

# Trabajo Fin de Grado

Fabricación de un textil electrocrómico  
Manufacture of an electrochromic textile

Autora

**Sonia Salvador Arnadillo**

Directora

**Adeline Perro**

Ponente

**Irene Ara Laplana**

## Contenido

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	2
<b>ABSTRACT</b> .....	3
<b>RESUMEN</b> .....	4
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	5
<b>OBJETIVOS</b> .....	9
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	10
1. Síntesis química de un polímero electrocrómico.....	11
2. Síntesis electroquímica y montaje del dispositivo electrocrómico ligero y flexible que se añadirá al textil .....	12
1. Electroodos.....	13
2. Monómeros.....	14
3. Duos de colores de polímeros .....	15
4. Electrolito .....	16
5. Medios de sellado.....	16
6. Cantidad de monómero y material "amortiguador" .....	17
7. Cronoamperometría y voltametría cíclica .....	18
8. Alternativas .....	20
9. El demostrador de 4 píxeles .....	21
<b>CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS</b> .....	23
<b>PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b> .....	24
1. Síntesis química de un polímero electrocrómico.....	24
2. Síntesis electroquímica y montaje del dispositivo electrocrómico ligero y flexible que se añadirá al textil .....	24
1. Electroodos.....	24
2. Monómeros.....	25
3. El electrolito .....	25
4. Sellado.....	26
5. El material “amortiguador” .....	26
6. El generador de voltaje y los contactos eléctricos.....	26
Alternativa .....	27
<b>REFERENCIAS</b> .....	28
<b>ANEXOS</b> .....	30

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

T: Tiofeno  
HT: 3-Hexiltiofeno  
MT: 3-Metiltiofeno  
Py: Pirrol  
EDOT: 3,4-etilendioxitiofeno  
ProDOT: 3,4-(2,2-dimetilpropilendioxy)tiofeno  
BT: 2,2-bitiofeno  
PBT: Tereftalato de polibutileno  
PEDOT: Poli(3,4-etilendioxitiofeno)  
PHT: Poli(3-hexiltiofeno)  
PPy: Polipirrol  
PMT: Poli(3-metiltiofeno)  
PT: Politiofeno  
PProDOT: 3,4-(2,2-dimetilpropilendioxy)tiofeno  
PET : Tereftalato de polietileno  
ITO : Óxido de indio y estaño  
PCB: Placa de circuito impreso

## ABSTRACT

Nowadays messages pass through LED display screens, which have two major drawbacks: fragility and consumption. Therefore, the aim of this study was to develop an electrochromic textile with several pixels in order to overcome these inconveniences, by using electronic conductive polymers (a family of polymers capable of switching reversibly from a doped state to a dedoped state). This characteristic leads to modifications of the properties of the polymers which are a function of their level of doping but also of their molecular structures.

Tests have been carried out with several combinations of monomers in order to be able to create duos of varied colours (which would cover part of the light spectrum), located inside a cross-linked electrolyte, itself trapped between two electrodes of PET- ITO by sealing with neoprene glue. Following the creation of the device, an electrical potential difference of 5V was applied to the monomer mixture in order to study the specific colour change.

The results showed that certain monomer combinations did not work, e.g., Py, MT, T and ProDOT, and HT monomers, then they were excluded from the study. The applicable number of cycles to each device before the colour became permanent was found to be low for all prototypes tested. The creation test of the electrochromic textile has shown results that deserve to be studied further in detail in order to determine its real effectiveness and potential on large-scale applications.

In conclusion, it would be necessary to research in-depth this application to improve the life cycle of the pixels and develop a textile application on a larger scale. A draft of an electrochromic T-shirt was developed, however more studies need to be done in order to achieve interesting combinations of polymers that can be used for future applications.

**Keywords:** Electrochromic device, Textile, Multilayer device, Electronic conducting polymer, PET/ITO, Electrochemistry, Synthesis in-situ.

## RESUMEN

Hoy en día, todos los mensajes pasan a través de pantallas LED, sin embargo, tienen dos grandes inconvenientes: fragilidad y consumo. El objetivo de este estudio fue, por lo tanto, desarrollar un textil electrocrómico con varios píxeles para superar estos inconvenientes, mediante el uso de polímeros conductores electrónicos (una familia de polímeros capaces de cambiar reversiblemente de un estado dopado a un estado desdopado). Esta característica conduce a modificaciones de las propiedades de los polímeros que son una función de su nivel de dopaje, pero también de sus estructuras moleculares.

Se realizaron ensayos con varias combinaciones de monómeros para poder crear duos de colores variados (que cubrirían parte del espectro de luz), ubicados dentro de un electrolito reticulado, atrapado entre dos electrodos de PET-ITO mediante sellado con pegamento de neopreno. Tras la creación del dispositivo, se aplicó una diferencia de potencial eléctrico de 5V para estudiar el cambio de color específico de la mezcla de monómeros.

Los resultados mostraron que ciertas combinaciones de monómeros no funcionaron: los monómeros Py, MT, T, ProDOT y HT, por lo que fueron excluidos del estudio. Se encontró que el número de ciclos aplicables a cada dispositivo antes de que el color se volviera permanente era bajo para todos los prototipos probados. La prueba de creación del textil electrocrómico ha mostrado resultados que merecen ser estudiados en más detalle para determinar su efectividad real y su potencial a gran escala.

En conclusión, sería necesario impulsar el estudio para mejorar el ciclo de vida de los píxeles, así como desarrollar una aplicación textil a mayor escala para ver la efectividad de los polímeros. Sin embargo, se pudo producir un prototipo de tejido electrocrómico y se determinaron combinaciones interesantes de polímeros para futuras aplicaciones.

## INTRODUCCIÓN

El mundo interconectado moderno está impulsando el desarrollo de la pantalla. Todas las superficies son medios potenciales de comunicación, ya sean reglamentarios (semáforos, señalización), publicitarios (carteles, señales) o para comunicar un mensaje, una emoción (estilo de ropa). Las tecnologías clave que permiten dicho desarrollo son la funcionalización de superficies y la miniaturización del dispositivo de visualización (que implica un aumento de la definición). Una superficie funcionalizada puede tener un comportamiento fotocromático, termocrómico, electrocrómico, luminoso... La miniaturización permite transmitir más información y diversificar los soportes en los que es posible incrustar la pantalla (por ejemplo, la evolución de los televisores).

Un tipo de material funcionalizable es el textil. Los textiles se utilizan para la fabricación de ropa, pero también tienen otros usos menos comunes como aeronáutica o diseño de interiores. Además de ser flexibles, su resistencia mecánica y durabilidad se adaptan a las necesidades del ser humano. Estas características hacen que los textiles hayan despertado mucho interés para su funcionalización. Actualmente hay textiles termocrómicos (que cambian de color dependiendo de la temperatura) y textiles fotocromáticos (que cambian de color cuando se exponen a la luz, a menudo UV). Los ejemplos incluyen máscaras termocrómicas y fondos de pantalla con tinta termocrómica<sup>1,2</sup>. Siemens ha desarrollado un prototipo de pantalla electrocrómica flexible (figura 1) y desde 2010 se han publicado numerosos proyectos de investigación sobre el tema. Outlast® desarrolla textiles capaces de absorber la energía producida y liberarla si es necesario gracias a microcápsulas orgánicas integradas en la estructura. Esta tecnología ha sido utilizada por la marca Timberland® para crear camisas antitranspirantes, pero también por la NASA para equipar trajes de astronautas.



Figura 1: a. Mascarillas de textil electrocrómico<sup>1</sup>. B. Pantalla electrocrómica flexible desarrollada por Siemens<sup>1</sup>.

Los materiales electrocrómicos son aquellos que cambian de color al paso de una corriente eléctrica. Esta induce en ellos reacciones redox que modifican las bandas de energía en las que el material interacciona con la luz visible. Al igual que los materiales electrocrómicos rígidos son objeto de uso comercial (vidrio de transparencia ajustable en aviones Boeing), el desarrollo de textiles electrocrómicos representa una oportunidad tecnológica y económica. La democratización de la ropa electrocrómica permitiría una hiperpersonalización del diseño para su uso en el sector de la moda. También va en la dirección de la fabricación de "ropa inteligente", con la que los humanos podrían

interactuar y comunicarse como con un teléfono móvil.

## Dispositivo electrocrómico (Características)

Preparar un dispositivo flexible electrocrómico comienza con la elección del compuesto electrocrómico. Hay dos categorías principales: compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos. Los compuestos electrocrómicos inorgánicos pueden ser óxidos de metales de transición como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  o complejos metálicos (por ejemplo, azul de Prusia), que pueden oxidarse por una diferencia de potencial, cambiando así la valencia del ion metálico y, como consecuencia, el color del compuesto<sup>3</sup>. Los compuestos orgánicos son polímeros viológenos, que cambian de color al cambiar de estado de oxidación, o moléculas y polímeros orgánicos conjugados  $\pi$  (en la figura 2a se pueden ver ejemplos de polímeros conductores) con uno de los estados redox en forma de radicales libres. En comparación con los materiales electrocrómicos inorgánicos, tienen abundantes colores y pueden modificar su estructura para ajustarse fácilmente a las propiedades electrocrómicas<sup>4</sup>. Por tanto, los polímeros son compuestos prometedores (en la figura 2b se pueden ver sus propiedades electrocrómicas) porque permiten obtener una amplia variedad de colores y, por ello, se va a detallar su funcionamiento. Es importante tener en cuenta que un compuesto electrocrómico no emite luz como un LED donde el semiconductor produce radiación por recombinación radiactiva de portadores de carga, transformando la energía eléctrica en energía luminosa. Un dispositivo electrocrómico casi no consume energía.

