més marronós. També és tòxic i s'ha de emmagatzemar a la nevera d'igual manera. Les seves especificacions a 20°C i 100kPa són: [14]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
NMPy	C ₅ H ₇ N	81,12	0,91

Taula 3. Especificacions NMPy a 20 °C i 1 atm

4.2.3. Acetonitril

L'acetonitril és el nitril orgànic més simple. En el laboratori s'usa com a dissolvent de polaritat mitjana i miscible amb l'aigua. En el nostre cas l'acetonitril usat en és de la marca Panreac amb una puresa del 99%. És el líquid que s'usa com a dissolvent per a preparar la solució electrolítica conductora. És una substància altament inflamable i tòxica. Les seves especificacions a 25°C i 1 atm són: [15]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
Acetonitril	CH ₃ CN	41,05	0,786

Taula 4. Especificacions acetonitril a 25°C i 1 atm

4.2.4. Perclorat de Liti

El Perclorat de Liti és la sal usada per a crear un medi conductor juntament amb el acetonitril i així formar l'electròlit. El que s'ha fet servir en el laboratori és de la marca Sigma-Aldrich i té una puresa del 99,99%. Aquesta sal inorgànica s'utilitza d'agent dopant en la síntesi de polímers conductors i es molt soluble amb una gran quantitat de dissolvents. Les seves especificacions a 25°C i 100 kPa són: [16]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
Perclorat de Liti	LiClO ₄	106,39	2,42

Taula 5. Especificacions Perclorat de Liti a 25°C i 100kPa

4.2.5. Clorur de Sodi

El Clorur de Sodi és una de les dues sals utilitzades per a crear els nanobuits entre les dues capes de polímer. És una substància inofensiva. El Clorur de Sodi utilitzat en el laboratori és de la marca Panreac i té una puresa del 99%. Les seves especificacions a 25°C i 100 kPa són: [17]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
Clorur de Sodi	NaCl	58,44	2,16

Taula 6. Especificacions Clorur de Sodi a 25°C i 100kPa

4.2.6. KBr

El Bromur de Potassi és l'altre sal utilitzada per a la creació dels nanobuits en la tricapa. És una substància que pot arribar a ser irritant amb el contacte. El Bromur de Potassi utilitzat en el laboratori és de la marca Scharlau i té una puresa del 99,5%. Les seves especificacions a 25°C i 100 kPa són: [18]

Nom	Fórmula	Massa Molecular (g/mol)	Densitat (g/cm ³)
Bromur de Potassi	KBr	119,01	2,75

Taula 7. Especificacions del Bromur de Potassi a 25°C i 100kPa

5. MÈTODE EXPERIMENTAL

En aquest apartat s'explicaran pas a pas els diversos procediments seguits al laboratori per a la realització dels experiments realitzats.

5.1. Generació de les tricapes de polímer

5.1.1. Materials

- EDOT o NMPy
- Clorur de Sodi
- Bromur de potassi
- Nitrogen
- Plaques d'acer inoxidable de 1x15cm
- Elèctrode de referència
- Matràs aforat de 50 mL
- Embut de sòlids x3
- Cel·la electrolítica
- Taps de goma
- Comptagotes x3
- Borbollador
- Tub d'assaig
- Vas de precipitats gran
- Vas de precipitats de 100 mL x2
- Vas de precipitats de 50 mL x2
- Espàtula
- Balança
- Aigua destil·lada
- Acetona de neteja
- Etanol de neteja
- Perclorat de Liti
- Acetonitril

5.1.2. Procediment

Per a generar les tricapes de PEDOT a partir de l'EDOT o les tricapes de PNMPy a partir del NMPy juntament amb les sals cal seguir els següents passos ordenadament: [19]

1. Aconseguir tot el material i assegurar-se que està net. En cas que el material estigüés a l'estufa, deixar refredar fins a temperatura ambient.
2. Preparar la solució generadora de 0,1M de Perclorat de Liti i 10mM de EDOT o NMPy:
 - a. Pesat 0,5321g de Perclorat de liti en un embut de sòlids.
 - b. Pesat 0,071g de EDOT en un altre embut de sòlids per a generar PEDOT o bé pesat 0,0405g de NMPy en cas de voler generar PNMPy.
 - c. Avocar tot en un matràs aforat de 50mL i afegir una mica de acetonitril.

- d. Homogeneïtzar la mescla i enrasar fins els 50mL amb acetonitril.
 - e. Cal tenir present que aquesta solució només permet uns 2000s d'electrogeneració.
Passat aquest temps cal preparar una solució nova.
3. Posar la solució generadora a l'interior de la cel·la electrolítica.
 4. Senyalar una zona de 2cm en la placa que serà l'elèctrode de treball i netejar les plaques d'acer inoxidable seguint el procés de neteja explicat anteriorment.
 5. Col·locar les dues plaques en dos orificis diferents de la cel·la electrolítica i subjectar-les amb un parell de taps de goma.
 6. Ajustar-les de tal manera que la zona marcada de l'elèctrode de treball queda al nivell del líquid i que la placa que fa de contra-elèctrode quedi més submergida que l'elèctrode de treball. Assegurar-se que les plaques toquen mínimament les parets de la cel·la.
 7. Netejar amb aigua destil·lada l'elèctrode de referència i posar-lo en un dels orificis lliures i assegurar-se que està en contacte amb la solució.
 8. Connectar el borbollador amb la font de Nitrogen i introduir-lo per un dels orificis lliures de la cel·la. Assegurar-se que està en contacte amb la solució i tancar la resta d'orificis oberts de la cel·la amb taps de goma.
 9. Obrir la clau de pas de Nitrogen i regular el cabal per tal que el bombolleig de la solució sigui suau. Deixar el borbollador durant 5-10 minuts.
 10. Tancar la clau de pas del Nitrogen i treure el borbollador. Posar un tap de goma immediatament en l'orifici que queda buit.
 11. Connectar correctament la cel·la electrolítica al potenciostat tal i com s'ha explicat anteriorment i connectar el connector verd a una peça metàl·lica.
 12. Amb el programa NOVA 2.1.2 realitzar una ciclovoltaamperometria de control (CV de control).
 13. Si el resultat és correcte, netejar les plaques d'acer inoxidable deixant oberts el mínim temps possible els orificis de la cel·la i tornar a introduir les plaques i realitzar les connexions per a deixar-les tal i com estaven abans.
 14. Realitzar la cronoamperometria (CA) per a generar la primera capa de polímer, retirar la placa i deixar-la assecar en un ambient protegit.
 15. Preparar la solució de 1% en pes d'aigua + sal per a crear els nanobuits (el procediment és el mateix ja es prepari la solució de aigua + NaCl o aigua + KBr):
 - a. Pesar 0,5g de sal en un embut de sòlids.
 - b. Avocar-los en un matràs aforat de 50mL i enrasar amb aigua destil·lada.
 - c. Homogeneïtzar la mescla i avocar-la en un vas de precipitats de 50 mL.
 16. Submergir la placa 4s en la solució d'aigua + sal i deixar que s'assequi en un ambient protegit.
 17. Netejar el contra-elèctrode i tornar a submergir la placa en la solució a l'interior de la cel·la i realitzar les connexions pertinents.

18. Realitzar la cronoamperometria (CA) per a generar la segona capa de polímer, retirar la placa i deixar-la assecar en un ambient protegit.
19. En cas que es vulguin realitzar els nanobuits, cal submergir la placa 2s en aigua destil·lada.
20. Per a guardar la placa, es posa a l'interior d'un tub d'assaig i s'hi avoca una mica d'acetonitril fins a cobrir la zona que té polímer, ja que així es conserva millor.
21. Repetir el procés des de el pas 14 per a generar els diversos tipus de tricapes.
22. Al finalitzar cal netejar tot el material i processar els residus de forma correcta, i deixar l'espai de treball recollit.

5.2. Procediment per a realitzar les proves elèctriques.

5.2.1. Materials

- Plaques amb la tricapa generada
- Nitrogen
- Placa d'acer inoxidable
- Elèctrode de referència
- Matràs aforat de 50 mL
- Embut de sòlids
- Cel·la electrolítica
- Taps de goma
- Comptagotes
- Borbollador
- Tub d'assaig
- Vas de precipitats gran
- Vas de precipitats de 100 mL
- Vas de precipitats de 50 mL
- Espàtula
- Balança
- Aigua destil·lada
- Acetona de neteja
- Etanol de neteja
- Acetonitril
- Perclorat de Liti

5.2.2. Procediment

Per a la realització de les diverses proves elèctriques mitjançant el programa NOVA 2.1.2 en primer lloc cal preparar la dissolució on es duran a terme les proves. Per a preparar-la cal seguir els següents passos de manera ordenada: [19]

1. Aconseguir tot el material i assegurar-se que està net. En cas que el material estigués a l'estufa, deixar refredar fins a temperatura ambient.
2. Preparar la solució generadora de 0,1M de Perclorat de Liti:
 - a. Pesar 0,5321g de Perclorat de liti en un embut de sòlids.
 - b. Avocar-lo en un matràs aforat de 50mL i afegir una mica de acetonitril.
 - c. Homogeneïtzar la mescla i enrasar fins els 50mL amb acetonitril.

3. Posar la solució a l'interior de la cel·la electrolítica.
4. Netejar 2 plaques amb el procés de neteja explicat anteriorment.
5. Col·locar les dues plaques en dos orificis diferents de la cel·la electrolítica i subjectar-les amb un parell de taps de goma.
6. Assegurar-se que les plaques toquen mínimament les parets de la cel·la.
7. Netejar amb aigua destil·lada l'elèctrode de referència i posar-lo en un dels orificis lliures i assegurar-se que està en contacte amb la solució.
8. Connectar el borbollador amb la font de Nitrogen i introduir-lo per un dels orificis lliures de la cel·la. Assegurar-se que està en contacte amb la solució i tancar la resta d'orificis oberts de la cel·la amb taps de goma.
9. Obrir la clau de pas de Nitrogen i regular el cabal per tal que el bombolleig de la solució sigui suau. Deixar el borbollador durant 5-10 minuts.
10. Tancar la clau de pas del Nitrogen i treure el borbollador. Posar un tap de goma immediatament en l'orifici que queda buit.
11. Connectar correctament la cel·la electrolítica al potenciostat tal i com s'ha explicat anteriorment i connectar el connector verd a una peça metàl·lica.
12. Amb el programa NOVA 2.1.2 realitzar una ciclovoltaamperometria de control (CV de control).
13. Si el resultat obtingut és semblant al gràfic obtingut al realitzar una CV de control amb la solució generadora, i no s'observen pics o comportaments estranys, vol dir que el resultat és òptim.
14. Netejar la placa que serà el contra-elèctrode i posar la placa amb la tricapa generada en un altre forat. Subjectar ambdues plaques amb els taps.
15. Connectar la cel·la electrolítica correctament al potenciostat i seleccionar la prova que volem realitzar.
16. Al finalitzar la prova, guardar el resultat obtingut en un USB i retirar ambdues plaques.
17. Netejar de forma correcte el contra-elèctrode i eliminar les restes de polímer de l'elèctrode de treball amb l'ajuda d'un paper i els productes de neteja.
18. Per a la realització de diverses proves elèctriques, repetir el procediment des de el pas 14 amb una nova placa amb polímer.
19. Al finalitzar cal netejar tot el material i processar els residus de forma correcta, i deixar l'espai de treball recollit.

5.3. Configuració programa NOVA 2.1.2

En aquest apartat s'explicaran les diverses configuracions usades en el programa per als diversos procediments utilitzats.

5.3.1. Cronoamperometria (CA)

La cronoamperometria es fa servir per a generar el polímer. S'utilitza una càrrega constant de 0,55 C.

- **Procediment:** Chrono amperometry ($\Delta t > 1$ ms)
- **Autolab control:** Current Range: 10 mA
- **Apply:** 1,4 V
- **Record signals:**
 - **Sampler:** Seleccionar WE(1).Current, WE(1).Potential, WE(1).Charge i Time.
 - **Options:**
 - **Cutoff:** Seleccionar WE(1).Charge i escriure el valor de 0,55C.
 - **Plots:** Seleccionar i vs E, i vs t i Q vs t.

5.3.2. Cronopotenciometria (CP)

La cronopotenciometria s'utilitza per a veure la resposta del potencial quan s'aplica una intensitat constant. També dóna una idea de la resistència del polímer a intensitats creixents.

- **Procediment:** Chrono potentiometry ($\Delta t > 1$ ms)
- **Apply:** 1 mA, 2 mA, 5mA o 10 mA segons es desitgi.
- **Record signals:**
 - **Sampler:** Seleccionar WE(1).Current, WE(1).Potential, WE(1).Charge i Time.
 - **Plots:** Seleccionar i vs E, Q vs t i E vs t
- **Duration:** 1000 s

5.3.3. Ciclovoltamperometria (CV)

S'utilitza per a realitzar la comprovació que l'electròlit no està contaminat (CV de control) i per a veure la resposta del polímer a diversos cicles d'oxidació-reducció i veure la pèrdua de càrrega que pateix.

- **Procediment:** Cyclic voltammetry potentiostatic
- **Autolab Control:**
 - **Current range:** 1 mA

- **Apply:** -0,49 V
- **CV staircase:**
 - **Start Potential:** -0,49 v
 - **Upper Vertex:** 1,8 V
 - **Lower Vertex:** -0,5 V
 - **Stop Potential:** -0,49 V
 - **Number of scans:** 1 en cas de voler realitzar una CV de control, o bé 50 en cas de realitzar una CV completa)
 - **Step:** 0,01
- **Record signals:**
 - **Sampler:** Seleccionar WE(1).Current, WE(1).Potential, WE(1).Charge i Time.
 - **Plots:** Seleccionar i vs E, i vs t i Q vs t

6. ANÀLISI DE RESULTATS

En aquest apartat s'analitzaran els diversos gràfics obtinguts per a cada una de les configuracions de tricapa per a cada un dels dos polímers i finalment es realitzarà una comparació entre els dos polímers per a tal d'extreure'n conclusions. Per acabar, s'analitzaran les imatges obtingudes amb la caracterització morfològica.

Cada una de les proves elèctriques s'ha realitzat dos cops per tal d'assegurar la seva repetibilitat.

6.1. Resultats obtinguts per a les tricapes de PEDOT - Sal - PEDOT

En aquesta secció s'analitzaran els resultats obtinguts de les diverses proves elèctriques de les tricapes formades amb el polímer PEDOT. En primer lloc, s'analitzarà les variacions entre les diverses configuracions de tricapa per a cada una de les proves realitzades.

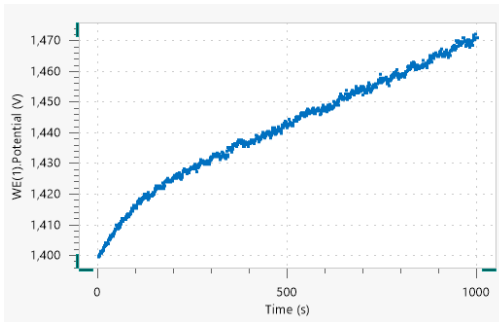
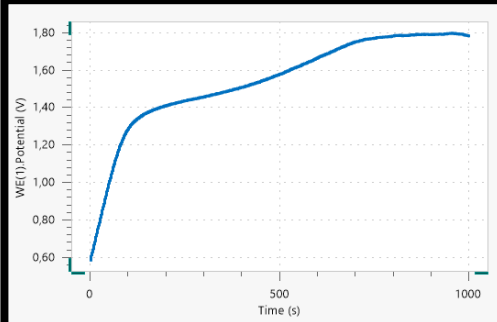
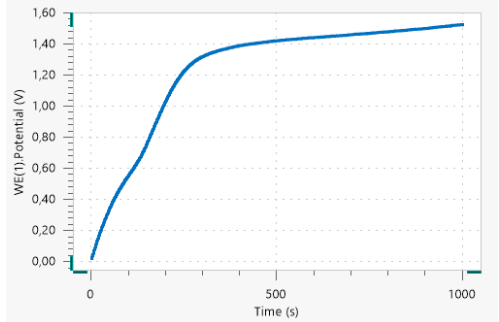
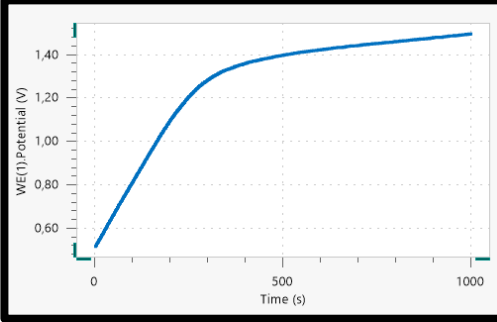
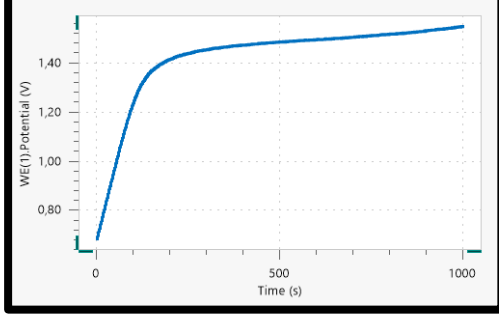
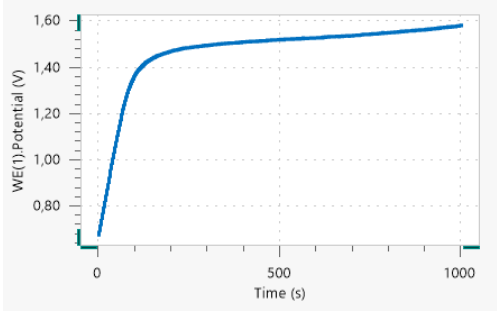
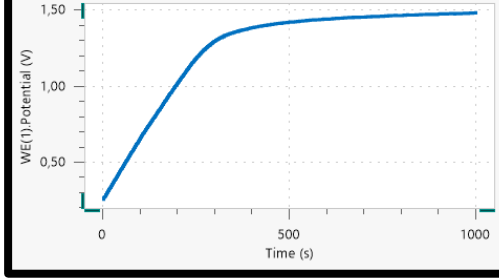
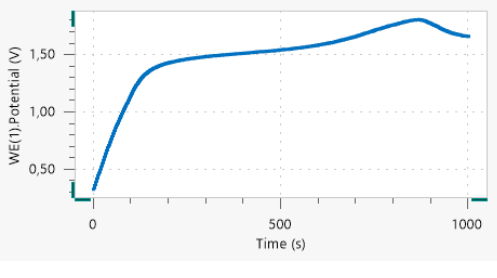
6.1.1. Cronopotenciometria (CP)

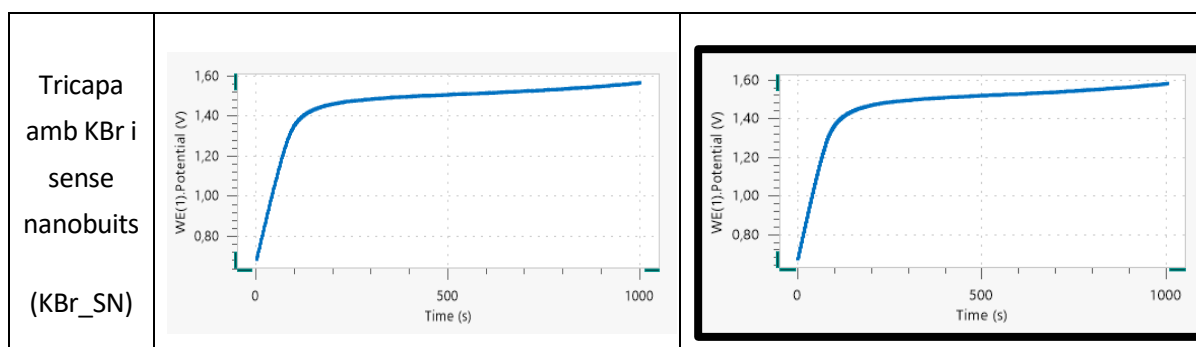
La cronopotenciometria tal i com s'ha explicat anteriorment ens dona una idea de la resistència del polímer a la intensitat. Al aplicar un corrent elèctric d'una certa intensitat al polímer, aquest genera una diferència de potencial. En els primers instants de la prova aquesta diferència de potencial augmenta molt ràpidament, fins que arriba a un punt on s'estabilitza i aquesta diferència augmenta molt lentament.

Per tal de comparar resultats entre sí, s'ha agafat la diferència de potencial en l'últim instant de la prova, és a dir als 1000 s d'experiment. Quant més baix sigui aquest valor final millor, ja que indica que genera menys potencial.

- **CP a 1 mA**

La cronopotenciometria a 1mA s'ha realitzat dues vegades per a cada configuració de tricapa amb PEDOT per tal de assegurar-ne el resultat. Tot seguit es pot veure un resum dels resultats obtinguts al laboratori.

Blanc		
Tricapa amb NaCl i amb nanobuits (NaCl_AN)		
Tricapa amb NaCl i sense nanobuits (NaCl_SN)		
Tricapa amb KBr i amb nanobuits (KBr_AN)		



Taula 8. Resum dels resultats de les CP a 1 m de PEDOT - Sal - PEDOT

De tots aquest gràfics, s'ha escollit el gràfic més consistent de cada configuració (el que apareix destacats) per a comparar-lo amb la resta de configuracions.

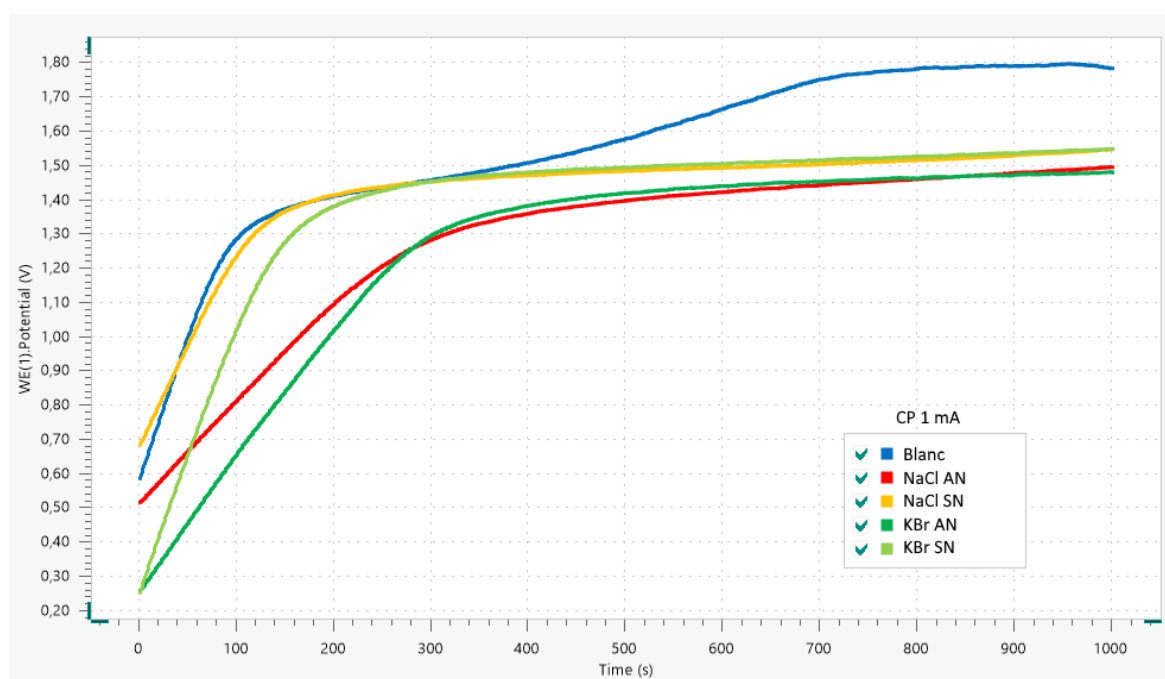


Figura 16. Comparació CP 1 mA de PEDOT - Sal - PEDOT [Font: Albert Monfar]

Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	1,783	1,494	1,546	1,479	1,548

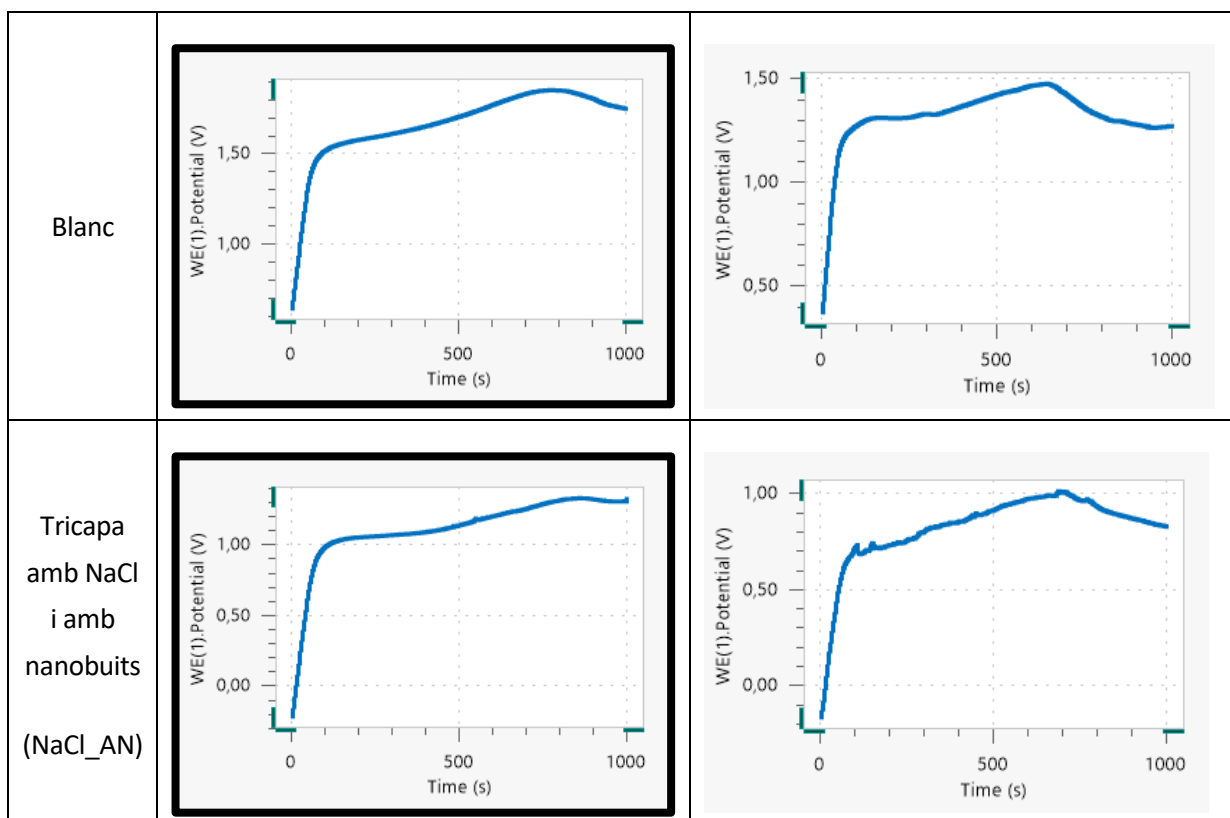
Taula 9. Valors finals de la diferència de potencial

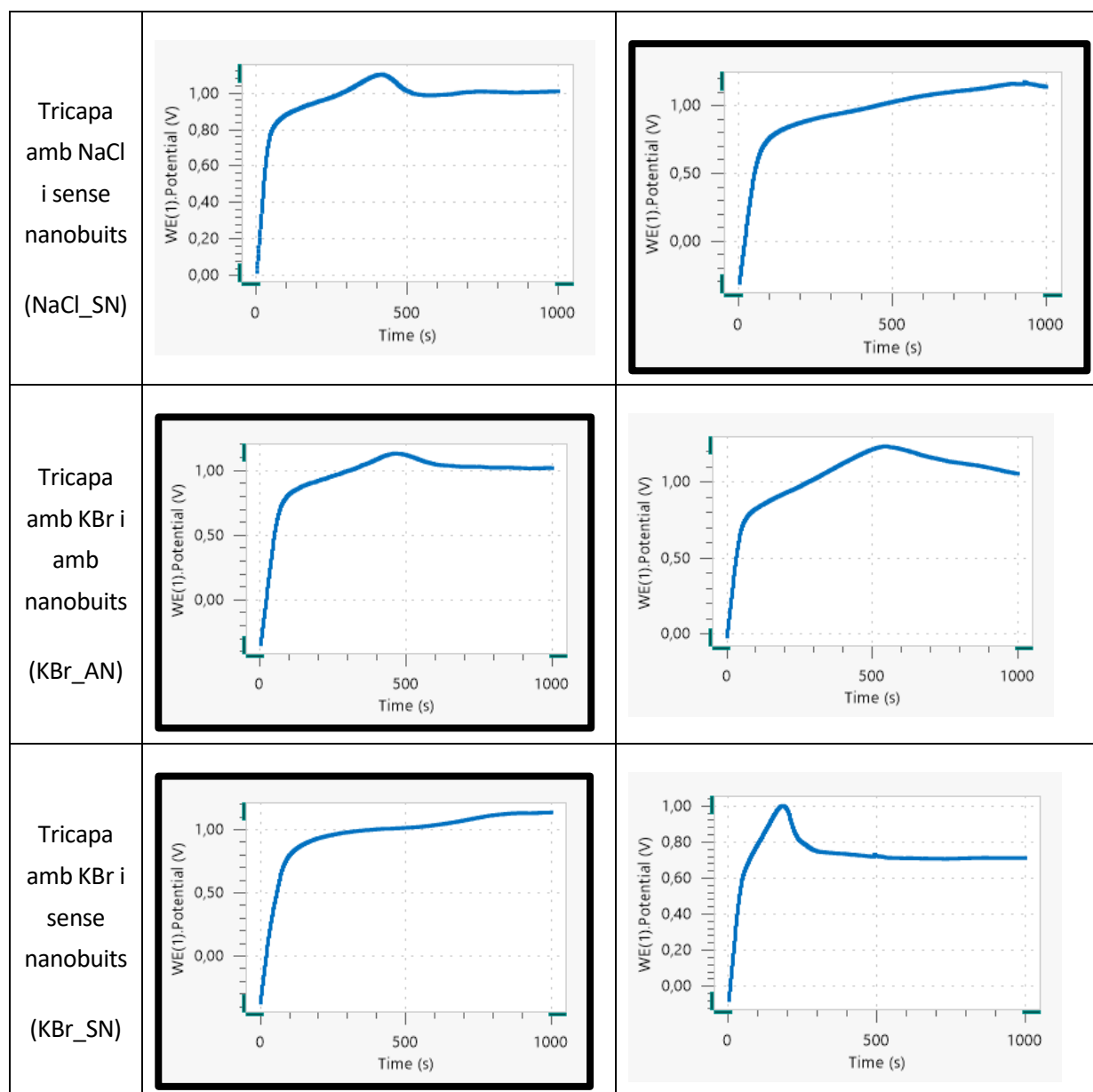
Com es pot observar, la tricapa de PEDOT sol obté el major valor de potencial, i inclús no s'ha estabilitzat del tot bé, per tant sembla que pateix una petita polarització. En canvi, les tricapes amb sals mostren un comportament molt més homogeni i sense polaritzar-se. Es pot veure que les tricapes amb els nanobuits, és a dir les que s'han submergit en aigua per a dissoldre la sal, obtenen un valor de potencial lleugerament per sota de les tricapes sense dissoldre la sal. En aquest cas no s'observen variacions significatives entre les tricapes formades amb NaCl o amb KBr.

La configuració més resistent serà la que obtingui un potencial final menor, ja que indica que per a una mateixa intensitat, el material té la capacitat de resistir-la i la resposta es un potencial menor. Per tant, aquests resultats ens indiquen que les configuracions amb tricapa de polímer i sal són més resistents que el polímer sol, i a més a més les configuracions amb nanobuits semblen tenir una millor resistència que les configuracions sense els nanobuits i el material té un millor comportament elèctric.

