

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Desenvolupament d'elèctrodes per la fabricació de supercondensadors amb suport físic basat en nanocel·lulosa

Document: Memòria

Alumne: Jacob Soler Bertran

Tutor: José Alberto Méndez González

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria: Setembre 2016

Agraïments

En primer lloc vull agrair al Dr. José Alberto Méndez la gran dedicació i suport que m'ha donat durant la realització del treball. Sempre ha estat molt professional i ha actuat amb rapidesa, fins i tot en horaris fora de l'horari laboral.

També vull donar les gràcies al Dr. Pere Mutjé per permetre'm desenvolupar el treball en el grup LEPAMAP i haver destinat recursos econòmics en equips que ha calgut comprar per realitzar el treball.

Agrair als Drs. José Alberto Méndez i Pere Mutjé el fet d'haver-me aconseguit la beca de col·laboració.

Agrair als companys del grup LEPAMAP, Makara Lay, Quim Tarrés i Jordi Gironès per transmetre'm el coneixement sobre la nanocel·lulosa, i sobretot a l'Albert Serra que sempre m'ha donat un cop de mà quan l'he necessitat i m'ha donat consells valuosos. També vull agrair a la Dra. Farners Corrales la seva ajuda i experiència en la determinació del ferro residual en les mostres, ja que ella en determinava la concentració per absorció atòmica. Agrair a la Dra. Neus Pellicer el fet de deixar-me el bany calefactor per tal de poder fer les reaccions.

Agrair al Dr. Luís Angel Granda del grup LEPAMAP i Carme Carulla dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG, la seva ajuda en l'obtenció de les imatges de microscòpia electrònica i a la Dra. Lluïsa Matas dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG pels resultats de l'anàlisi elemental.

Agrair al Dr. Jordi Bayer l'ajuda amb el processador de text, gràcies als seus consells ha estat més fàcil redactar el document.

També vull agrair a en Gerard Sabenya del grup QBIS-CAT pel suport que m'ha donat en el moment de fer voltametria cíclica, ja que el potenciostat era del grup QBIS-CAT.

Finalment vull agrair al Dr. George Zheng Chen de la Universitat de Nottingham la seva ajuda i consells sobre la voltametria cíclica i materials per supercondensadors.

A tots/es vosaltres, moltes gràcies.

Índex

1	Glossari i aclariments.....	1
1.1	Sigles, acrònims i símbols	1
2	Introducció i estat de l'art.....	3
2.1	Comparació dels supercondensadors amb altres sistemes d'emmagatzematge d'energia	3
2.2	Aplicacions dels supercondensadors	5
2.3	Estat del mercat.....	6
2.4	Parts d'un supercondensador	7
2.5	Tipus de supercondensadors.....	11
2.6	Mecanismes d'acumulació de càrrega	12
2.6.1	Doble capa electrostàtica de Helmholtz	12
2.6.2	Pseudocapacitància.....	14
2.7	Factors que afecten a les propietats d'un super-condensador	16
2.7.1	Capacitància.....	16
2.7.2	Voltatge	18
2.7.3	Resistència.....	19
2.7.4	Porositat	19
2.7.5	Densitat energètica.....	21
2.7.6	Potència	22
2.7.7	Ciclabilitat.....	22
2.8	Materials d'ús comú per elèctrodes de supercondensadors.....	23
2.8.1	Materials carbonosos: grafit, grafè, nanotubs de carboni i carbó actiu... ..	23
2.8.2	Òxids i hidròxids metàl·lics	23
2.8.3	Polímers conductors	23
2.9	Disseny dels materials per un supercondensador.....	24
2.10	Supercondensadors industrials.....	26
3	Justificació i teoria dels materials utilitzats en el treball.....	28
3.1	Materials	28

3.1.1	Nanocel·lulosa.....	28
3.1.2	Polipirrol	31
3.1.3	Grafit, grafè i òxid de grafè	35
3.2	Motius pels quals s'han triat els materials i propietats que aporten al producte 45	
4	Objectius.....	49
5	Reactius, equips, procediments i mètodes de caracterització	50
5.1	Reactius.....	50
5.2	Equips	53
5.2.1	Reactor de vidre encamisetat	53
5.2.2	Bany tèrmic.....	53
5.2.3	Muntatge de filtració al buit	53
5.2.4	Premsa amb plaques calefactores.....	54
5.2.5	Sonificador.....	54
5.2.6	Desintegrador	55
5.2.7	Homogeneïtzador	55
5.2.8	Termobalança.....	56
5.2.9	Peu de rei digital	56
5.2.10	Multímetre i higròmetre.....	57
5.2.11	Potenciostat, elèctrodes i cel·la electroquímica	57
5.2.12	Aparell de FTIR-ATR	58
5.2.13	Microscòpi electrònic de rastreig.....	58
5.2.14	Anàlisi elemental CHNS/O.....	59
5.2.15	Espectrofotòmetre d'absorció atòmica	60
5.3	Procediments d'obtenció de materials	60
5.3.1	Procediment de preparació de les nanofibres de cel·lulosa TEMPO 15	60
5.3.2	Procediment de dispersió de l'hidrogel de CNF	61
5.3.3	Procediment generalitzat d'obtenció d'un compòsit de PPy amb CNF en el medi de reacció (PPyCNF).....	62

5.3.4	Procediment generalitzat d'obtenció de polipirrol sense CNF	64
5.3.5	Procediment d'obtenció d'un compòsit de polipirrol prèviament sintetitzat sobre CNF (PPy->CNF).....	66
5.3.6	Procediment d'obtenció d'un compòsit de PPyCNF amb GO.....	67
5.3.7	Procediment de reducció de l'òxid de grafè	67
5.3.8	Procediment d'assecat dels compòsits	68
5.4	Mètodes de caracterització de materials	69
5.4.1	Consistència de l'hidrogel de nanofibres de cel·lulosa	69
5.4.2	Procediment de mesura de la conductivitat.....	69
5.4.3	Voltametria cíclica.....	70
5.4.4	Procediment per la determinació del ferro residual	76
5.4.5	Determinació de la composició C,H,N,O dels compòsits.....	76
6	Resultats i discussió	77
6.1	Estudi teòric de la polimerització i consideracions tècniques que afecten les propietats del PPy	77
6.1.1	Mecanisme de reacció per la polimerització del PPy	77
6.1.2	Mecanismes de sobreoxidació del PPy.....	78
6.1.3	Paràmetres que afecten a les propietats del PPy.....	80
6.2	Síntesi del compòsit segons la metodologia convencional. La problemàtica del ferro. 83	
6.3	Síntesi del compòsit segons el mètode catalític més respectuós amb el medi ambient	85
6.4	Estratègies de preparació dels compòsits i codis de mostra	86
6.5	Comparació entre la quantitat de ferro residual amb el mètode convencional i el catalitzat i efecte de les fibres de cel·lulosa	88
6.6	Comparació entre els mètodes de preparació del compòsit PPy/CNF	90
6.6.1	PPy-Fe sec i molturat sobre CNF	91
6.6.2	PPy-H ₂ O ₂ sec i molturat sobre CNF.....	94
6.6.3	PPy-Fe moll sobre CNF.....	95
6.6.4	PPy-H ₂ O ₂ moll sobre CNF	96

6.6.5	PPyCNF-Fe	98
6.6.6	PPyCNF-H ₂ O ₂	100
6.6.7	Propietats elèctriques i composició dels compòsits.....	101
6.6.8	Estudi de la capacitància i difusió de l'electròlit amb voltametria cíclica	104
6.7	Efecte de la temperatura d'assecat.....	107
6.8	Sobreoxidació i temps de reacció	107
6.8.1	Estudi espectrofotomètric: FTIR-ATR	110
6.9	Efecte dels additius en les propietats elèctriques del PPy.....	111
6.10	Addició i reducció de l'òxid de grafè.....	112
6.11	Factors clau que afecten al cost i l'impacte ambiental dels compòsits de polipirrol i nanocel·lulosa	115
7	Conclusions	117
8	Costos de la realització del treball i planificació	118
9	Bibliografia.....	120
10	Webgrafia	126