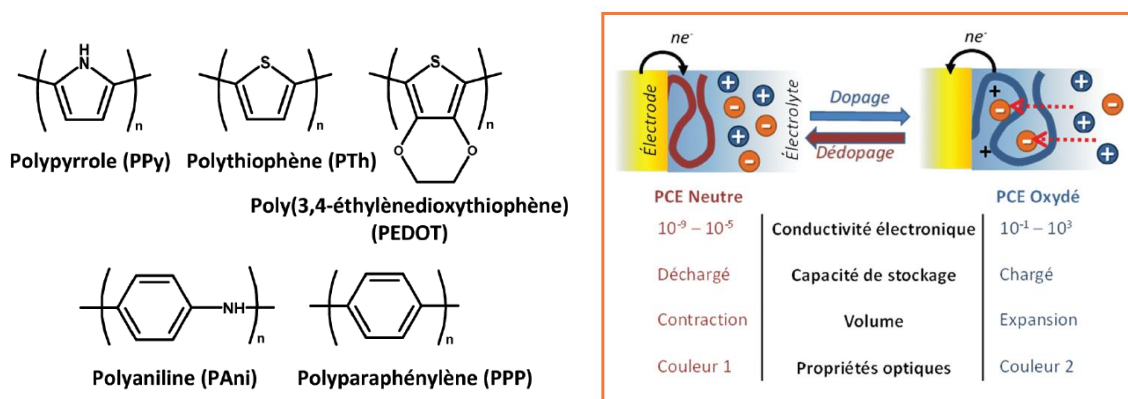


Figura 2: a. Ejemplos de polímeros conductores<sup>5</sup>. b. Propiedades electrocrómicas de los polímeros<sup>5</sup>

Un polímero electrocrómico es principalmente un semiconductor. Tienen en común una alternancia de enlaces simples-dobles en la cadena principal<sup>5,6</sup>. Esta conjugación de orbitales  $\pi$  permite que los electrones deslocalizados puedan circular por toda la cadena del polímero (conducción intramolecular). Los niveles de energía se estructuran de la misma manera que los semiconductores sólidos con un diagrama de bandas HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) representado en la figura 3. Debido a su comportamiento electrocrómico se forman polarones y bipolarones, pero es un fenómeno reversible debido a la liberación de contracciones en la red polimérica para neutralizar las cargas del material polimérico<sup>7</sup>. La conducción intermolecular se asegura cubriendo los orbitales de varios polímeros ( $\pi$ -stacking, interacciones atractivas no covalentes entre anillos aromáticos).

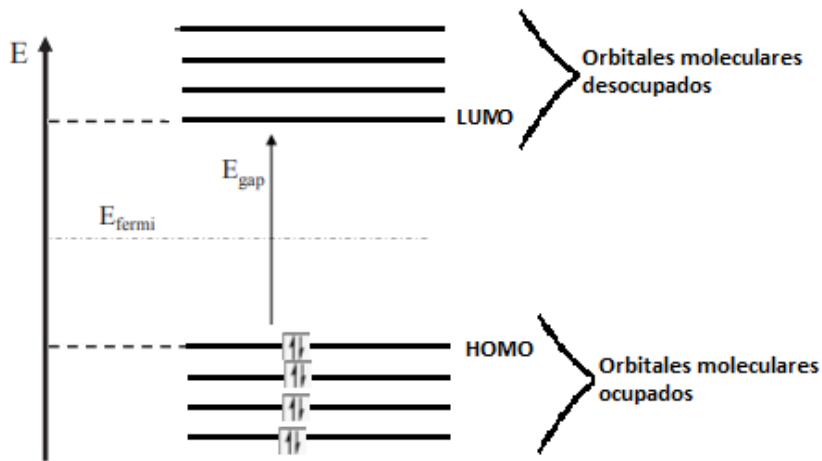


Figura 3: Diagrama de bandas de un semiconductor.

La segunda propiedad clave es que la diferencia de energía de la banda prohibida (entre el orbital de enlace  $\pi$  y  $\pi$  antienlace) se encuentra en el visible, lo que nos permite percibir su color. Una transición de estado neutro a oxidado (varios electrones son arrancados de HOMO) tiene el efecto de modificar la brecha de energía de la banda prohibida y, por lo tanto, el color. Para lograr la oxidación de un polímero conductor, éste debe ubicarse en la interfaz entre dos electrodos entre los que se aplica la diferencia potencial junto con el electrolito. Los aniones libres presentes en el electrolito migrarán al polímero, ahora en forma catiónica, con el fin de mantener la electroneutralidad. Este proceso es reversible y el polímero cambia al estado neutro u oxidado (es decir, del color A al color B) de acuerdo con el potencial aplicado.

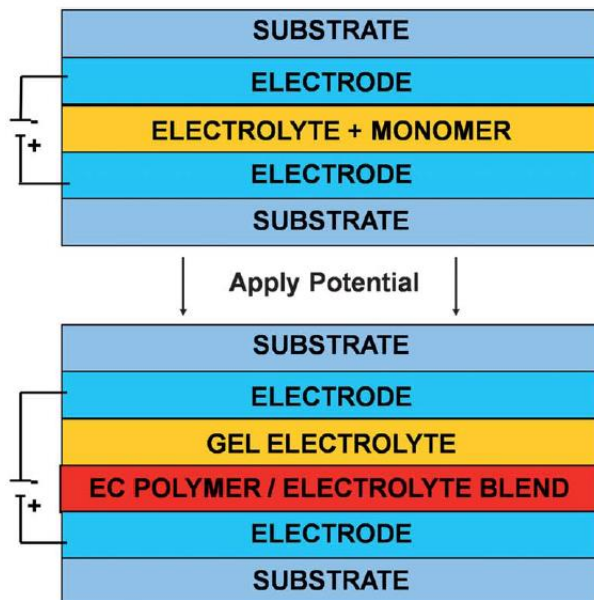


Figura 4: Arquitectura de un dispositivo electrocrómico<sup>8</sup>.

La arquitectura principal en la que se basan los materiales electrocrómicos rígidos y flexibles es una arquitectura "sandwich" o multicapa, en la que un electrolito queda



situado entre 2 electrodos<sup>9</sup> como la representada en la figura 4. El polímero se encuentra en una situación igual a la descrita, en la que cambia de color cuando se aplica una diferencia de potencial entre los 2 electrodos y, cuando la diferencia de potencial deja de aplicarse, se conserva el color actual. Este fenómeno se llama efecto memoria.

Hay dos formas de síntesis de polímeros conductores: la síntesis química y la síntesis electroquímica. La polimerización química tiene lugar mediante la adición de un agente oxidante, como FeCl<sub>3</sub>, al monómero<sup>10,11</sup>. El mecanismo de crecimiento del oligómero es complejo. Sin embargo, este método tiene la ventaja de poder aumentar la regioregularidad del polímero al disminuir la temperatura de síntesis. En cambio, la polimerización electroquímica es causada por la aplicación de una diferencia de potencial: en el electrodo conectado al polo positivo tiene lugar la oxidación (formación de un radical catión) seguido de la polimerización del monómero. Este método tiene una gran ventaja práctica: el polímero crece homogéneamente en forma de una capa delgada sobre el electrodo. Esta ruta de síntesis se llama *in situ* porque el polímero se forma en el dispositivo previamente ensamblado. La polimerización química se llama *ex situ* porque es necesario disolver el polímero para depositarlo en el electrodo antes del ensamblaje. Por lo tanto, la polimerización electroquímica es más práctica.

El dispositivo electrocrómico está estructurado en capas de la siguiente manera: un sustrato/electrodo inferior, flexible y conductor, para poder suministrar energía al sistema, y un sustrato/electrodo superior transparente y también flexible y conductor, entre los cuales se compone una mezcla de electrolito (que permite la migración de iones) y monómero. El sustrato es inseparable del electrodo. El electrodo es una capa conductora delgada, que se coloca sistemáticamente sobre un sustrato como una capa delgada de plástico o textil por razones de resistencia mecánica. Es posible añadir entre los electrodos un "buffer" que es un material adsorbente cuya función es distribuir homogéneamente la mezcla (electrolito + monómero) y mantener una distancia constante entre los electrodos para evitar cortocircuitos.

Dado que el electrodo y los sustratos superiores son transparentes, el usuario puede ver el cambio de color que se produce durante un cambio potencial. La mezcla de electrolito + monómero se encapsula utilizando un medio de sellado para evitar fugas y toxicidad para los humanos. También se puede gelificar para una mejor sujeción. El dispositivo cumple con las especificaciones que le permiten la integración en el textil, ya que el conjunto es flexible.