- **CP a 2 mA**

Les cronopotenciometries a 2 mA realitzades a les diferents configuracions de tricapa de PEDOT - Sal - PEDOT són les següents:





Taula 10. Resum dels resultats de les CP a 2 mA de PEDOT - Sal - PEDOT

Com es pot observar en aquest cas, hi ha més casos de polarització parcial del polímer, on podem observar uns pics en el gràfic. Aquests gràfics els descartem perquè el polímer al polaritzar-se canvia lleugerament les seves propietats. Tot i així, hi ha certs casos que encara resisteix la intensitat de 2 mA i podem obtenir un valor de potencial final. Escollint els gràfics més consistents per a compararlos (els que apareixen destacats) obtenim:

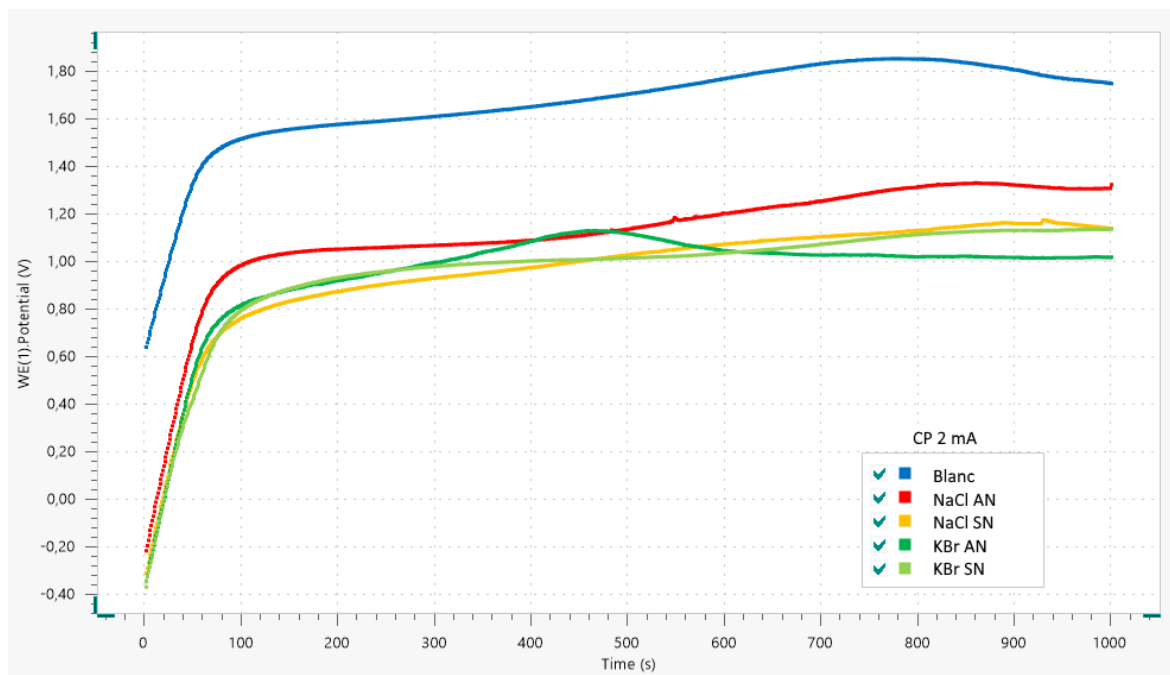


Figura 17. Comparació CP a 2 mA de configuracions de PEDOT - Sal - PEDOT [Font: Albert Monfar]

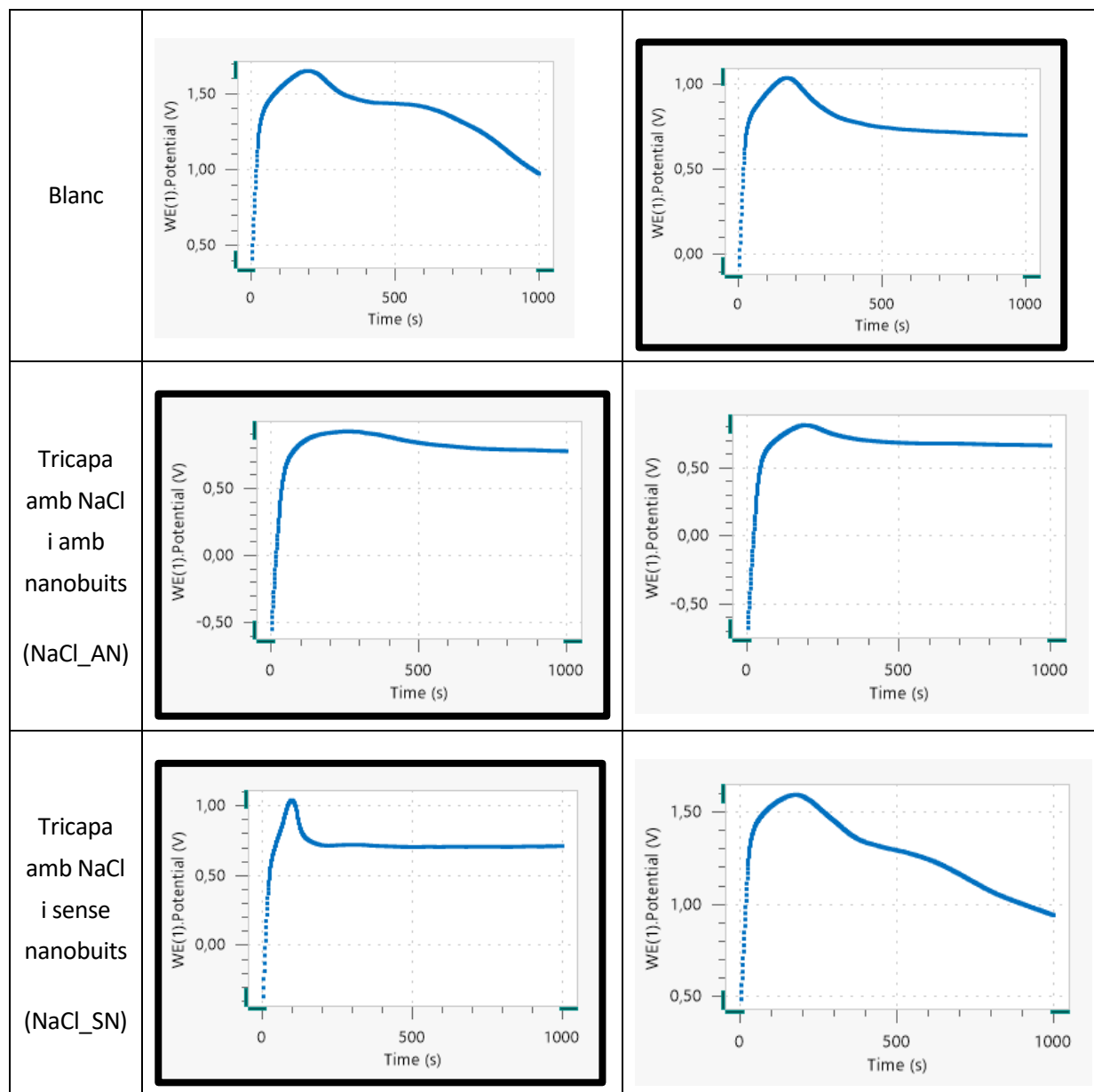
Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	1,748	1,324	1,139	1,019	1,136

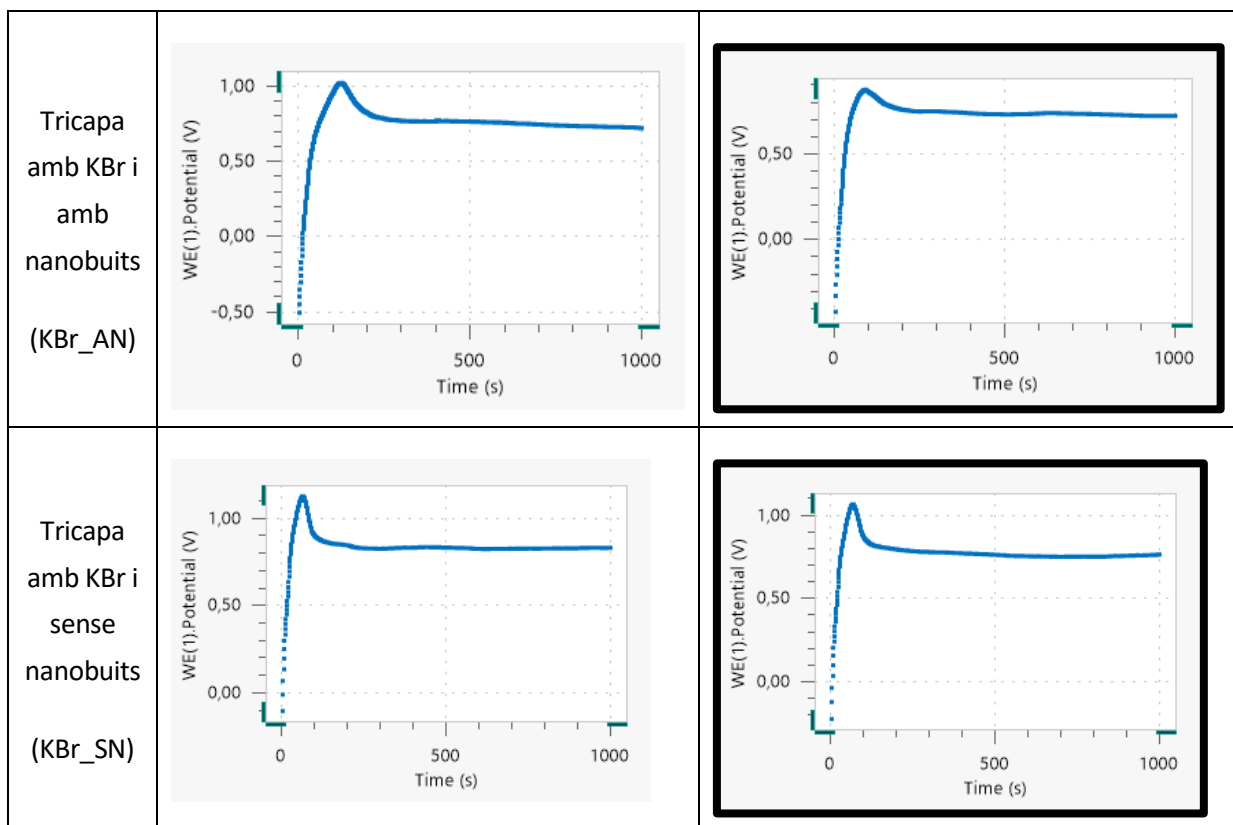
Taula 11: Valors finals de la diferència de potencial

Com veiem en el gràfic superior, el blanc torna a obtenir un major potencial, aquest cop amb més diferència respecte les altres configuracions, que es troben en valors compresos entre 1 V i 1,35 V. En aquest cas no es poden apreciar subgrups com en el cas de les CP a 1 mA, però si que veiem que les configuracions de tricapa de polímer amb sal són més resistents, ja que es pot observar una menor diferència de potencial i els gràfics amb una polarització menor.

- CP a 5 mA

Les cronopotenciometries a 5 mA realitzades a les diferents configuracions de tricapa de PEDOT - Sal - PEDOT són les següents:





Taula 12. Resum dels resultats de les CP a 5 mA de PEDOT - Sal - PEDOT.

Com es pot observar ens les diverses proves realitzades, en aquest cas apareixen més casos de polarització del polímer. Hi ha alguns experiments on el polímer es polaritza totalment, com es el cas del primer experiment amb el blanc, o el segon de la tricapa de PEDOT - NaCl - PEDOT i sense nanobuits on es pot observar que després de passar el pic de la polarització, el gràfic manté un pendent negatiu, fet que ens indica que el polímer s'està degradant. En els casos on obtenim una major polarització, no analitzem el valor final de la diferència de potencial ja que el polímer ha canviat les seves propietats. Escollint els gràfics més consistents (els que apareixen destacats) i superposant-los en un sol gràfic obtenim:

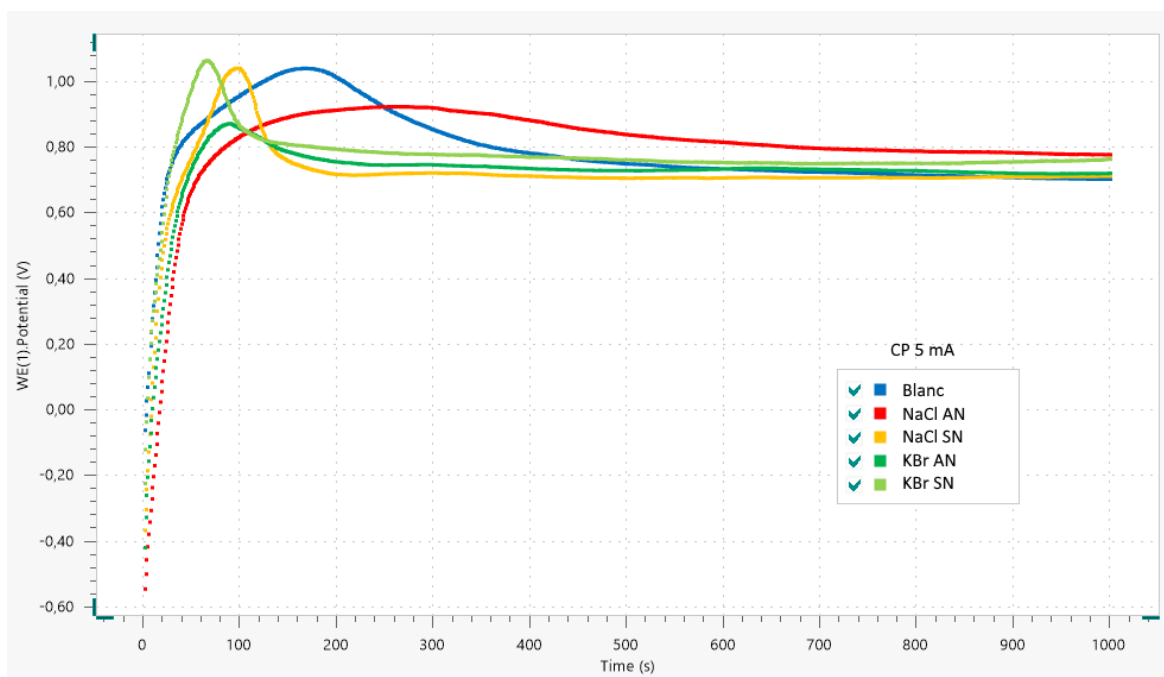


Figura 18. Comparació CP a 5 mA de PEDOT - Sal - PEDOT. [Font: Albert Monfar]

Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	0,703	0,777	Polaritzat	0,720	Polaritzat

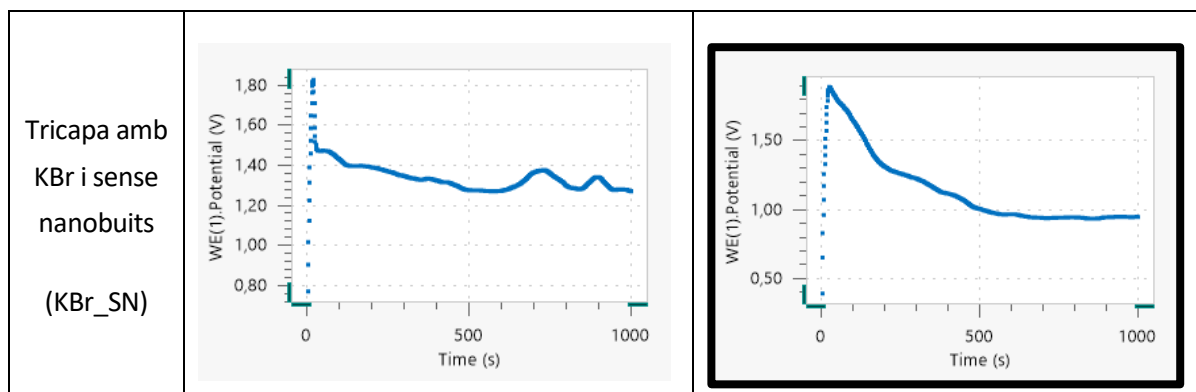
Taula 13. Valors finals de la diferència de potencial.

Com veiem, les diverses configuracions tenen un comportament similar, amb un valor final comprés entre 0,7 V i 0,8 V, tant si s'observa un pic de polarització més gran o més petit. La configuració que sembla menys afectada per la polarització és la de PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits. Aquesta configuració presenta un comportament sensiblement millor que les altres tricapes a la mateixa intensitat, perquè resisteix el corrent de 5 mA sense polaritzar-se fins als 180 s d'assaig, mentre que la resta presenten polarització en els instants inicials

- CP a 10 mA

Les cronopotenciometries a 10 mA realitzades a les diferents configuracions de tricapa de PEDOT + Sal + PEDOT són les següents:

Blanc		
Tricapa amb NaCl i amb nanobuits (NaCl_AN)		
Tricapa amb NaCl i sense nanobuits (NaCl_SN)		
Tricapa amb KBr i amb nanobuits (KBr_AN)		



Taula 14. Resum dels resultats de les CP a 10 mA de PEDOT - Sal - PEDOT.

Com es pot observar en aquesta última prova, tots els experiments realitzats s'han polaritzat. Cap dels sistemes tricapa suporta una intensitat de 10 mA, en temps inferiors als 100 s es polaritzen i mostren un comportament anòmal. Seleccionant alguns gràfics i superposant-los en un mateix gràfic obtenim:

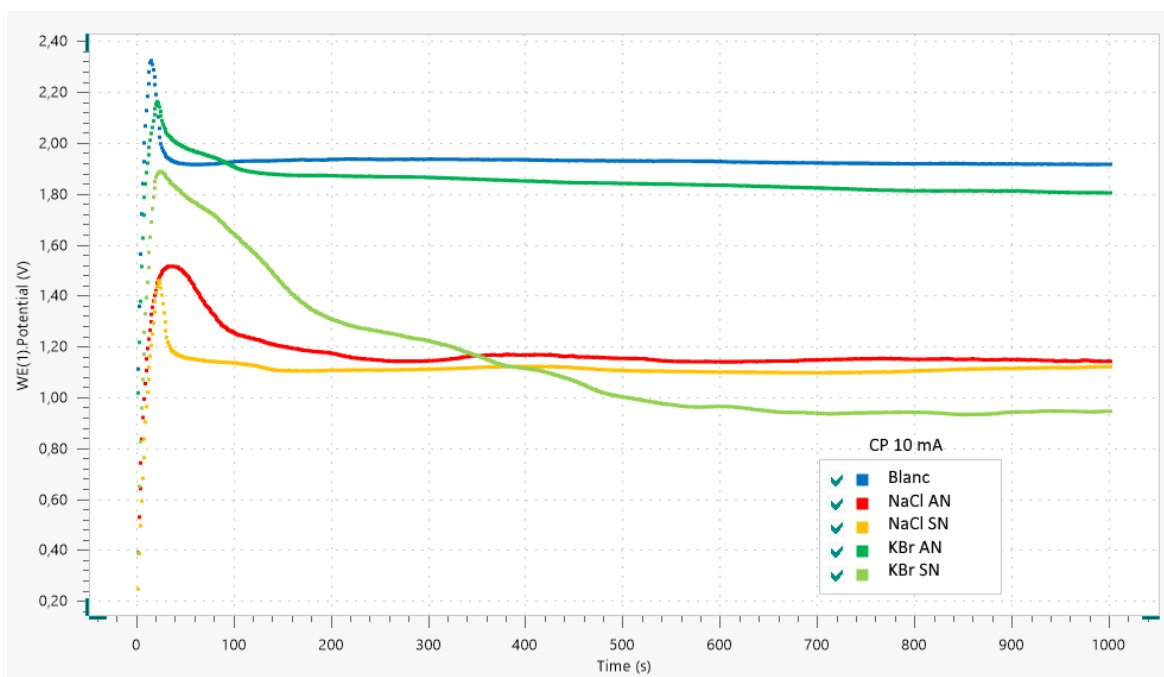


Figura 19. Comparació CP a 10 mA de PEDOT – Sal - PEDOT. [Font: Albert Monfar]

Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat

Taula 15. Valors finals de la diferència de potencial

Com ja s'ha dit anteriorment, tots els compostos es polaritzen en els primers instants de l'experiment, indicant que cap de les configuracions de tricapa resisteix la intensitat de 10 mA. Tot i així, veiem que els compostos de PEDOT - NaCl - PEDOT no arriben a valors de potencial tant alts com la resta de configuracions.

- **Comparació sistema tricapa PEDOT - Sal - PEDOT en augmentar la intensitat**

En aquest apartat s'analitzarà la resistència de les diferents configuracions a les cronopotenciometries a les creixents intensitats, per a veure quina es la configuració de PEDOT – Sal – PEDOT que aguanta una major intensitat.

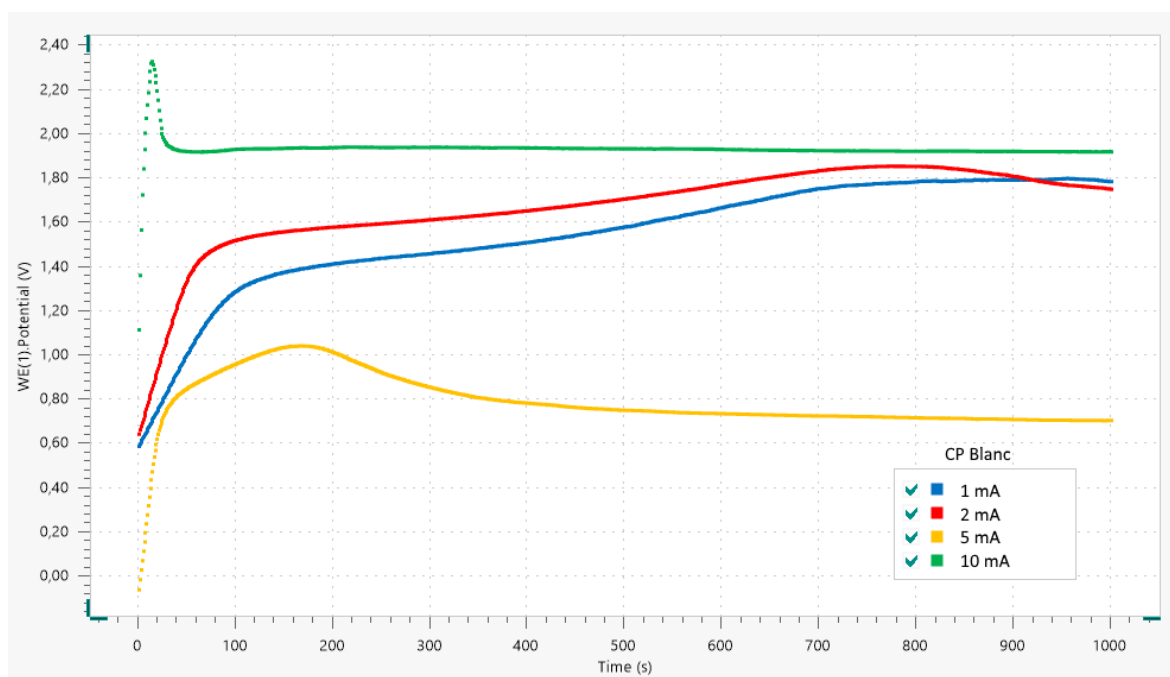


Figura 20. Comparació de CP a Blanc amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

Com podem observar, el PEDOT sol únicament suporta sense polarització les intensitats de 1 mA i 2 mA, amb uns potencials finals molt similars. En canvi, a 5 mA veiem que es polaritza parcialment, però que arriba a un potencial final més baix. Veiem que hi ha una tendència que es repeteix en els experiments del laboratori que consisteix en que al augmentar la intensitat, la diferència de potencial disminueix, és a dir que el potencial final de una CP a 5 mA és menor que el de una CP a 2 mA. Finalment a 10 mA veiem que pateix una polarització molt ràpida i mostra un comportament anòmal, ja que mostra un potencial molt alt.

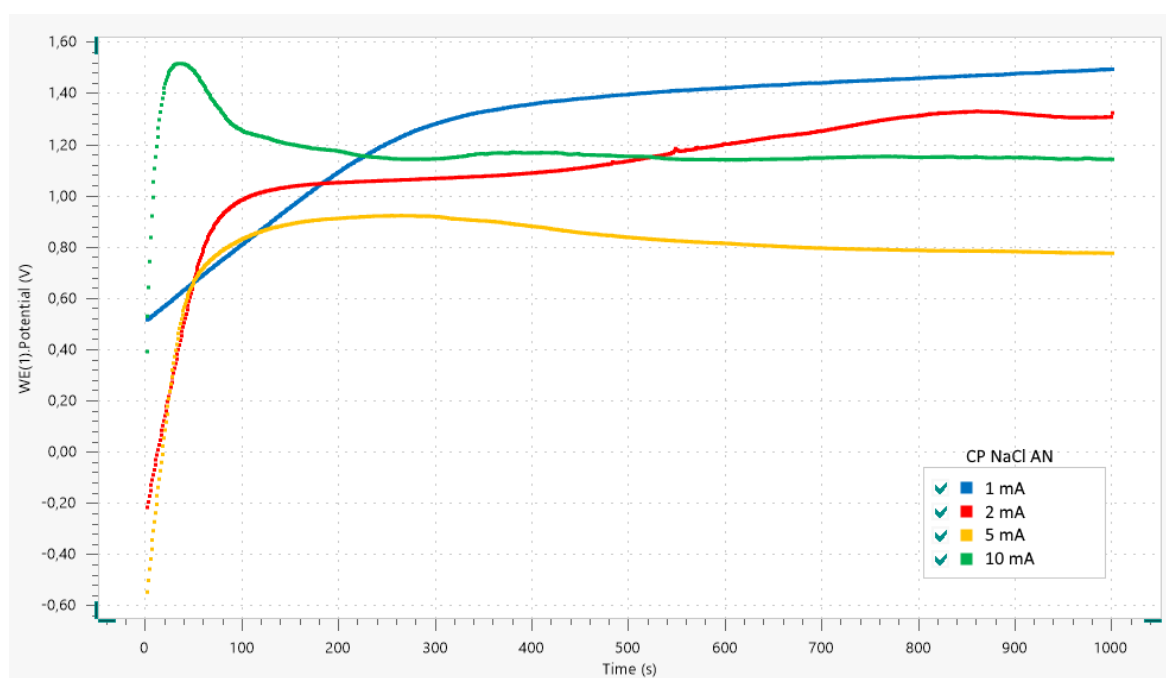


Figura 21. Comparació de CP a PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En el gràfic anterior de la configuració de PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits, no s'observen grans pics de polarització. Veiem que suporta bé les intensitats de 1 mA, 2 mA i 5 mA sense mostrar cap pic. En aquest cas també es pot observar la tendència de a mesura que augmenta la intensitat, el potencial final disminueix. Finalment a la intensitat de 10 mA mostra un gran pic de polarització i un comportament que no segueix la tendència descrita anteriorment. Vistos els resultats anteriors, podem dir que la configuració de PEDOT - NaCl - PEDOT i amb nanobuits es una de les configuracions que millor resisteixen la intensitat.

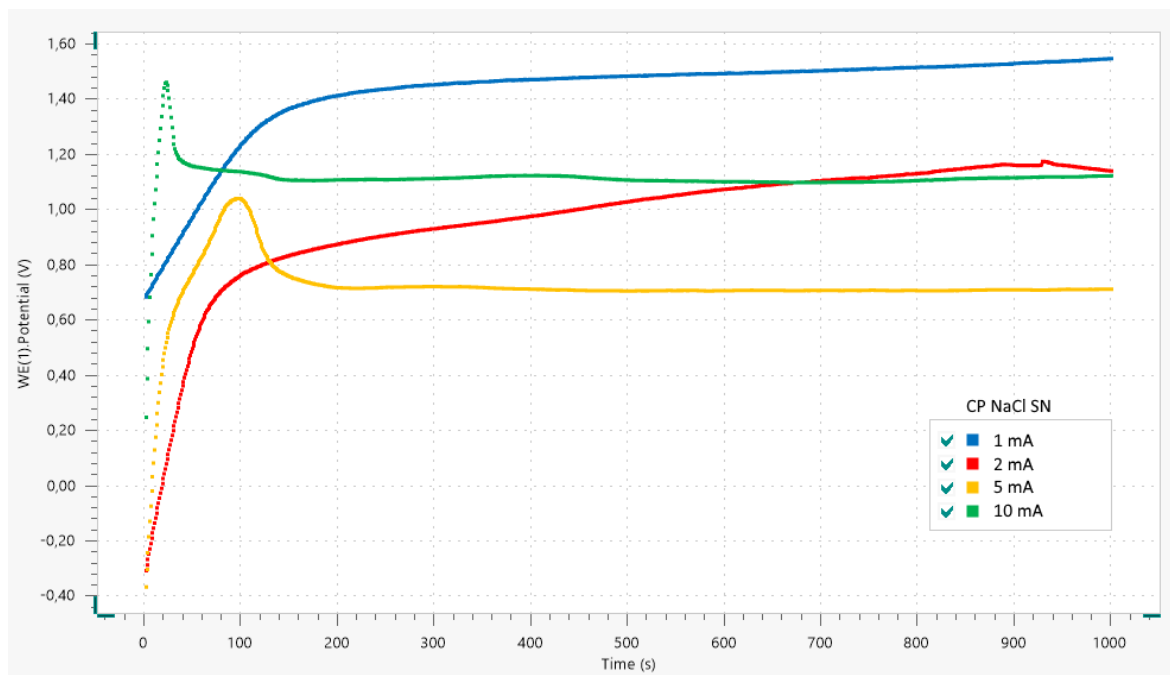


Figura 22. Comparació de CP a PEDOT - NaCl - PEDOT i sense nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En aquest cas observem que la configuració de PEDOT - NaCl - PEDOT sense nanobuits suporta bé les intensitats de 1 i 2 mA, seguint la mateixa tendència de que a mesura que s'augmenta la intensitat, el potencial disminueix. En les CP de 5 mA i 10 mA veiem que mostren pics de polarització, però el de 5 mA veiem que apareix més tard i no es un pic tant ràpid i que el polímer segueix la tendència anteriorment descrita. En canvi s'observa clarament que a 10 mA el polímer s'ha polaritzat ràpidament i ha canviat el seu comportament i ja no segueix aquesta tendència.

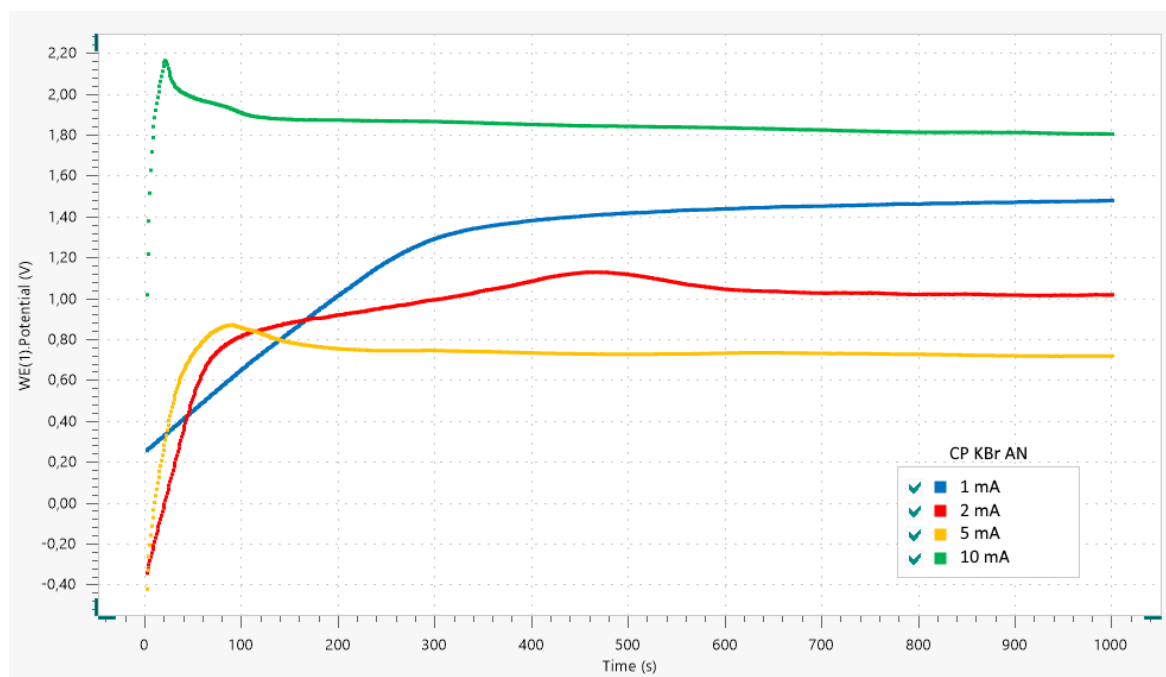


Figura 23. Comparació de CP a PEDOT - KBr - PEDOT amb nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En aquest cas es pot observar que l'única prova on no s'ha polaritzat la configuració de PEDOT - KBr - PEDOT amb nanobuits és a 1 mA, ja que a 2 mA i 5 mA ha patit una petita polarització que no ha canviat les seves propietats, ja que veiem que segueix la mateixa tendència vista en totes les configuracions. Veiem en aquest cas que a 10 mA el polímer es polaritza totalment i té un comportament anòmal. Veient la poca polarització que pateix en les diferents intensitats, es pot dir que aquesta es una configuració resistent.