Índex de taules

Taula 2-1	Comparació de les característiques principals dels condensadors electrostàtics, supercondensadors i bateries {2}.....	4
Taula 2-2	Orientació del tamany de porus, volum redundat i difusió del solut.	21
Taula 3-1	Valors de la constant octanol-aigua pels monòmers dels polímers conductors més corrents en SC {20} {21} {22}.	32
Taula 3-2	Valors per comparar la volatilitat del pirrol {23} {24}.	33
Taula 3-3	Comparació de diferents mètodes de reducció de GO [41]	44
Taula 5-1	Quantitat de reactius necessaris per la reacció d'oxidació TEMPO 15mmol, l'hipoclorit de sodi està en forma de lleixiu al 7,4% (w/w).	61
Taula 5-2	condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment	63
Taula 5-3	condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment.....	65
Taula 5-4	Quantitat de reactius per les mostres del tipus PPy->CNF	66
Taula 5-5	Reactius i procediment utilitzats pels compòsits PPyCNF amb GO.....	67
Taula 6-1	Conductivitat de PPy amb diferents anions dopants [31].....	83
Taula 6-2	Quantitat de ferro residual en les mostres.....	89

Taula 6-3 Propietats dels compòsits obtinguts per diferents metodologies	101
Taula 6-4 Capacitància i composició dels compòsits	105
Taula 6-5 Efecte de la temperatura sobre la conductivitat d'un compòsit de PPy -> CNF	107
Taula 6-6 Resistència de la pols de PPy per veure l'efecte dels additius	111
Taula 6-7 Conductivitat dels compòsits amb GO i RGO.....	115
Taula 8-1 Taula de costos.....	118

Índex de figures

Figura 2-1 Gràfic de Ragone per diferents tipus de dispositius d'emmagatzematge d'energia.	4
Figura 2-2 Vehícles que utilitzen exclusivament supercondensadors {3} {4}.	5
Figura 2-3 Volum de mercat entre el 2008 i 2015 {5}.	7
Figura 2-4 Arquitectura d'un supercondensador {6}.	10
Figura 2-5 Arbre genealògic dels supercondensadors {7}.	11
Figura 2-6 Esquema d'un condensador electrostàtic.....	13
Figura 2-7 Supercondensador descarregat (a l'esquerra) i supercondensador carregat (a la dreta).	13
Figura 2-8 Procés redox del polipirrol {12}.	15
Figura 2-9 Esquema d'un material que presenta pseudocapacitància. Els ions desolvatats entren en contacte amb el material de l'elèctrode {13}.	16
Figura 2-10 Potencial vers capacitància de materials per bateries d'ió liti [10].	18
Figura 2-11 Gràfica de Ragone per diferents tipus de sistemes d'emmagatzematge d'energia {15}.	20
Figura 2-12 Efecte de la compressió sobre el volum redundant d'electròlit [12].	21
Figura 2-13 Efecte de la mida de porus respecte el diàmetre de l'electròlit.	25
Figura 3-1 Estructura química de la cel·lulosa {16}.	28
Figura 3-2 Representació esquemàtica d'una fibra de cel·lulosa fins a les nanofibres.	29
Figura 3-3 Esquema del procés de producció de les fibres de nanocel·lulosa.	29
Figura 3-4 Mecanisme de l'oxidació del carboni 6 de la glucosa per mitjà del TEMPO, NaClO i NaBr [26].	30
Figura 3-5 Estructura del PPy [30].	31
Figura 3-6 Estructura de polaró i de bipolaró, A ⁻ representa un contraió per compensar la càrrega [31].	32
Figura 3-7 NPFA 704 del Pirrol	33
Figura 3-8 Procés d'obtenció del pirrol a partir de les hemicel·luloses de la fusta.	34

Figura 3-9: A dalt a l'esquerra grafit mineral. A dalt a la dreta grafit a escala micromètrica. A baix a l'esquerra l'estructura nanomètrica laminar del grafit. A baix a la dreta es veu l'exfoliació mecànica de una mina de un llapis.....	36
Figura 3-10 Una làmina de grafit és grafè	37
Figura 3-11 Qualitat respecte preu de diferents processos de producció de grafè {27}.	38
Figura 3-12 Possibilitat de industrialització dels processos de producció de grafè {28}.	39
Figura 3-13 Canvis químics en el procés d'oxidació i exfoliació del grafit.	40
Figura 3-14 Mètodes de reducció de l'òxid de grafè	41
Figura 3-15 Estat del film de GO a diferents temps. Van utilitzar una solució aquosa 50mM de NaBH ₄ , una de 85% N ₂ H ₄ ·H ₂ O i una de HI 55% [39].	42
Figura 3-16 Seccions de films de GO reduïts. a) Film de GO original b) GO reduït amb HI c) GO reduït amb vapor d'hidrazina [39].	43
Figura 3-17 a) Mecanisme de l'obertura d'un grup epoxi per un àcid d'halogen on X és l'element de l'halogen b) mecanisme de l'eliminació dels grups hidroxils [39].	44
Figura 3-18 Retenció de la capacitància amb el nombre de cicles. GP (òxid de grafè + PPy), CGP(òxid de grafè + PPy + cel·lulosa), CP (PPy + cel·lulosa) [42].	46
Figura 3-19 Esquema del procés de <i>doping</i> del PPy pur i del PPy sobre grafè.	47
Figura 5-1 Bany tèrmic.....	53
Figura 5-2 Muntatge de filtració al buit	54
Figura 5-3 Premsa amb plaques calefactores	54
Figura 5-4 Sonificador.....	55
Figura 5-5 Desintegrador	55
Figura 5-6 Homogeneïtzador	56
Figura 5-7 Termobalança.....	56
Figura 5-8 Peu de rei digital	56
Figura 5-9 Multímetre i higròmetre	57
Figura 5-10 Potenciostat (esquerra) i cel·la electroquímica amb elèctrodes (dreta)	58
Figura 5-11 Aparell de FTIR-ATR	58
Figura 5-12 Microscòpi electrònic de rastreig.....	59
Figura 5-13 Analitzador elemental CHNS/O.....	59
Figura 5-14 Esctrofotòmetre d'absorció atòmica	60
Figura 5-15 CNF abans de ser sonificades (esquerra) i després de ser sonificades (dreta)	62
Figura 5-16 (a) Configuració de dos elèctrodes i (b) configuració de tres elèctrodes [6] (p. 112).	70

Figura 5-17 Circuiteria d'un potenciostat per fer voltametria cíclica. REF es refereix a l'elèctrode de referència, WE a l'elèctrode de treball i CE a l'elèctrode contrari [6] (p. 113).	71
Figura 5-18 (a) Voltamograma a un scan rate de 5mV/s (b) Voltamograma a 50 mV/s [12].	72
Figura 5-19 CV del PPyCNF-Fe-2h, procediment del càlcul.....	75
Figura 6-1 Mecanisme de la reacció de polimerització del polipirrol [47].	78
Figura 6-2 Mecanisme de sobreoxidació del PPy fins a l'obtenció de maleïmida i succinimida [31].	79
Figura 6-3 Mecanisme d'obertura d'un anell per mitjà de l'atac de l'aigua [31].	79
Figura 6-4 Estructures possibles d'un dímer de polipirrol. Els carbonis 3 i 4 s'agrupen sota la nomenclatura de β , i els 2 i 5 amb α [47].	80
Figura 6-5 Conversió del pirrol respecte del temps de reacció a diferents temperatures [47].	81
Figura 6-6 Efecte del rentat en les propietats d'un compòsit de PPy/CNF, HCl+HCl indica que el medi de reacció era àcid i que el líquid de rentat era una solució diluïda d'HCl, els detalls es poden veure a [44].	82
Figura 6-7 Procés d'autodescàrrega degut al ferro dissolt [55].	83
Figura 6-8 Precipitats d'hidròxid de ferro, a l'esquerra quan es va obtenir a CV i a la dreta el mateix líquid dies després de la CV.	85
Figura 6-9 Oxidació catalítica del pirrol per la via de la formació d'un complex.	85
Figura 6-10 Oxidació catalítica del pirrol sense formació de complex.	86
Figura 6-11 Esquema de les estratègies que s'han seguit per preparar els compòsits.	87
Figura 6-12 Imatge SEM d'un compòsit de PPy-Fe->CNF amb el PPy sec i molturat, PPy obtingut amb el mètode convencional.	92
Figura 6-13 Detalls d'una fibra de cel·lulosa en PPy-Fe->CNF.	93
Figura 6-14 Imatge SEM d'un paper de CNF.	94
Figura 6-15 Imatge SEM d'un compòsit de PPy-H ₂ O ₂ ->CNF amb el PPy sec i molturat, PPy obtingut amb reacció catalitzada.	95
Figura 6-16 Imatge SEM d'un compòsit de PPy-Fe-moll->CNF.	96
Figura 6-17 Imatge SEM d'un compòsit de PPy-H ₂ O ₂ -moll->CNF.	97
Figura 6-18 Imatge SEM de PPy-H ₂ O ₂ -moll->CNF, PPy sintetitzat amb el mètode convencional amb les CNF en el medi.	99
Figura 6-19 Imatge SEM del PPyCNF-H ₂ O ₂ -2h, PPy amb mètode catalitzat amb les CNF en el medi de reacció.	100
Figura 6-20 Anàlisi EDAX d'una esfera.	101