## OBJETIVOS

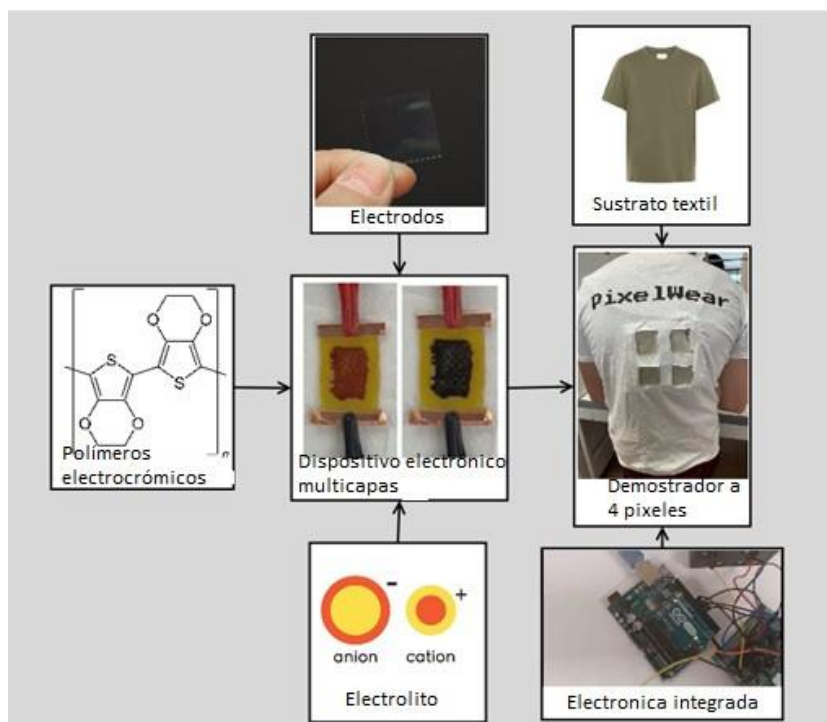
Desde el punto de vista académico, con la realización de este trabajo se desea integrar y utilizar los conocimientos técnicos obtenidos durante los estudios, así como adquirir destreza en el trabajo de laboratorio, en la búsqueda de información en bases de datos y fuentes bibliográficas científicas y en la gestión y utilización de esa información. También ha servido para mejorar el tratamiento de datos y la redacción y defensa de una memoria que recoja el trabajo realizado y las principales conclusiones obtenidas.

Desde el punto de vista científico, el objetivo general del proyecto es fabricar un tejido electrocrómico, es decir, un tejido que conduzca la electricidad y que cambie de color gracias a las variaciones de los potenciales eléctricos que se le apliquen. El desarrollo de este objetivo ha tenido una parte de trabajo de síntesis química y caracterización mediante técnicas instrumentales, que se ha llevado a cabo en el laboratorio utilizando diferentes procedimientos de síntesis y haciendo uso de instrumentación científica para la caracterización de las muestras, y otra parte de montaje del dispositivo electrocrómico y ensayo de su funcionamiento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este trabajo se ha desarrollado en distintas fases:

- Preparación del material electrocrómico polimérico a partir de los monómeros adecuados.
- Montaje del dispositivo en el que se integra el material electrocrómico.
- Ensayos de funcionamiento del dispositivo al someterlo a un campo eléctrico.



Desarrollo de un textil electrocrómico a partir de electrodos PET-ITO y polímeros conductores, permitiendo modificar el color de los "píxeles" bajo la acción de un campo eléctrico.

La cuantificación del éxito de este proyecto se basa en 3 criterios principales: estética, resistencia y durabilidad. El criterio estético se refiere a la apariencia visual del dispositivo, el tamaño y la diferencia entre los dos de colores (del polímero neutro y del polímero oxidado). En particular, la diferencia entre 2 colores cuantificados en una escala RGB (basada en la intensidad de los colores primarios de la luz) se puede calcular como un módulo. Cuanto más grande sea el módulo, más satisfactorio será el resultado. La homogeneidad del color en la superficie también se puede calcular numéricamente. La resistencia se refiere a la capacidad del dispositivo para continuar funcionando después de la flexión, la deformación, el esfuerzo cortante significativo o la exposición a la luz solar o al agua. Finalmente, la durabilidad se puede evaluar manteniendo un alto módulo entre el dúo de colores después de muchos ciclos en voltametría cíclica o después de un tiempo de almacenamiento definido.

Para obtener un textil electrocrómico se han ensayado dos vías de preparación:

- 1.- Síntesis química (*ex situ*) de un material electrocrómico, que se deposita directamente sobre una fibra textil.

2.- Síntesis electroquímica (*in situ*) mediante el montaje de un dispositivo flexible compuesto por varias capas, una encima de la otra (estructura sandwich o multicapa), y que se fija en un textil.

### 1. Síntesis química de un polímero electrocrómico

Por este procedimiento se va a sintetizar un compuesto electrocrómico, en este caso polipirrol (PPy) para ser depositado directamente sobre una fibra textil. La síntesis del PPy se llevó a cabo por el procedimiento establecido, que consiste en la reacción de un agente oxidante con el monómero pirrol. Como oxidantes a menudo se utilizan compuestos iónicos de metales de transición como el cloruro de hierro (III). La formación del dímero se desarrolla en 3 etapas. Inicialmente se produce la oxidación del monómero (proceso redox) generando un radical catión, seguidamente se produce el acoplamiento de dos radicales catiónicos, dando lugar a un dímero cargado positivamente y, por último, se produce la pérdida de dos protones obteniendo el dímero eléctricamente neutro, es decir, se produce una rearomatización. A continuación, se produce la oxidación del dímero para dar lugar al trímero, y así sucesivamente permitiendo el crecimiento de las cadenas de polímero<sup>10</sup>. Se puede ver el mecanismo en la figura 5. Se comprobó que el polímero se había obtenido adecuadamente por comparación de su espectro de IR (en ATR) (ver Anexo).

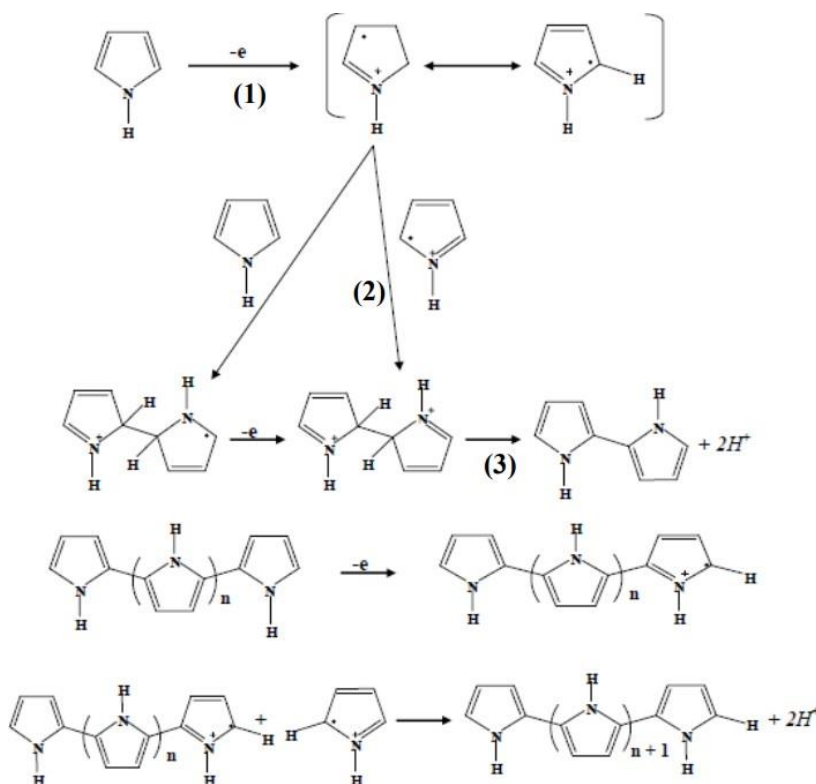


Figura 5: Mecanismo de polimerización electroquímica del pirrol<sup>10</sup>.

El polímero conductor obtenido tiene una forma aislante y una forma conductora (figura 6), pero se obtiene en su forma dopada (forma oxidada) ya que su potencial de oxidación es inferior al del pirrol. El anión del oxidante químico asegura la electroneutralidad<sup>10</sup>.

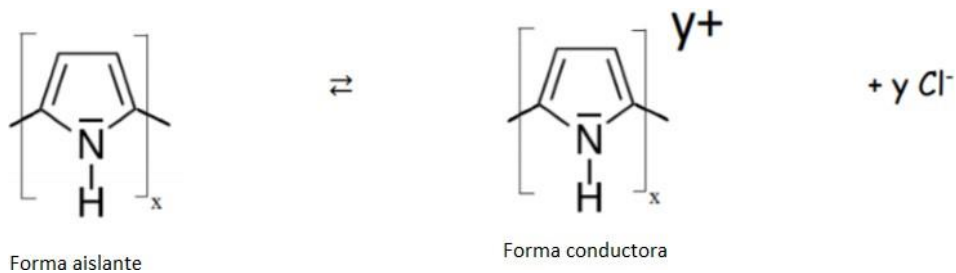


Figura 6: Representación de la forma aislante y conductora del polímero.

Una vez sintetizado el PPy, hay que depositarlo sobre el electrodo. Para ello hay que disolverlo y añadir la disolución sobre el buffer. El dispositivo que contiene PPy no es adecuado debido a su falta de homogeneidad como se puede ver en la figura 7.

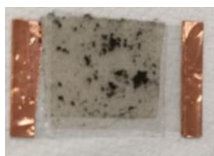


Figura 7: Dispositivo de PPy sintetizado por vía química.

El factor limitante para que el dispositivo sea adecuado es la disolución del PPy (inicialmente en forma de polvo negro) en un disolvente para poder depositarlo homogéneamente sobre el buffer.

Los disolventes convencionales (etanol, pentano, isopropanol) no disuelven bien al PPy. Los disolventes como el benceno (aromático o conjugado) son teóricamente capaces de romper el apilamiento  $\pi$  de polímeros para intercalarse en ellos, pero no se han probado debido a su toxicidad. A la vista de estos resultados, esta técnica se descarta y, en consecuencia, se optó por la polimerización *in situ* de los monómeros.

## 2. Síntesis electroquímica y montaje del dispositivo electrocrómico ligero y flexible que se añadirá al textil

De acuerdo con la revisión de la bibliografía<sup>8,9</sup>, la creación del dispositivo electrocrómico ligero y flexible que se fijará a un textil se va a hacer siguiendo una arquitectura multicapa o "sandwich". Este dispositivo está compuesto por un electrodo inferior, un electrolito en forma de gel en el que está contenido el monómero (que se polimerizará electroquímicamente *in situ*), todo adsorbido en un tampón, un electrodo superior y un cordón de sellado.