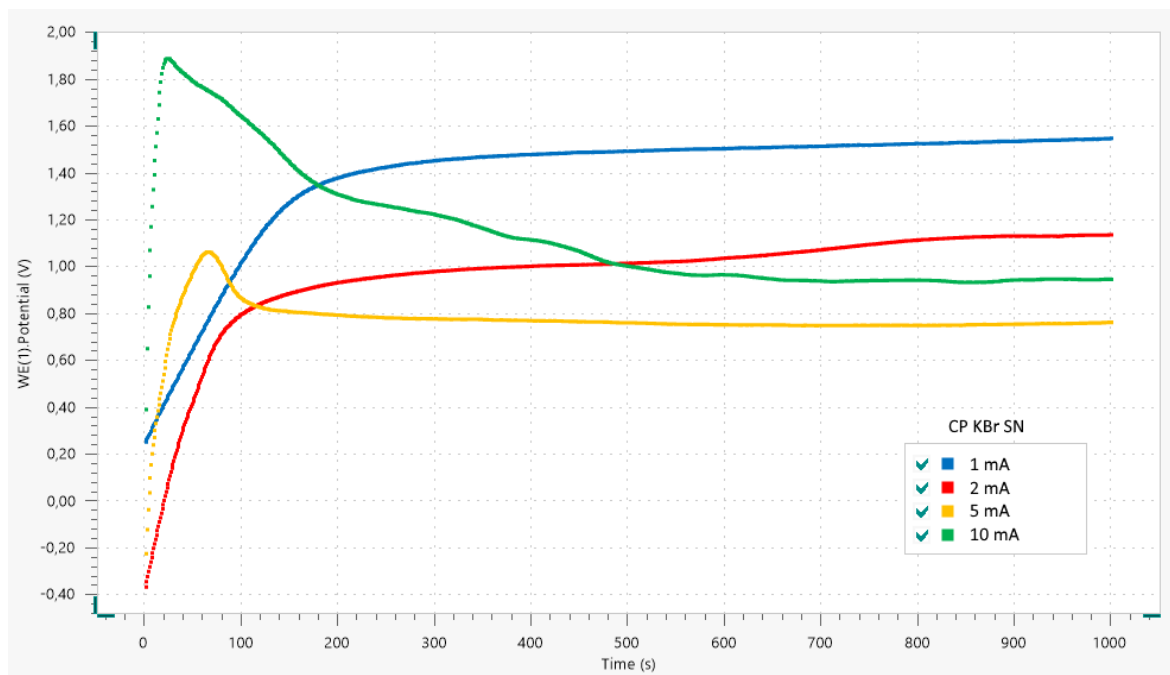


Figura 24. Comparació de CP a PEDOT - KBr - PEDOT sense nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En aquest últim cas podem veure com la configuració de PEDOT - KBr - PEDOT sense nanobuits suporta bé les intensitats de 1 mA i 2 mA sense mostrar cap pic, però que a 5 mA mostra un pic petit que no varia les seves propietats, ja que segueix la tendència descrita. En canvi es pot veure que a 10 mA té una polarització molt ràpida només iniciar l'experiment, i seguidament el potencial va disminuint de forma desigual. Això es degut a que el polímer s'està degradant, ja que no ha aguantat una intensitat d'aquesta magnitud.

- **Conclusions CP per al PEDOT**

A partir dels resultats vistos anteriorment, podem extreure diverses conclusions a partir de la comparació dels diversos gràfics obtinguts a partir dels experiments realitzats al laboratori.

La primera d'aquestes conclusions en les que podem arribar és l'evident relació entre intensitat i diferència de potencial. S'ha pogut observar clarament que quan el polímer no es polaritza, a mesura que augmenta la intensitat de la prova, el polímer té un potencial menor.

La següent conclusió seria en referència a la resistència de les diferents configuracions basant-nos en la forma i repetibilitat dels gràfics. Tot i que cap configuració aguanta els 10 mA, es podria dir que les configuracions més resistents, ordenades de major resistència a menor serien:

1. PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits

2. PEDOT - KBr- PEDOT amb nanobuits
3. PEDOT - NaCl- PEDOT sense nanobuits
4. PEDOT - KBr- PEDOT sense nanobuits
5. Blanc

Per tant podem concloure que el fet de crear nanobuits en el polímer millora la seva resistència, y que els nanobuits creats amb NaCl són més resistents que els creats amb KBr.

6.1.2. Ciclovoltamperometria (CV)

La ciclovoltamperometria tal i com s'ha explicat anteriorment serveix per a veure la resistència que té el polímer a la repetició de cicles d'oxidació i reducció, en el nostre cas se li han aplicat 50 cicles.

Per tal de poder comparar la resistència amb un valor numèric, s'utilitza el valor del LEA (*Loss of electrostability*) que indica la pèrdua de càrrega de la mostra. El valor ideal de LEA seria igual a zero, ja que indicaria que la mostra no perd càrrega a mesura que se li apliquen cicles. Per tant en un cas real la mostra més resistent serà la que tingui un valor de LEA menor. La formula general del LEA és:

$$LEA [\%] = \frac{\Delta Q}{Q} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

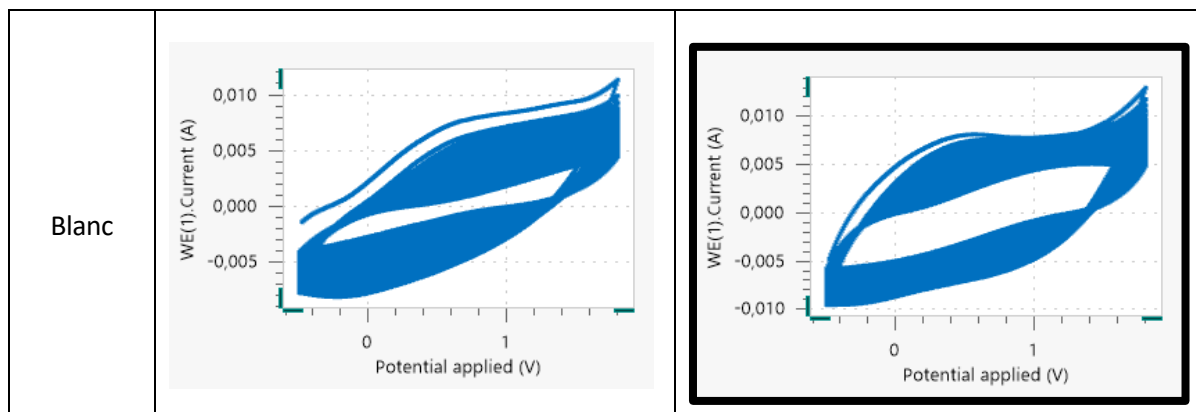
El LEA es pot calcular per a cada cicle, usant la formula:

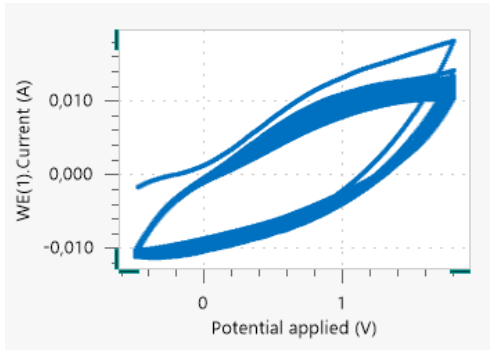
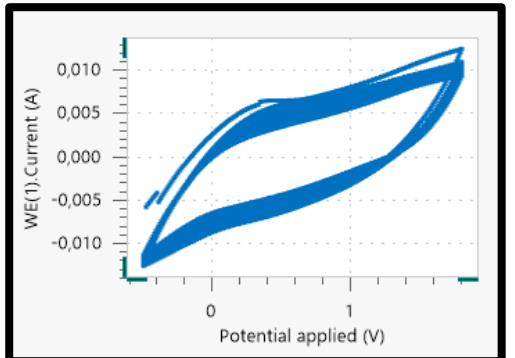
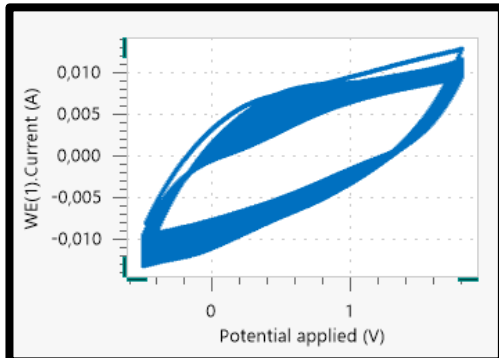
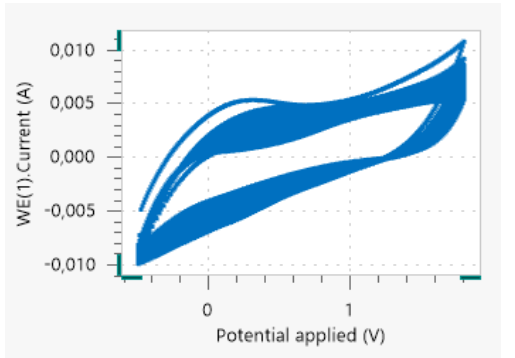
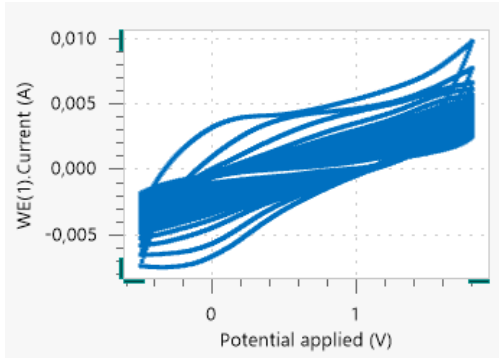
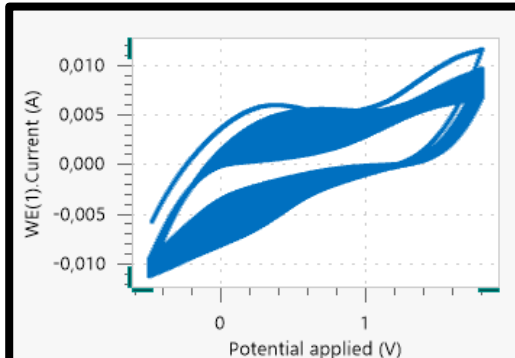
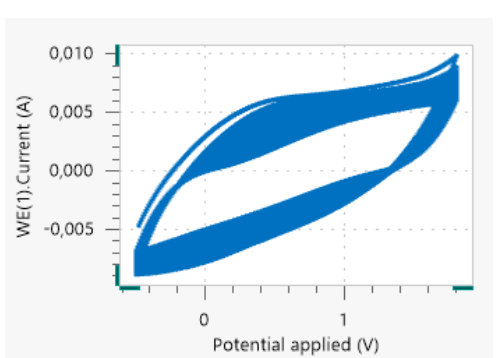
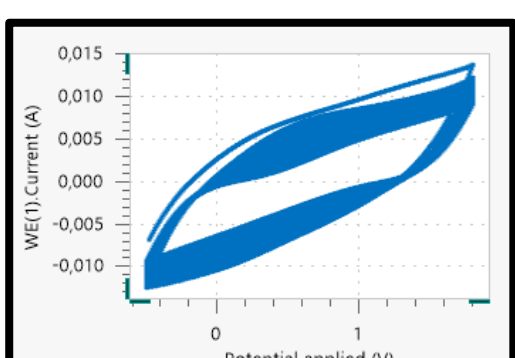
$$LEA [\%] = \frac{\Delta Q}{Q} \cdot 100 = \frac{Q_{n-1} - Q_n}{Q_{n-1}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

O bé el LEA es pot calcular com a total de tot el procés dels 50 cicles:

$$LEA [\%] = \frac{\Delta Q}{Q} \cdot 100 = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Els ciclovoltamperogrames obtinguts experimentalment al laboratori són els següents



<p>Tricapa amb NaCl i amb nanobuits (NaCl_AN)</p>		
<p>Tricapa amb NaCl i sense nanobuits (NaCl_SN)</p>		
<p>Tricapa amb KBr i amb nanobuits (KBr_AN)</p>		
<p>Tricapa amb KBr i sense nanobuits (KBr_SN)</p>		

Taula 16. CV de les diverses configuracions de PEDOT - Sal - PEDOT.

Es pot fer una aproximació visual del LEA per a tenir-ne una idea. El ciclovoltamperograma que tingui un major espai en el seu interior tindrà un menor LEA, ja que indica que tots els cicles es produeixen igual i no existeix pèrdua de càrrega. Un ciclovoltamperograma ideal amb un LEA = 0 passaria sempre per sobre de la mateixa línia cicle rere cicle.

A continuació veurem els LEA per a cada cicle i el total per a cada una de les diferents configuracions de PEDOT - Sal - PEDOT. De les dues repeticions de l'experiment per a cada configuració de tricapa, s'ha analitzat més a fons la mostra que ha donat un LEA menor (en requadre negre).

- **Blanc**

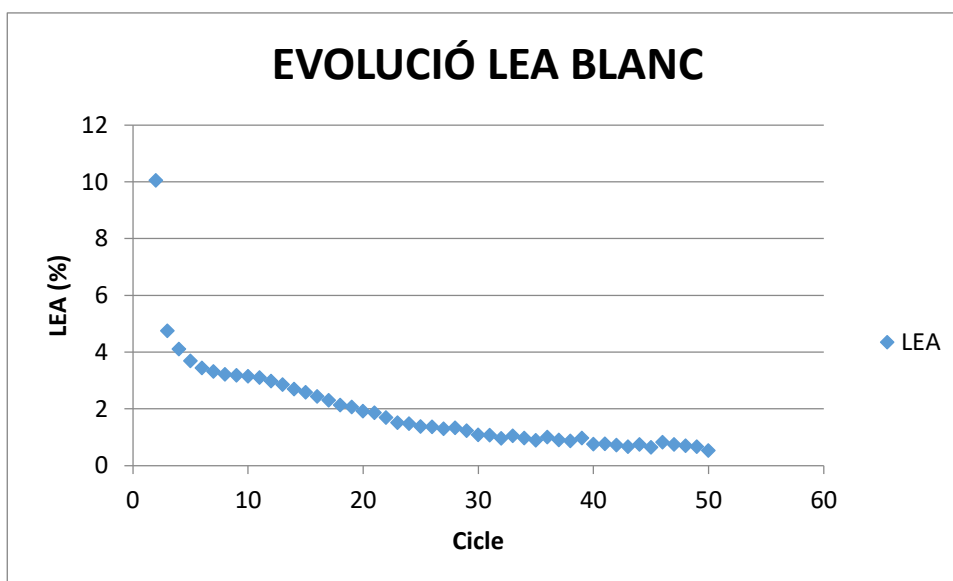


Figura 25. Evolució LEA en Blanc cicle a cicle. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,164 - 0,069}{0,164} \cdot 100 = 57,927\% \quad (\text{Eq. 4})$$

Com es pot observar, el blanc pateix una pèrdua de càrrega 57,927% al llarg dels 50 cicles d'oxidació i reducció. Això també ho podem veure gràficament ja que es pot observar que l'àrea interior blanca del ciclovoltamperograma no és gaire gran.

Examinant el LEA cicle a cicle veiem que és en el primer cicle que perd la majoria de càrrega, i després en va perdent cada cop menys en proporció al total.

- PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits

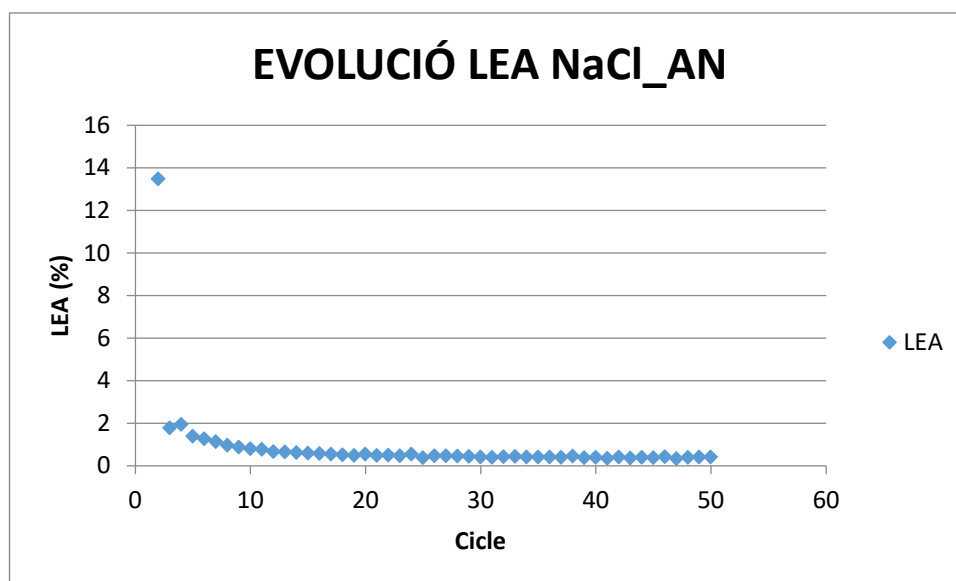


Figura 26. Evolució LEA en PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits cicle a cicle. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,151 - 0,113}{0,151} \cdot 100 = 25,166 \% \quad (\text{Eq. 5})$$

Com podem veure el resultat del LEA millora molt respecte el Blanc. El polímer ha perdut menys càrrega durant els 50 cicles i per tant conserva millor l'energia al llarg del temps. Experimentalment podem veure l'àrea blanca interior del ciclovoltamperograma més gran que en el cas anterior.

- PEDOT - NaCl - PEDOT sense nanobuits

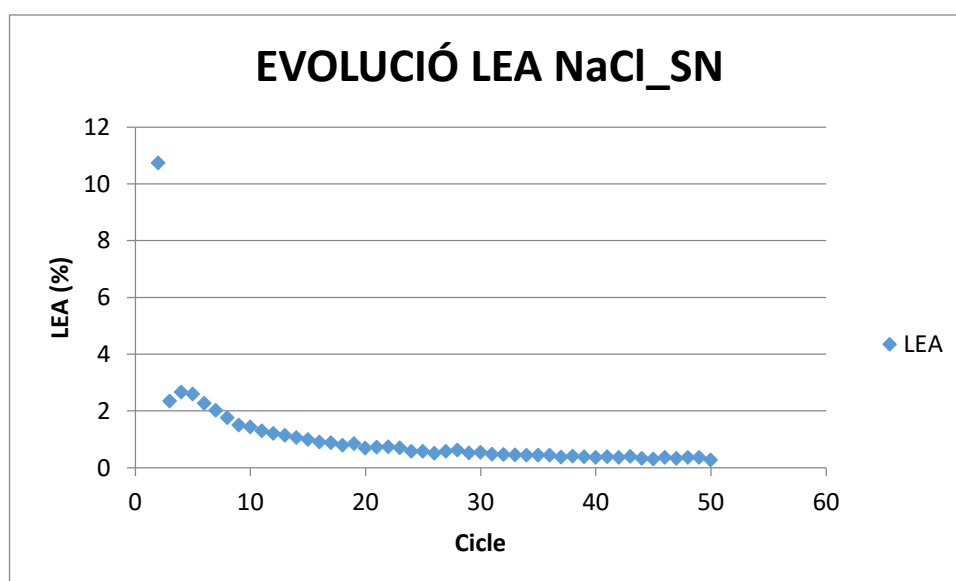


Figura 27. Evolució LEA en PEDOT - NaCl - PEDOT sense nanobuits cicle a cicle. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,172 - 0,115}{0,172} \cdot 100 = 33,139 \% \quad (\text{Eq. 6})$$

Com podem observar en aquest cas el LEA augmenta lleugerament respecte a la configuració anterior, però segueix sent un valor molt llunyà al LEA aconseguit per el Blanc.

- PEDOT - KBr - PEDOT amb nanobuits

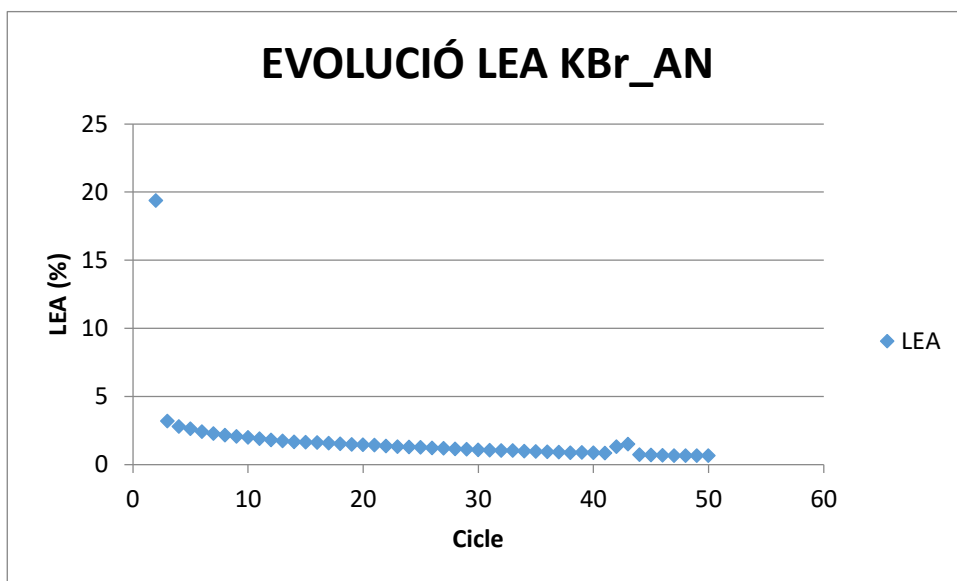


Figura 28. Evolució LEA en PEDOT - KBr - PEDOT amb nanobuits per a cada cicle. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,123 - 0,063}{0,123} \cdot 100 = 48,780 \% \quad (\text{Eq. 7})$$

En aquest cas podem veure com el LEA torna a augmentar respecte a la mostra anterior. En aquest cas s'obté un LEA superior a les mostres amb NaCl tant amb nanobuits com sense. Tot i això, segueix essent un valor menor que el LEA obtingut per la mostra de PEDOT.

- PEDOT - KBr - PEDOT sense nanobuits

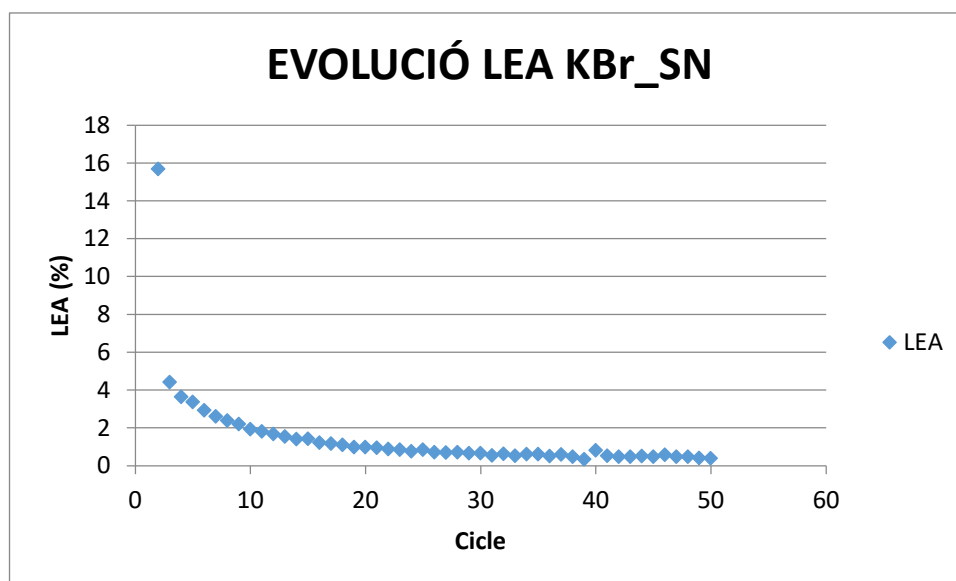


Figura 29. Evolució LEA en PEDOT - KBr - PEDOT amb nanobuits per a cada cicle. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,163 - 0,094}{0,163} \cdot 100 = 42,331 \% \quad (\text{Eq. 8})$$

En aquest últim cas podem veure que el LEA és lleugerament menor a la mostra anterior, però segueix sent major que les mostres amb NaCl i menor que les mostres de PEDOT sol.

- Conclusions CV per al PEDOT

A partir dels resultats vistos anteriorment, podem arribar a una sèrie de conclusions respecte a la resistència als cicles d'oxidació - reducció de les diverses configuracions de PEDOT - Sal - PEDOT. Basant-nos en el valor del LEA podem veure clarament en la figura 30 que la configuració més resistent als cicles d'oxidació - reducció és la tricapa amb NaCl com a capa intermèdia i amb nanobuits (en vermell), seguida de la tricapa amb NaCl i sense nanobuits (en groc), i per acabar la menys resistent és el polímer sol.

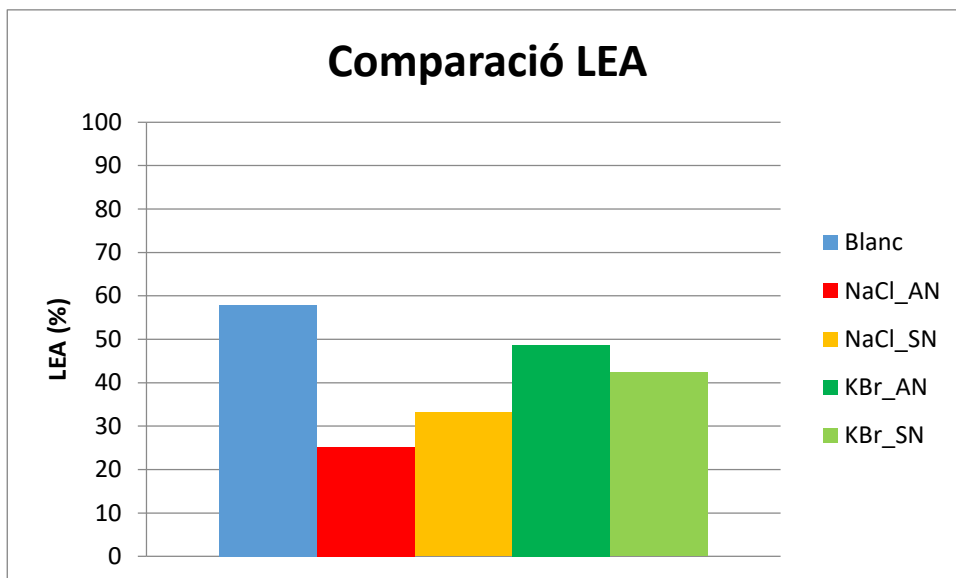


Figura 30. Comparació LEA segons configuració [Font: Albert Monfar]

Finalment per a poder comparar amb més exactitud, es compara directament el PEDOT amb les tricapes de NaCl:

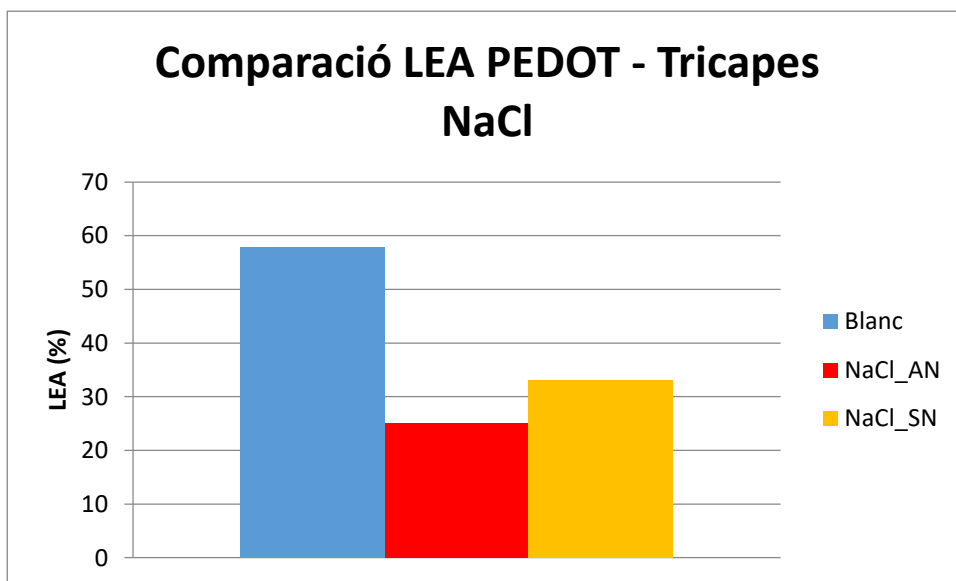


Figura 31. Comparació LEA del PEDOT amb les tricapes de NaCl. [Font: Albert Monfar]

Tal i com podem observar en la figura 31 la tricapa amb sal a la capa intermèdia (en taronja) presenta una electroestabilitat un 43% superior al PEDOT sol (en blau) i la tricapa amb NaCl i nanobuits en la capa intermèdia, la millora és, també respecte al PEDOT, del 56%. Per tant podem arribar a la

conclusió que el fet de afegir una capa intermèdia de sal millora considerablement la seva electroestabilitat.

També podem concloure que la majoria de pèrdua de càrrega es produeix en el primer cicle d'oxidació - reducció que pateix el polímer, ja que totes les mostres s'han comportat de la mateixa manera si observem l'evolució del LEA cicle a cicle. Durant la resta de cicles es pot observar que la pèrdua de càrrega cada cop és menor.

6.2. Resultats obtinguts per a les tricapes de PNMPy - Sal - PNMPy

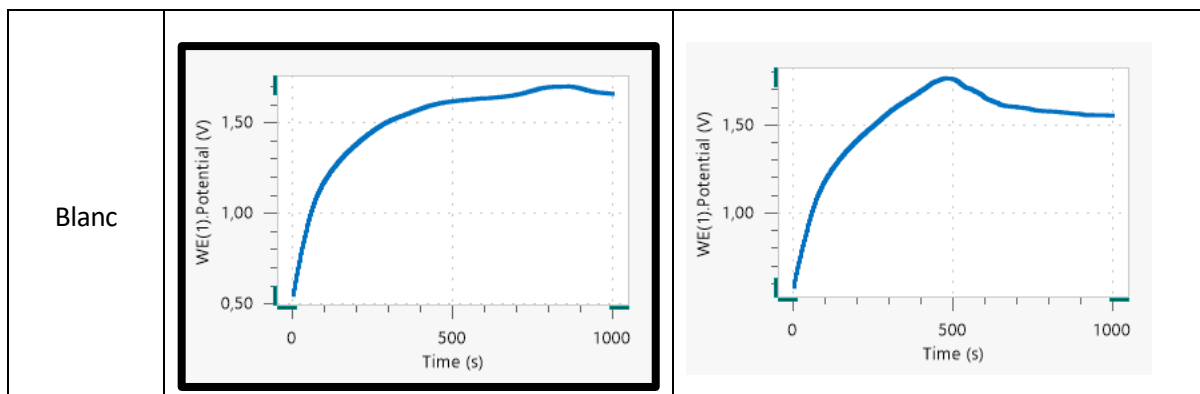
En aquest apartat s'analitzaran els resultats obtinguts al laboratori al realitzar les mateixes proves al laboratori que en l'apartat anterior però en aquest cas amb el polímer PNMPy. En un primer lloc s'analitzaran els resultats de les CP a diverses intensitats i finalment s'analitzaran els resultats de les CV a 50 cicles.