Figura 6-21 Voltamogrames per compòsits de PPy i CNF, les línies de punts són un compòsit assecat a l'aire amb una baixa porositat i les línies vermelles són d'un compòsit liofilitzat amb CO ₂ supercrític [61].	104
Figura 6-22 Voltametria cíclica del PPyCNF-Fe-2h i 2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -2h a 20 mV/s	106
Figura 6-23 Succinimida (esquerra) i maleïmida (dreta) {29} {30}.	108
Figura 6-24 Solució de productes de sobreoxidació del PPy, possiblement maleïmida i succinimida.	109
Figura 6-25 Mostres de PPyCNF-Fe submergides en un medi oxidant durant 30 h a 4 °C.	109
Figura 6-26 FTIR-ATR de PPy-Fe i PPy-H ₂ O ₂	111
Figura 6-27 Formació de dues fases en el material compòsit de PPyCNF i el GO en pols.	113
Figura 6-28 Imatge SEM d'un compòsit de PPyCNF i GO, PPyCNF-H ₂ O ₂ -25GO.	114
Figura 8-1 Planificació del projecte.	119

Capítol I

Glossari i aclariments

1 Glossari i aclariments

Les referències bibliogràfiques del tipus { } fan referència a recursos de la webgrafia, mentre que les del tipus [] fan referència a recursos de la bibliografia.

1.1 Sigles, acrònims i símbols

BET: Teoria de Brunauer-Emmett-Teller

C: Capacitància

CE: Elèctrode contrari

CNT: Nanotubs de carboni

CNF: Cel·lulosa nanofibrilada

CV: Voltametria cíclica

CVD: Deposició química de vapor (*chemical vapour deposition*)

DFT: Density functional theory

EDLC: Condensador de doble capa elèctrica (*electrical double layer capacitor*)

EDAX: *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

GO: Òxid de grafè

PANI: Polianilina

PPy: Polipirrol

PPyCNF: Compòsit de polipirrol i cel·lulosa nanofibrilada

PTh: Politiofè

Py: Pirrol

RE: Elèctrode de referència

RGO: Òxid de grafè reduït

SC: Supercondensador

SEM: *Scanning electron microscopy*

TEM: *Transmission electron microscopy*

TEMPO15: Nanofibres de cel·lulosa obtingudes per oxidació amb TEMPO i 15 mmol de NaClO

WE: Elèctrode de treball

Glossari i aclariments

Jacob Soler Bertran

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*

σ : Conductivitat

Capítol II

Introducció, estat de l'art i objectius

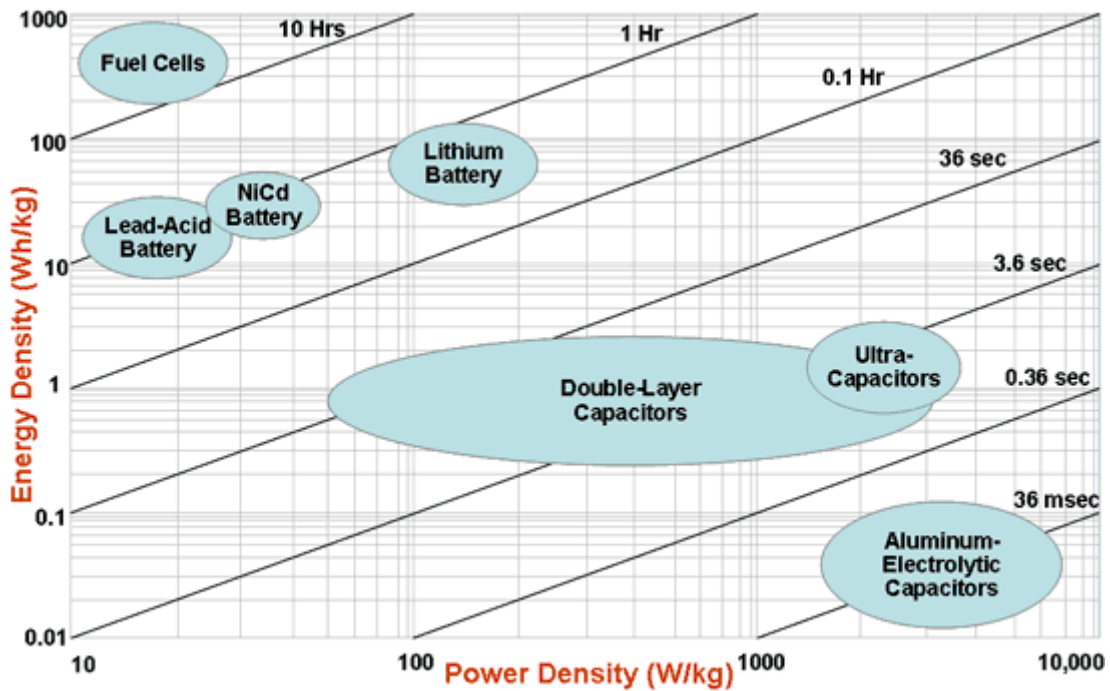
2 Introducció i estat de l'art

Un supercondensador (SC), també conegut com *capacitor* electroquímic o *ultracapacitor*, és un dispositiu d'emmagatzematge de càrrega elèctrica que es basa en el fenomen de la doble capa elèctrica de Helmholtz, reaccions de transferència de càrrega ràpides i reversibles o una combinació de ambdós.

2.1 Comparació dels supercondensadors amb altres sistemes d'emmagatzematge d'energia

Les propietats més atractives dels SC són una elevada potència, ciclabilitat i lleugeresa, mentre que els seus punts febles són una baixa densitat energètica i una alta velocitat d'autodescàrrega [1].

Respecte d'altres tecnologies d'emmagatzematge d'energia, els SC es troben entre els condensadors electrostàtics i les bateries. Ofereixen una potència menor i una densitat energètica major que la dels condensadors electrostàtics mentre que tenen una potència major i una densitat d'energia més baixa que les bateries. La seva posició vers d'altres opcions d'emmagatzematge d'energia es poden veure en la Figura 2-1 i la Taula 2-1.



Source US Defence Logistics Agency

Figura 2-1 Gràfic de Ragone per diferents tipus de dispositius d'emmagatzematge d'energia.

Els condensadors electrostàtics apareixen com Aluminum-Electrolytic Capacitors, els supercondensadors apareixen sota el nom de Double-Layer Capacitors i Ultra-Capacitors, Lithium, NiCd i Lead-Acid són diferents tipus de bateries i les Fuel Cells són per la conversió d'hidrogen a energia elèctrica. Les línies horitzontals donen una idea del temps de càrrega/descàrrega {1}.

Taula 2-1 Comparació de les característiques principals dels condensadors electrostàtics, supercondensadors i bateries {2}.

Paràmetre	Condensador electrostàtic	Supercondensador	Bateria
Densitat energètica	0,01-0,1 Wh/kg	1-5 Wh/kg	8-600 Wh/kg
Densitat de potència	1000-10000 W/kg	80-5000 W/kg	10-300 W/kg
Voltatge de descàrrega	Decreixement lineal o exponencial	Decreixement lineal o exponencial	Possibilitat de voltatges constants
Temps de càrrega/descàrrega	Picosegons a mil·lisegons	Mil·lisegons a minuts	Hores
Ciclabilitat	>100000 cicles	>100000 cicles	150 a 1500 cicles
Temperatura d'operació	-40 a 85 °C	-20 a 100 °C	-20 a 65 °C

2.2 Aplicacions dels supercondensadors

Els supercondensadors són molt atractius quan l'aplicació requereix potència i ciclabilitat. Es poden trobar com a complement de les bateries en vehicles elèctrics i híbrids. La seva possibilitat de proporcionar o absorbir energia ràpidament els fa ideals per quan el vehicle ha d'accelerar o per quan cal emmagatzemar energia d'una frenada amb el conegut efecte *regenerative braking*. En qualsevol moment l'energia emmagatzemada al dispositiu es pot transmetre cap a la bateria per tal de poder tornar a absorbir els pics de corrent que d'altra forma serien desaprofitats, en *regenerative braking*, quan l'energia de la frenada és molt gran, s'activen els frens mecànics i l'energia es perd en forma de calor i soroll. Al ser els responsables de la regulació de l'energia de frenada i arrencada, estalvien molts microcicles de càrrega i descàrrega a la bateria permetent que aquesta pugui tenir una vida útil més prolongada. També poden ser la font d'energia d'un vehicle sense necessitat de bateries, és el cas de flotes captives de ciutat amb un recorregut conegut i previsible. Per exemple, a Shangai hi ha una flota d'autobusos que només utilitza supercondensadors, poden recórrer una distància de tres milles a 30 milles/h i es recarreguen quan s'aturen en una parada, només triguen de 30 a 80 s en recarregar els supercondensadors [2]. A Zaragoza es fan servir tramvies que utilitzen exclusivament supercondensadors i que es carreguen en les parades, això permet prescindir de la catenària.