Para desarrollar este trabajo se han preparado diversos polímeros, se han probado distintos tipos de electrodos, de electrolitos y de sellantes y se han ensayado diferentes cantidades y condiciones de montaje del dispositivo. Los experimentos preliminares mostraron, por ejemplo, la importancia de controlar parámetros como la cantidad de monómero agregado al dispositivo. De hecho, a concentraciones altas, con frecuencia el color se saturaba después de unos pocos ciclos y no se observaba más cambio de color.

A continuación, se recogen los resultados obtenidos de los ensayos realizados con los diferentes componentes que se han probado para la elaboración del dispositivo electrocrómico, así como la influencia de los diferentes parámetros relacionados con dichos elementos.

## 1. Electrodo

El electrodo superior debe ser necesariamente flexible y transparente. El electrodo inferior solo debe ser flexible, transparente o no. Se probaron los siguientes tipos de electrodo: electrodo de vidrio/ITO (óxido de indio y estaño), electrodo en negro de carbón con resina acrílica y electrodo PET/ITO (tereftalato de polietileno recubierto con óxido de indio y estaño).

Los electrodos de vidrio / ITO de 1,5 cm x 1,5 cm ofrecían una conductividad más alta que sus homólogos de PET y eran transparentes, pero su rigidez desaconseja el uso de este material.

Electrodo en tejido impregnado con resina acrílica y negro de carbono (figura 8b) tiene varias desventajas:

- El electrodo no es transparente, por lo que solo se puede usar como electrodo inferior. El color negro brillante requiere el uso de varias capas de amortiguador para no estropear el color del polímero.
- La superficie es rugosa y muestra una textura granulada y quebradiza. Tal acabado superficial no es aceptable en vista de la uniformidad del campo eléctrico requerido por el dispositivo. Se tiene que profundizar en el estudio sobre la composición de la mezcla de resina acrílica - negro de carbón para comprobar si se puede disminuir el color negro.
- La resistencia superficial medida de 2000 ohmios/cuadrado es 30 veces mayor que la resistencia de los electrodos PET/ITO a 60 ohmios/cuadrado. Por lo tanto, el rendimiento es relativamente pobre en comparación con los electrodos comerciales, aunque la alta resistencia no es problemática dadas las bajas corrientes.

Por estas razones, el material más adecuado que cumpla las especificaciones requeridas es el PET/ITO que se puede ver en la figura 8a. Consiste en una fina capa de sustrato de PET de unos milímetros de espesor con un recubrimiento de material inorgánico conductor en una de sus caras, ITO. Este material es transparente y flexible, además de tener una cara conductora químicamente inerte. Sin embargo, su conductividad disminuye cuando sufre fuertes deformaciones porque el material inorgánico se degrada. Por lo tanto, su vida útil es limitada.

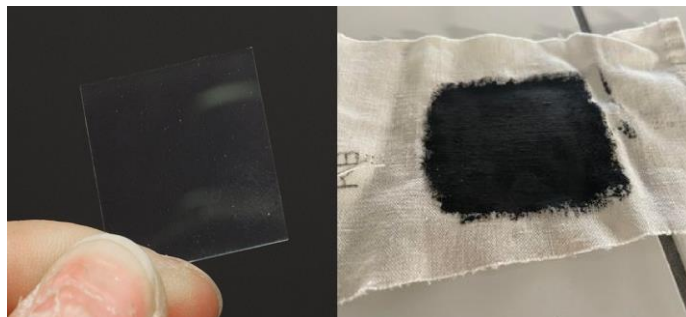


Figura 8: a. Electrodo de PET/ITO. b. En negro de Carbono con resina acrílica sobre el textil.

## 2. Monómeros

La elección de los compuestos electrocromáticos se centró en los polímeros orgánicos conductores. La polimerización electroquímica *in situ* de los monómeros permite formar el polímero en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Las grandes familias de monómeros que conducen a polímeros electrocromáticos son moléculas cíclicas aromáticas como los tiofenos y sus derivados, pirroles y sus derivados, furanos, anilina. Un posible polímero como el poliacetileno se descartó automáticamente debido a la peligrosidad de los precursores.

Se eligieron 6 tiofenos, con sustituyentes más o menos voluminosos, y un pirrol. Esta elección se hizo porque los colores esperados para cada polímero son diferentes entre sí.


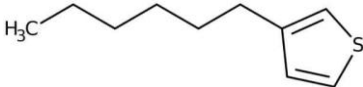
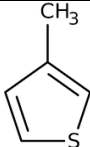
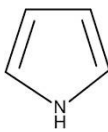
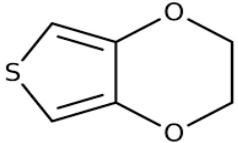
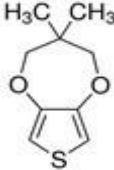
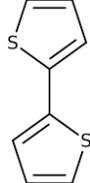
Tiofeno (T)	3-hexiltiofeno (HT)	3-metiltiofeno (MT)	Pirrol (P)
			
3,4-etilendioxitiofeno (EDOT)	3,4-(2,2-dimetilpropilendioxi)tiofeno (ProDOT)	2,2-bitiofeno (BT)	
			

Tabla 1: Lista de los 7 monómeros utilizados.

Estos monómeros son reactivos y tienden a degradarse. HT cambió de un color transparente a marrón después de 6 meses de almacenamiento en el refrigerador. Se realizó una espectroscopia IR en ATR en un espectrómetro Shimadzu del monómero en este momento (figura 9).

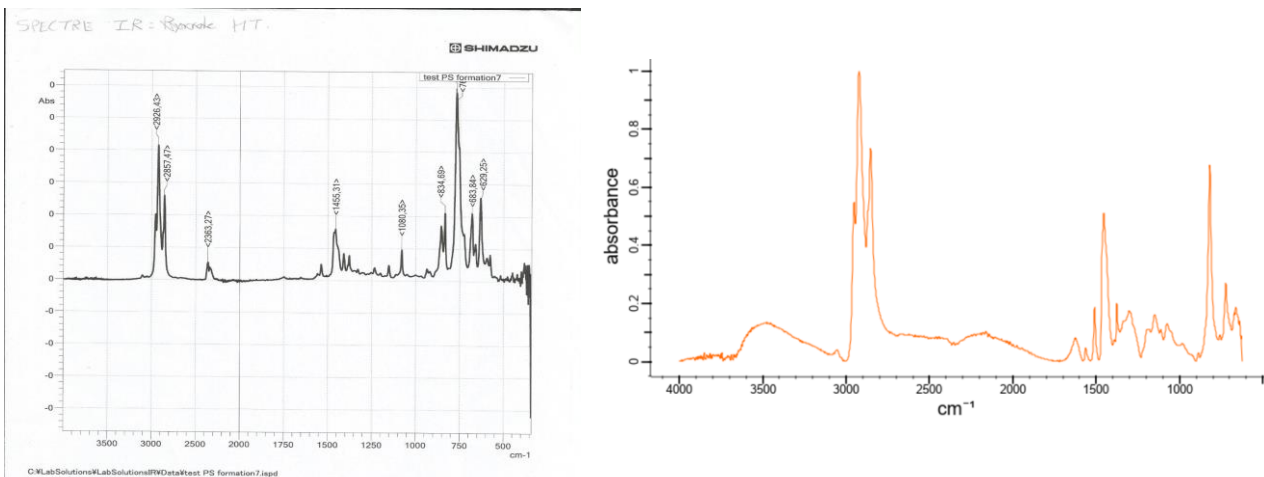


Figura 9: a. Espectro de IR en ATR de HT después de 6 meses de almacenamiento. b. Espectro de IR en ATR de HT proporcionado por TCI Europe para nuestro lote de HT.

### 3. Duos de colores de polímeros

Se probaron siete monómeros polymerizados *in situ* por vía electroquímica individualmente en proporciones iguales en el dispositivo estándar. Los colores observados se enumeran en la tabla siguiente, teniendo en cuenta que la percepción del color para el ojo es diferente de la percepción en la fotografía.



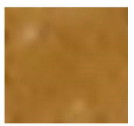



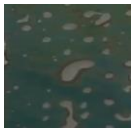




Polímero / Estado	PBT	PEDOT	PHT	PPy	PMT	PT, PProDOT
Neutro						Sin coloración
Oxidado						

Tabla 2: Tabla de los diferentes colores de cada polímero según su estado.

Como vemos en la tabla 2, PBT, PEDOT y PHT son los polímeros que muestran los resultados más convincentes visualmente, la diferencia entre los colores es grande y los colores del estado oxidado son vivos. Por otro lado, PPy y PMT no dan una diferencia de color satisfactoria al ojo, ya que cambian de color pero dentro de la misma gama de colores. Por último, PT y PProDOT no muestran ningún cambio de color, se ve el color del dispositivo utilizado.

El motivo por el que algunos de compuestos no hayan dado resultados satisfactorios



podría ser que el método de síntesis de los polímeros no sea adecuado o que el electrolito se haya gelificado demasiado durante la prueba, bloqueando así la posibilidad de que los monómeros e iones migren a la superficie del electrodo. En todo caso, estos polímeros (PPy, PMT, PT, PProDOT) se descartaron. Como se ha dicho, HT se degradó después de 6 meses de almacenamiento y no se vio el cambio de color al aplicar el potencial, por lo que también fue excluido de las últimas manipulaciones. Para el dispositivo final, por tanto, los polímeros más adecuados son PBT, PEDOT y PHT.

#### **4. Electrolito**

El polímero en la interfaz del electrodo cambia de neutro a oxidado al perder electrones, que cede al ITO. Para mantener la electroneutralidad (polímero oxidado en forma catiónica), se deben insertar aniones móviles en la capa de polímero para compensar el déficit de carga. En resumen, el electrolito permite la conducción eléctrica.