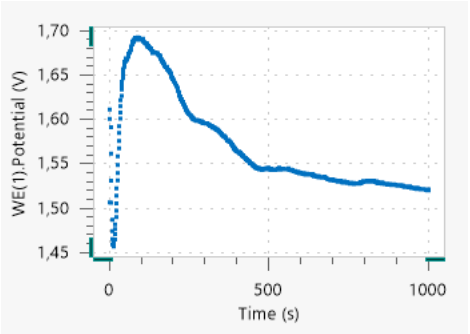
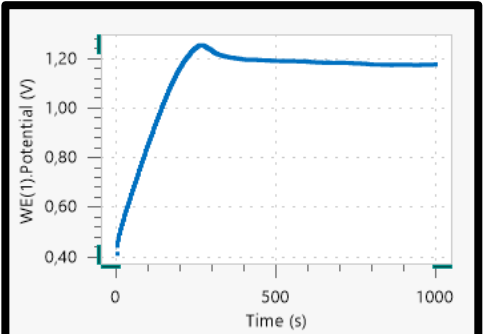
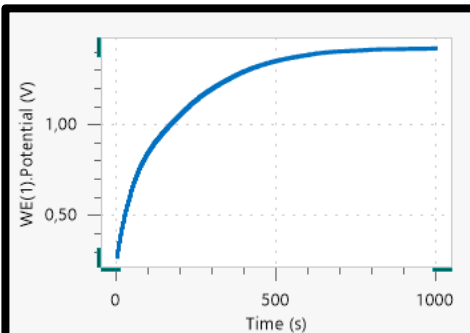
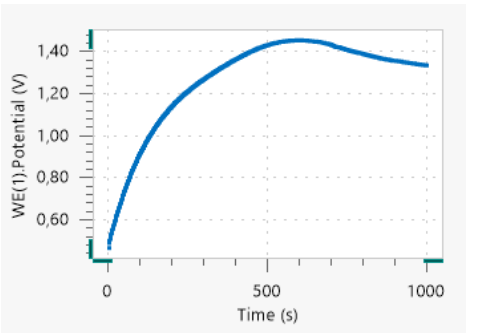
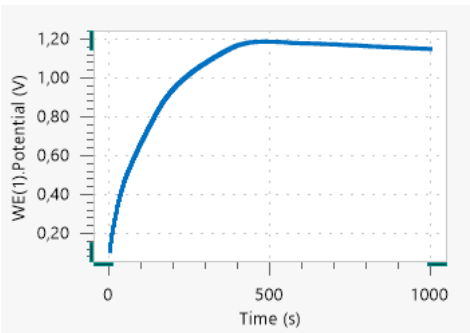
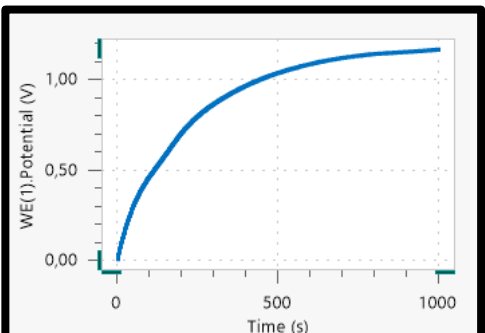
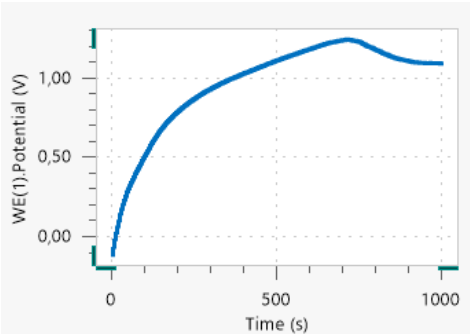
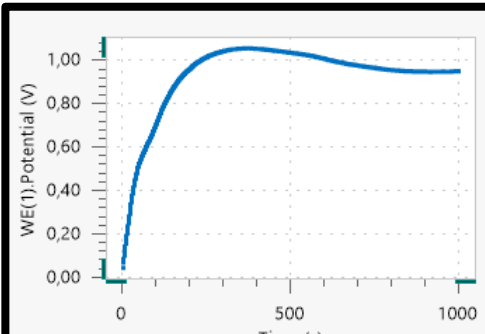
6.2.1. Cronopotenciometria (CP)

Seguidament veurem com afecta a la diferència de potencial l'aplicació d'una intensitat constant a les diverses configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy, per a extreure conclusions sobre la seva resistència. Com en tots els casos anteriors cada un dels experiments s'ha realitzat dos cops.

- **CP a 1 mA**

Seguidament podem veure els diferents resultats obtinguts per a la cronopotenciometria de 1 mA. El gràfic amb un requadre al seu voltant és l'escollit per a realitzar la comparació entre configuracions.



<p>Tricapa amb NaCl i amb nanobuits (NaCl_AN)</p>		
<p>Tricapa amb NaCl i sense nanobuits (NaCl_SN)</p>		
<p>Tricapa amb KBr i amb nanobuits (KBr_AN)</p>		
<p>Tricapa amb KBr i sense nanobuits (KBr_SN)</p>		

Taula 17. Resums dels resultats de les CP a 1 mA de PNMPy - Sal - PNMPy

Com podem observar veient els resultats anteriors, el PNMPy no és un polímer gaire estable ja que varien bastant els resultats entre repeticions i apareixen bastantes polaritzacions petites a una intensitat tant baixa. Fins i tot el primer experiment de PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits s'ha degradat. Per a poder-los comparar correctament, s'han escollit els més estables, és a dir amb menys polaritzacions.

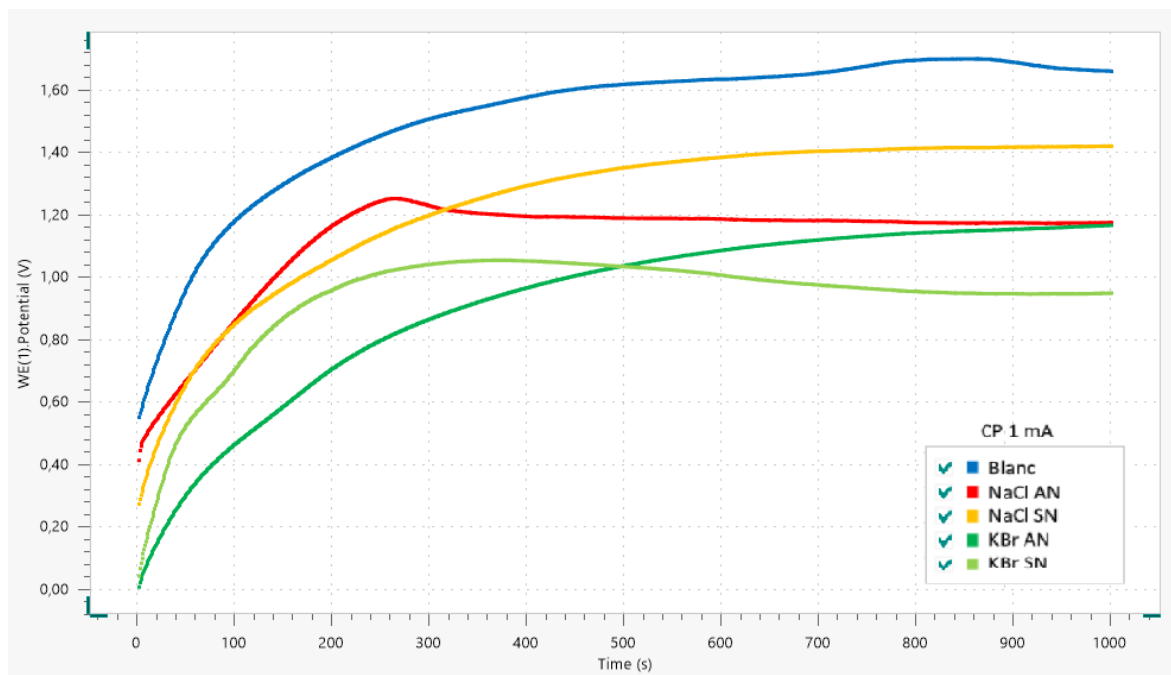


Figura 32. Comparació de CP a 1 mA de PNMPy - Sal - PNMPy. [Font: Albert Monfar]

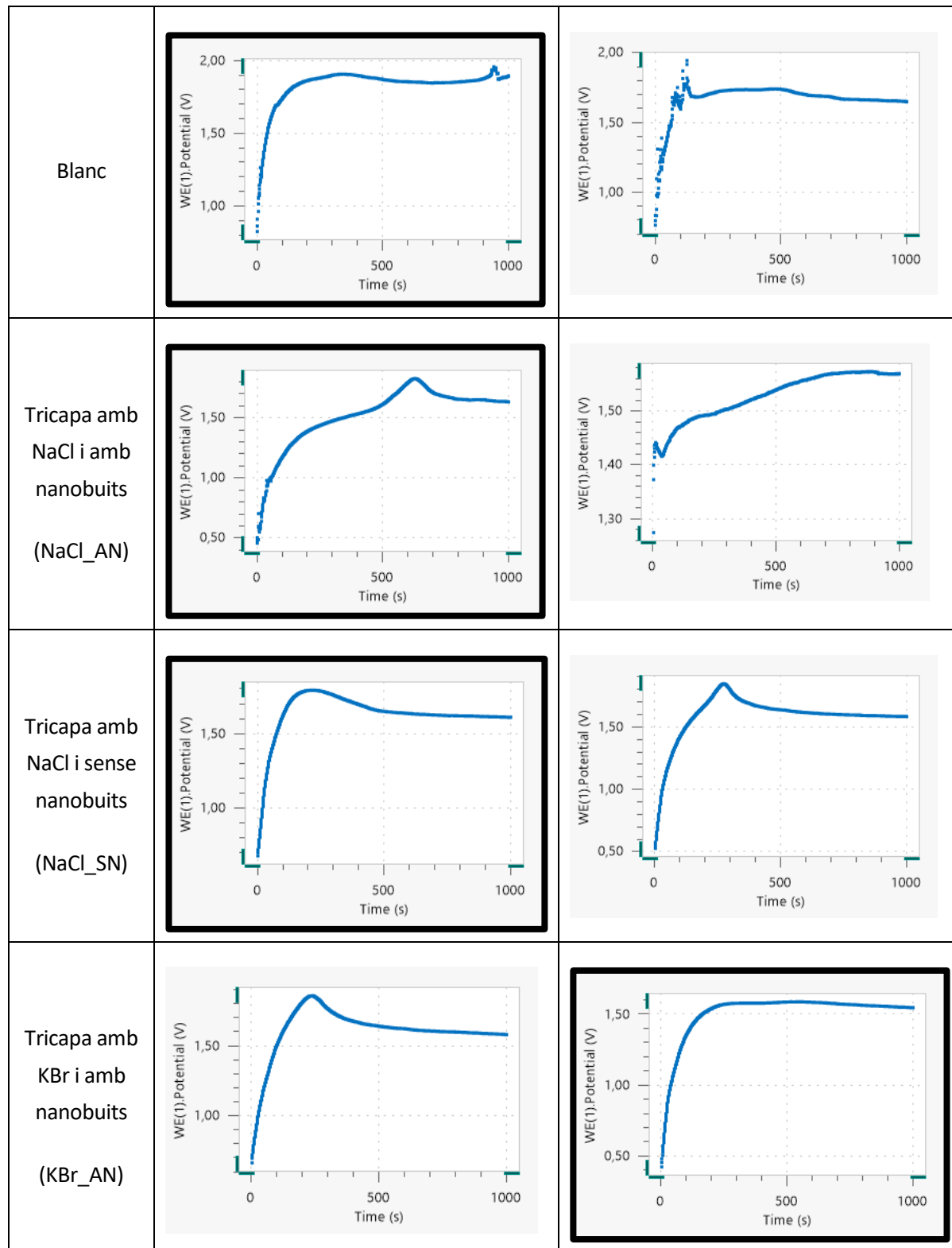
Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	1,661	1,175	1,421	1,167	0,950

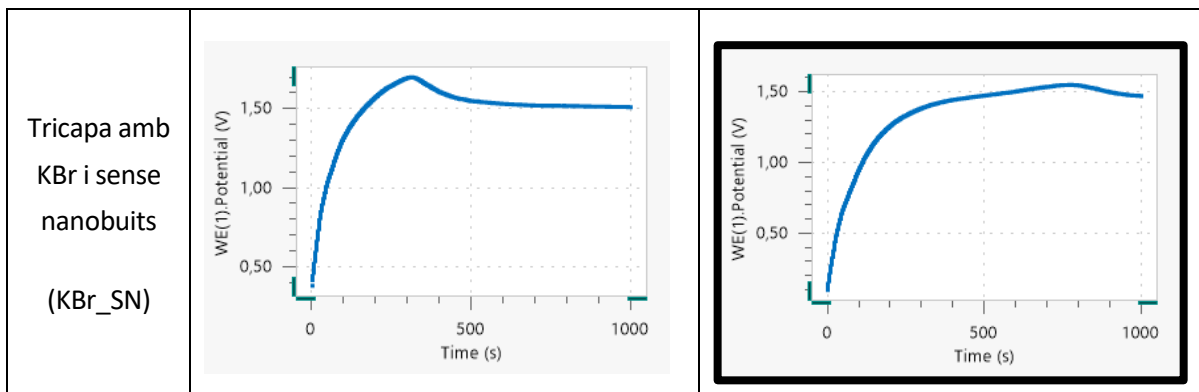
Taula 18. Valors finals de la diferència de potencial

Es pot veure les configuracions amb sal milloren la resistència, ja que arriben a un valor final de potencial més baix. Podem veure que les configuracions amb KBr com a sal intermèdia són les que donen un resultat millor. En canvi no es veu una relació entre si les configuracions amb nanobuits milloren o no la resistència, ja que en el cas del NaCl la configuració sense nanobuits dona un pitjor resultat, però en el cas del KBr la configuració sense nanobuits és la sembla més resistent a 1 mA.

- CP a 2 mA

Les cronopotenciometries a 2 mA realitzades a les diferents configuracions de tricapa de PNMPy - Sal - PNMPy són les següents:





Taula 19. Resum dels resultats de les CP a 2 mA de PNMPy - Sal - PNMPy

Veient la taula anterior podem observar que en general les configuracions resisteixen bé el 2 mA tot i què alguns experiments han patit petites polaritzacions. És notable el cas del PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits, que els dos experiments mostren un comportament estrany, semblant que el polímer no troba fàcilment l'estat d'estabilització.

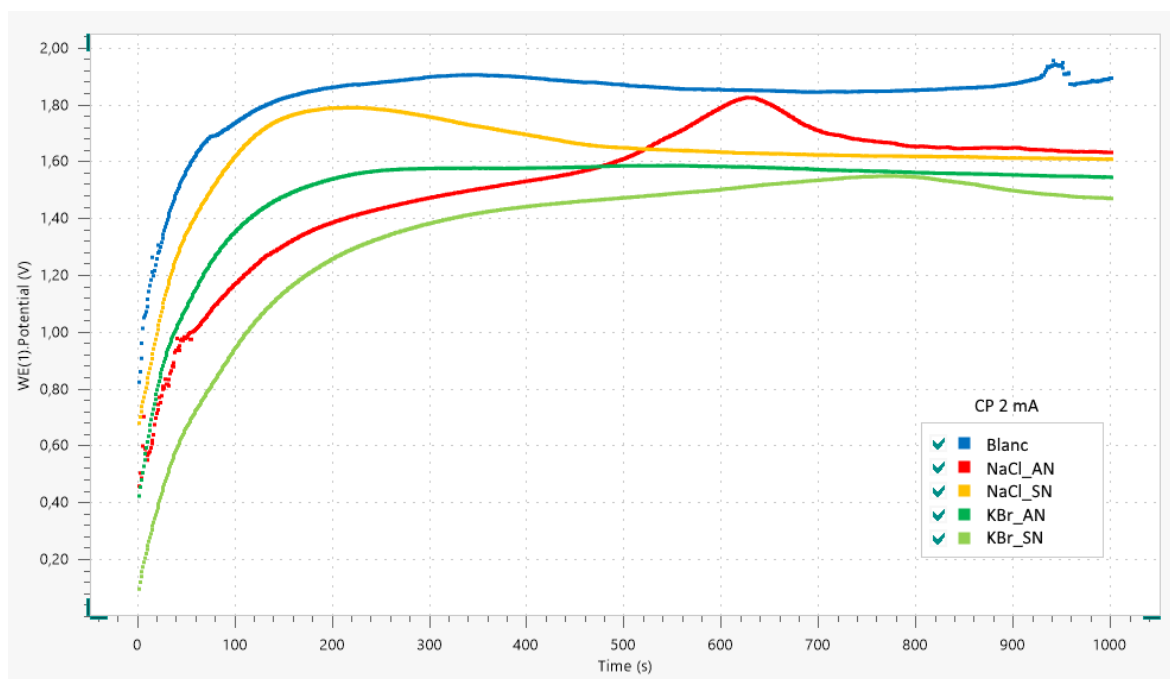


Figura 33. Comparació de CP a 2 mA de PNMPy - Sal - PNMPy. [Font: Albert Monfar]

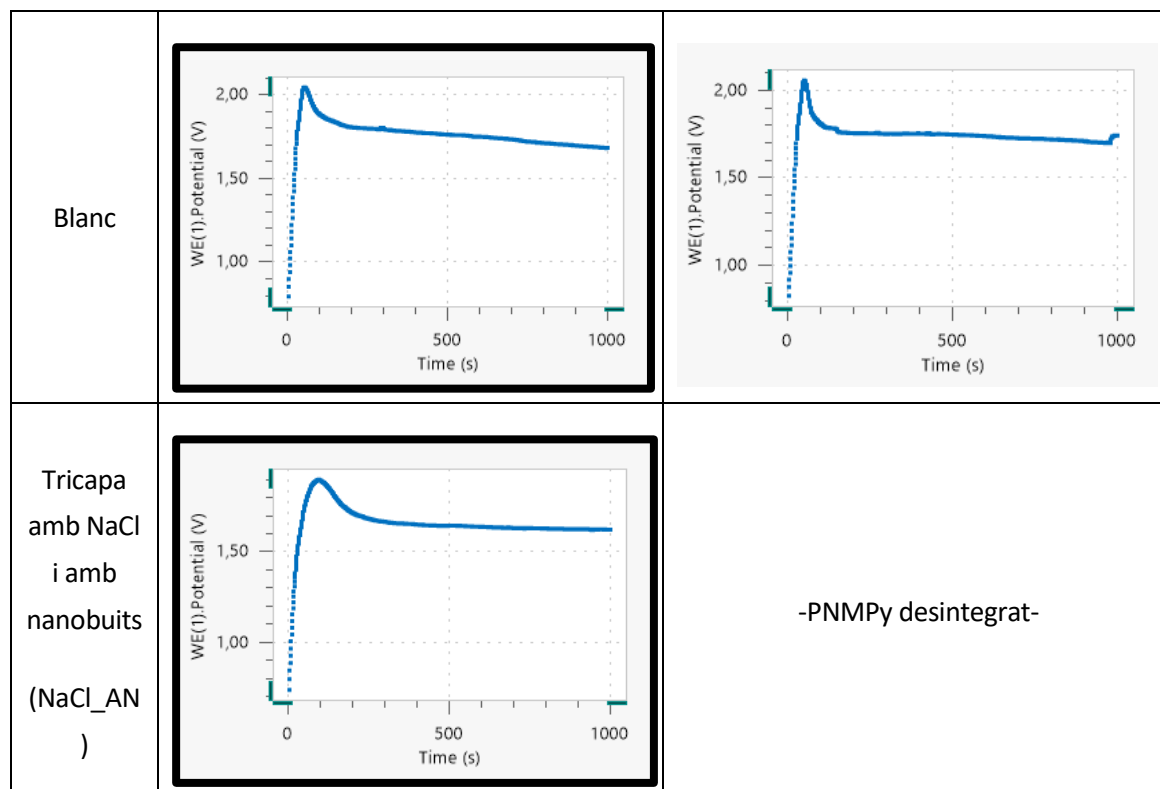
Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	1,894	1,633	1,609	1,545	1,471

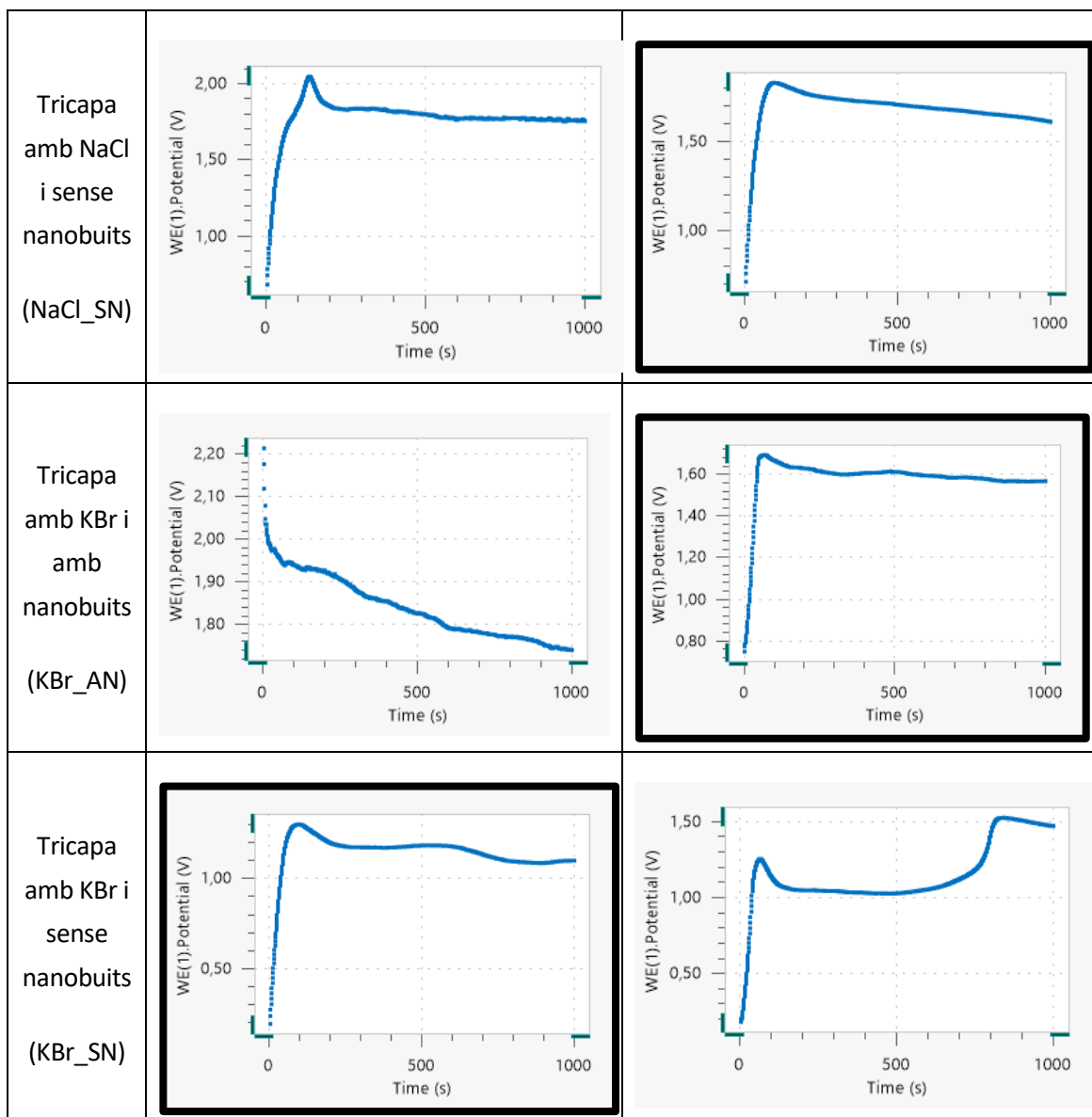
Figura 34. Valors finals de la diferència de potencial

Analitzant els resultats anteriors podem dir que com en que cas anterior, les configuracions amb sal milloren considerablement la resistència en comparació amb el polímer sol. En aquest cas els resultats de les configuracions amb sal tenen uns resultats bastant similars, però les configuracions amb KBr apareixen amb valors finals de potencial menors, per tant són més resistents. També podem veure que les configuracions sense nanobuits obtenen millors resultats que les que tenen nanobuits, encara que són valors molt propers.

- CP a 5 mA

Seguidament es mostraran els resultats dels diferents experiments realitzats al laboratori de les cronopotenciometries a 5 mA a les diferents configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy:





Taula 20. Resum dels resultats de les CP a 5 mA a PNMPy - Sal - PNMPy

Podem veure que a 5 mA el polímer es polaritza més que en els casos anteriors. Es pot veure com es degrada, com en el cas del primer experiment de CP a 5 mA a PNMPy - KBr - PNMPy amb nanobuits, o com té comportaments estranys, com en els dos experiments de la configuració de PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits. En un primer cop d'ull, podem dir que les configuracions amb NaCl han aguantat millor la intensitat de 5 mA.

Cal mencionar que el segon experiment a la configuració de PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits no es va poder realitzar ja que el polímer es va desintegrar a la placa després de generar-lo.

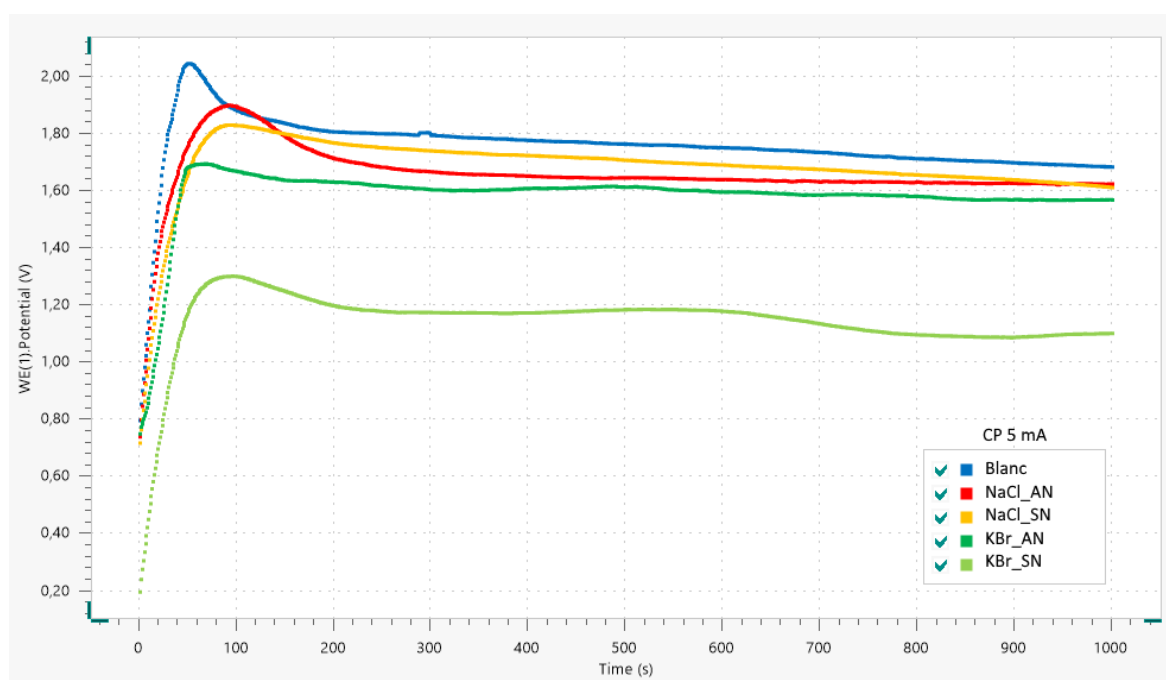


Figura 35. Comparació de CP a 5 mA de PNMPy - Sal - PNMPy [Font: Albert Monfar]

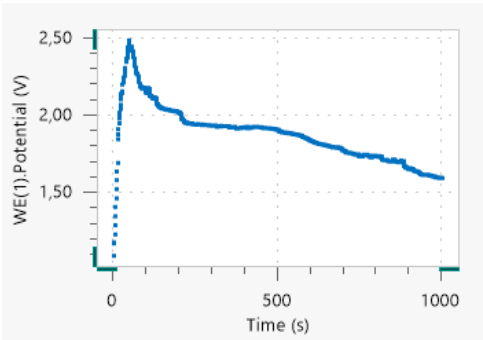
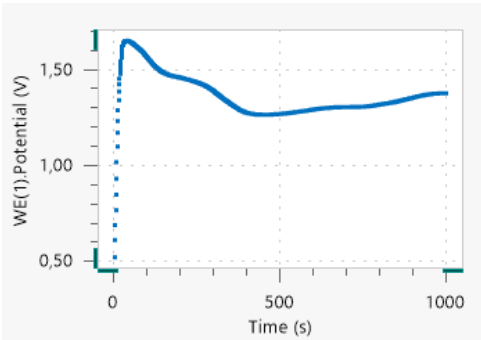
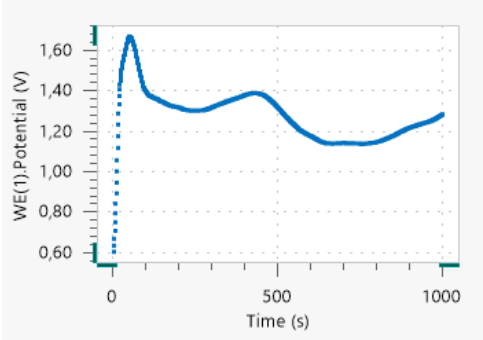
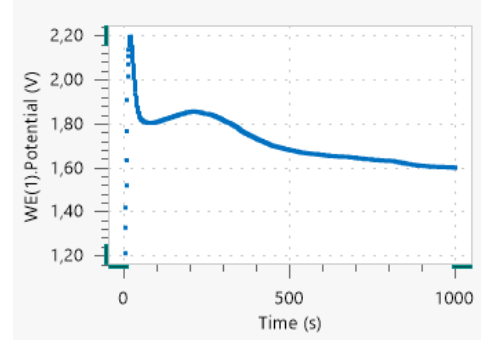
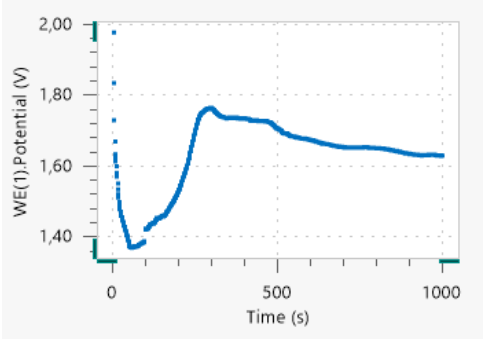
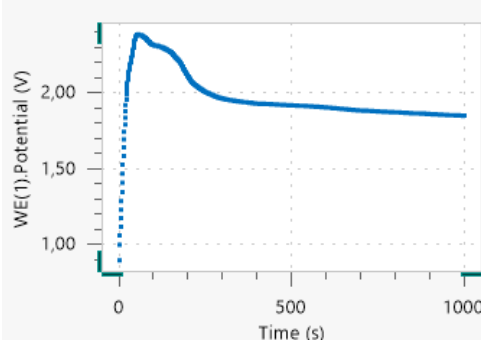
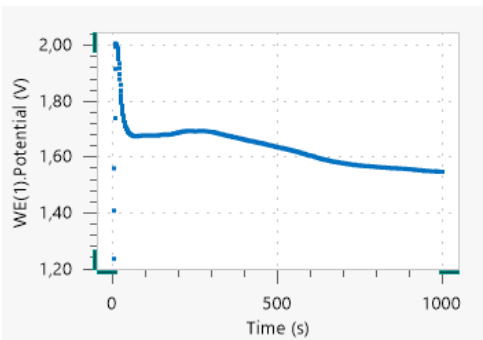
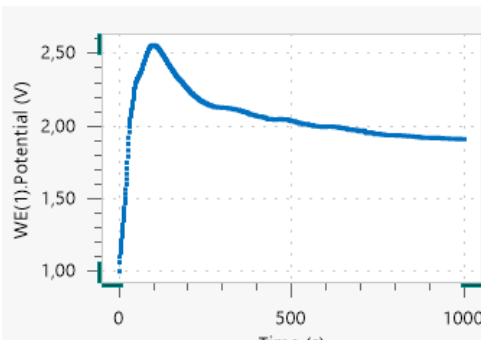
Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	1,099

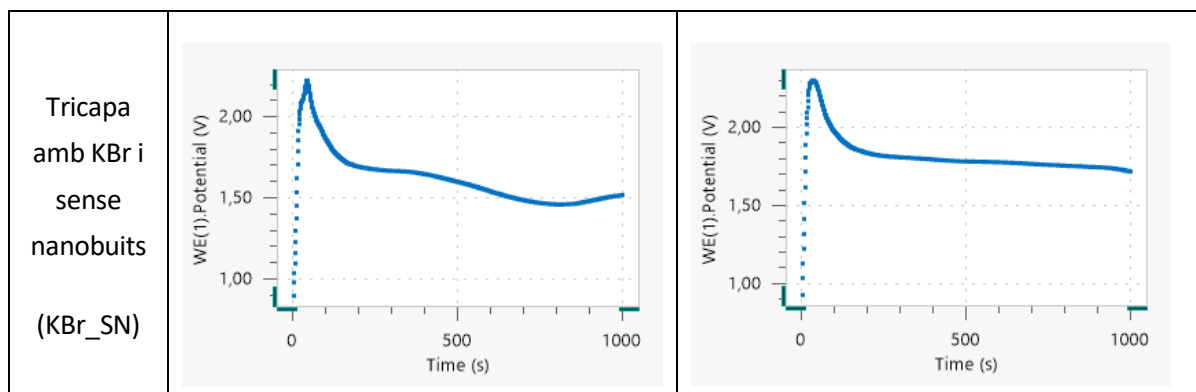
Taula 21. Valors finals de la diferència de potencial

Els resultats anteriors ens mostren un comportament molt similar entre totes les configuracions de tricapa, excepte la configuració de PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits que té un valor de potencial final molt inferior a la resta de configuracions. Aquesta anomalia podria indicar que totes les configuracions s'han polaritzat excepte la configuració de PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits, que seria la única que ha suportat aquesta intensitat.