Figura 2-2 Vehicles que utilitzen exclusivament supercondensadors {3} {4}.

Són molt atractius per substituir les bateries de plom-àcid del sistema d'arrancada de vehicles. La seva bona ciclabilitat i potència fa que siguin els dispositius idonis per ser utilitzats en vehicles que aturen i engeguen el motor constantment, una tecnologia d'eficiència energètica que està cobrant força ultimament a Europa per tal d'estalviar combustible i millorar la qualitat de l'aire en els nuclis urbans.

Un potencial mercat per els supercondensadors és la xarxa elèctrica amb energies renovables incorporades. Aquestes tenen el problema de només produir energia elèctrica intermitentment i tenen poca flexibilitat per seguir la demanda de la xarxa. Per exemple, l'energia eòlica només pot generar energia quan hi ha vent. Si en un determinat moment la xarxa no requereix energia, però l'eòlica té capacitat de produir-ne, aquesta es pot emmagatzemar en supercondensadors i bateries per tal de recuperar-la quan sigui necessari. Els supercondensadors són atractius per aquesta aplicació perquè poden donar i rebre l'energia de forma més immediata i amb major rendiment que les tècniques tradicionals com l'emmagatzemament d'aire comprimit o el bombeig d'aigua, amb les quals cal una turbina per generar l'electricitat quan es vol recuperar l'energia. Cal tenir en compte que les energies renovables són cares comparades amb els combustibles fòssils i que afegir dispositius d'emmagatzematge a la xarxa elèctrica encara fa que augmenti més el seu cost, essent aquest el major inconvenient per la seva implantació massiva [3].

Altres aplicacions d'aquest tipus de dispositius es poden trobar en robòtica, elements *back-up* en ordinadors, eines portàtils, aplicacions militars en amplis rangs de temperatura, telèfons mòbils i moltes més [1].

2.3 Estat del mercat

El mercat dels supercondensadors està en expansió i creix a un ritme vertiginós, de la mateixa forma que els mercats de les seves aplicacions. En la Figura 2-3 es pot veure com la facturació aproximadament s'ha triplicat entre l'any 2008 i el 2015 i que els principals consumidors són el sector de l'electrònica, energia i transport.

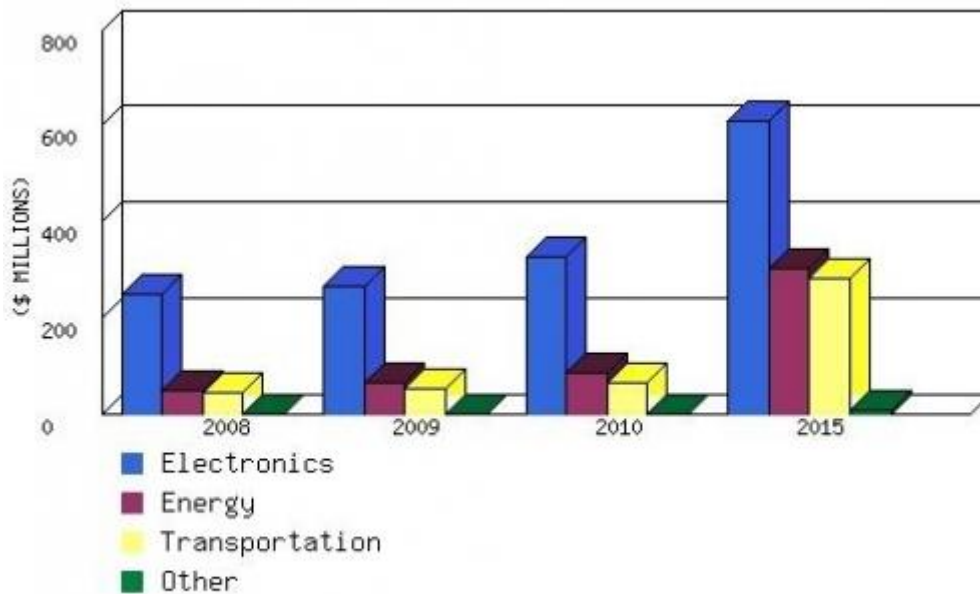


Figura 2-3 Volum de mercat entre el 2008 i 2015 {5}.

2.4 Parts d'un supercondensador

Un SC està compost per les següents parts:

- **Càtode:** És l'elèctrode que té un voltatge positiu.
- **Ànode:** És l'elèctrode que té un voltatge negatiu.
- **Electròlit:** És un medi líquid i conductor del corrent elèctric que conté ions. Els cations es veuràn atrets per l'ànode i els anions pel càtode a causa de la força de Coulomb que es genera sobre els ions quan els elèctrodes tenen un voltatge suficient. L'electròlit tanca el circuit entre els elèctrodes de forma que pugui circular-hi corrent. N'hi ha de tres tipus:
 - **Electròlit aquós:** Té una bona conductivitat iònica i permet un moviment ràpid de càrregues elèctriques. La seva principal avantatge respecte els altres electròlits és la conductivitat, que permet que els SC que el contenen puguin oferir les potències més elevades d'entre tots els condensadors electroquímics. Per contra, el rang de voltatge en el qual l'aigua és estable no és molt gran i aquest tipus de condensadors no solen superar 1,2V de potencial de cel·la [1].

Les sals dissoltes són molt variades i guarden relació amb el material de l'elèctrode. És comú utilitzar NaCl, H₂SO₄, KOH, KI, NaOH entre d'altres.

La concentració i tipus de sal pot modificar l'estabilitat termodinàmica del solvent, es genera H₂ o O₂ en algun dels elèctrodes per electròlisi, i fer augmentar o disminuir la finestra de voltatge del dispositiu [4].

L'aigua és capaç de dissoldre majors quantitats de sal que els solvents orgànics, fet que fa que els SC amb electròlit aquós tinguin una major capacitància.

Aquest tipus d'electròlit no és estable a temperatures elevades.

La seva utilització industrial no és gaire estesa perquè no es poden arribar a voltatges molt elevats.

- **Electròlit orgànic:** És el tipus d'electròlit que s'usa quan es busca tenir un supercondensador amb una elevada densitat energètica. Això és a causa de que l'estabilitat termodinàmica d'alguns solvents orgànics, com l'acetonitril o el carbonat de propilè, és major que la de l'aigua i es poden arribar a diferències de potencial de fins a 3,5 V, per poder aconseguir aquest elevat voltatge la concentració d'aigua ha de ser inferior a 5 ppm. Les sals que es dissolen solen ser sals quaternàries d'amoni o sals d'alquil amoni com per exemple el tetrafluoroborat de tetraetilamoni o el tetrafluoroborat de trietilmetilamoni. Aquest elevat voltatge té un gran impacte en la quantitat d'energia que és capaç d'emmagatzemar el dispositiu ja que actua com un factor elevat a la segona potència en la fórmula de densitat energètica, de la qual es parla en més detall més endavant.

Per contra, la conductivitat iònica dels solvents orgànics és menor que la de l'aigua, fet que implica que la densitat de potència d'aquest tipus de condensadors sigui menor. Cal destacar també que els solvents orgànics provoquen efectes adversos al medi ambient i en la salut dels éssers vius, i que per tant, porten associats processos de producció més perillosos i són més

complicats de tractar un cop s'han convertit en un residu. A més a més, són fàcilment inflamables.

Aquest tipus d'electròlit, per norma general, no és estable a temperatures elevades.

Industrialment són els més utilitzats tot i que les sals són molt cares i són un dels majors costos de tot el supercondensador.

- **Electròlit de sal fosa:** El seu rang de temperatures de treball és molt variat, no conté solvent sinó que és una sal fosa en estat líquid. La conductivitat iònica és la més baixa d'entre els tres però pot arribar a una diferència de potencial de fins a 6 V, típicament entre 1,5 i 4,5 V. Això implica que és un tipus d'electròlit útil en aplicacions d'elevada densitat energètica i baixa potència. El fet de no contenir solvent, fa que els ions no estiguin solvatats i puguin entrar en els porus més petits de l'elèctrode, donant lloc a una elevada capacitància. Malauradament, és un tipus d'electròlit costós i la seva compatibilització amb els elèctrodes és complicada a causa de problemes de baixa impregnació. Sals quaternàries alifàtiques d'amoni són un exemple d'aquest tipus d'electròlit.