La elección recayó en un disolvente polar aprótico en el que está contenida la fuente de iones. Además, el electrolito debe ser flexible (es decir, en estado líquido o gel) y transparente. El disolvente que cumple estos criterios es el carbonato de propileno al que se añade trifluorometilsulfonato de litio. El catión  $\text{Li}^+$ , así como el grupo trifluorometilo en el sulfonato, estabilizan la forma iónica disociada del compuesto.

El disolvente polar promueve esta disociación, mientras que su comportamiento aprótico evita la degradación de los iones. En esta etapa el electrolito es funcional. Sin embargo, es un líquido de baja viscosidad que puede filtrarse en el dispositivo. Por lo tanto, la posibilidad de gelificar el electrolito se considera mediante la adición de un oligómero funcionalizado en sus extremos, así como un fotoiniciador radical. Después del tratamiento UV, los extremos de los oligómeros se unen para formar una red 3D suelta. El electrolito se comporta como un gel que permite que los iones fluyan libremente a través del solvente. El oligómero utilizado es el diacrilato de polietilenglicol ( $n=14$ ). La 2,2-dimetoxi-2- fenilacetofenona es el iniciador radical utilizado.

#### **5. Medios de sellado**

En la figura 10 se muestran las diferentes maneras de sellado propuestas. La resina acrílica y de poliuretano son materiales estructurales, pero no actúan como pegamento, son frágiles, no flexibles y no se adhieren al PET, por lo que al mover el soporte se despegaban ambas superficies. Sin embargo, el pegamento de neopreno, a pesar de una apariencia visual amarillenta translúcida, es una alternativa viable ya que conserva la flexibilidad y hace imposible desconectar los electrodos a mano.

La experiencia concluyó que solo se podía usar pegamento de neopreno en la fabricación del dispositivo, pero el pegamento debe estar oculto debajo del textil para una apariencia más estética debido a su color amarillento.



Figura 10: Test de diferentes maneras de sellado. (A) resina acrílica, (N) cola de neopreno, (U) resina de poliuretano.

## 6. Cantidad de monómero y material "amortiguador"

Se realizaron diversos ensayos para determinar la influencia de la cantidad de monómero añadido. Para PBT, PEDOT y PHT se probó con distinto número de gotas de mezcla de monómero electrolítico depositadas: 1, 2 o 4 gotas.

Monómero/Cantidad de monómero usado	HT	BT	EDOT
1 Gota			
2 Gotas			
4 Gotas			

Tabla 3: Tabla de las diferentes cantidades usadas de electrolito-monómero a poner en cada dispositivo de 3 monómeros diferentes.

La cantidad óptima de mezcla a utilizar depende del monómero utilizado. Si utilizamos una gota de mezcla al 5% de BT conduce a un color saturado como vemos en la tabla 3. Sin embargo, con 1 gota de mezcla de HT al 5% se ve muy claro y no se aprecia bien el cambio de color y con 4 gotas permite ver claramente el color como se muestra a la izquierda de la tabla 3.

En conclusión, para BT se necesita una gota de mezcla de 5% de BT, para una mezcla de 5% de HT se necesitan 4 gotas, y para una mezcla de 5% de EDOT se necesitan 4 gotas también.

Finalmente, se llevó a cabo un experimento de síntesis de copolímeros mezclando 2 monómeros distintos en diferentes proporciones de EDOT y HT, pero este experimento no fue concluyente, posiblemente debido a la inestabilidad de HT.

También se probó la influencia del material tampón, papel textil o absorbente (1 sola capa).







Monómero/ Buffer utilizado papel o textil	HT	BT	EDOT
Papel			
Textil			

Tabla 4: Test de tipo de búfer utilizado (papel o textil).

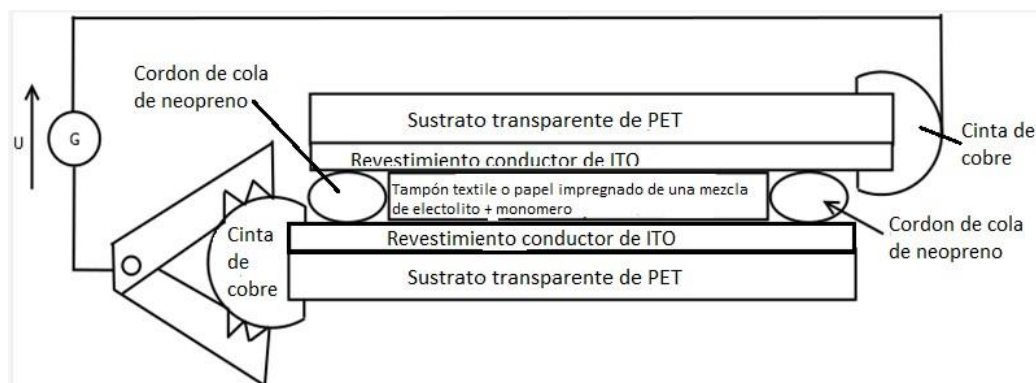
En cuanto al buffer, la diferencia entre un buffer de papel y un buffer textil no es tanto a nivel visual sino sobre todo en la implementación del dispositivo (tabla 4) ya que en ambos casos permite ver el color correctamente y permiten distribuir uniformemente el electrolito y el polímero.

El papel es más fácil de trabajar que los textiles, y absorbe la mezcla más rápido, por lo tanto, se utilizará el buffer de papel para el dispositivo final.

Por otro lado, los ensayos se realizaron sin ningún tampón, y la mezcla del electrolito con el monómero se dispersaba por todo el sustrato llegando a la cola de neopreno, y no se consideró necesario.

## 7. Cronoamperometría y voltametría cíclica

El dispositivo se montó según el siguiente esquema:



Se realizaron experimentos de cronoamperometría y voltametría cíclica para observar los cambios de color de los dispositivos estándar fabricados. La cronoamperometría se realizó en la etapa de polimerización, aplicando 5 V durante 30 segundos y observando el color que aparecía gradualmente. Esta experiencia permite calcular la carga eléctrica transferida por integración de la corriente utilizada en función del tiempo.

La suposición de que esta carga es proporcional a la cantidad de monómero polimerizado permitiría determinar la cantidad de polímero formado y compararla con la cantidad de monómero depositado inicialmente durante el montaje del dispositivo.

La voltamperometría cíclica permite verificar la reversibilidad del dispositivo y los potenciales a los que se produce la oxidación y la reducción, así como una posible degradación del color<sup>12</sup>.

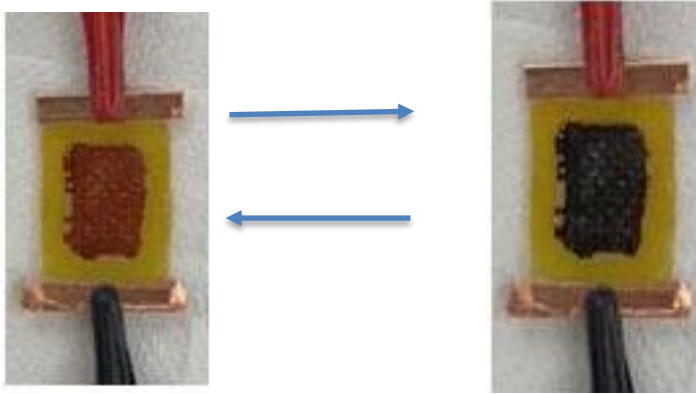


Figura 11: Observación de ciclos de cambio de color en voltametría cíclica.

Los perfiles de tensión aplicados son compatibles, por lo que vimos la diferencia de color del estado neutro al estado oxidado como podemos observar en la figura 11 del PBT, pero dicho conjunto no permitió la obtención de curvas explotables, las curvas obtenidas no eran las esperadas cuando se realiza la voltametría cíclica.

Sin embargo, estos experimentos no tuvieron éxito porque el sistema de medición implementado no se adaptó al dispositivo. De hecho, solo era posible el uso de un dispositivo de medición con tres electrodos, pero el dispositivo multicapa estándar no permite integrar dentro de él un electrodo de referencia por lo que el problema se evitó cortocircuitando la referencia con el contraelectrodo (esquema representado en la figura 12).

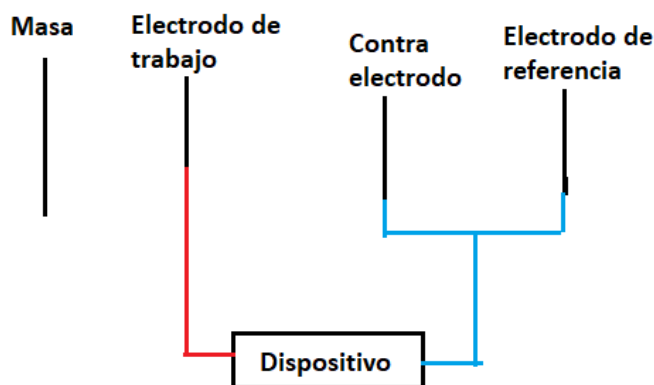


Figura 12: Esquema del montaje de cronoamperometría y voltametría cíclica para un dispositivo electrocrómico

Inicialmente se realizó un montaje hecho con la placa de Arduino Uno para alternar la diferencia de potencial entre 4 leds que actuaban como 4 cátodos y 1 ánodo común de -5V a +5V como se ve en la figura 13. Se utilizó una batería de 8 baterías AA para producir un voltaje de corriente y una PCB (placa de circuito impreso) para el montaje.