- **CP a 10 mA**

Tot seguit es mostren els resultats de les cronopotenciometries a 10 mA, a la major intensitat a la que han estat sotmeses les diferents configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy.

<p>Blanc</p>		
<p>Tricapa amb NaCl i amb nanobuits (NaCl_AN)</p>		
<p>Tricapa amb NaCl i sense nanobuits (NaCl_SN)</p>		
<p>Tricapa amb KBr i amb nanobuits (KBr_AN)</p>		



Taula 22. Resum dels resultats de les CP a 10 mA de PNMPy - Sal - PNMPy.

Podem observar que a la intensitat constant de 10 mA tots els experiments es polaritzen i es degraden seguidament, ja que es veu que després del pic, el pendent es negatiu i el comportament anòmal. S'observa també que el pic de polarització té lloc molt ràpidament, en els primers segons de l'experiment.

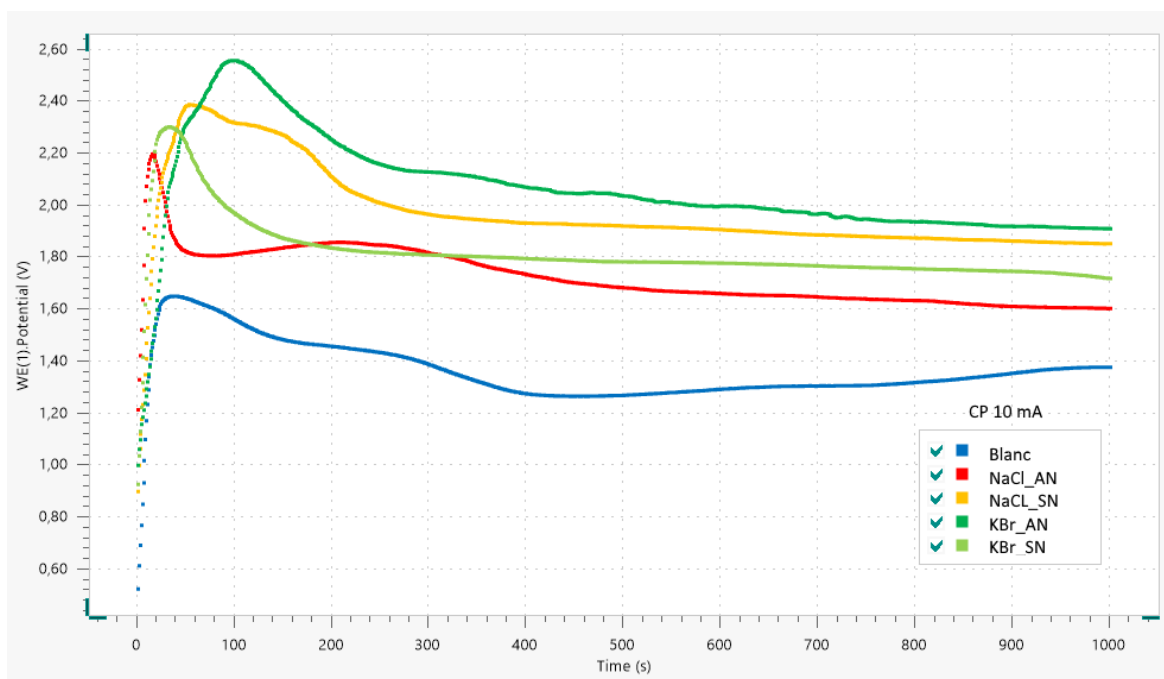


Figura 36. Comparació de CP a 10 mA de PNMPy - Sal - PNMPy. [Font: Albert Monfar]

Configuració tricapa	Blanc	NaCl_AN	NaCl_SN	KBr_AN	KBr_SN
ΔV (V)	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat	Polaritzat

Taula 23. Valors finals de la diferència de potencial.

Podem veure que totes les configuracions s'han polaritzat totalment ja que mostren diferències de potencial molt altes i que no han arribat a l'estabilitat en cap moment, ja que el pendent va variant en tot moment. Podem dir que la intensitat de 10 mA no la suporta cap de les configuracions amb les que s'han experimentat.

- **Comparació del sistema tricapa PNMPy - Sal - PNMPy en augmentar la intensitat**

En aquest apartat es compara com varien les diferents configuracions en augmentar la intensitat, comparant les diferents cronopotenciometries a 1 mA, 2 mA, 5 mA i 10 mA en cada configuració.

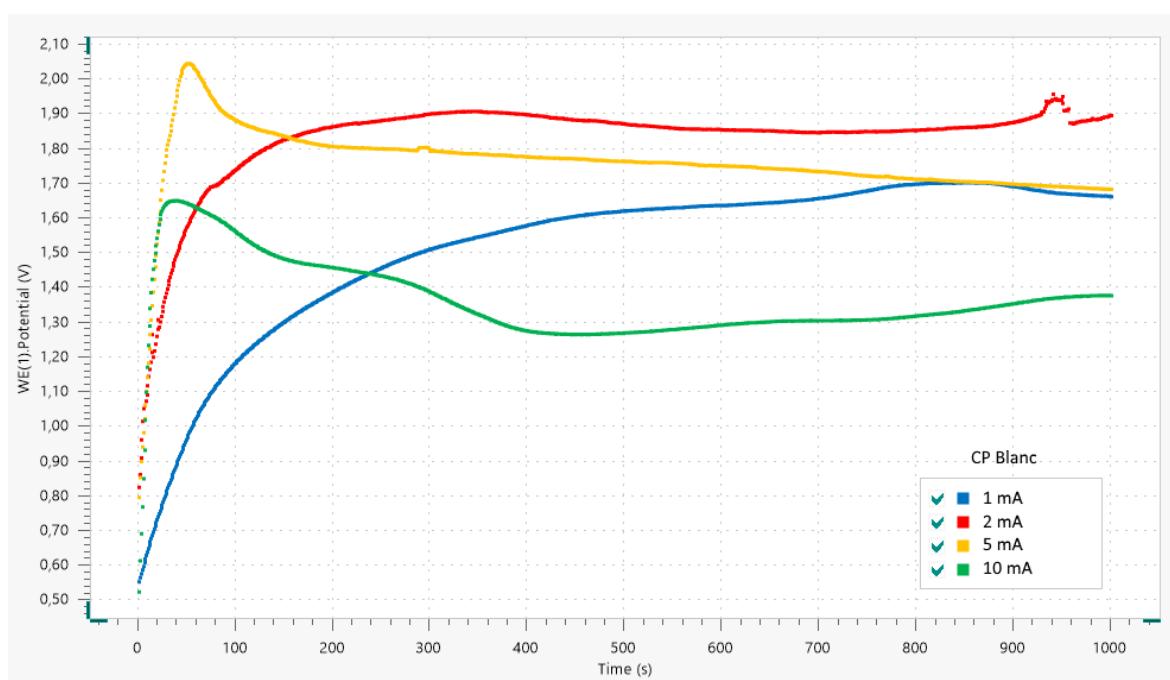


Figura 37. Comparació de CP a Blanc amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

Es pot veure que entre 1 mA i 2 mA a mesura que augmenta la intensitat el potencial també augmenta, en canvi entre 5 mA i 10 mA, a mesura que la intensitat augmenta, el potencial disminueix. La disminució del potencial entre 5 mA i 10 mA és degut a que a mesura que augmenta la intensitat, el polímer es degrada.

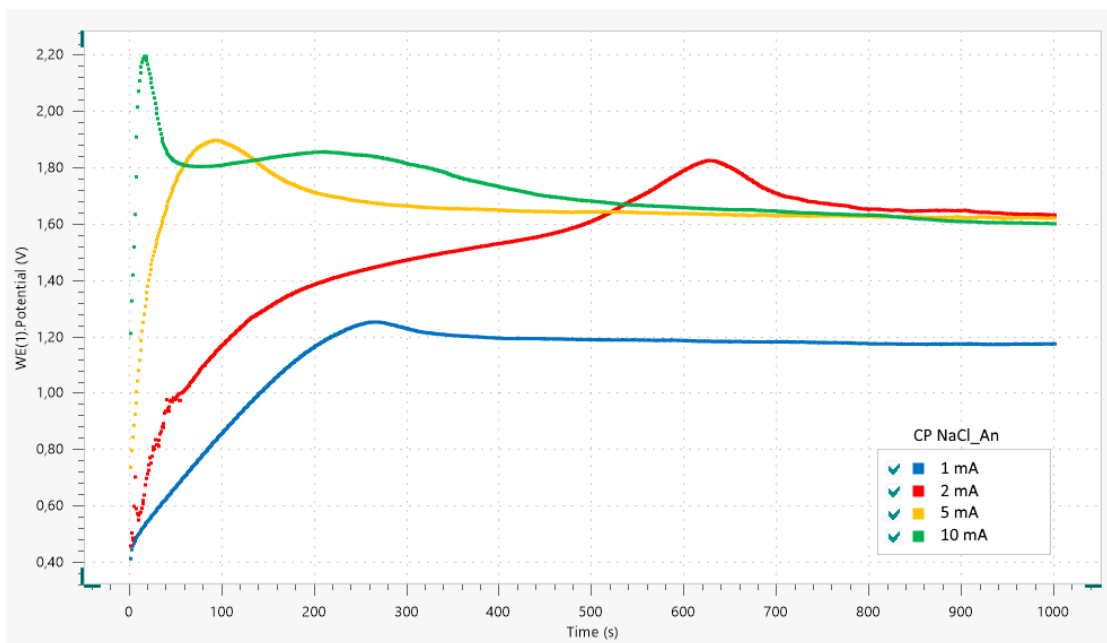


Figura 38. Comparació de CP a PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits. [Font: Albert Monfar]

En aquest cas podem observar que les cronopotenciometries a PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits presenten dos potencials finals. La CP a 1 mA es pot veure que té un potencial menor que la resta d'experiments. S'observa que les CP a 2 mA, 5 mA i 10 mA pateixen una polarització durant la durada de l'experiment. En el cas de la CP a 2 mA la polarització té lloc passats els 500 segons d'experiment, i en el cas de les CP a 5 mA i 10 mA la polarització té lloc en els primers instants de l'experiment.

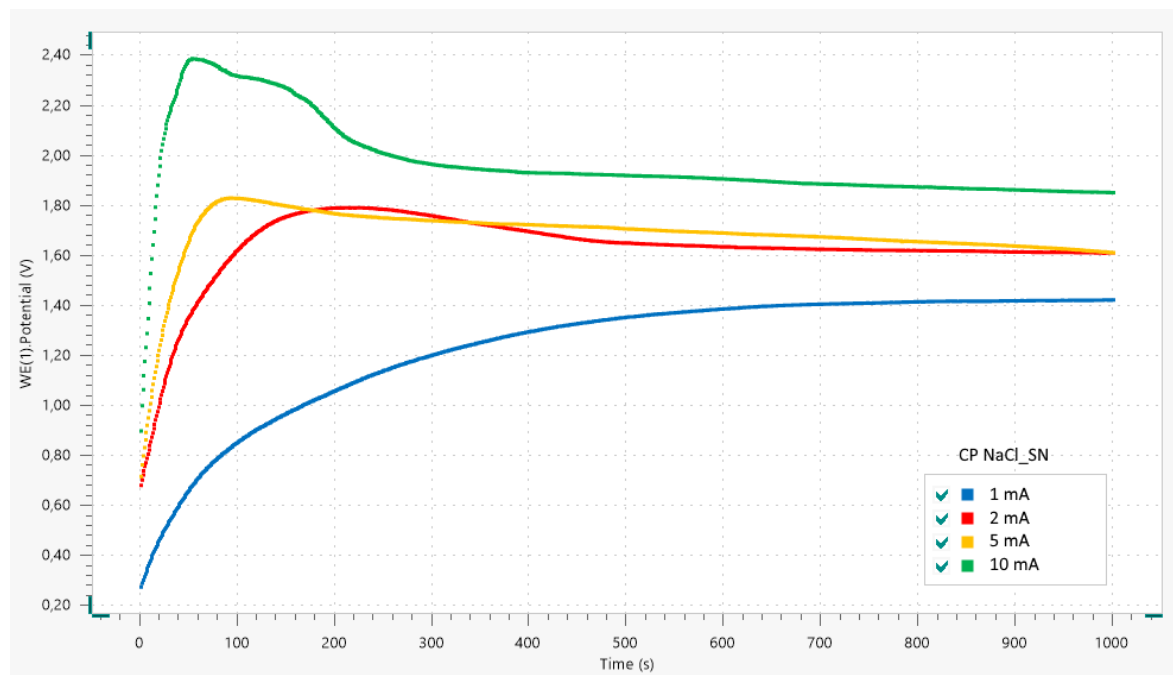


Figura 39. Comparació de CP a PNMPy - NaCl - PNMPy sense nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En les CP a PNMPy - NaCl - PNMPy sense nanobuits observem que en aquest cas sí que a mesura que augmenta la intensitat, la diferència de potencial augmenta. Es pot veure que el potencial final de la CP a 2 mA i 5 mA és d'un valor molt similar. L'únic experiment que presenta una polarització considerable és la CP a 10 mA, que es pot veure que té un pic en els primers segons de l'experiment.

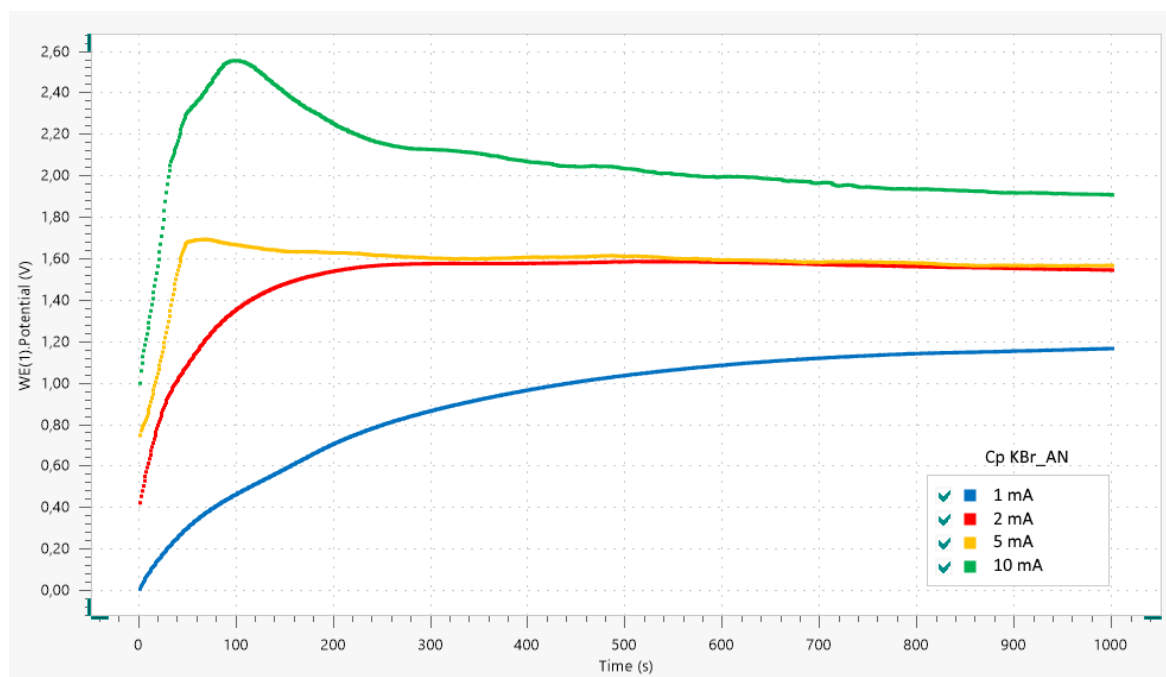


Figura 40. Comparació de CP a PNMPy - KBr - PNMPy amb nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

Aquest cas és molt similar a l'anterior, la CP a 1 mA té un potencial inferior a les CP a 2 mA i 5 mA, que tenen un valor final molt similar. Per finalitzar es veu que la CP a 10 mA ha polaritzat totalment el polímer. Si es compara amb el cas anterior es podria dir que els gràfics semblen una mica més estables, ja que apareixen menys pics en els experiments estables, és a dir en la CP a 2 mA no apareix cap pic, i en la CP a 5 mA n'apareix un de molt petit en els primers instants de l'experiment però després s'estabilitza molt ràpidament.

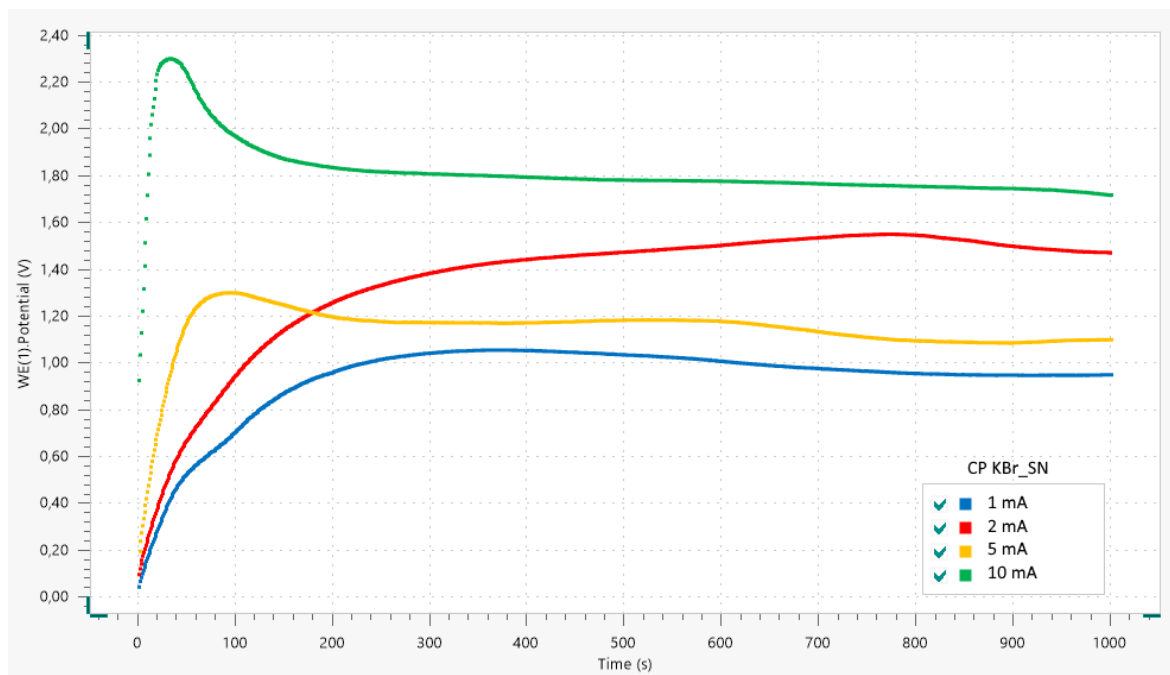


Figura 41. Comparació de CP a PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits amb intensitats creixents. [Font: Albert Monfar]

En aquest últim cas podem observar que en intensitats baixes, entre 1 mA i 2 mA a mesura que augmenta la intensitat el potencial augmenta. En canvi a 5 mA observem que el potencial final està entre el potencial final de les CP a 1 mA i a 2 mA. Aquest fet pot ser perquè la mostra s'ha polaritzat i mostra un comportament anòmal. Finalment a 10 mA veiem clarament que la mostra s'ha polaritzat completament.

- **Conclusions CP per al PNMPy**

A partir dels resultats vistos anteriorment, podem extreure diverses conclusions sobre les propietats i el comportament de les diferents configuracions de PNMPy sota l'efecte de diverses intensitats constants.

La primera d'aquestes conclusions és que a primera vista, el PNMPy té un comportament molt més inestable que el PEDOT, ja que s'obtenen uns gràfics molt menys estables i es veu que es polaritza a intensitats menors que el PEDOT. Els resultats també són més difícils de predir en el cas del PNMPy, ja que no es veu una tendència clara en els gràfics.

Una altra conclusió respecte al PNMPy és que es veu clarament que el fet de crear una capa intermèdia amb una sal millora la seva resistència a la intensitat, ja que sempre s'obtenen potencials inferiors en les configuracions amb tricapa. Respecte a la seva estabilitat, les configuracions amb KBr

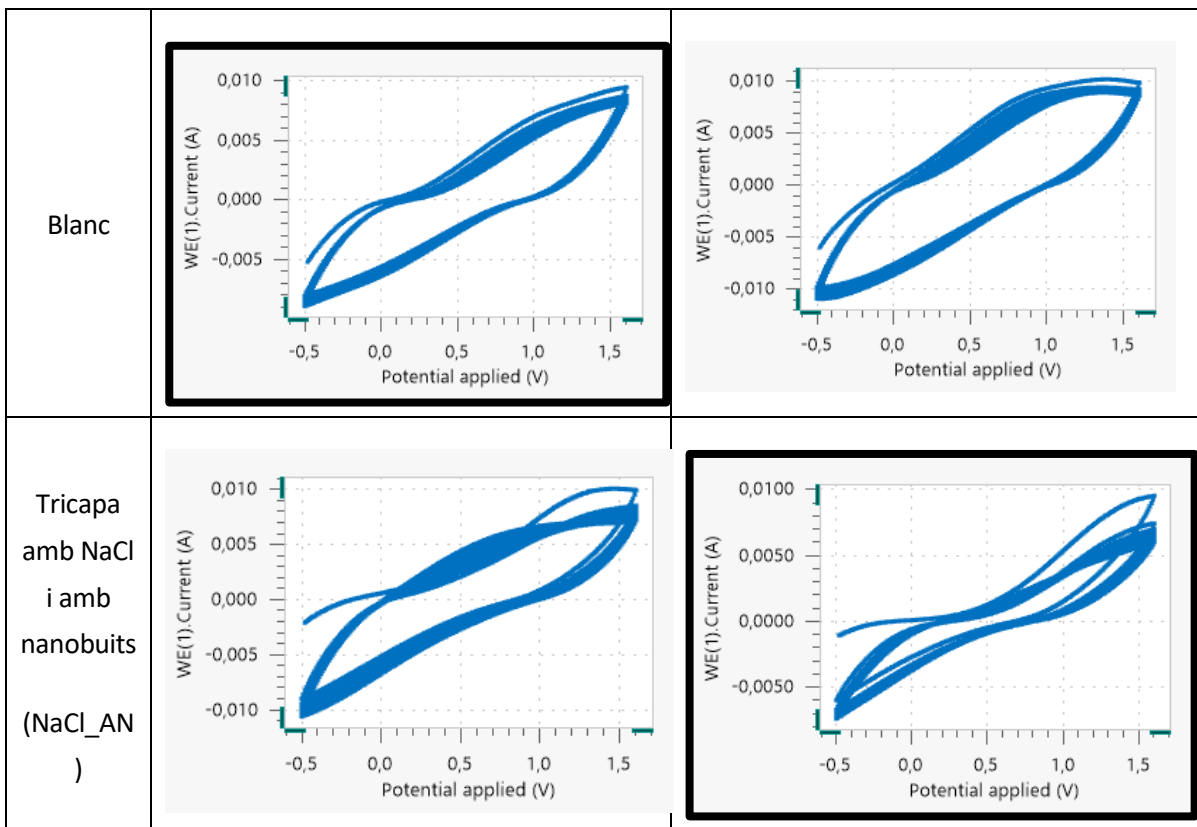
semblaven més estables a intensitats baixes, entre 1 mA i 2 mA. En canvi a 5 mA les configuracions amb NaCl com a sal intermèdia semblaven resistir més la polarització.

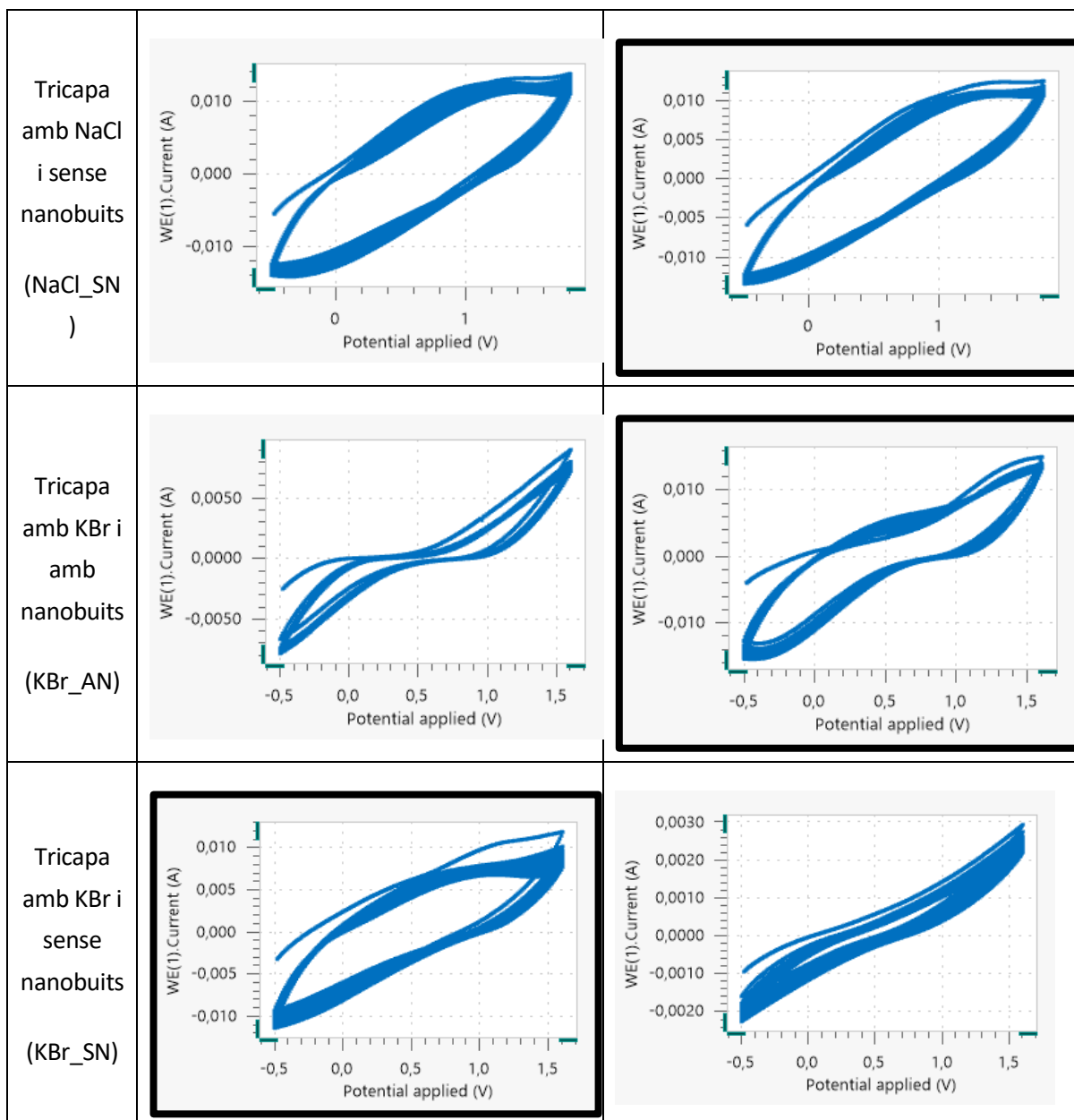
Finalment s'ha pogut contrastar que la majoria de configuracions a 5 mA pateixen una gran polarització que altera el seu comportament, i que a 10 mA totes les configuracions s'han degradat en la prova.

6.2.2. Ciclovoltamperometria (CV)

En aquest apartat s'analitzen les ciclovoltamperometries realitzades al laboratori per tal de extreure conclusions respecte a resistència a diversos cicles d'oxidació - reducció de les diferents configuracions de tricapa de PNMPy - Sal - PNMPy. Tal i com s'ha explicat en l'apartat 6.1.2 s'utilitzarà el terme de LEA (*Loss of electrostability*) per a quantificar l'energia perduda durant l'experiment. Es calcularà el LEA cycle a cycle i el LEA total.

Els ciclovoltamperogrames obtinguts en el laboratori per a les diferents configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy són els següents:





Taula 24. CV de les diverses configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy.

Podem veure fent una primera aproximació visual del LEA, observant l'àrea interior del ciclovoltamperograma, que hi ha diverses configuracions que a priori obtindran valors petits de LEA. També es pot observar que hi ha diverses configuracions que les dues repeticions de l'experiment donen resultats bastant diversos. Per a cada una de les diferents configuracions s'ha escollit l'experiment que dona un valor de LEA més baix per tal d'analitzar-lo en profunditat (en requadre negre).

- Blanc

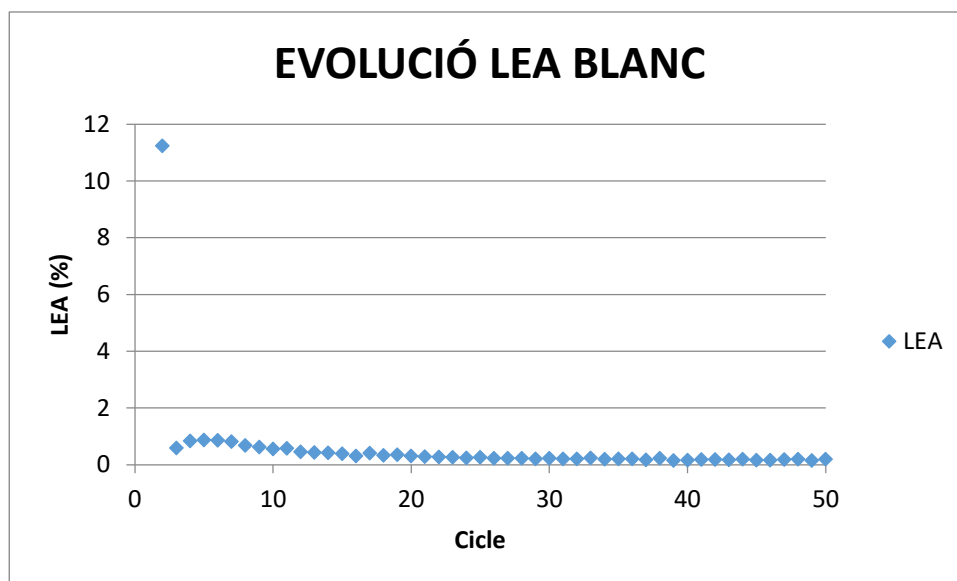


Figura 42. Evolució LEA cicle a cicle per a Blanc. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,091 - 0,078}{0,091} \cdot 100 = 14,286\% \quad (\text{Eq. 9})$$

Podem observar que en aquest cas el valor del LEA és molt baix. Això indica que durant els 50 cicles d'oxidació - reducció el polímer pràcticament no perd energia. Es pot veure que com en el cas del PEDOT, la major pèrdua d'energia es produeix a l'inici de l'experiment i després es manté estable perdent molt poca energia en cada cicle. Cal observar que la càrrega inicial del polímer és relativament baixa.

- PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits

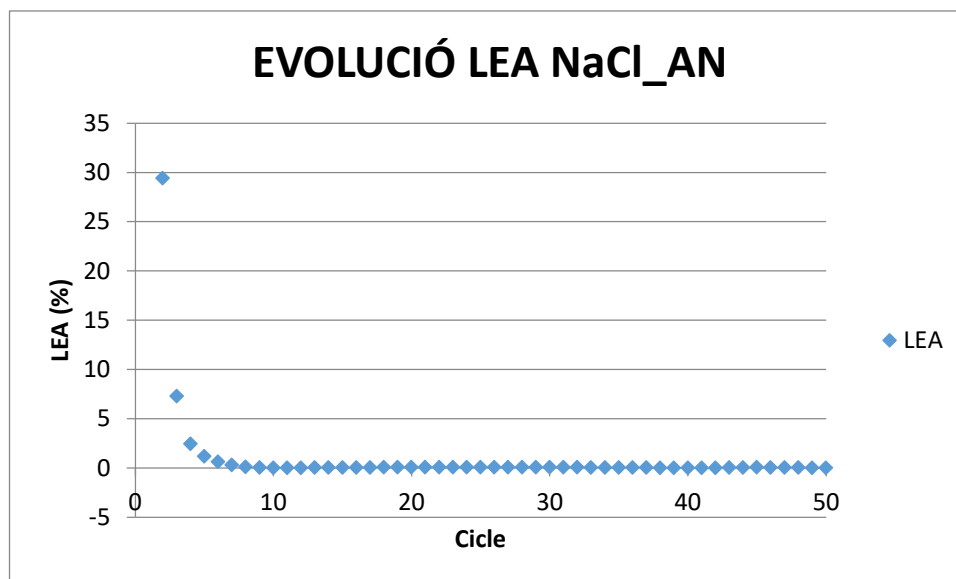


Figura 43. Evolució LEA cicle a cicle en PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,068 - 0,059}{0,068} \cdot 100 = 13,235\% \quad (\text{Eq. 10})$$

En aquest cas s'ha escollit el segon experiment realitzat a la configuració de PNMPy - NaCl - PNMPy amb nanobuits ja que el primer donava un resultat de LEA total negatiu, fet que és impossible ja que indicaria que en cada cicle d'oxidació - reducció guanya càrrega. Aquest fet pot ser degut a algun error experimental, que la mostra estava contaminada o que s'ha degradat durant l'experiment.