Es pot dissoldre la sal en un solvent orgànic per millorar-ne la conductivitat, tot i que això comporta els problemes de toxicitat i flamabilitat d'aquest tipus de solvents.

Són poc usats industrialment pel seu cost.

- **Separador:** És una fina làmina d'un material porós que permet el pas dels ions i és aïllant elèctric, com la cel·lulosa o el polipropilè. La seva principal funció és evitar el contacte directe dels elèctrodes i provocar un curtcircuit en el sistema. De cares al disseny i a la maximització de les propietats del dispositiu, el gruix de la làmina ha de ser el mínim que li permeti fer la seva funció [5].
- **Col·lectors de corrent:** Són làmines de un material conductor, típicament un metall com l'alumini o l'acer inoxidable però també poden ser un compòsit de grafit, grafè o nanotubs de carboni que condueixen els electrons d'un elèctrode a l'altre. És important que el seu material sigui seleccionat d'acord amb

l'elèctrode amb el qual estan en contacte ja que es podrien donar reaccions de corrosió entre els dos materials.

- **Carcassa:** Protegeix el material actiu de l'exterior i li dóna estabilitat mecànica, sol ser d'alumini.
- **Terminals o pols:** Són els punts on es reuneixen tots els col·lectors de corrent de les cel·les i es connecten a l'aplicació, hi ha un pol positiu i un pol negatiu.
- **Vàlvula de seguretat:** A mesura que el dispositiu es fa servir, processos electroquímics indesitjats generen gasos dins del sistema tals com hidrogen, monòxid i diòxid de carboni, propilè i etilè. Aquests gasos fan que la pressió interior del supercondensador augmenti i suposi un perill d'explosió, per aquest motiu existeix una vàlvula de seguretat per evacuar els gasos si la pressió és massa elevada. També hi ha altres sistemes de seguretat [6] (p. 332 – 337).

Una representació gràfica de l'arquitectura de dos supercondensadors es pot veure en la

Figura 2-4.

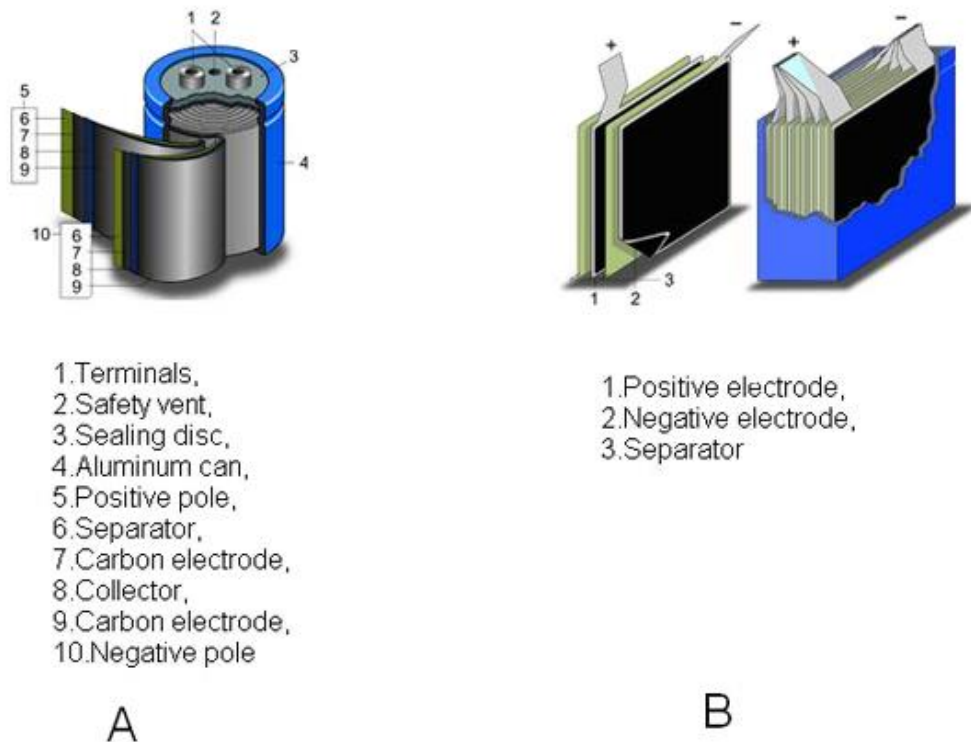


Figura 2-4 Arquitectura d'un supercondensador {6}.

2.5 Tipus de supercondensadors

En funció del seu principi d'acumulació de càrrega es poden distingir tres grans tipus de SC: condensador de doble capa elèctrica (EDLC), pseudocapacitor i condensador híbrid.

Apart del principi d'acumulació, altres factors són importants per la seva classificació ja que n'hi ha que utilitzen electròlits aquòsos i d'altres orgànics i n'hi ha que tenen els elèctrodes iguals (simètrics) o diferents (asimètrics).

L'arbre genealògic dels SC mostra molt clarament els diferents tipus que n'hi ha, i es pot veure en la Figura 2-5.

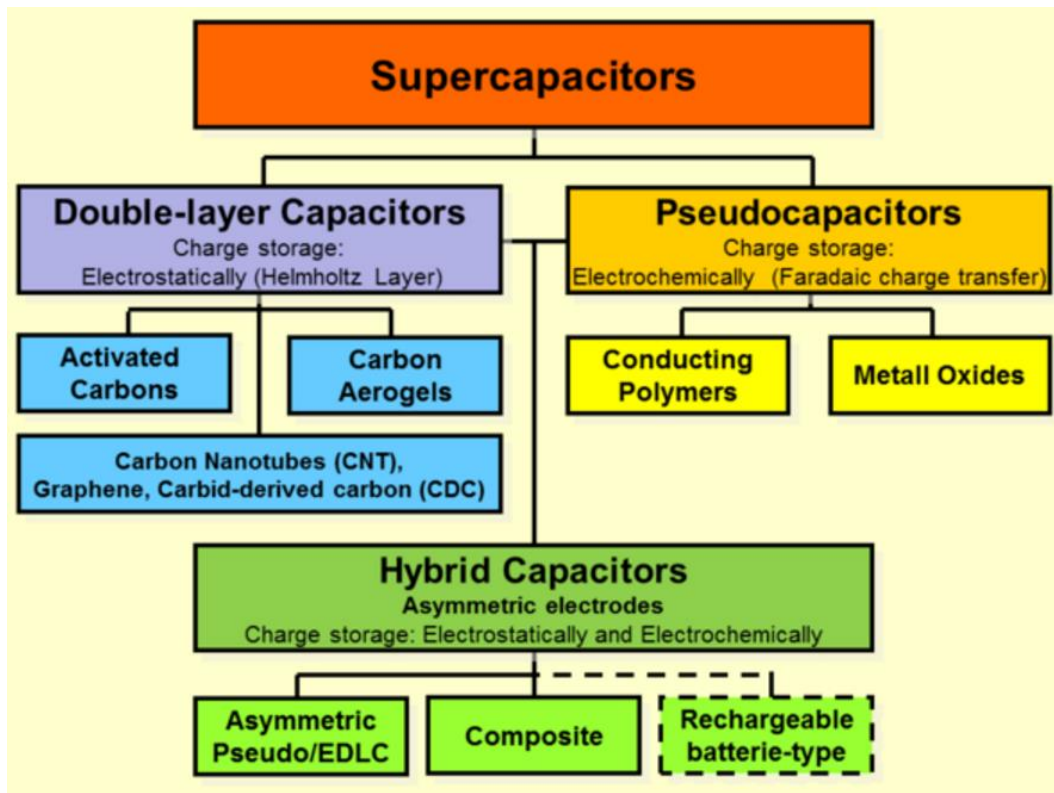


Figura 2-5 Arbre genealògic dels supercondensadors {7}.

El present treball es centra en l'obtenció d'elèctrodes per un supercondensador híbrid de polímer conductor i grafè.

2.6 Mecanismes d'acumulació de càrrega

Principament existeixen dos mecanismes d'acumulació de càrrega en un supercondensador: la doble electrostàtica de Helmholtz i les reaccions faradaïques ràpides i reversibles.

2.6.1 *Doble capa electrostàtica de Helmholtz*

Sigui un sistema format per dos elèctrodes de carbó actiu, un electròlit que conté una sal dissolta, un separador i dos col·lectors de corrent.