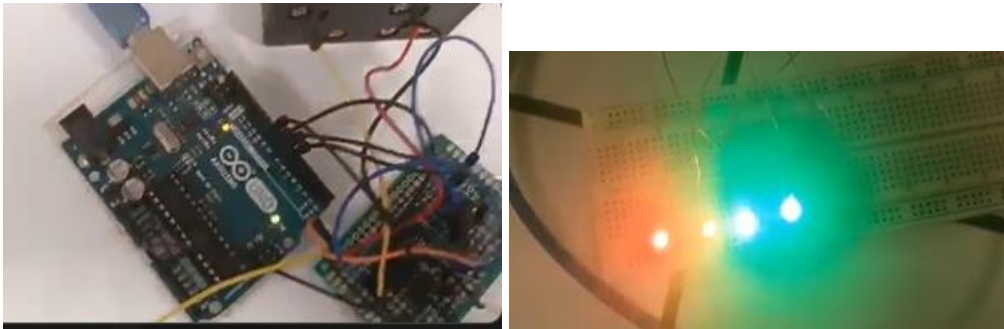


Figura 13: a. Montaje sobre el Arduino Uno. b. Alternancia de los 4 leds

## 8. Alternativas

Se probó el compuesto electrocrómico inorgánico  $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$  disuelto en el electrolito y depositado como tinta concentrada en el electrodo.

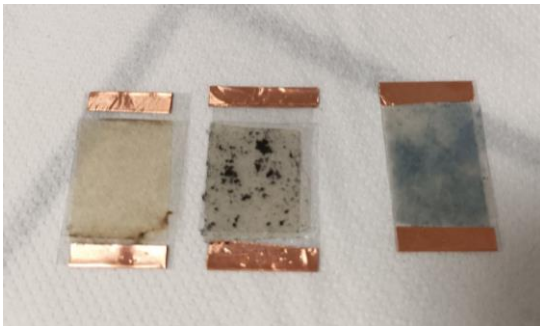


Figura 14: Comparación de dispositivos. A. PHT, b. PPy sintetizado por vía química, c.  $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$

Como se ve en la figura 14c, para  $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$ , la coloración y la homogeneidad son satisfactorias. Sin embargo, ningún cambio en el color es notable a simple vista. Por ese motivo el compuesto se descartó.

Como alternativa para introducir el PPy en el dispositivo, así como para homogeneizar el negro de carbono para poder introducirlo sobre el textil sin rugosidad, se probó preparar mezclas de resina acrílica o resina de poliuretano con el PPy o el negro de carbono (figura 15). Se midió la conductividad de las mezclas preparadas, lo cual es difícil de lograr con polvo.

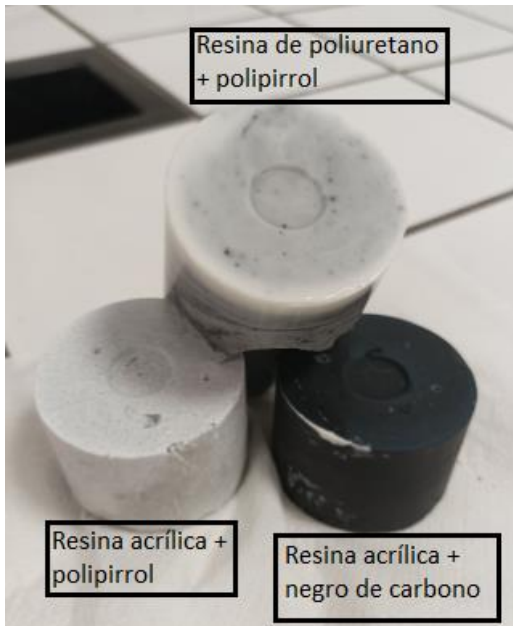


Figura 15: Representación de las mezclas de resina con negro de carbono o polipirrol.

El problema que encontramos es que la superficie es mucho menos conductora (material no homogéneo y quebradizo) que el interior del material. La resina de poliuretano y acrílica se secan demasiado rápido, sin permitir un material líquido o gelificado que pueda ser utilizado. Por ello, este procedimiento tampoco resultó útil.

## 9. El demostrador de 4 píxeles

Todas las pruebas y ensayos llevados a cabo ha servido para determinar las mejores condiciones para construir un demostrador de 4 píxeles, con el objetivo de integrar el dispositivo electrocrómico en una prenda. El cambio de color de los 4 píxeles se puede controlar de forma autónoma (figura 16).

Se construyó un secuenciador que invierte la diferencia de potencial entre +/- 5V cada 4 segundos a partir de una placa Arduino Uno, una PCB y una fuente de alimentación de 8 baterías AA.

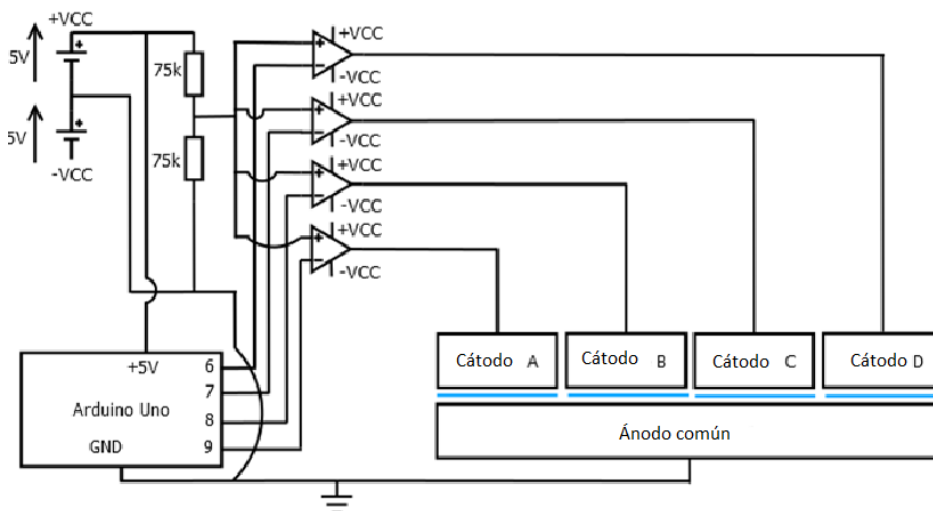


Figura 16: Esquema eléctrico de demostrador de 4 píxeles.

Una vez preparados los dispositivos electrocrómicos se pasó a fijarlos en el textil para fabricar una "camiseta electrocrómica". En la figura 17 se puede ver el montaje de los 4 píxeles que son controlados con una placa de Arduino uno, conectado a su vez a la PCB y a la fuente de alimentación para poder generar el potencial y controlar el cambio de color cada 4 segundos.

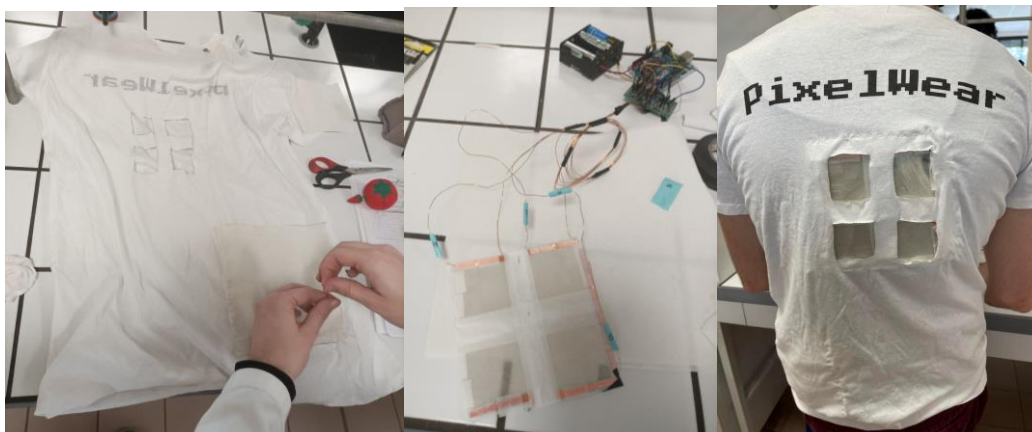


Figura 17: Las etapas de fabricación de la camiseta electrocrómica.

Se aplica una diferencia de potencial de 5V durante 30 segundos para realizar la polimerización, luego se observan los ciclos de cambio de color configurando la diferencia de potencial a +/- 5V durante 3 segundos.

Se cortaron cuatro cuadrados en la camiseta, y se colocaron los cables, la batería, la placa de Arduino Uno y la PCB dentro de un bolsillo que se cosió en la camiseta, en la parte de atrás y por dentro, como se ve en la figura 17.

Se preparó el montaje de los 4 píxeles utilizando finalmente el monómero PEDOT, como material buffer se utilizó un trozo de papel de una capa, los electrodos de PET/ITO de 5cm x 5cm, y por último se utilizó cinta adhesiva en vez de pegamento de neopreno para que cumplan las expectativas visuales. Por detrás de los 4 agujeros se creó un bolsillo, cosiendo un trozo de tela de 16 cm x 16 cm por todos lados excepto por la parte de arriba, por la cual se introdujeron los 4 píxeles.

En la primera prueba realizada solo se observó coloración de píxeles cerca de la cinta conductora. Después del desmontaje y el reensamblaje, se realizó una segunda prueba en el dispositivo y los píxeles se colorearon. No obstante, la coloración de los píxeles no fue homogénea. Este resultado podría ser consecuencia de una polimerización preferencial en las proximidades de los electrodos, porque el campo eléctrico es más intenso, o de una polimerización preferencial cuando la distancia entre los electrodos es pequeña, porque el campo eléctrico también es más intenso. Por lo tanto, un electrodo grande parece ser más complejo de configurar.



## CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

Se logró el objetivo propuesto de crear una camiseta electrocrómica. En este documento se discutieron los principales aspectos, como los electrodos y monómeros a utilizar. Se estudiaron los medios de sellado de los electrodos, así como el material del tampón y la cantidad de monómero a utilizar. Se identificaron polímeros con duos de colores interesantes.