Si analitzem el segon experiment, podem veure que s'obté un valor de LEA molt similar al del cas anterior, amb un comportament semblant patint una gran pèrdua de càrrega a l'inici de l'experiment i finalment arribant a una estabilitat amb una pèrdua de càrrega mínima. Com en el cas anterior, la càrrega inicial del polímer és molt baixa.

- **PNMPy - NaCl - PNMPy sense nanobuits**

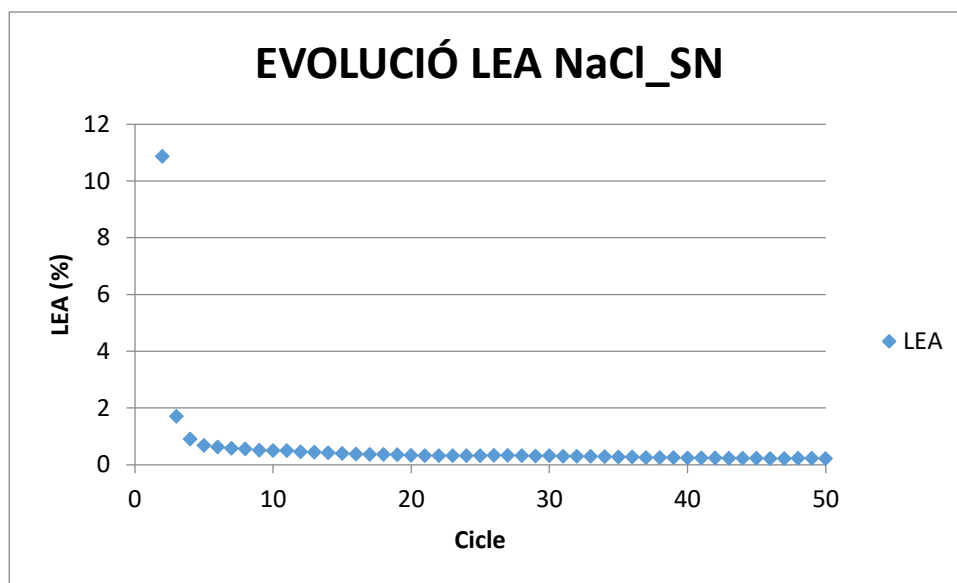


Figura 44. Evolució LEA cicle a cicle a PNMPy - NaCl - PNMPy sense nanobuits. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,175 - 0,146}{0,175} \cdot 100 = 16,571\% \quad (\text{Eq. 11})$$

En aquest cas podem veure que el valor de LEA torna a ser molt similar als dos casos anteriors, però en aquest cas la càrrega inicial i final del polímer és significativament més elevada.

- **PNMPy - KBr - PNMPy amb nanobuits**

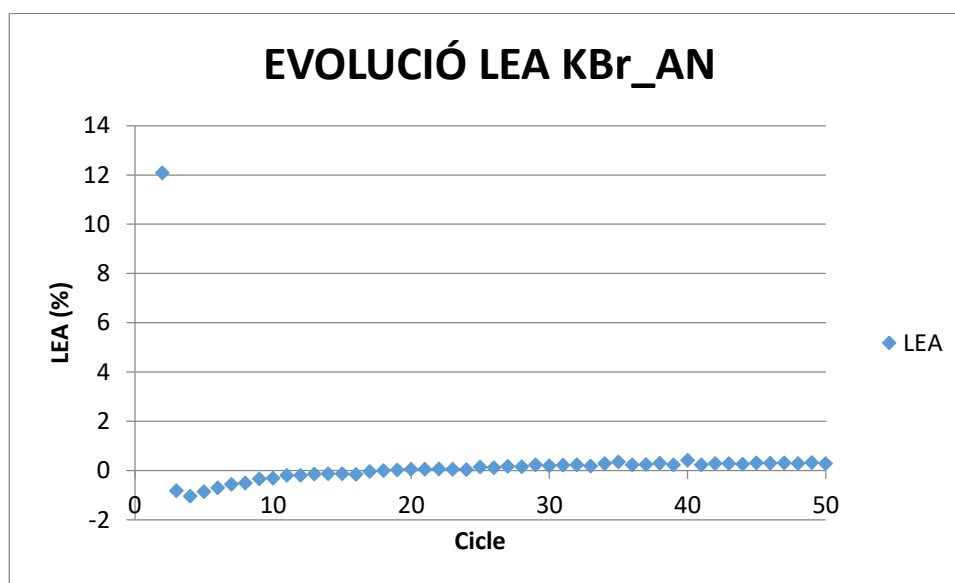


Figura 45. Evolució LEA cicle a cicle a PNMPy - KBr - PNMPy amb nanobuits. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,1315 - 0,1311}{0,1315} \cdot 100 = 0,304\% \quad (\text{Eq. 12})$$

Aquest cas és sorprenent, ja que la pèrdua de càrrega és gairebé nul·la tot i que el polímer té un valor de càrrega normal. Com es pot veure en la figura 44 en els primers instants de l'experiment el polímer pateix la pèrdua de càrrega normal en el primer cicle, però després té un comportament anòmal on es carrega poc a poc fins aproximadament el cicle 25, on tot seguit es descarrega poc a poc seguint el que seria el comportament esperat. Aquesta càrrega i la posterior descàrrega es el que fa que el LEA total sigui gairebé 0.

En l'altre experiment realitzat a aquesta configuració s'obté un comportament i un resultat similar, amb una càrrega inicial del polímer i posteriorment una descàrrega.

- **PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits**

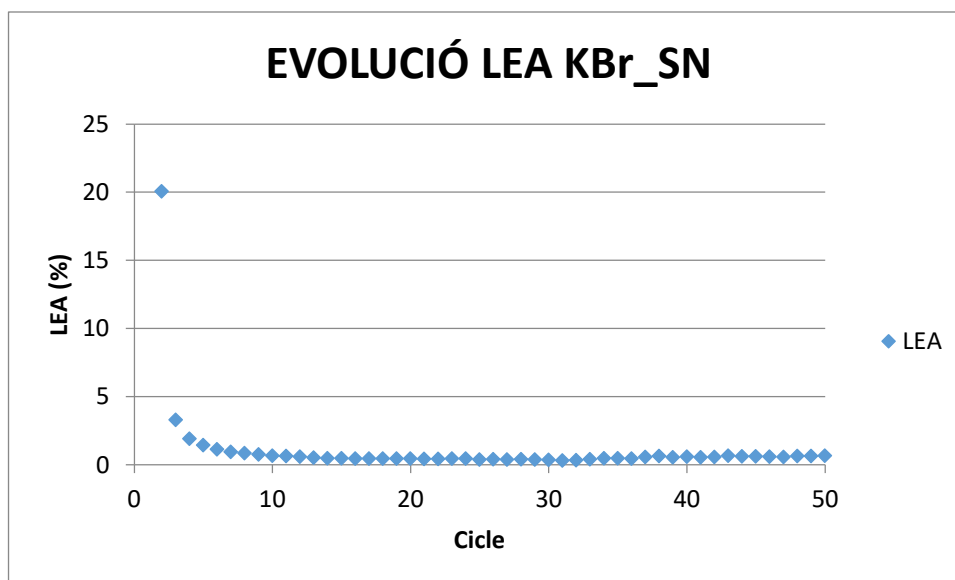


Figura 46. Evolució LEA cicle a cicle en PNMPy - KBr - PNMPy sense nanobuits. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{Total} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,131 - 0,096}{0,131} \cdot 100 = 26,718\% \quad (\text{Eq. 13})$$

Aquest últim cas és el que dóna un LEA més elevat, tot i que segueix sent un resultat bastant bo comparant-lo amb els resultats del LEA obtinguts per el PEDOT. La càrrega inicial és semblant a la dels dos casos anteriors.

- **Conclusions CV per al PNMPy**

A partir dels resultats vistos anteriorment, podem arribar a una sèrie de conclusions respecte a la resistència als cicles d'oxidació - reducció de les diverses configuracions de PNMPy - Sal - PNMPy.

S'ha pogut comprovar que el PNMPy és un polímer molt inestable i dona resultats bastant diversos, com LEA negatius degut a la aparent càrrega del polímer durant una part de la ciclovoltaamperometria.

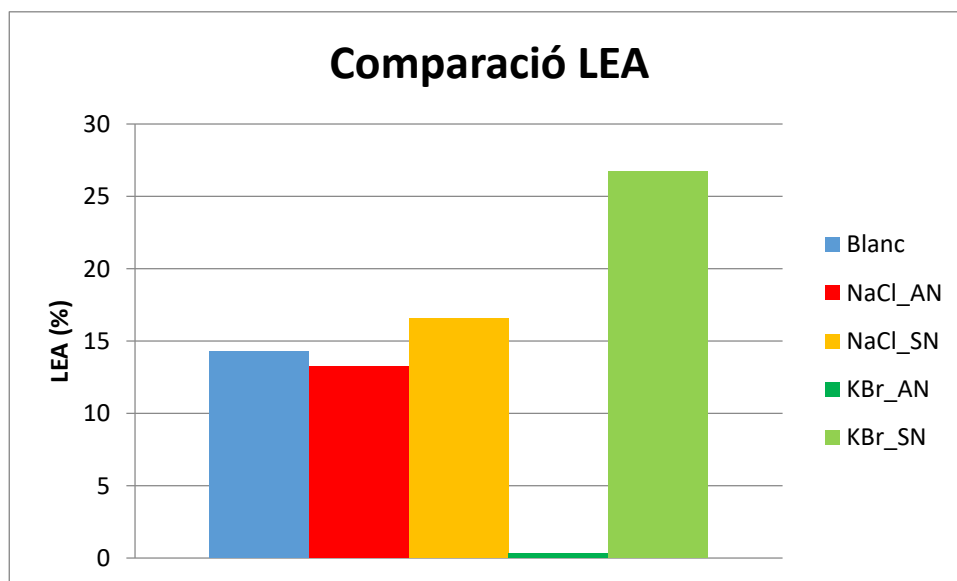


Figura 47. Comparació LEA per a PNMPy - Sal - PNMPy. [Font: Albert Monfar]

Basant-nos únicament en el valor del LEA, podríem dir que la configuració més resistent als cicles d'oxidació - reducció és la tricapa formada per PNMPy - KBr - PNMPy amb nanobuits, però aquest valor de LEA deu ser degut a un error experimental o a la inestabilitat del polímer. Descartant aquesta configuració, no es veu una millora significativa del fet de formar una tricapa amb sal en el polímer per a millorar la resistència als cicles d'oxidació - reducció, ja que el polímer sol obté un LEA relativament baix en comparació amb el LEA del blanc de PEDOT. En general el PNMPy obté valors de pèrdua de càrrega molt baixos si es comparen amb els obtinguts per a les mateixes configuracions amb el PEDOT.

6.3. Comparació del comportament elèctric entre el PEDOT i el PNMPy

En aquesta secció es comparen els resultats dels diferents experiments realitzats als polímers per a veure les diferències existents en els seus comportaments realitzant la comparació directa entre els blancs dels dos polímers per a extreure'n conclusions respecte les seves propietats.

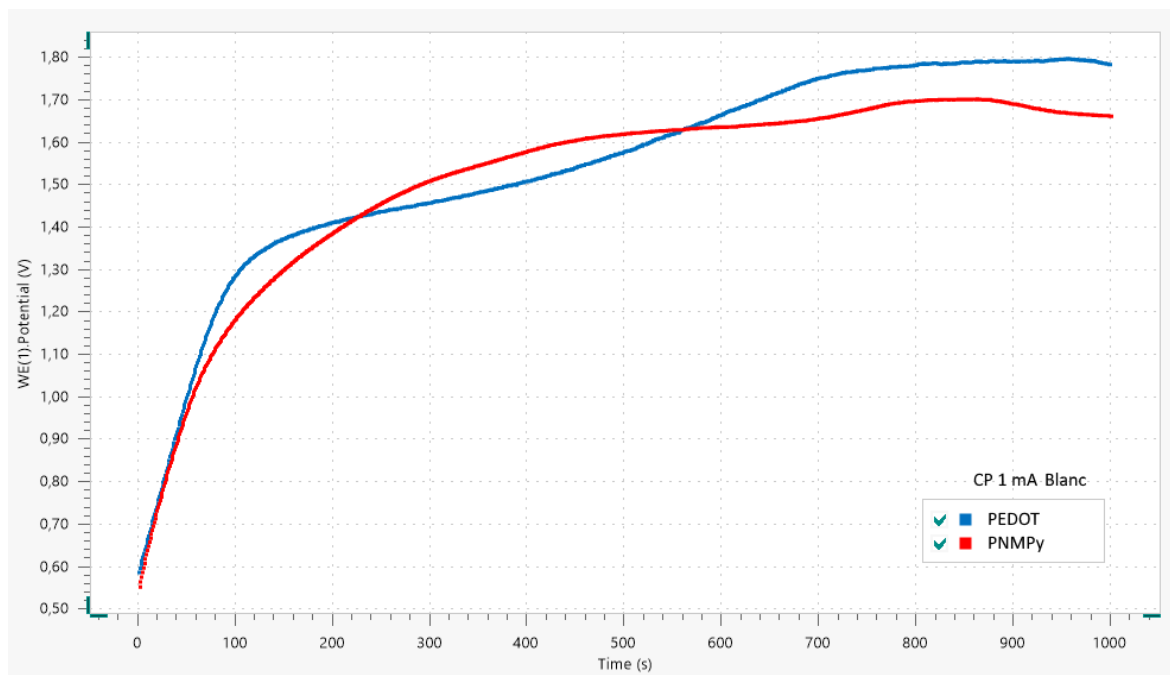


Figura 48. Comparació CP a 1 mA. [Font: Albert Monfar]

En el gràfic anterior podem observar els resultats de una cronopotenciometria a 1 mA a cada un dels polímers. En els dos casos s'observen resultats similars fins als 100 s d'experiment, a partir d'aquest instant els polímers no acaben d'arribar a l'estat d'estabilitat ja que s'observen variacions en el potencial. Finalment arriben a un valor final de potencial similar, però el potencial final del PNMPy és menor, fet que indica una millor resistència a la intensitat de 1 mA.

El resultat esperat del PEDOT, que en teoria és un polímer més estable, seria l'obtingut si el gràfic hagués trobat l'estabilitat prop del segon 300 i hagués mantingut un pendent proper a 0, ja que hagués obtingut un valor final de potencial menor al del PNMPy. Això fa pensar que el PEDOT ha patit una polarització parcial a partir del segon 300, fet que li ha fet tornar a augmentar el pendent fins que s'ha estabilitzat.

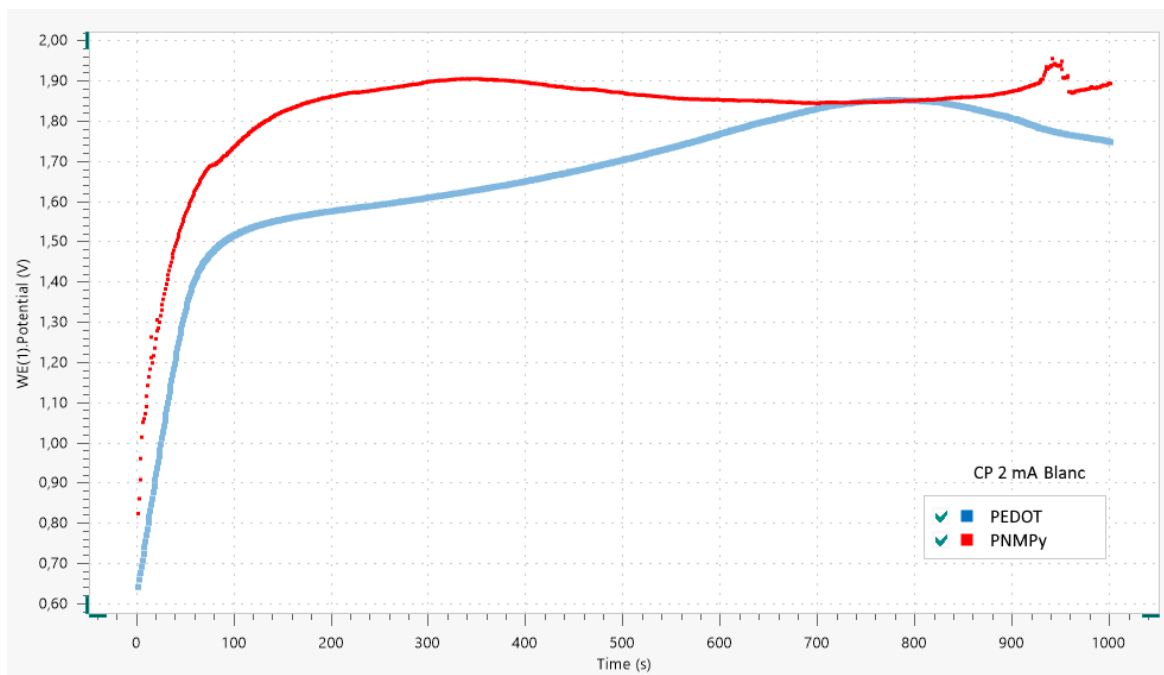


Figura 49. Comparació CP a 2 mA. [Font: Albert Monfar]

En aquesta imatge es pot veure com en els primers instants de l'experiment el PNMPy augmenta de potencial més ràpidament que el PEDOT. Seguidament el PNMPy manté un potencial aproximadament constant durant la resta de l'experiment. Es pot veure una petita alteració cap al final de l'experiment en la lectura del PNMPy, però aquesta no afecta al resultat.

En canvi el PEDOT varia el potencial durant l'experiment, ja que augmenta lleugerament fins al segon 800, on tot seguit disminueix. Això pot ser degut, com en el cas anterior a una polarització parcial del polímer. El valor de potencial final dels dos polímers és similar tot i que el PEDOT obté un valor menor. Això ens indica que el PEDOT aguanta millor la intensitat de 2 mA.

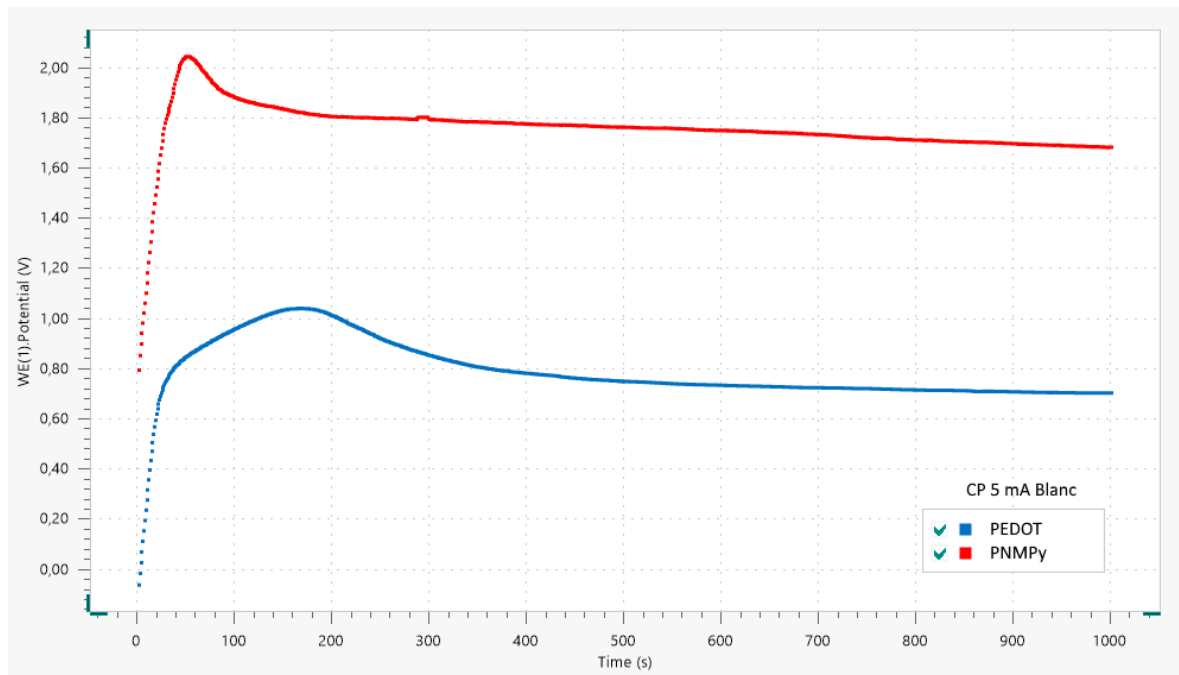


Figura 50. Comparació CP a 5 mA. [Font: Albert Monfar]

En aquest cas podem observar una gran variació entre els dos polímers. El PEDOT arriba a un valor final de potencial molt baix, seguint la tendència descrita anteriorment de que a mesura que se li augmenta la intensitat, el potencial final disminueix. En canvi el PNMPy obté un valor de potencial final similar al de 1 mA però amb un augment molt bruscat de potencial en els primers instants de l'experiment i un pic de polarització cap als 50 segons. El PEDOT no obté un augment tant bruscat de potencial a l'inici de l'experiment i el seu pic no és tant agut. Això ens indica que en aquest cas el PNMPy ha patit una polarització total del polímer i el PEDOT ha pogut suportar la intensitat de 5 mA.

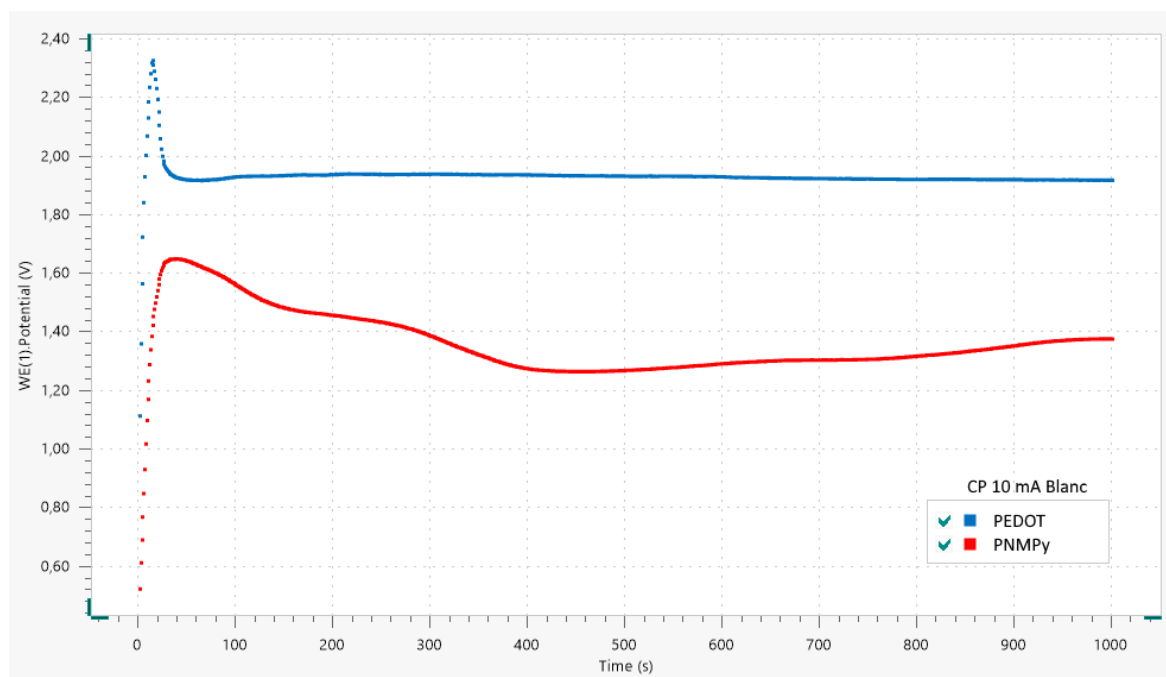


Figura 51. Comparació CP a 10 mA. [Font: Albert Monfar]

En aquest cas podem veure com els dos polímers es polaritzen totalment, ja que s'observa un augment molt brusc de potencial en els primers instants de l'experiment i un pic agut al final d'aquest augment. La única diferència considerable és que es pot observar que el PNMPy va variant el pendent al llarg de l'experiment després de haver patit la polarització, fet que ens indica que el polímer es degrada. En canvi el PEDOT no es degrada ja que manté un pendent gairebé igual a 0 durant tot l'experiment.

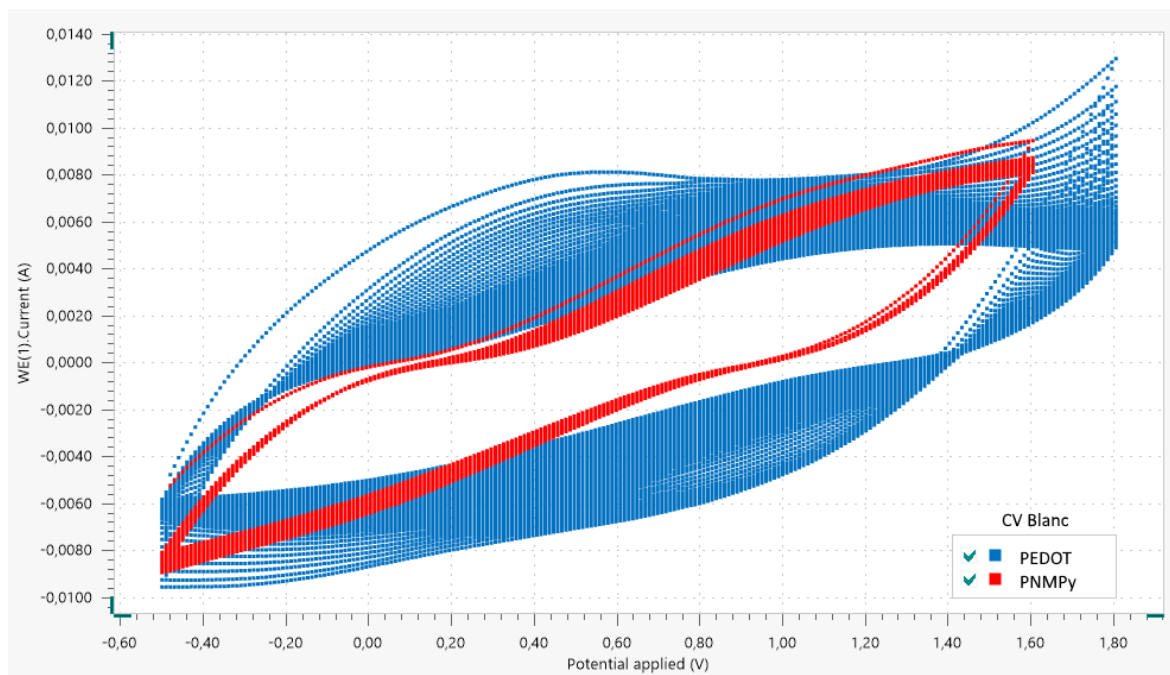


Figura 52. Comparació CV. [Font: Albert Monfar]

En la ciclovoltaerometria es pot observar una gran diferència entre els dos polímers. El ciclovoltaerograma ens dona moltes pistes a simple vista de les diferències entre els dos polímers. Veiem com l'àrea inicial del PEDOT és més gran, fet que indica que la càrrega inicial del polímer és major (0,164 C per al PEDOT contra 0,091 C per al PNMPy) però aquesta disminueix molt al llarg dels 50 cicles, fet que ens indica que obtindrà un valor de LEA major (57, 93% de LEA per al PEDOT contra un 14,29% de LEA per al PNMPy). En canvi el PNMPy obté una àrea inicial molt més petita, però aquesta no disminueix gaire durant els 50 cicles d'oxidació - reducció de l'experiment.

Gràcies al ciclovoltaerograma podem concloure que el PEDOT té més capacitat d'emmagatzematge d'energia, però la perd més fàcilment durant els cicles d'oxidació - reducció. En canvi el PNMPy té menys capacitat d'emmagatzemar energia però la conserva amb més facilitat.

Atesos els resultats obtinguts amb el polímer PNMPy, i veient que presenta unes propietats excel·lents de LEA, es podria considerar, en futurs estudis, la combinació de PEDOT i PNMPy com a configuració molt adequada per a l'obtenció de sistemes orgànics d'emmagatzematge d'energia, ja que es podria obtenir una estructura amb una major resistència a la intensitat i amb més capacitat d'emmagatzematge que el PNMPy i un LEA menor que el PEDOT.

6.4. Anàlisi morfològic

En aquest apartat s'analitzen les imatges i els resultats obtinguts en les sessions de AFM (Microscopi per forces atòmiques) i de SEM (Microscopi electrònic de rastreig) per a ambdós polímers.

6.4.1. Microscopi per forces atòmiques (AFM)

Com s'ha explicat anteriorment en l'apartat 3.4, l'AFM permet representar la superfície de la mostra en tres dimensions i fer-ne una aproximació de la seva rugositat. L'obtenció d'imatges mitjançant aquesta tècnica és molt lent i per això el nombre d'imatges obtingudes és limitat.

Per començar, es pot comparar la superfície del PEDOT amb la del PNMPy per a tenir una idea de quina forma tenen.

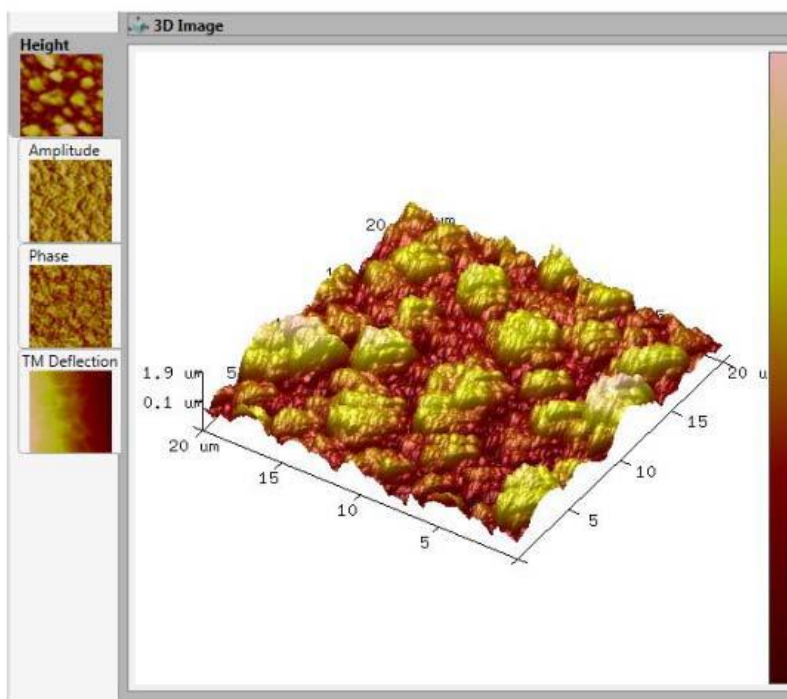
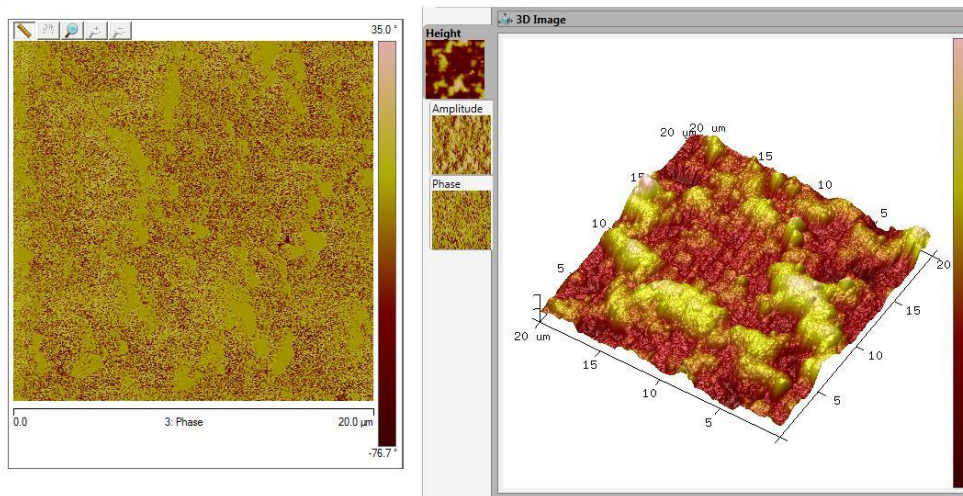


Figura 53. Superfície PEDOT. [Font: Carola Merino]

PNMePY electrogen. 200s



RUGOSIDAD: 200 nm

Figura 54. Superfície PNMPy. [Font: Albert Monfar]

Com podem observar en les figures 53 i 54, el PEDOT té una superfície més rugosa amb una rugositat mitjana de 500 nm. En canvi la superfície del PNMPy té una naturalesa més plana, amb una rugositat mitjana de 200 nm.