Si s'aplica un potencial elèctric entre els dos elèctrodes; el càtode transferirà electrons cap a l'ànode. Aquest procés és conegut com el procés de càrrega d'un dispositiu d'emmagatzematge d'energia elèctrica i es basa en forçar els electrons que es troben en un estat energètic baix en el càtode, a moure's cap a un estat energètic més alt en l'ànode mitjançant l'aplicació d'un potencial elèctric.

Durant el procés de càrrega, en el càtode el nombre de càrregues positives augmenta i es comença a generar un potencial positiu en el material. Aquestes càrregues positives exerceixen una força de Coulomb d'atracció sobre les càrregues negatives dissoltes en l'electròlit, de forma que aquestes s'acosten cap al càtode. Simultàniament, en l'ànode es genera un potencial negatiu per l'arribada dels electrons del càtode i es genera una força d'atracció dels cations en solució cap a l'ànode.

Es forma una capa de molècules de solvent polaritzades i adherides a la superfície de l'elèctrode que impedeixen que la càrrega contrària a l'elèctrode hi entri en contacte. Aquesta capa de càrregues-solvent-càrregues s'anomena doble capa electrostàtica de Helmholtz i ha estat estudiada i modificada per nombrosos científics com Helmholtz, Stern o Conway. Així doncs, aquesta capa de molècules de solvent actua com el dielèctric d'un condensador convencional mentre que l'elèctrode i la capa d'ions actuen com les plaques carregades. Veure la Figura 2-6 que mostra l'esquema d'un condensador electrostàtic.

La disposició de càrregues en un supercondensador en el seu estat carregat i descarregat es pot veure en la Figura 2-7.

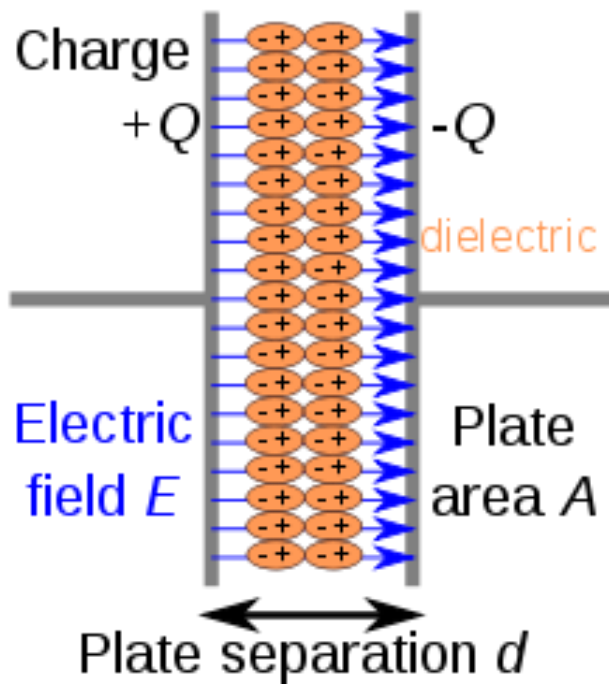


Figura 2-6 Esquema d'un condensador electrostàtic.

Es forma un condensador electrostàtic en cada elèctrode del supercondensador {8}.

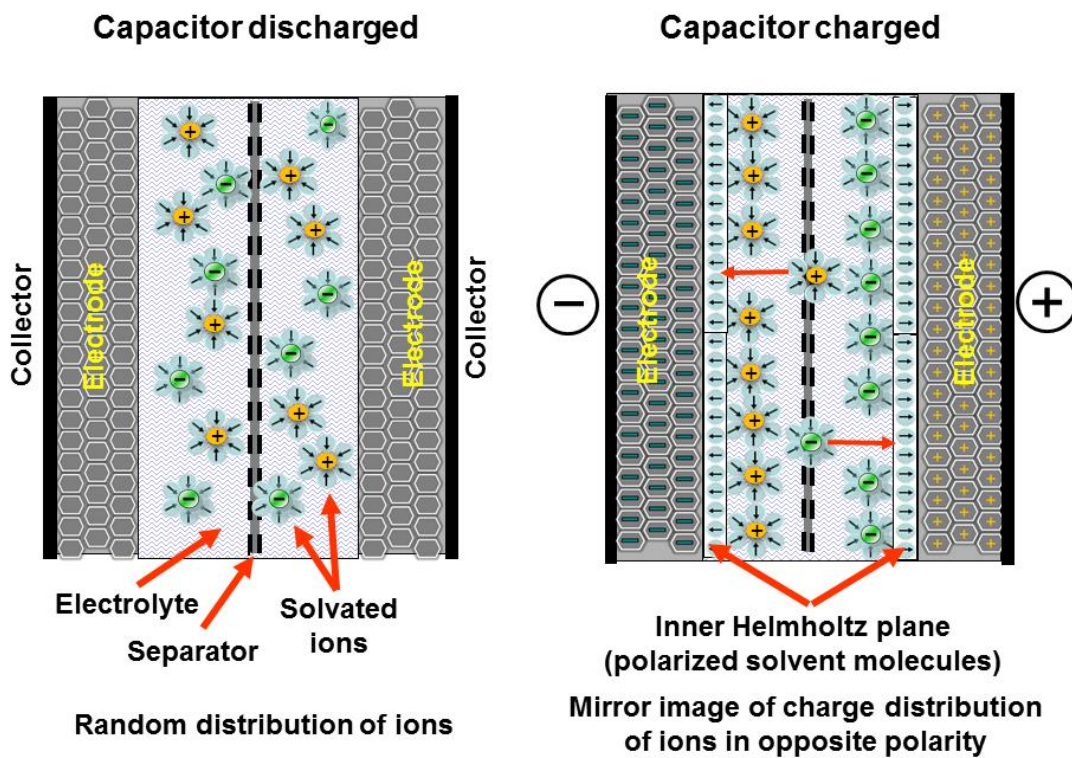


Figura 2-7 Supercondensador descarregat (a l'esquerra) i supercondensador carregat (a la dreta).

A la Figura 2-7 es veu com en el supercondensador descarregat els ions estàn distribuïts de forma aleatòria en el solvent i cap força actua sobre ells per part dels elèctrodes. Quan aquest es carrega, Els anions es veuen atrets pel càtode (+) i els cations per l'ànode (-), es forma la doble capa electrostàtica de Helmholtz i cada elèctrode actua com un condensador electrostàtic [9].

La fórmula per la capacitància d'un condensador electrostàtic es pot aplicar per cada una de les capes de Helmholtz del supercondensador:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d}$$

Equació 1

- C: Capacitància (F)
- ϵ : Permeativitat (F/m)
- A: Superfície de l'elèctrode (m²)
- d: Distància entre les plaques (en un supercondensador és entre les càrregues de l'elèctrode i les de la capa de Helmholtz) (m)

En el cas dels supercondensadors, la distància entre les càrregues de la doble capa és la mida de la molècula del solvent. Això fa que el denominador de l'Equació 1 sigui de l'ordre de nanòmetres de forma que els valors de capacitància dels supercondensadors són de l'ordre de farads, mentre que en condensadors electrostàtics són de l'ordre de microfarads o picofarads en funció de les dimensions [10] [11].

El supercondensador es pot considerar com dos condensadors electrostàtics en sèrie amb capacitància molt elevada. Si el supercondensador és simètric, té els dos elèctrodes fets del mateix material. La capacitància total del dispositiu és la meitat de la capacitància de cada un dels elèctrodes per separat.

El fenomen de la doble capa de Helmholtz és el principi d'emmagatzematge de càrrega en els supercondensadors de doble capa (EDLC).

2.6.2 Pseudocapacitància

La pseudocapacitància té lloc quan el material de l'elèctrode pateix una oxidació o reducció ràpida i molt reversible. El fenomen es dona en materials semiconductors quan tots els llocs redox estan connectats per electrons en la banda de conducció. La pseudocapacitància es pot observar en voltametria cíclica perquè el voltamograma té forma rectangular, això s'explica perquè els electrons es troben entre la banda

conductora i la de valència de forma que, en tot el rang de voltatge que s'aplica a l'elèctrode, tenen lloc reaccions redox en tot el material.

Si el material té zones redox aïllades electrònicament, la voltametria forma pics molt característics a un voltatge determinat, així doncs, com que les zones redox estan aïllades, totes reaccionen al mateix moment quan s'aplica el potencial necessari. Aquest fenomen és típic dels materials que s'utilitzen en bateries [7] [8] [9].

Materials que mostren pseudocapacitància també poden tenir voltametries no rectangulars, el fet indica que hi ha zones on el material està aïllat electrònicament.