Los resultados permitieron el montaje de un dispositivo electrocrómico y su implantación en el textil, dando lugar a una camiseta que era capaz de cambiar de color bajo la acción de un campo eléctrico, gracias a la utilización de PEDOT (monómero que se polimerizó por vía electroquímica *in situ*), los electrodos de PET/ITO y el buffer de papel.

Los factores limitantes son el secado del electrolito, la saturación del color y la antiestética del medio de sellado. La saturación del color y la antiestética son inherentes al uso de pegamento de neopreno. Un nuevo medio de sellado, como el pegamento flexible transparente o la soldadura ultrasónica, es imprescindible para desarrollar aún más el proyecto. Se puede llevar a cabo un estudio completo de los duos de colores obtenidos con dicho polímero o copolímero (y aditivos) para enumerar los colores disponibles<sup>13</sup>.

Hay muchas vías de mejora. La miniaturización y producción en serie de píxeles es un primer punto, sobre todo porque se ha demostrado que es complicado obtener un patrón homogéneo sobre un electrodo grande. Pero también la miniaturización de la electrónica, haciendo que la camiseta sea ligera y cómoda. Un segundo punto es trabajar en la posibilidad de mostrar más de 2 colores por píxel. A un potencial preciso, un primer compuesto electrocrómico se reduce mientras que un segundo permanece oxidado: por lo tanto, es teóricamente posible diseñar un dispositivo electrocrómico con 3 o más colores.



## PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### MATERIALES Y METODOLOGÍA:

Todos los espectros de IR se han registrado con un espectrómetro IR con un accesorio de ATR (reflectancia total atenuada) de la marca Shimadzu. Para las medidas de voltametría cíclica se utilizó un potenciostato PalmSens y el software PSTrace.

Todos los reactivos utilizados son comerciales (de TCI Europe y de VWR) y se utilizaron directamente.

#### 1. Síntesis química de un polímero electrocrómico

Reactivos (tabla 5):

Compuestos químicos	Cantidades (para 20 experimentos)	Costos proyectados
Pirrol	20mL	26.02€ por 25g
Cloruro de Hierro (III)	148g	21.25€ por 250g

Tabla 5: Compuestos químicos que se necesitan para la síntesis de una fibra textil directamente electrocrómica.

Material de laboratorio: un refrigerante, un embudo de adición y un matraz de fondo redondo.

Procedimiento:

En un matraz de fondo redondo de 150 mL se introdujeron 37,5 mL de agua destilada y 0,75 mL de pirrol con una pipeta de precisión. Al medio reaccional se añadieron 7,4 g de cloruro de hierro(III) hexahidrato ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en 12,5 mL de agua con un embudo de adición. La reacción se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente y bajo agitación. La conductividad del PPy es mejor cuanto menor es la temperatura de síntesis.

Para aislar el PPy se realizó una filtración a vacío con un embudo Buchner y, posteriormente, se realizó una extracción líquido-líquido, con lavados sucesivos de agua y etanol para eliminar el hierro. Finalmente, el sólido obtenido en forma de polvo se secó en la estufa durante un día y se analizó por espectroscopía IR (en ATR) para comprobar su pureza.

#### 2. Síntesis electroquímica y montaje del dispositivo electrocrómico ligero y flexible que se añadirá al textil

##### 1. Electrodos

Para las primeras pruebas del dispositivo, se utilizaron electrodos de vidrio / ITO de 1,5 cm x 1,5 cm.

Posteriormente se utilizaron electrodos PET/ITO (tereftalato de polietileno recubierto con óxido de indio y estaño). El PET/ITO utilizado proviene de Sigma Aldrich y tiene un espesor de 0,5 mm y una resistencia superficial de 60 ohmios/cuadrado.

Antes de su uso, cada electrodo PET/ITO y Vidrio/ITO se limpió con un sonicador en

acetona durante 10 minutos y seguidamente en agua pura durante otros 10 minutos.

Para la posibilidad de usar textiles (por ejemplo, ropa) directamente como electrodo inferior se hizo una mezcla de resina acrílica y negro de carbón en proporciones de masa 97:3 (figura 8b). Después de la homogeneización, la mezcla se extendió con un pincel sobre la muestra textil de poliéster para formar una capa delgada y se aplicó un tratamiento térmico para secar la resina en una placa caliente durante 5 minutos a 70°C. Se esperaba que el textil conservara la flexibilidad al tiempo que ofrecía una parte superior de una resistencia superficial comparable a la de ITO. Se realizó una medición de 4 puntos para evaluar la resistencia superficial del electrodo. La resina acrílica no es tóxica, por lo que el contacto directo con la piel no debería ser un problema. Por otro lado, las partículas de negro de carbón normalmente atrapadas en la matriz de resina imponen una capa textil intermedia para evitar el contacto directo. El negro de carbón con una pureza superior al 99% proviene de VWR

## 2. Monómeros

Los monómeros fueron adquiridos en TCI Europe.

## 3. El electrolito

El carbonato de propileno, el trifluorometilsulfonato, el diacrilato de polietilenglicol (n=14) y la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona provienen de TCI Europe, pureza > 98%. La cantidad utilizada y los constituyentes del electrolito se puede ver en la tabla 6.

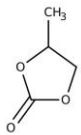
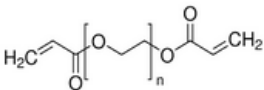
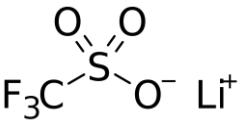
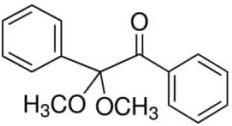
Compuesto	Estructura	Cantidad utilizada (g)
Carbonato de propileno		10
Diacrilato de polietilenglicol		10
Trifluorometanosulfonato de litio		2
2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona		0.35

Tabla 6: Composición del electrolito

Después de mezclar los componentes, la homogeneidad se asegura mediante sonicación durante 15 minutos. Las manipulaciones se llevan a cabo en interiores porque los rayos UV del sol provocan una solidificación instantánea del electrolito.

#### **4. Sellado**

Los electrodos entre los que está contenida la mezcla de electrolito + monómero deben estar unidos entre sí, por lo que se probaron diferentes pegamentos, aislando así la mezcla del aire y el agua, y evitando fugas al tiempo que permite que el dispositivo sufra estrés sin romperse. El pegamento debe ser estéticamente agradable, flexible y adherirse a PET / ITO. Se consideraron tres pegamentos: un pegamento de neopreno, una resina acrílica y una resina de poliuretano (aislantes).

#### **5. El material “amortiguador”**

El buffer debe ser capaz de absorber la mezcla de electrolito + monómero. Además de reforzar la estructura, permite una mejor distribución del monómero en la superficie, una distancia constante entre electrodos (y, por tanto, un campo eléctrico homogéneo) y evita cortocircuitos entre electrodos. Los materiales ensayados son papel absorbente (tipo sopalin) de una o más capas, textil (poliéster tejido, capa simple) y sin tampón.

#### **6. El generador de voltaje y los contactos eléctricos**

Un generador de tensión continua se utiliza para la polimerización electroquímica. Los voltajes utilizados son de 3 y de 5 V. El contacto eléctrico entre los electrodos y el generador está asegurado con una cinta de cobre conductora y apretada con unas pinzas.

Para integrar los dispositivos electrocrómicos en el textil se utilizó un Arduino Uno, una PCB para cambiar el potencial cada 4 segundos y una batería de 8 baterías AA para producir un voltaje de corriente.

La realización de un textil electrocrómico se divide en 2 pasos principales. Inicialmente, se llevaron a cabo muchos experimentos basados en un dispositivo estándar para estudiar la influencia de varios parámetros en la calidad del resultado. Los parámetros que se estudiaron en forma de diseño experimental son: el material del electrodo, la disolución tampón, la concentración de monómeros, la duración del tratamiento UV, los monómeros utilizados, el pegamento de sellado, la diferencia de potencial aplicada. Basado en un dispositivo idéntico, pero cambiando solo uno de los parámetros de la lista a la vez, se determinó la influencia de cada parámetro.

El montaje del dispositivo estándar es el siguiente: los electrodos PET/ITO se cortan al tamaño de 2 cm x 3 cm y se limpian (10min en acetona y después 10 min en agua en el sonicador). La mezcla de electrolito se prepara con 5g de carbonato de propileno, 5g de diacrilato de polietilenglicol, 1g de trifluorometanosulfonato de litio y 0,175g de 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y se mantiene 15 minutos en el sonicador para garantizar la homogeneidad.

Se agrega una proporción de monómero igual al 5% en masa (del electrolito), al electrolito y luego la mezcla se homogeneiza nuevamente 15 minutos al sonicador. La cinta de cobre se coloca en cada electrodo en uno de los bordes. El electrodo inferior se coloca hacia arriba el lado conductor, luego se coloca un cuadrado de buffer (papel absorbente/textil) de 1 cm x 2 cm en el centro y se depositan 6 gotas de solución de electrolito + monómero utilizando una pipeta sobre el buffer que luego absorbe la solución. Se coloca el pegamento de neopreno en el borde del lado conductor del electrodo superior e inferior para enmarcar el buffer. Después del secado al aire durante 10 minutos, los electrodos se ponen en contacto entre sí para sellar el dispositivo evitando el contacto directo de los electrodos. El dispositivo se pasa bajo la lámpara UV durante 10 minutos.