Si analitzem mostres sotmeses al tractament amb una sal, el NaCl en aquest cas, podem veure com els cristalls de sal queden adherits a la superfície del polímer.

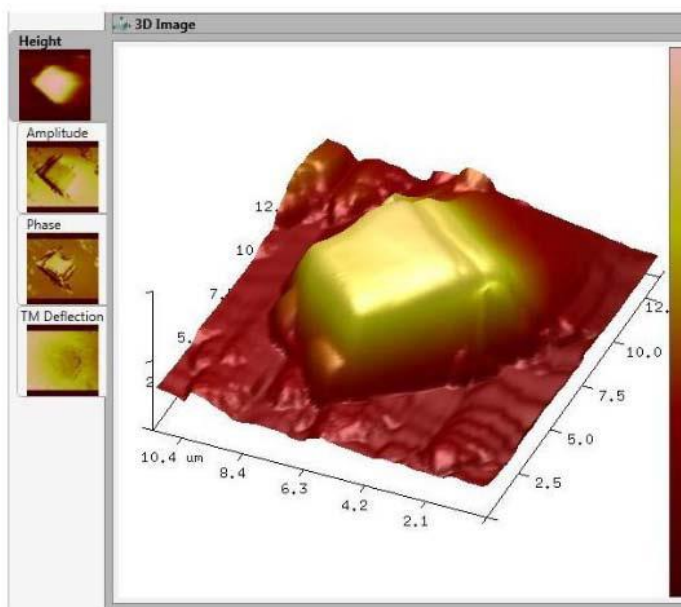
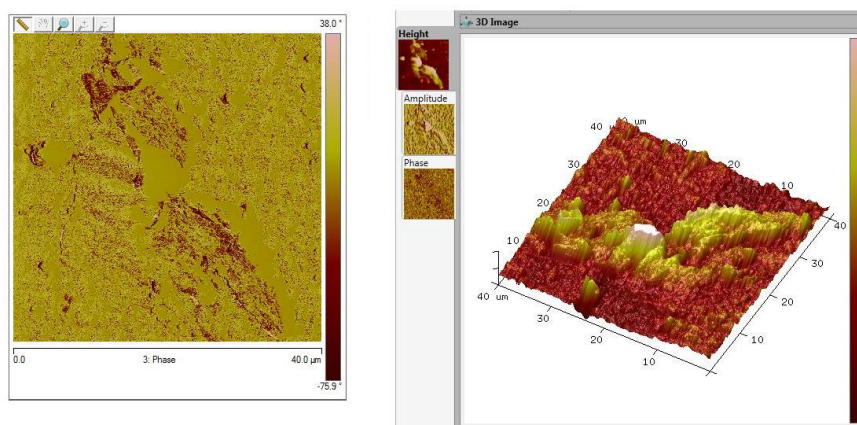


Figura 55. Cristall de NaCl en la superfície del PEDOT. [Font: Carola Merino]

PNMPy + Sal

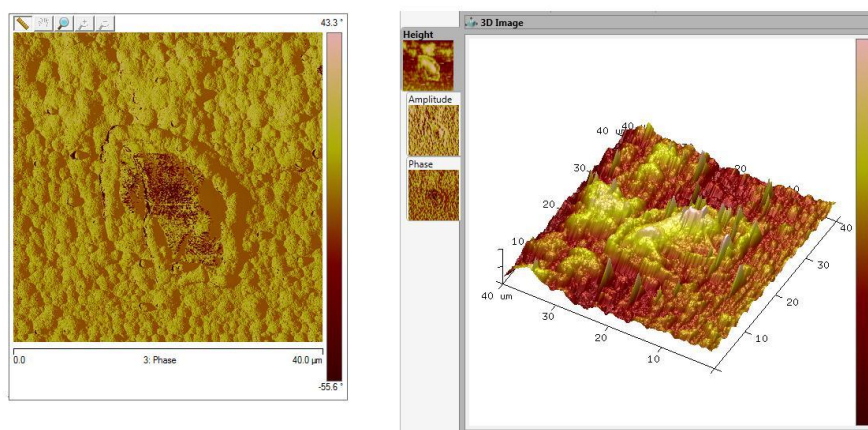


RUGOSIDAD: 335 nm

Figura 56. Acumulació de cristalls de NaCl en la superfície del PNMPy. [Font: Albert Monfar]

En les figura 56 podem veure com la rugositat de la superfície de la mostra ha augmentat considerablement. Això ens confirma que hi ha hagut una formació de cristalls en la superfície del polímer.

PNMPy + Sal --> polim. 2s



RUGOSIDAD: 330 nm

Figura 57. Cristall de NaCl recobert amb una capa fina de PNMPy. [Font: Albert Monfar]

En la figura 57 es pot veure una mostra que va ser sotmesa al tractament amb NaCl i seguidament es va fer una segona generació curta (2 s) de PNMPy per a no cobrir completament el cristall. Podem observar com en la imatge de la esquerra es veu el cristall parcialment recobert i a més a més veiem com la rugositat mitjana baixa respecte a la mostra sense la segona generació de polímer

(Figura 56). Això ens confirma que el polímer ha recobert part de la superfície del cristall i d'aquesta manera s'ha reduït la rugositat de la superfície.

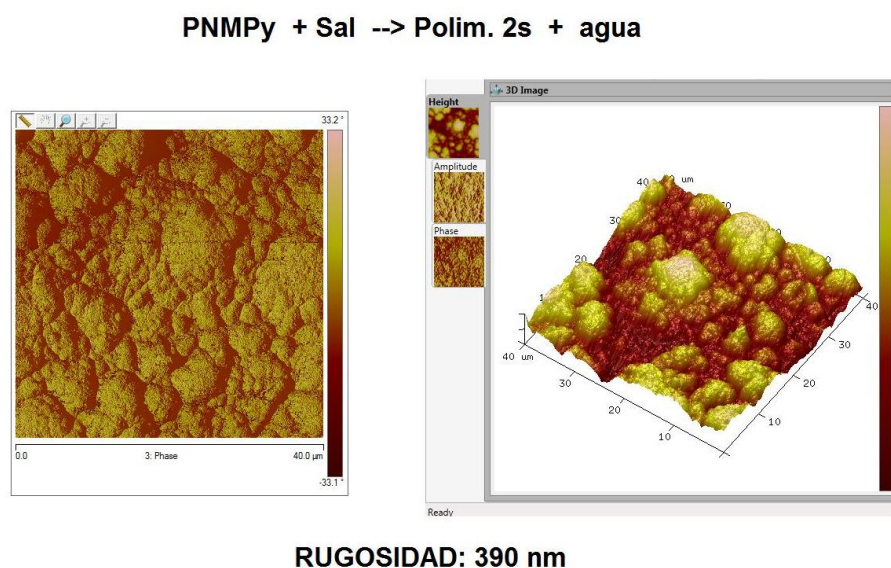


Figura 58. Superfície PNMPy amb NaCl després del tractament amb aqua. [Font: Albert Monfar]

En aquesta última figura veiem la imatge d'una mostra que va ser tractada amb NaCl, una segona polimerització curta (2 s) per a fer una fina capa de polímer en la superfície i finalment va ser sotmesa al tractament amb aqua. El més interessant d'aquesta mostra és la rugositat que presenta ja que podem observar que és la rugositat més elevada de totes les mostres de PNMPy que es van analitzar. Això és degut als nanoforats que queden en la superfície del polímer després de dissoldre els cristalls de NaCl amb l'aigua.

6.4.2. Microscopi electrònic de rastreig (SEM)

Com s'ha explicat anteriorment en l'apartat 3.5, el SEM permet obtenir imatges molt detallades de la superfície de la mostra amb molt poc temps. En certs casos el feix d'electrons és tant potent que pot degradar algunes substàncies quan son enfocades.

Com en l'apartat anterior, inicialment comparem les superfícies d'ambdós polímers sense cap tipus de tractament per a veure'n les diferències.

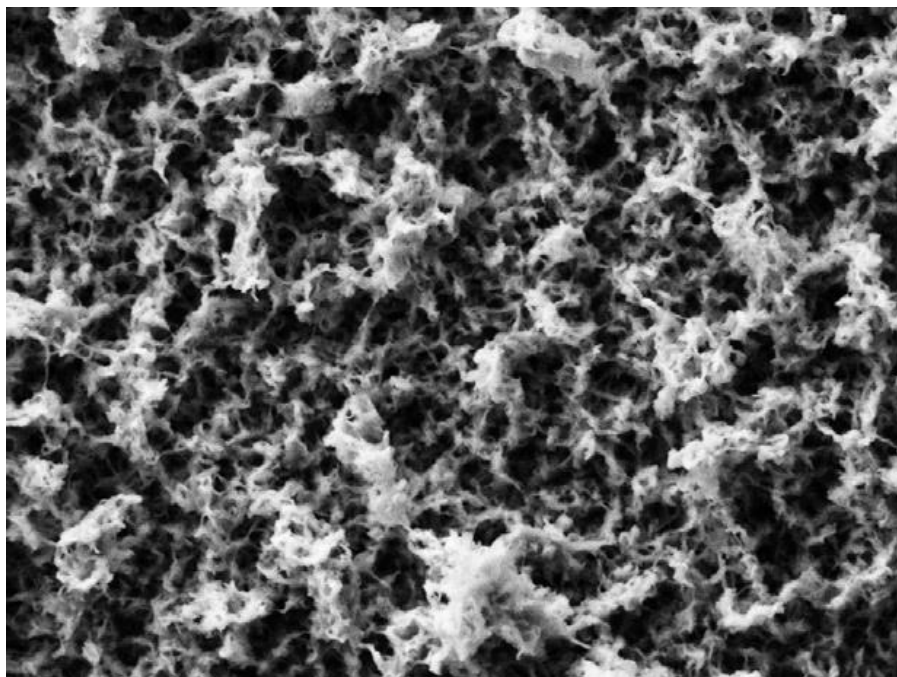


Figura 59. Superfície PEDOT. [Font: Carola Merino]

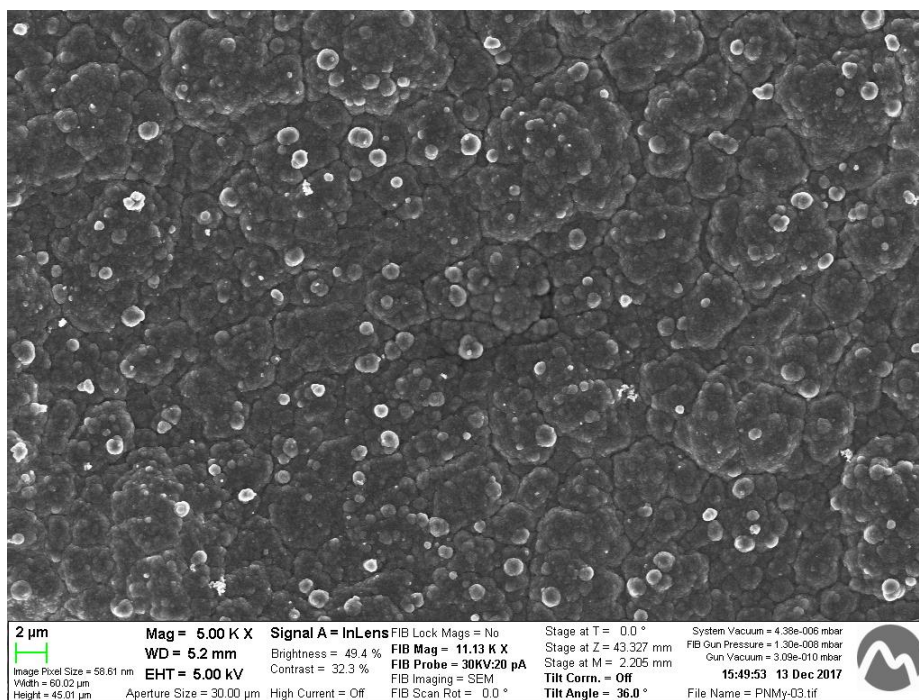


Figura 60. Superfície PNMPy. [Font: Albert Monfar]

Les imatges del SEM ens confirmen el que hem vist anteriorment amb l'AFM, veiem que la superfície del PNMPy és més llisa i homogènia.

Seguidament es comparen dues mostres sotmeses al tractament amb NaCl per a formar cristalls en la seva superfície.

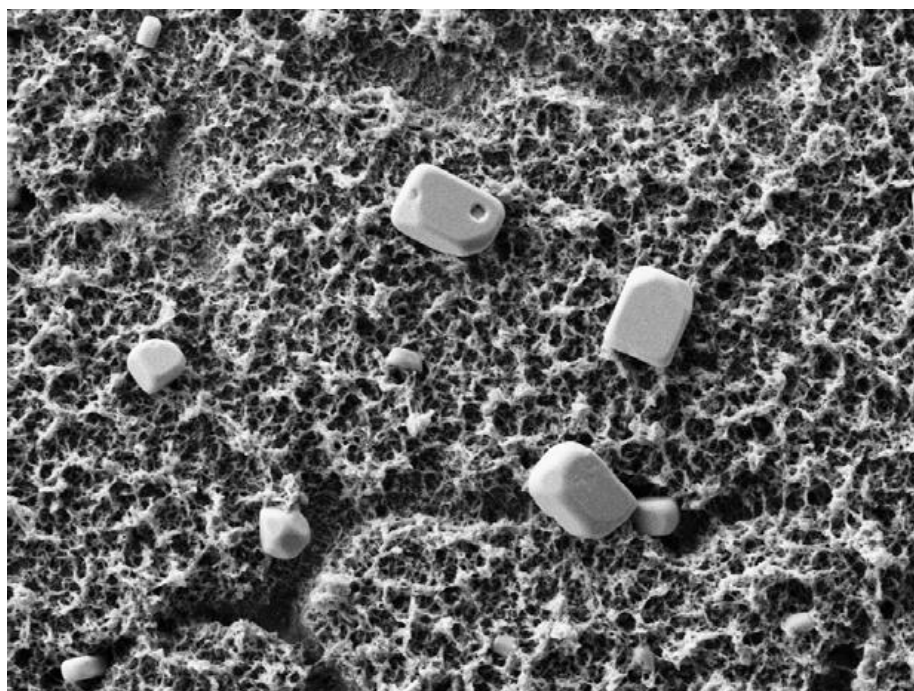


Figura 61. Cristalls de NaCl en el PEDOT. [Font: Carola Merino]

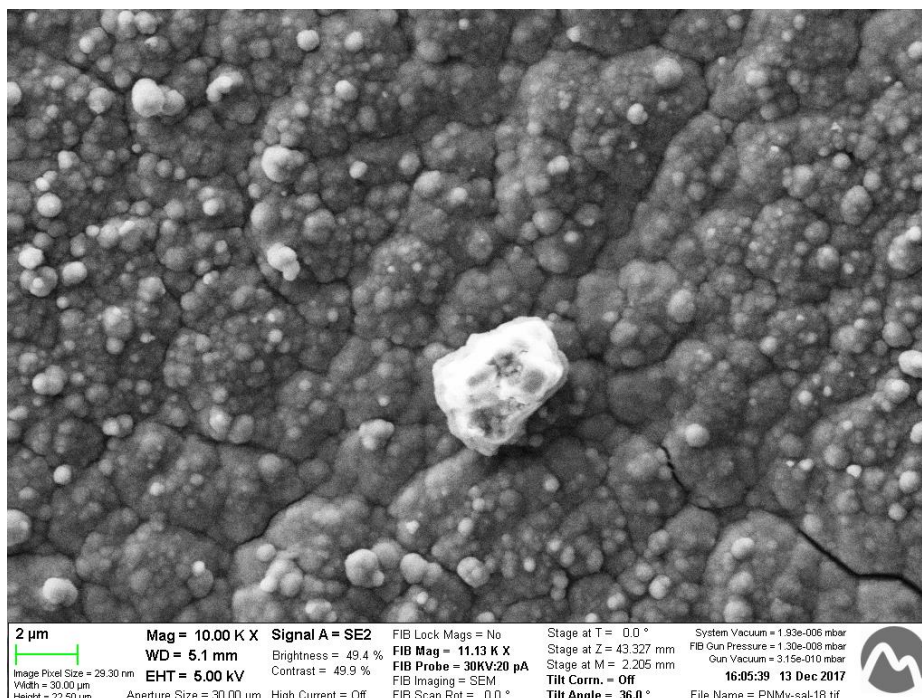


Figura 62. Cristall de NaCl en el PNMPy. [Font: Albert Monfar]

En les figures 61 i 62 veiem com els cristalls queden adherits en la superfície del polímer. En alguns casos els cristalls formen grans aglomeracions de NaCl en certes zones del polímer, com és el cas de la figura 63.

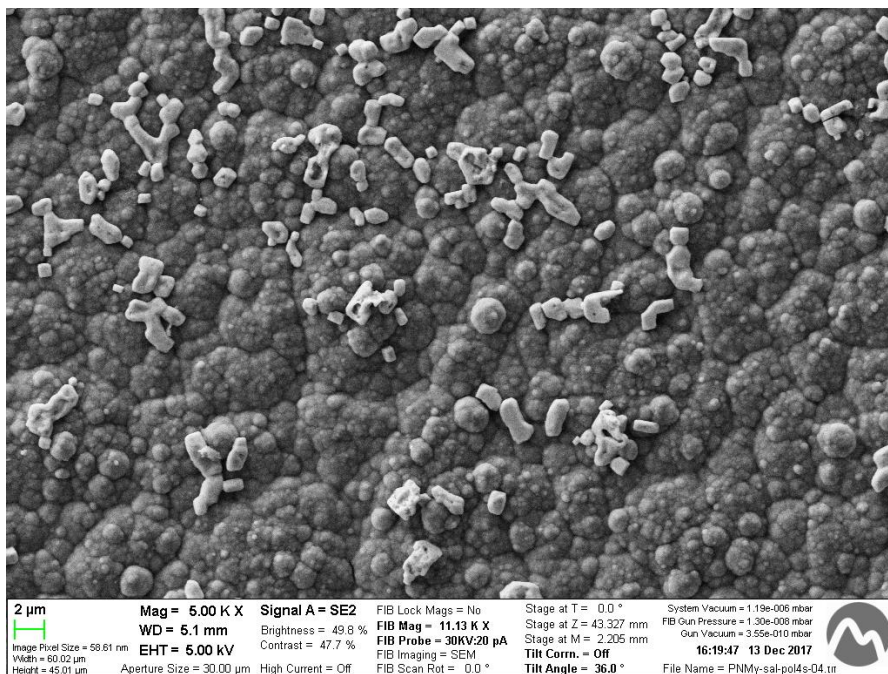


Figura 63. Aglomeració de cristalls de NaCl en PNMPy. [Font: Albert Monfar]

Seguidament es comparen mostres amb una segona capa de polímer i d'aquesta manera formar la tricapa de polímer - sal - polímer.

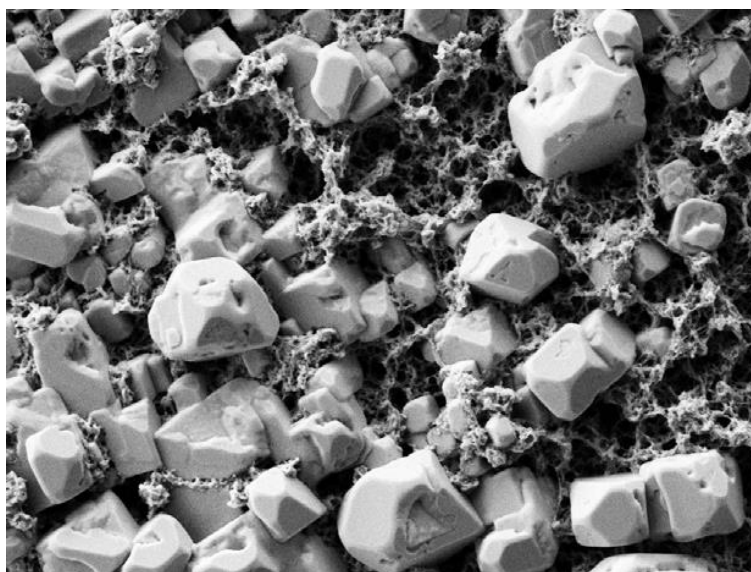


Figura 64. Tricapa de PEDOT - NaCl - PEDOT. [Font: Carola Merino]

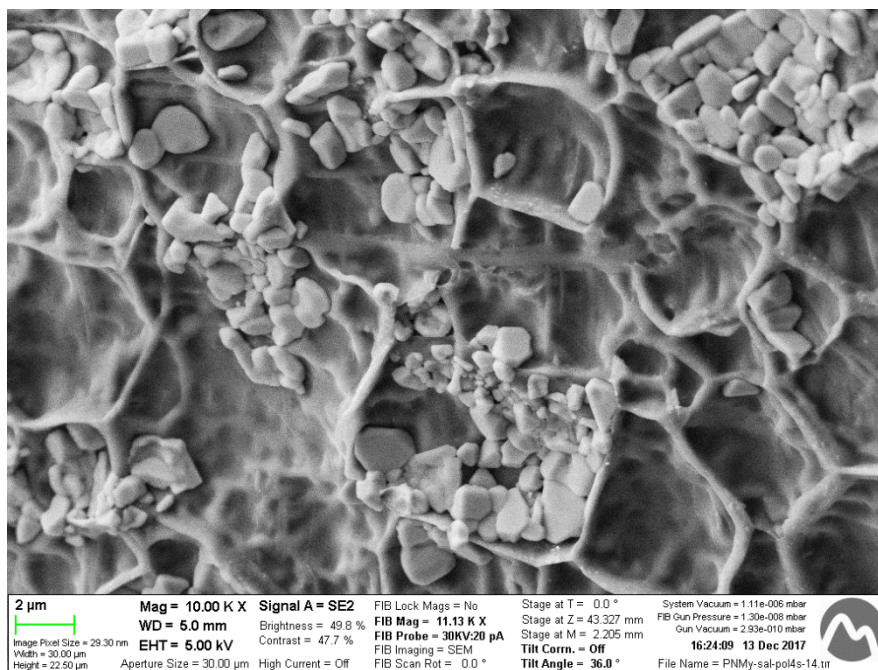


Figura 65. Tricapa de PNMPy - NaCl - PNMPy. [Font: Albert Monfar]

En les figures 64 i 65 es pot comprovar com la segona capa de polímer envolta parcialment els cristalls de NaCl. En el cas de la figura 65 aquesta segona generació de PNMPy va ser de 4 s, és a dir que en les mostres del laboratori on la generació té una durada d'entre 100 s i 200 s els cristalls de sal queden totalment recoberts per la segona capa de polímer.

Finalment es comparen dues imatges obtingudes en dues mostres en que finalment se'ls hi ha aplicat el tractament amb aigua per a generar els nanobuits.

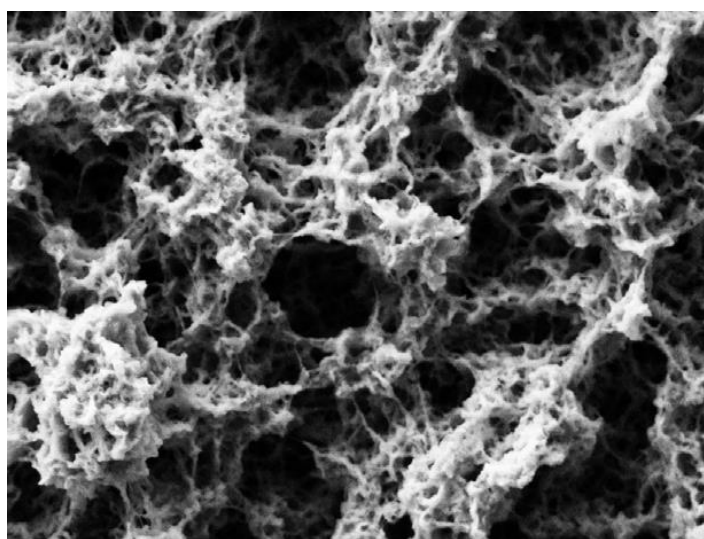


Figura 66. Tricapa de PEDOT amb nanobuits. [Font: Carola Merino]

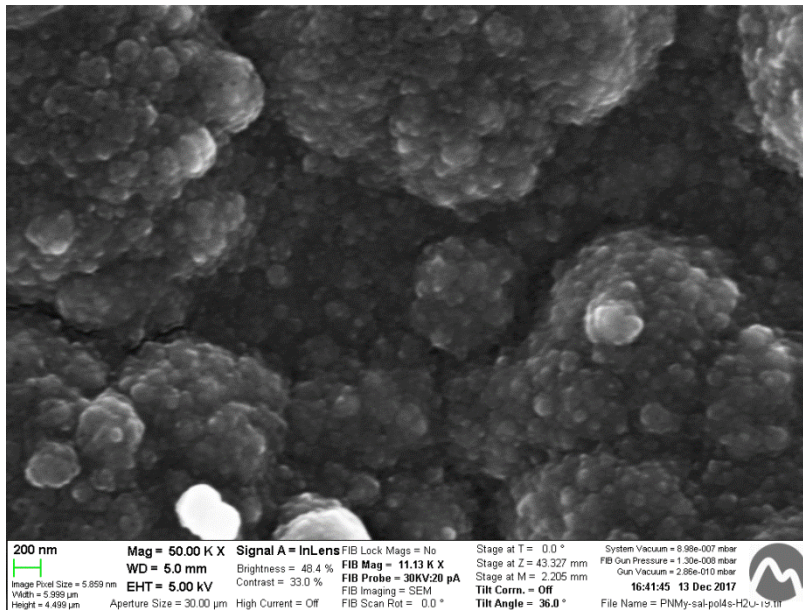


Figura 67. Tricapa de PNMPy amb nanobuits. [Font: Albert Monfar]

En les imatges 66 i 67 podem veure com ara la superfície del polímer és més rugosa degut a la desaparició dels cristalls de NaCl, per tant podem concloure que el fet de crear una capa intermèdia de sal en el polímer augmenta la seva superfície específica i com s'ha vist en els apartats anteriors això millora la seva resposta elèctrica.

Finalment es va poder observar que les mostres que havien estat tractades amb aigua després de formar la tricapa de PNMPy, encara presentaven alguns cristalls de sal, com es pot veure en la figura 68.

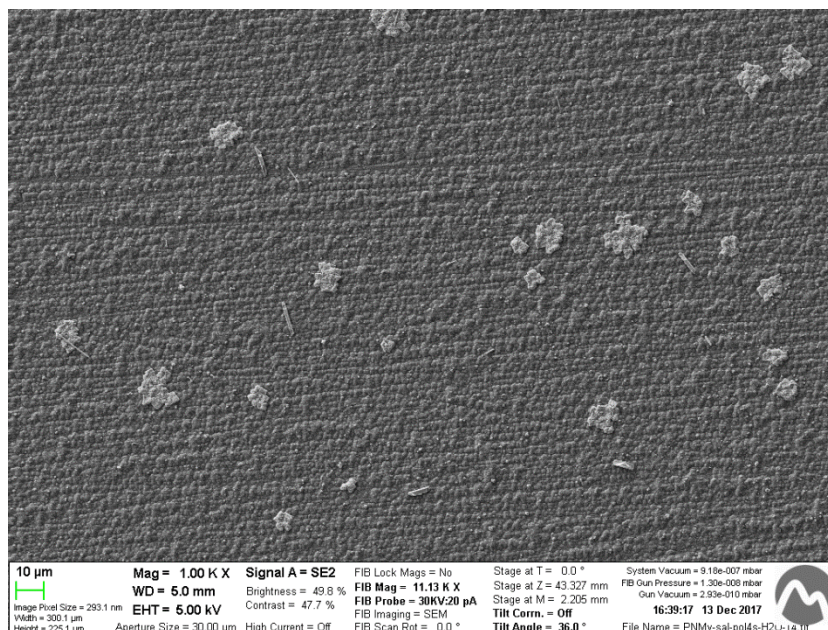


Figura 68. Cristalls de NaCl en PNMPy després del tractament amb aigua. [Font: Albert Monfar]

Això indica que el temps que es submergia la placa per a eliminar aquests cristalls era insuficient i es va decidir que per a assegurar la completa dissolució dels cristalls en futures proves s'hauria de deixar la tricapa de polímer amb sal 24 hores en aigua.

6.5. Efecte de l'aigua

Degut a les conclusions extrems a l'apartat anterior respecte a la dissolució de la sal es va decidir realitzar aquest estudi per a comprovar si una estada en contacte llarga dels polímers amb l'aigua afectava a les seves propietats. Per a realitzar aquests experiments es van generar diversos blancs de cada polímer i se'ls va deixar 24 hores en aigua. Tot seguit van ser sotmesos al mateix tipus de proves que a les que van ser sotmeses les mostres anteriors.

6.5.1. Efecte de l'aigua en el PEDOT

En aquest apartat s'analitza quines diferències hi ha en les propietats elèctriques entre una mostra de PEDOT generada de forma normal, i una altra mostra de PEDOT generada d'igual manera però submergida en aigua 24 hores.

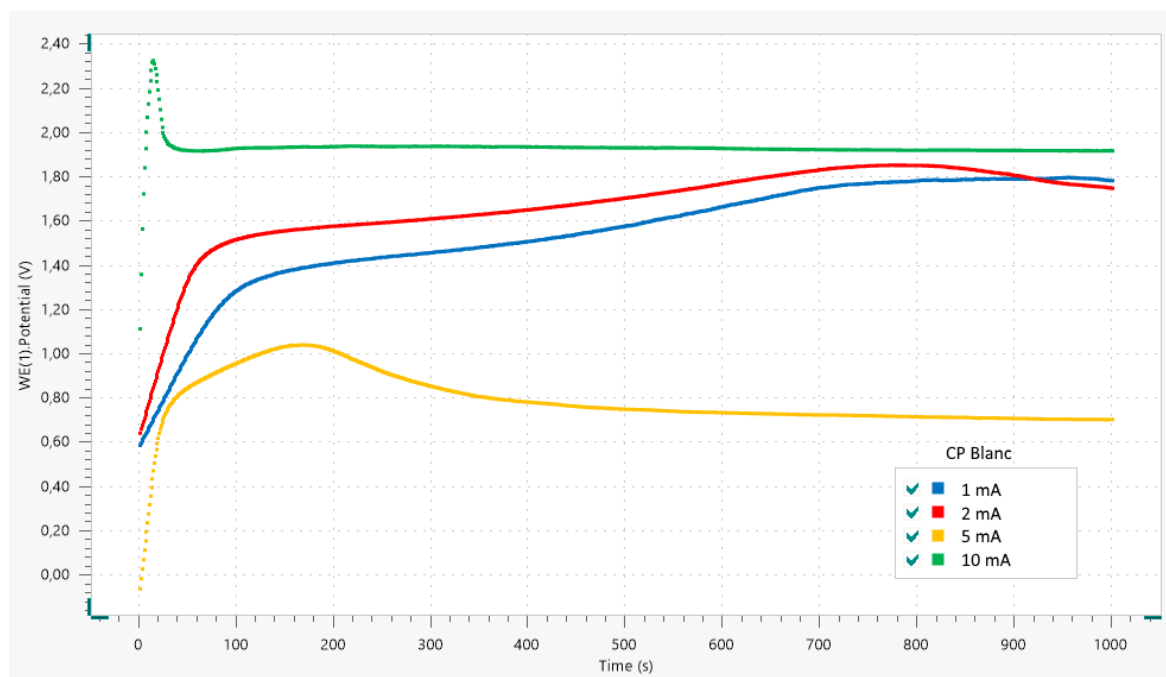


Figura 69. Comparació CP a PEDOT. [Font: Albert Monfar]

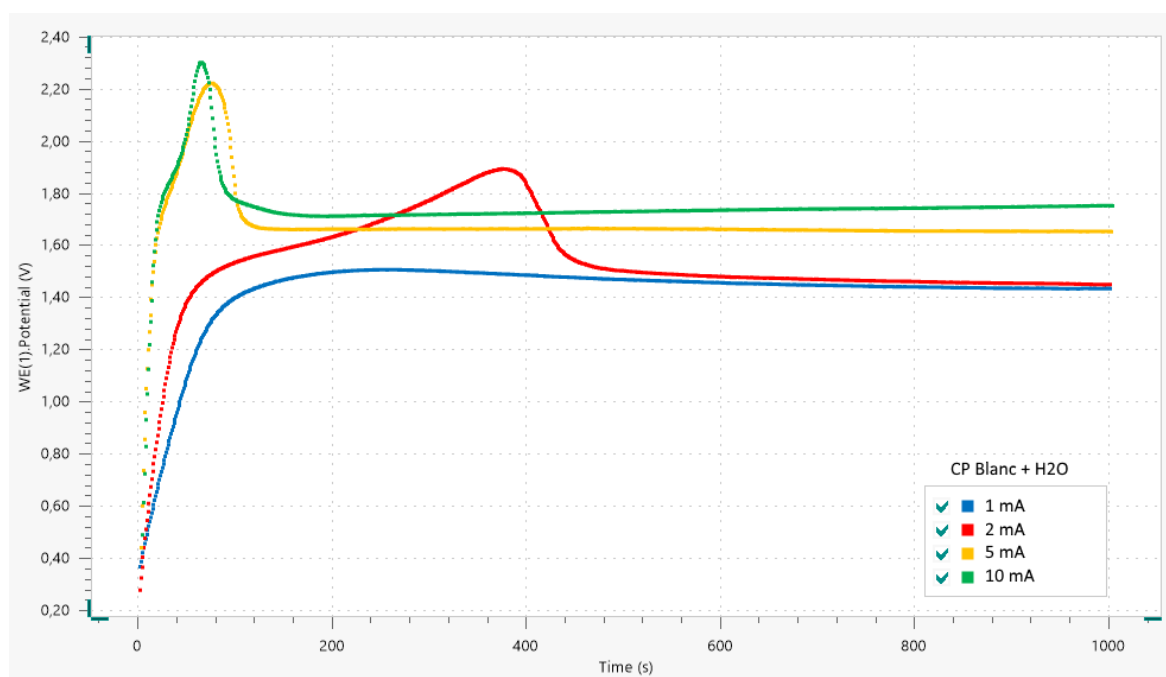


Figura 70. Comparació CP a PEDOT en aigua 24 hores. [Font: Albert Monfar]

Si observem les figures 69 i 70 podem veure com el PEDOT perd resistència a la intensitat, ja que les mostres que han estat 24 hores submergides en aigua es polaritzen parcialment als 2 mA i totalment als 5 mA i 10 mA.