La pseudocapacitància es dóna conjuntament amb la capacitància pel mecanisme de la doble capa de Helmholtz, tot i que un material pseudocapacitiu obté més capacitància de la pseudocapacitància que de la doble capa per varis ordres de magnitud.

La reacció de la Figura 2-8 és un exemple de reaccions redox que originen pseudocapacitància.

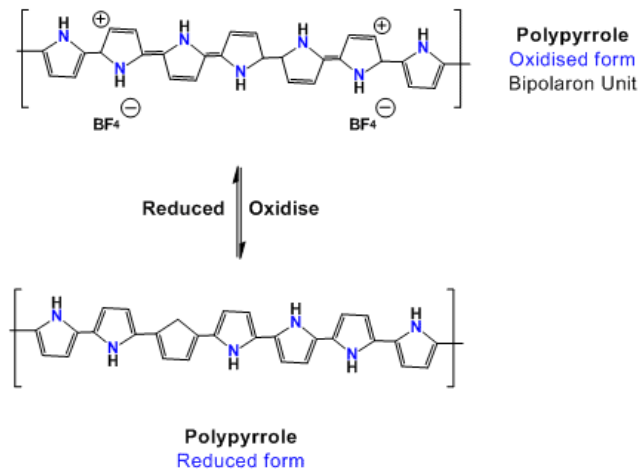


Figura 2-8 Procés redox del polipirrol {12}.

En aquest mecanisme els ions desolvatats que hi ha en l'electròlit entren en contacte amb el material de l'elèctrode mentre que els solvatats contribueixen a la doble capa de Helmholtz. Un esquema de la distribució de càrregues en un elèctrode carregat que presenta pseudocapacitància es pot veure en la Figura 2-9.

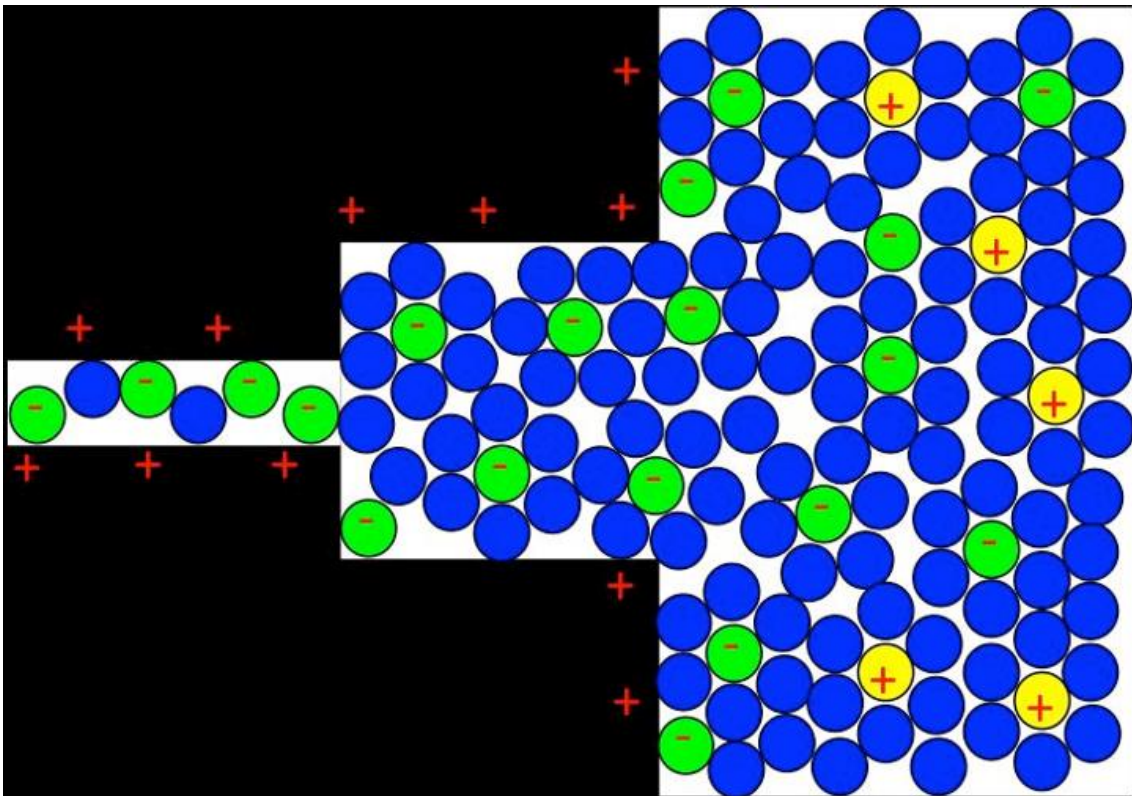


Figura 2-9 Esquema d'un material que presenta pseudocapacitàcia. Els ions desolvatats entren en contacte amb el material de l'electrode {13}.

2.7 Factors que afecten a les propietats d'un supercondensador

Les propietats més característiques d'un supercondensador són la densitat energètica, la potència i la ciclabilitat. Al seu torn, aquestes depenen d'altres factors com el voltatge, la resistència, capacitàcia, la porositat i l'electròlit.

Abans de parlar de les propietats d'un SC, cal tenir en compte que aquest està compost per dos elèctrodes i que cada un es comporta com un condensador electrostàtic. És per això que un supercondensador és equivalent a dos condensadors en sèrie. Llavors, les propietats poden estar referides a tota la cel·la tenint en compte els dos elèctrodes o estar referides a un elèctrode en concret.

2.7.1 Capacitàcia

La capacitàcia és la capacitat que té un material per emmagatzemar càrrega elèctrica. Es mesura en Farads (F). Un condensador electrostàtic amb un farad de capacitàcia carregat amb un coulomb de càrrega exhibeix una diferència de potencial entre les plaques d'un volt {14}.

Es pot relacionar la capacítància amb variables de l'arquitectura del condensador segons:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d}$$

Equació 2

- C: Capacitància (F)
- ϵ : Permeativitat (F/m)
- A: Superfície de l'elèctrode (m^2)
- d: Distància entre les plaques (en un supercondensador és entre les càrregues de l'elèctrode i les de la capa de Helmholtz) (m)

En el cas de la capacítància, és molt important especificar si és de la cel·la o d'un sol elèctrode ja que la relació entre elles és la següent per la configuració en sèrie dels dos elèctrodes:

$$\frac{1}{C_{cel\cdot la}} = \frac{1}{C_{cat}} + \frac{1}{C_{an}}$$

Equació 3

- $C_{cel\cdot la}$: Capacitància de la cel·la (F)
- C_{cat} : Capacitància del càtode (F)
- C_{an} : Capacitància de l'ànode (F)

Per SC simètrics, la capacítància dels dos elèctrodes és la mateixa i per tant:

$$C_{cel\cdot la} = \frac{C_{elèctrode}}{2}$$

Equació 4

Per SC asimètrics, la capacítància teòrica dels elèctrodes és diferent però la càrrega transferida ha de ser la mateixa. Una analogia senzilla d'això seria la següent: es tenen dos vasos d'aigua, un amb capacitat de dos litres i l'altre d'un litre, la quantitat màxima d'aigua que es podrà transferir entre els dos vasos és d'un litre ja que aquesta és la capacitat màxima que té el vas que limita el sistema. Mai es podria transferir més d'un litre d'aigua ja que el vas petit vessaria. El mateix passa amb els elèctrodes, la càrrega elèctrica transferida seria com l'aigua transferida i la capacítància seria com el volum del vas. Per tant, la càrrega transferida sempre serà la de l'elèctrode amb menys capacítància i es pot dir que:

$$C_{cel\cdot la} = \frac{\min(C_{cat}, C_{an})}{2}$$

Equació 5

La capacítancia es pot determinar per voltametria cíclica, per cronopotenciometria i per espectroscòpia d'impedància. Es pot assajar un electròde en solitari o tot un condensador complet.

2.7.2 Voltatge

El voltatge és la mesura de l'energia potencial elèctrica d'un cos respecte un voltatge de referència. Es mesura en volts (V).

En el cas d'un supercondensador el voltatge que es pot assolir en la cel·la depèn de dos factors: el voltatge dels elèctrodes i el rang de voltatge en que l'electròlit és estable.

Un elèctrode amb una certa composició química té un potencial determinat. En la Figura 2-10 es poden veure en vermell materials utilitzats en càtodes i en verd materials per ànodes de bateries d'ió liti. En funció del material del qual estan compostos els elèctrodes, el potencial varia.