El soporte utilizado es una camiseta de la que se han cortado 4 cuadrados de 5 cm x 5 cm. Se cosió una bolsa interior para sostener la electrónica y el dispositivo electrocrómico y hacerlo portátil. Los cables de cobre esmaltado conectan la placa electrónica a los electrodos cuyo esmalte se ha eliminado de la cinta de cobre. Los electrodos superiores se unieron al electrodo común inferior con cinta adhesiva. Se utilizó el mismo monómero (aquel con el que se obtuvieron los mejores resultados) para los 4 píxeles. Después de la primera alimentación, se espera una fase de polimerización antes de observar el color en todo el píxel.

### **Alternativa**

Finalmente, se probó un compuesto electrocrómico inorgánico ( $\text{TiO}_2$  -  $\text{MoO}_3$ ), obtenido por un compañero. El 5% en peso del compuesto de masa electrolítica se incorporó al electrolito para hacer una tinta.

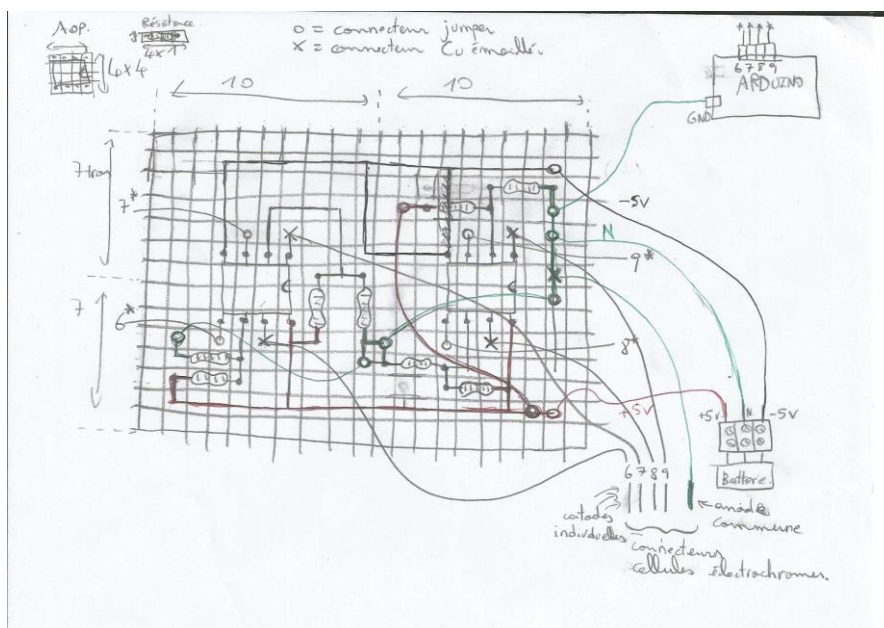
## REFERENCIAS

- [1] Meunier, L.; Kelly, F.M.; Cochrane, C.; Koncar, V. Flexible displays for smart clothing : Part II — Electrochromic displays, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, diciembre **2011**, Vol 36, pp.429-435.
- [2] Moretti, C.; Tao, X.; Koehl, L.; Koncar V. Electrochromic textile displays for personal communication, *In Woodhead Publishing Series in Textiles, Smart Textiles and their Applications*, Woodhead Publishing, **2016**, pp. 539-568. ISBN 9780081005743, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100574-3.00024-2>.
- [3] Abreu, J. ; Soon, J.-M. Les vitrages électrochromiques, *L'actualité chimique* - décembre **2012** - n° 369
- [4] Kwok Wei Shah, Su-Xi Wang, Debbie Xiang Yun Soo, Jianwei Xu. Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications, *Polymers*, **2019**, 11(11), 1839. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11111839>
- [5] Aubert, P-H. ; Plesse, C. ; Vidal, F. ; Chevrot, C. Les polymères conducteurs électroniques, De la chimie aux dispositifs électroactifs, *L'actualité-chimique*. Octobre-novembre **2017** - n°422-423.
- [6] Pages, H. Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable. Matériaux. Université François Rabelais - Tours, 2001. (Tesis doctoral).
- [7] Abdelaadim, D. Vers un afficheur électrochrome sur papier : Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur. Matériaux. Université de Bordeaux, Septiembre 2014. (Tesis doctoral)
- [8] Ding, Y. ; Invernale, M. A.; Mamangun, D. M. D.; Kumar A.; Sotzing. G.A. A simple, low waste and versatile procedure to make polymer electrochromic devices, *Journal of Materials Chemistry*. 21: 11873-11878. **2011**. DOI: 10.1039/C1Jm11141H.
- [9] Meunier. L. Création et réalisation d'afficheurs électrochromes textiles flexibles, Université des sciences et technologies de Lille, **2012**. (Tesis doctoral)
- [10] Lima, A ; Sadki, S. ; Kham, K. ; Chevrot, C. Synthèse et caractérisation d'un polymère conducteur : le polypyrrole, Bulletin de l'union des physiciens, Marzo **1998**, Vol. 92, N° 802, pp. 465-471.
- [11] Labouche, D. Etude d'un traitement de surface conducteur à base de polypyrrole pour un alliage de polymères : application à l'électrodéposition d'une peinture, Université des sciences et techniques de Lille, Diciembre 1997 (Tesis doctoral)
- [12] Moretti, C.; Tao, X.; Koncar, V.; Koehl, L. A study on electrical performances and lifetime of a flexible electrochromic textile device, *Autex Research Journal*, **2014**, Vol. 14, N° 2, pp. 76-81; DOI: <https://doi.org/10.2478/aut-2014-0003>

[13] Invernale, M.A.; Ding, Y.; Sotzing, G.A. The effects of coloured base fabric on electrochromic textile, *Coloration Technology*, **2010**, Vol. 127, N° 3, pp. 67-172; DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00294.x>

## ANEXOS

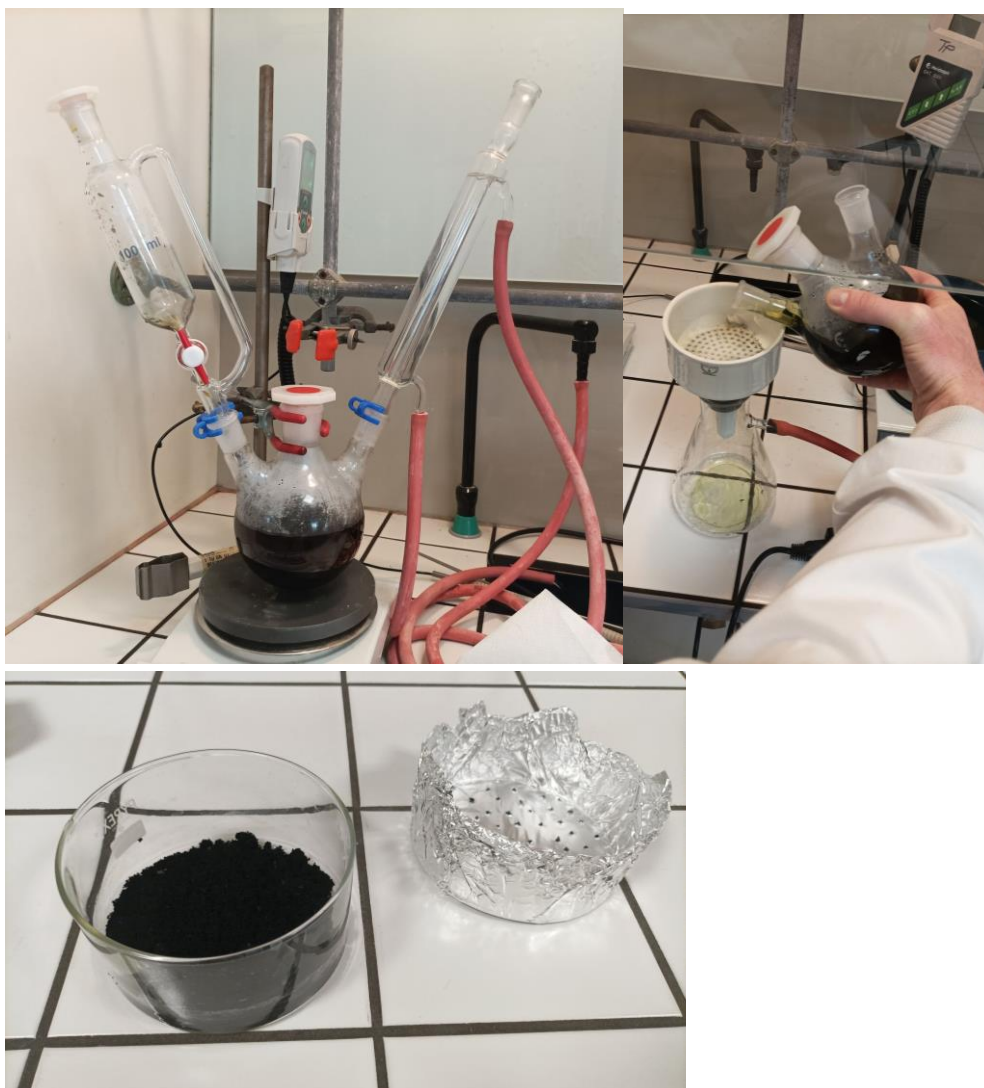
### Anexo 1: Esquema de las soldaduras y cableado de PCB



### Anexo 2: Tabla de gastos

Operación	Tiempo	Coste (€)
Pedido de productos	X	702€
Salas utilizadas (80€/media jornada): orgánica, electroquímica et material de l'IMS	18 medias-jornadas	1 440€
Profesores consultados (120€/hora) : Laurence Vignau, Yohann Nicolas	10 horas	1 200€
Total	X	3 342€

Anexos 3, 4 et 5: Ilustraciones de la reacción de polimerización del pirrol por vía química, filtración del producto y resultado después de secarlo en la estufa.





## Anexo 6: Espectro de PPy en IR en ATR