En canvi, com hem vist anteriorment, el PEDOT resisteix intensitats de fins a 5 mA sense polaritzar-se totalment. Cal destacar que la mostra de PEDOT en aigua sotmesa a la CP a 1 mA obté un millor resultat que la mostra de PEDOT sotmesa a la mateixa prova, ja que obté un potencial final menor. La diferència en el comportament del material abans i després de submergir-lo en aigua durant 24 hores, pot ser atribuït a una alteració en la seva morfologia, per una parcial hidratació en la seva superfície, que modifica les seves propietats elèctriques i d'emmagatzematge de càrrega.

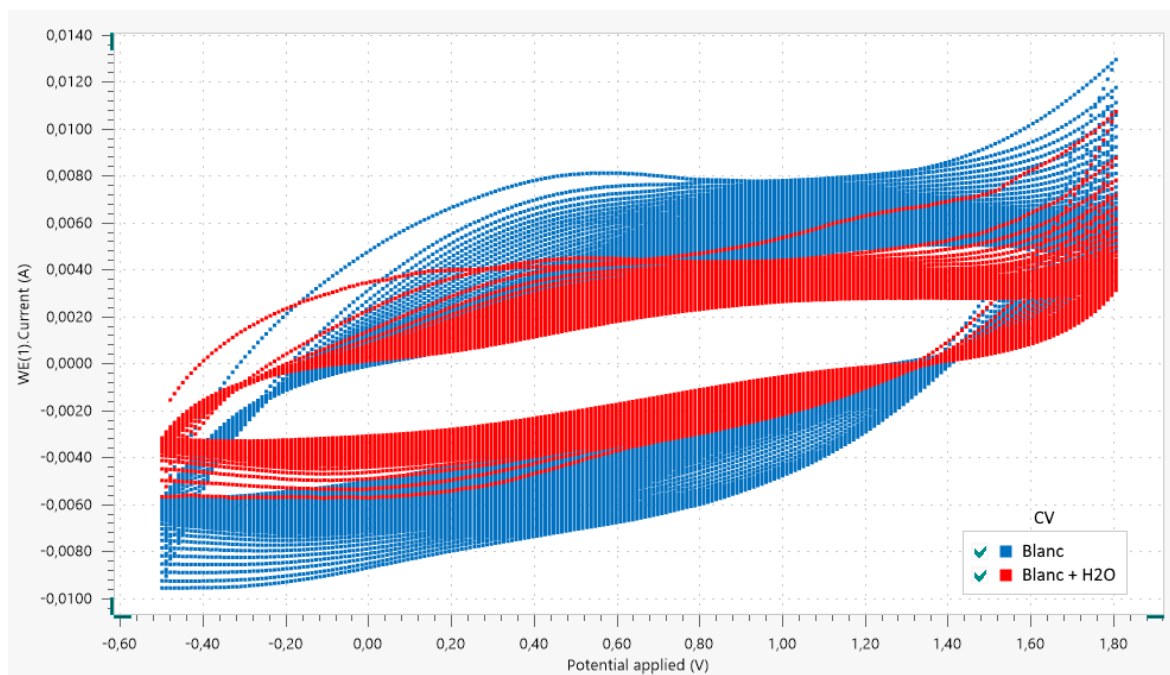


Figura 71. Comparació CV del PEDOT. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{TotalBlanc} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,164 - 0,069}{0,164} \cdot 100 = 57,93\% \quad (\text{Eq. 14})$$

$$LEA_{TotalBlanc+H2O} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,105 - 0,042}{0,105} \cdot 100 = 60,00\% \quad (\text{Eq. 15})$$

Si recuperem els resultats del LEA per al PEDOT (Eq. 14) i els comparem amb els resultats del LEA per al PEDOT submergit en aigua 24 hores (Eq. 15) podem veure com el LEA total és lleugerament major en el cas de la mostra submergida, fet que indica que aquesta mostra té menys resistència als cicles d'oxidació - reducció. A més a més si ens fixem en les càrreges inicials de les dues mostres, veiem com la mostra submergida també té una càrrega menor.

Per tant podem concloure que una exposició prolongada del PEDOT en aigua empitjora el seu comportament elèctric, ja que es polaritza a menor intensitat i també empitjora lleugerament la seva electroestabilitat, ja que perd més energia al llarg dels cicles d'oxidació - reducció.

6.5.2. Efecte de l'aigua en el PNMPy

En aquest apartat es realitza el mateix estudi que en l'apartat anterior però per al PNMPy.

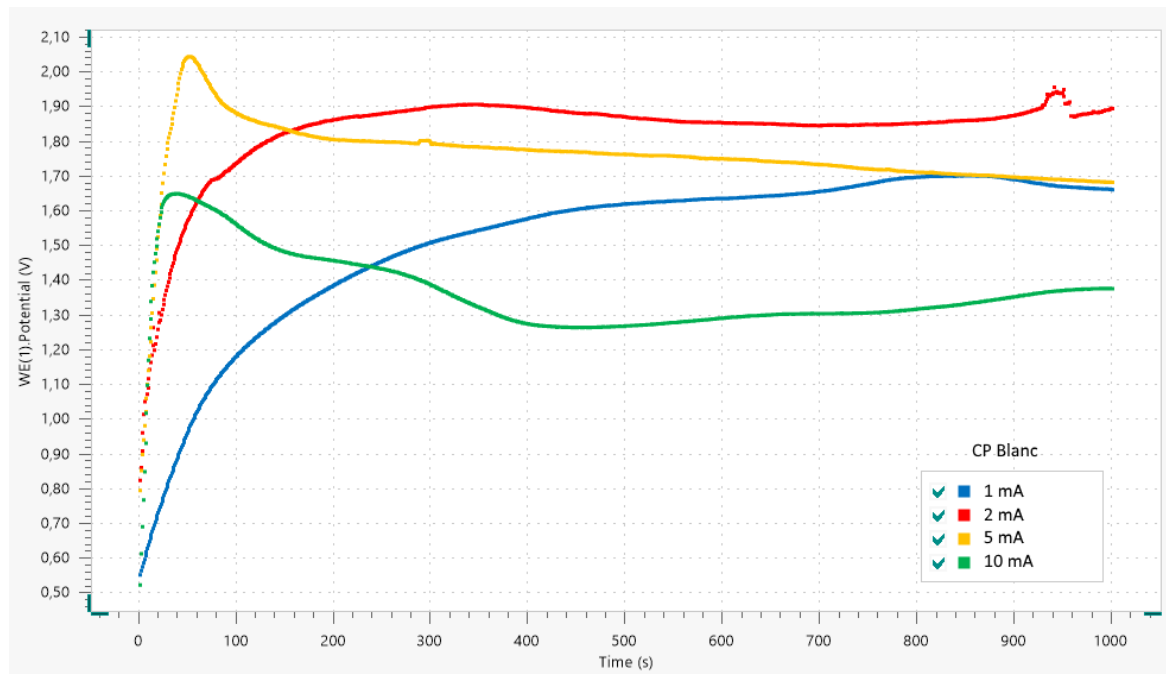


Figura 72. Comparació CP a PNMPy. [Font: Albert Monfar]

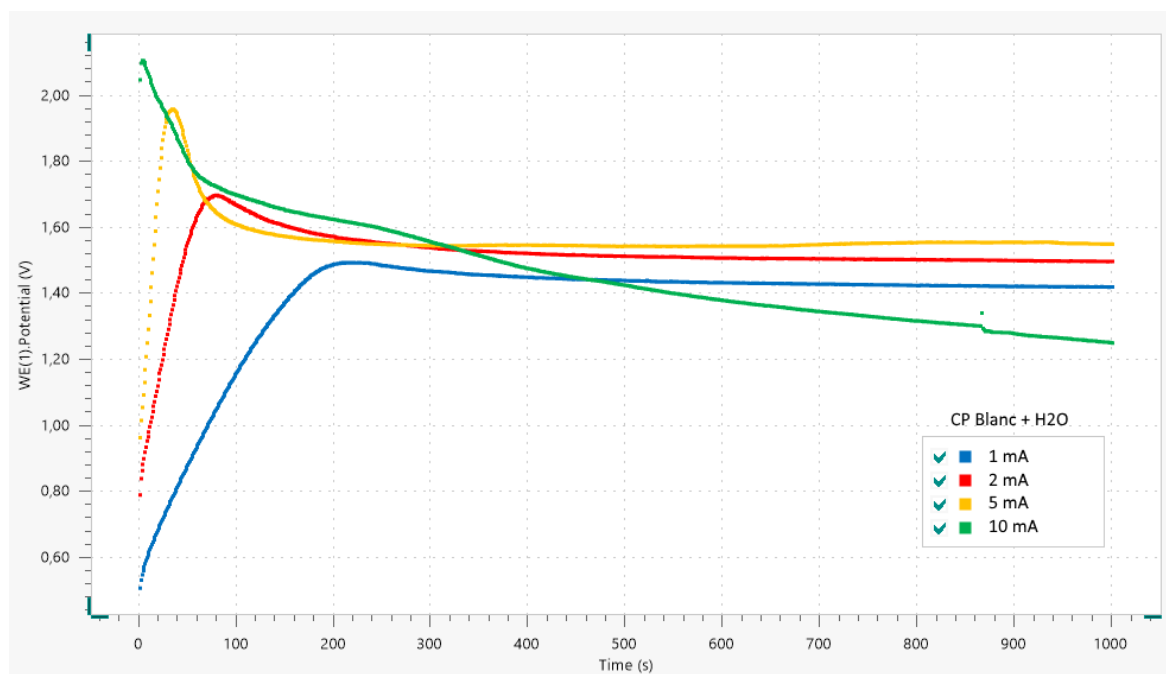


Figura 73. Comparació CP PNMPy en aigua 24 hores. [Font: Albert Monfar]

Com es pot observar en les figures 72 i 73 el comportament del PNMPy submergit 24 hores en aigua és bastant similar al comportament del PNMPy sense submergir. En les mostres submergides podem veure com a la intensitat de 2 mA apareix una polarització parcial que en les mostres normals no apareix. Podem veure que les mostres tampoc resisteixen les CP a 5 mA i 10 mA. Com en el cas del PEDOT, les mostres de PNMPy submergides i que no s'han polaritzat totalment arriben a un potencial menor.

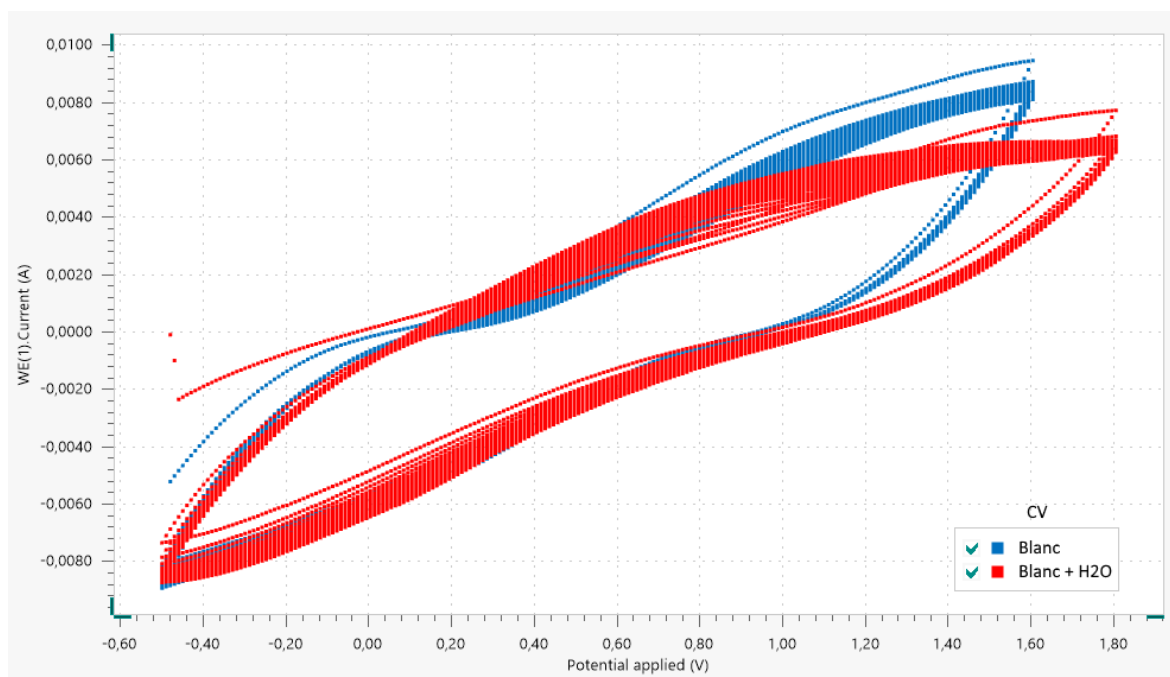


Figura 74. Comparació CV del PNMPy. [Font: Albert Monfar]

$$LEA_{TotalBlanc} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,091 - 0,078}{0,091} \cdot 100 = 14,286\% \quad (\text{Eq. 14})$$

$$LEA_{TotalBlanc+H2O} = \frac{Q_2 - Q_{50}}{Q_2} \cdot 100 = \frac{0,081 - 0,087}{0,081} \cdot 100 = -7,407\% \quad (\text{Eq. 15})$$

Com podem observar gràficament, els dos ciclovoltamperogrames tenen una forma i una àrea molt similar. En canvi si ens fixem en el càlcul del LEA, podem veure com el LEA de la mostra submergida en aigua (Eq. 15) ens dona un valor negatiu, fet que indicaria que la mostra s'ha carregat durant la prova. Aquest fet és impossible i aquest valor de LEA deu ser degut a algun error de lectura del potenciostat o degut a la inestabilitat del polímer, fet que s'ha pogut comprovar en l'apartat 6.2.2, on s'ha obtingut algun valor de LEA similar.

Per tant podem concloure que una exposició prolongada del PNMPy en aigua empitjora el seu comportament elèctric, ja que es polaritza a menor intensitat. Respecte les CV no podem extreure conclusions.

7. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL

Durant la realització d'aquest projecte, s'han processat els diferents residus d'una manera adequada per tal de reduir l'impacte ambiental.

Durant la preparació de les mostres, es produïen residus derivats dels productes de neteja, és a dir residus d'aigua, acetona i etanol. Aquests es poden abocar directament a la pica, ja que s'utilitzen volums petits. La resta de productes derivats de la preparació de les mostres són els que formen part de l'electròlit, format per Acetonitril i Perclorat de Liti. Aquests productes s'avoquen al bidó de "Dissolvents halogenats" del laboratori.

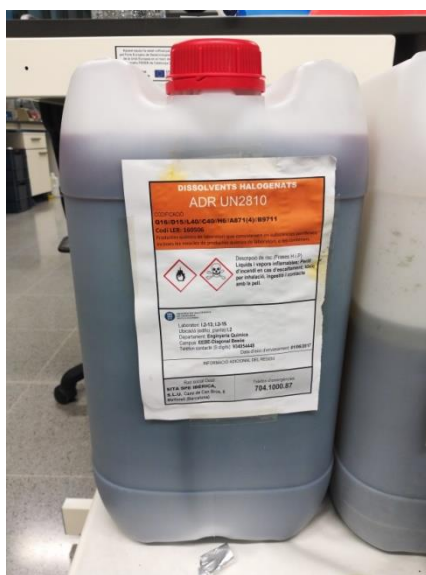


Figura 75. Bidó de dissolvents halogenats. [Font: Albert Monfar]

Per a l'eliminació del polímer, al ser un producte orgànic la seva degradació és molt més simple i menys contaminant. En el nostre cas en el laboratori, s'eliminava conjuntament amb la solució d'electròlit, ja que les quantitats usades de polímer eren molt petites. El millor mètode d'eliminació del polímer, per a majors quantitats, seria la incineració controlada amb recollida de fums.

CONCLUSIONS

Una vegada realitzats tots els experiments i analitzats els seus resultats, s'han pogut arribar a una sèrie de conclusions durant la realització d'aquest projecte:

Mitjançant l'anàlisi dels cronopotenciogrames i dels ciclovoltamperogrames realitzats al PEDOT podem concloure que:

- Quan el PEDOT no es polaritza, la relació entre intensitat i voltatge és inversament proporcional, és a dir que a mesura que augmenta la intensitat, la diferència de potencial disminueix.
- Cap configuració resisteix 10 mA, amb temps inferiors als 100 s es polaritzen i mostren un comportament anòmal.
- El fet de crear nanobuits en la capa intermèdia del PEDOT millora el seu comportament elèctric, assolint potencials més baixos i resistint intensitats majors.
- La major part de la pèrdua de càrrega es produeix en els primers cicles d'oxidació - reducció.
- Les tricapes formades amb NaCl en el seu interior donen un millor resultat d'electroestabilitat, és a dir amb un LEA menor que la resta de configuracions.
- La configuració amb una millor resposta elèctrica és la tricapa formada per PEDOT - NaCl - PEDOT amb nanobuits.

Mitjançant l'anàlisi dels cronopotenciogrames i dels ciclovoltamperogrames realitzats al PNMPy podem concloure que:

- La majoria de configuracions es polaritzen a 5 mA. Cap configuració resisteix una intensitat de 10 mA.
- Com en el cas del PEDOT, el fet de crear nanobuits en la capa intermèdia del PNMPy millora el seu comportament elèctric, assolint potencials més baixos i resistint intensitats majors.
- Els cronopotenciogrames obtinguts de mostres formades amb la tricapa de KBr com a sal intermèdia donen millors resultats.
- El PNMPy té una electroestabilitat molt bona, amb uns valors de LEA molt baixos.

Si comparem aquestes propietats entre els dos polímers podríem dir que:

- El PEDOT és un polímer més estable i resistent que el PNMPy.
- El PNMPy obté valors de LEA molt més baixos que el PEDOT. Té una millor electroestabilitat.

- El PEDOT té més capacitat d'emmagatzematge d'energia, però la perd més fàcilment durant els cicles d'oxidació - reducció. En canvi el PNMPy té menys capacitat d'emmagatzemar energia però la conserva amb més facilitat.
- Com a futures línies d'investigació, es poden intentar combinar les propietats dels dos polímers formant mesclades de polímer o formant tricapes de PEDOT - PNMPy -PEDOT o viceversa, per a obtenir unes propietats elèctriques millorades.

En l'anàlisi morfològica realitzada gràcies a les imatges obtingudes de les sessions de AFM i de SEM podem concloure que:

- El PEDOT és un polímer més rugós que el PNMPy.
- Podem corroborar la formació dels nanobuits per mitjà de la tècnica experimental emprada mitjançant l'estudi de la rugositat de la superfície.
- El temps que es submergia el polímer en aigua per a dissoldre les sals no assegurava la dissolució total d'aquestes. Per a dissoldre les sals completament i assegurar la formació de més nanobuits, cal submergir el polímer més temps en aigua.

Finalment, gràcies a l'estudi de l'efecte de l'aigua en les propietats elèctriques del polímer podem dir que:

- Una exposició prolongada del PEDOT i el PNMPy en aigua empitjora el seus respectius comportaments elèctrics, ja que es polaritzen a menor intensitat.
- En el PEDOT també empitjora lleugerament la seva electroestabilitat, ja que perd més energia al llarg dels cicles d'oxidació - reducció.

Un cop exposades totes les conclusions, podem dir que els resultats obtinguts valoren elèctricament el PEDOT i el PNMPy, exposant les seves virtuts i les seves debilitats, i també obre noves línies d'investigació per tal de crear configuracions i combinacions d'aquests polímers amb l'objectiu d'obtenir unes excel·lents propietats elèctriques.

ANÀLISI ECONÒMICA

En aquest apartat s'analitza el cost que ha suposat la realització d'aquest projecte. Es desglossen els costos dels materials i reactius i també es comptabilitza la mà d'obra utilitzada.

Els costos de la instrumentació de laboratori utilitzada són els següents:

Descripció	Preu (€/unitat)	Unitats	Cost Total (€)
Cel·la electrolítica	1000	1	1000
Elèctrodes	2	20	40
Elèctrode de referència	250	1	250
Matràs aforat 50 mL	15	2	30
Borollador	100	1	100
Embut de sòlids	20	3	60
Taps de goma	1	4	4
Comptagotes	0,05	3	0,15
Tub d'assaig	1	10	10
Vas de precipitats 600 mL	5	1	5
Vas de precipitats 100 mL	2,5	2	5
Vas de precipitats 50 mL	2,5	2	5
Espàtula	3	1	3
Cost total del material			1512,15 €

Taula 25. Cost del material de laboratori. [Font: Albert Monfar]

Seguidament es mostren els costos dels reactius de laboratori:

Descripció	Preu (€/unitat)	Quantitat aprox	Cost Total (€)
Acetonitril	50 €/L	3,5 L	175
Perclorat de Liti	205 €/50 g	50 g	205
Clorur de Sodi	40 €/100 g	20 g	8
Bromur de Potassi	36 €/500 g	20 g	1,44
EDOT	92 €/10 g	2 g	18,4
PNMPy	30 €/100 mL	1,1 mL	0,33
Acetona neteja	15 €/L	1 L	15
Etanol neteja	10 €/L	1 L	10
Cost total dels reactius			433,17 €

Taula 26. Cost dels reactius utilitzats. [Font: Albert Monfar]

Tot seguit es mostren els costos dels equips del laboratori, tenint en compte la seva amortització durant el període en que s'han usat. El cost de l'equip durant el període en que s'ha usat serà l'amortització calculada.

L'amortització s'ha calculat seguint la següent fórmula:

$$\text{Amortització} = \frac{\text{Preu de l'equip}}{\text{Vida útil}} \cdot \text{Durada del projecte} \quad (\text{Eq. 16})$$

Tenint en compte que la durada d'aquest projecte ha sigut de 8 mesos:

Descripció	Vida útil (anys)	Vida útil (mesos)	Preu equip(€/unitat)	Amortització (€)
Ordinador	6	72	800	88,9
Potenciostat	10	120	5000	333,3
Balança analítica	10	120	1500	100

Descripció	Vida útil (anys)	Vida útil (mesos)	Preu equip(€/unitat)	Amortització (€)
Software NOVA 2.1.2	10	120	2000	133,33
Cost total de l'equip				655,53 €

Taula 27. Cost amortitzat dels equips de laboratori. [Font: Albert Monfar]

Finalment, si es tenen en compte els serveis externs i la mà d'obra utilitzada:

Descripció	Preu (€/sessió)
Sessió de AFM	24
Sessió de SEM	107
Cost total	131 €

Taula 28. Preu serveis externs utilitzats. [Font: Albert Monfar]

Descripció	Preu (€/hora)	Hores totals	Cost total (€)
Tècnic de laboratori	8	800	6400
Cost total			6400 €

Per acabar, si realitzem la suma de tots els diferents costos i afegim un 5% de despesa en imprevistos obtenim un cost total de realització d'aquest projecte de:

Descripció	Cost (€)
Material	1512,15
Reactius	433,17
Equips utilitzats	655,53
Serveis externs	131

Descripció	Cost (€)
Mà d'obra	6400
Imprevistos (5%)	456,6
Cost total projecte (IVA inclòs)	9588,45 €

Taula 29. Cost total aproximat de realització d'aquest projecte [Font: Albert Monfar]

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, CRC Press: 2011 p. 4-14
- [2] T. Fernández Otero, *Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*, Revista Iberoamericana de Polímeros. Volum (4): Desembre 2003 p. 1-8
- [3] S. Cosnier, A. Karyakin, *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, John Wiley & Sons: 2011
- [4] Sigma-Aldrich *EDOT / 3,4-ethylenedioxythiophene*. [en línia]. [Consulta: 15 desembre 2017]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483028?lang=es®ion=ES>
- [5] Wikipedia *PEDOT (3,4-ethylenedioxythiophene)*. [en línia]. [Consulta: 15 desembre 2017]. Disponible a: [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))
- [6] Sigma-Aldrich *N-Methylpyrrole*. [en línia]. [Consulta: 15 desembre 2017]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m78801?lang=es®ion=ES>
- [7] G. Farbreget, J. Casanovas, E. Redondo, E. Armelin, C. Alemany, *A rational design for the selective detection of dopamine using conducting polymers*, Physical Chemistry Chemical Physics, Febrer 2014 p. 5
- [8] J. M. Pingarrón Carrazón, P. Sánchez Batanero, *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*, Editorial Síntesis: 1999
- [9] Wikipedia *Cyclic voltammetry*. [en línia]. [Consulta: 3 gener 2018]. Disponible a: https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry
- [10] J. Puiggalí, *Tecnologies Químiques Avançades (Bloc 2)*, Universitat Politècnica de Catalunya. Quadrimestre de primavera, curs 2016-2017
- [11] Wikipedia *Atomic force microscope*. [en línia]. [Consulta: 7 gener 2018]. Disponible a: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy
- [12] Geochemical Instrumentation and Analysis *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. [en línia]. [Consulta: 7 gener 2018]
- [13] Wikipedia *Scanning electron microscope* [en línia]. [Consulta: 7 gener 2018]. Disponible a: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope

- [14] Merckmillipore *1-Methylpyrrole* [en línia]. [Consulta 3 febrer 2018]. Disponible a: http://www.merckmillipore.com/ES/es/product/1-Methylpyrrole,MDA_CHEM-820832?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.es%2F#anchor_Especificaciones
- [15] Sigma-Aldrich *Acetonitrile*. [en línia]. [Consulta: 15 febrer de 2018]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/acetonitrile41057505811?lang=es®ion=ES>
- [16] Sigma-Aldrich *Lithium Perchlorate*. [en línia]. [Consulta: 15 febrer de 2018]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/lithiumperchlorate10639779103911?lang=es®ion=ES>
- [17] Sigma-Aldrich *Sodium Chloride*. [en línia]. [Consulta: 25 febrer de 2018]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/sodiumchloride5844764714511?lang=es®ion=ES>
- [18] Sigma-Aldrich *Potassium Bromide*. [en línia]. [Consulta: 3 Març de 2018]. Disponible a: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/potassiumbromide11900775802311?lang=es®ion=ES>
- [19] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán, F. Estrany, *Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on Steel Electrodes: Properties and characterization*, Journal of Polymer Research:2006 p.193-200

ANNEX A. INDICACIONS DE SEGURETAT DELS REACTIUS

En aquest annex s'adjunten les indicacions de seguretat de les espècies químiques presents en aquest projecte.

A1. Acetonitril

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

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

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



Figura 76. Pictogrames de seguretat.

- **Consells de prudència. Prevenició:**

- P210 – Cal mantenir allunyat de fonts de calor, espurnes, flama oberta o superfícies calentes. No fumeu.
- P233 – Heu de mantenir el recipient hermèticament tancat.
- P240 – Cal connectar terra/enllaç equipotencial del recipient i de l'equip de recepció.
- P241 – Heu d'utilitzar un material elèctric, de ventilació o d'il·luminació, antideflagrant.
- P242 – Heu d'utilitzar únicament eines que no produeixin espurnes.
- P243 – Cal prendre mesures de precaució contra descàrregues electrostàtiques.

- P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/l'aerosol.
- P270 – No mengueu, no beveu ni fumeu durant la seva utilització.
- P271 – Utilitzeu únicament en exteriors o un lloc ben ventilat.
- P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
- P301 + P330 + P331 – En cas d'ingestió, esbandir-vos la boca. No provocar el vòmit.
- P303 + P361 + P353 – En cas de contacte amb la pell o el cabell, cal treure's immediatament les peces de roba contaminades. Cal esbandir la pell amb aigua o dutxar-se.
- P304 + P340 – En cas d'inhalació, heu de transportar la víctima a l'exterior i mantenir-la en repòs en una posició confortable per respirar.
- P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.
- P337 + P313 – Si persisteix la irritació ocular, consulteu un metge.
- P363 – Cal rentar les peces de roba contaminades abans de tornar a usar-les.
- P370 + P378 – En cas d'incendi, cal evacuar la zona.

- Consells de prudència. Eliminació:

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

A2. Perclorat de Liti

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

- **Pictograma:** comburent i irritant.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

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



Figura 77. Pictogrames de seguretat.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

- P220 – Cal mantenir o emmagatzemar allunyat de la roba/materials combustibles.
- P261 – Cal evitar respirar-ne la pols/el fum/el gas/la boira/els vapors/ l'aerosol.
- P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

- No escau.

A3. Clorur de Sodi

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

- **Pictograma:** no escau.
- **Paraula d'advertència:** sense perill.
- **Identificació de perill:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - No escau
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

A4. Bromur de Potassi

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

- **Pictograma:** irritant.
- **Paraula d'advertència:** atenció.
- **Identificació de perill:**



Figura 78. Pictograma de seguretat.

- H319 – Provoca irritació ocular greu.
- **Consells de prudència. Prevenció:**
 - P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- **Consells de prudència. Eliminació:**
 - No escau.

A5. 3,4 - Etilendioxitiòfè (EDOT)

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent. [4]

- **Pictograma:** tòxic.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

- H302 – Nociu en cas d'ingestió.
- H311 – Tòxic en contacte amb la pell.
- H319 – Provoca irritació ocular greu.



Figura 79. Pictograma de seguretat

- **Consells de prudència. Prevenció:**

- P280 – Heu de portar guants/roba/ulleres/màscara de protecció especificat pel fabricant.
- P305 + P351 + P338 – En cas de contacte amb els ulls: cal esbandir acuradament amb aigua durant diversos minuts. Cal treure's les lents de contacte, si se'n porten i resulta fàcil. Heu de continuar esbandint.
- P312 – Telefoneu un centre d'informació toxicològica o un metge en cas de malestar.

- **Consells de prudència. Eliminació:**

- No escau.

A6. N-metilpirrol (NMPy)

L'etiquetatge de perillositat de reactiu segons el reglament (CE) 1272/2008 és el següent. [13]

- **Pictograma:** tòxic.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

- H225 – Líquid inflamable.
- H315 – Provoca irritació cutània.
- H319 – Provoca irritació ocular greu.
- H335 - Pot irritar les vies respiratòries.



Figura 8080. Pictogrames de seguretat.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

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

- **Consells de prudència. Eliminació:**

- No escau.

A7. Etanol

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

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'advertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

- H225 – Líquids i vapors molt inflamables.
- H319 – Provoca irritació ocular greu.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

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

- **Consells de prudència. Eliminació:**

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



Figura 8181. Pictogrames de seguretat.

A8. Acetona

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

- **Pictograma:** inflamable i irritant.

- **Paraula d'avertència:** perill.

- **Identificació de perill:**

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



Figura 8282. Pictogrames de seguretat.

- **Consells de prudència. Prevenció:**

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

- **Consells de prudència. Eliminació:**

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