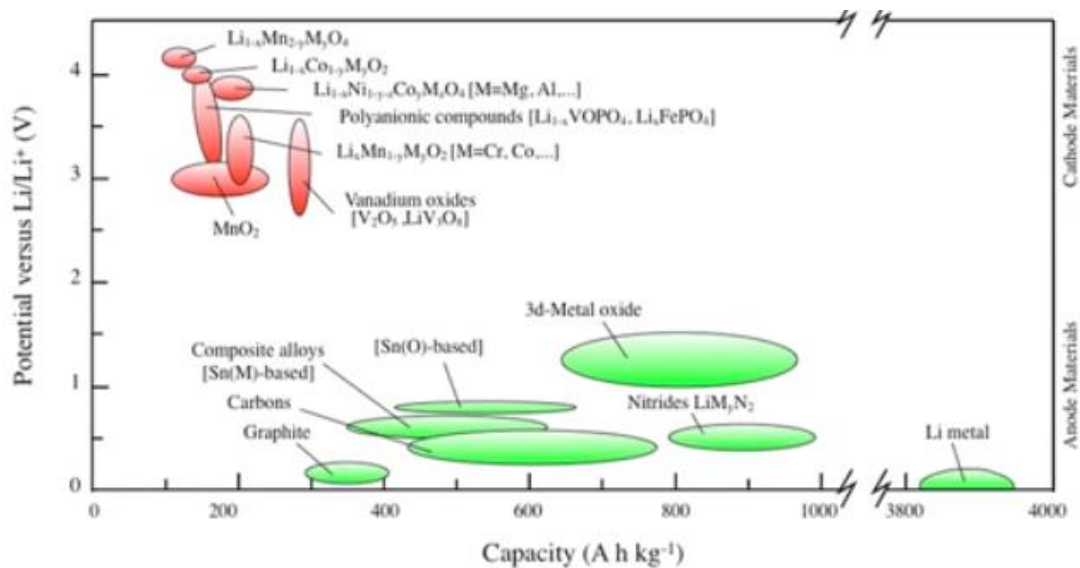


Figura 2-10 Potencial vers capacítancia de materials per bateries d'ió liti [10].

En funció dels materials que es triïn per fer els elèctrodes s'obtindrà una diferència de potencial màxima en la cel·la. Per exemple, si s'agafa un càtode d'òxid de manganès (II) (3 V) i un ànode de grafit (0,25 V), en la cel·la s'aconseguirà un potencial màxim de $3\text{ V} - 0,25\text{ V} = 2,75\text{ V}$.

Un altre fet que és decisiu a l'hora de determinar el rang de voltatge en que treballarà el dispositiu és el tipus d'electròlit. Aquest no ha de patir canvis irreversibles quan entra en contacte amb el potencial elèctric dels elèctrodes.

L'aigua és el solvent que ofereix una finestra de voltatge més baixa. S'enten per finestra de voltatge el rang de potencials elèctrics en el qual una substància no reacciona, i els dispositius que l'utilitzen no solen superar 1 V de diferència de potencial entre els elèctrodes. Si el voltatge és inadequat es produeix l'electròlisi de l'aigua i bombolleja H₂ i/o O₂ en algun dels elèctrodes, fet que comporta un deteriorament en el dispositiu i possibles explosions. Els solvents orgànics tenen una finestra de voltatge més gran i solen estar al voltant de 3 V.

2.7.3 Resistència

La resistència en un supercondensador prové de quatre parts: la resistència oferida pels col·lectors de corrent, la resistència entre els col·lectors i els elèctrodes, la resistència dels elèctrodes i la resistència de l'electròlit amb el separador. S'ha vist en supercondensadors de polipirrol (PPy) i nanocel·lulosa (CNF) que els majors contribuents són els col·lectors, l'electròlit amb separador i el contacte entre l'elèctrode i el col·lector de corrent. Per aquest motiu, és important que el separador tingui el mínim gruix possible i que hi hagi un bon contacte entre els elèctrodes i els col·lectors, o fins i tot que no es necessitin els col·lectors [5].

2.7.4 Porositat

La porositat és un paràmetre que permet actuar de forma controlada sobre la densitat energètica i la potència de l'elèctrode. Per un volum constant d'elèctrode; si el material és més porós conté menys volum de material actiu però facilita el contacte entre l'electròlit i el material actiu per mitjà de canals i porus on l'electròlit es pot difondre. Això permet que els processos de càrrega i descàrrega siguin ràpids i que el supercondensador tingui una potència alta a costa de contenir menys material actiu per unitat de volum, i per tant, menys densitat energètica. Per contra, si el material és poc porós aquest conté una massa de material actiu per unitat de volum superior i exhibeix una major densitat energètica, a costa de reduir la quantitat de porus pels quals es pot difondre l'electròlit i acabar tenint una potència més baixa.

Controlant la porositat es poden fabricar diferents tipus de bateries de liti en funció de si es requereix potència elevada o densitat energètica elevada. La situació en un gràfic de

Ragone d'aquestes bateries es pot veure en la Figura 2-11. Els mateixos conceptes es poden aplicar en supercondensadors.

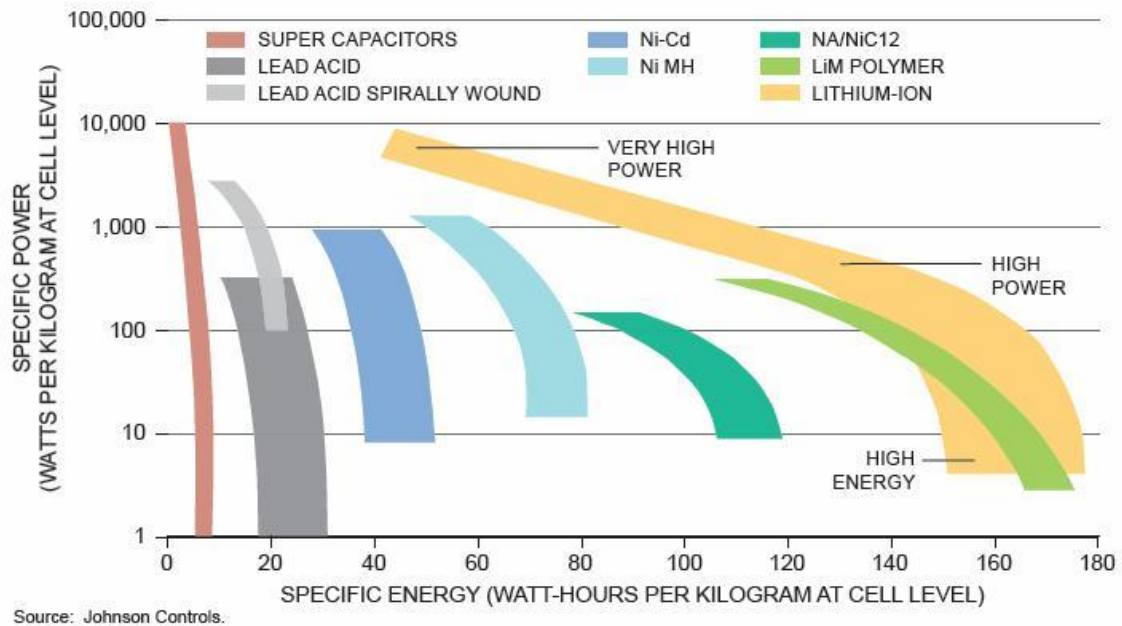


Figura 2-11 Gràfica de Ragone per diferents tipus de sistemes d'emmagatzematge d'energia [15].

Les dimensions dels porus són de vital importància a l'hora d'optimitzar un elèctrode. Cal una mida de porus que permeti una difusió ràpida de les sals en solució però que ocupi el mínim volum redundant possible dins l'elèctrode. Els mesoporus al voltant de 50 nm de diàmetre permeten una bona difusió però fan que hi hagi volum redundant d'electròlit en el porus. Els porus més petits de 5 nm de diàmetre fan que hi hagi un volum redundant menor però són de difícil accés per l'electròlit a causa de la seva mida. Porus més grans de 50 nm són totalment indesitjables en el material ja que tenen un volum redundant massa gran. En la Figura 2-12 s'esquematitza un compost de PPy i CNF amb una gran quantitat de macroporus i molt volum redundant que després de ser comprimida adquireix una distribució de porus més propera a la dels meso i microporus, la qual aporta unes propietats electroquímiques superiors [11] [12] [13].

Així doncs, es tracta de tenir una combinació entre mesoporus entre 50 i 10 nm que permetin una bona difusió del solut en el material i porus entre 10 i 5 nm que fagin augmentar la capacítancia gràcies a la poca quantitat de volum redundant que tenen.

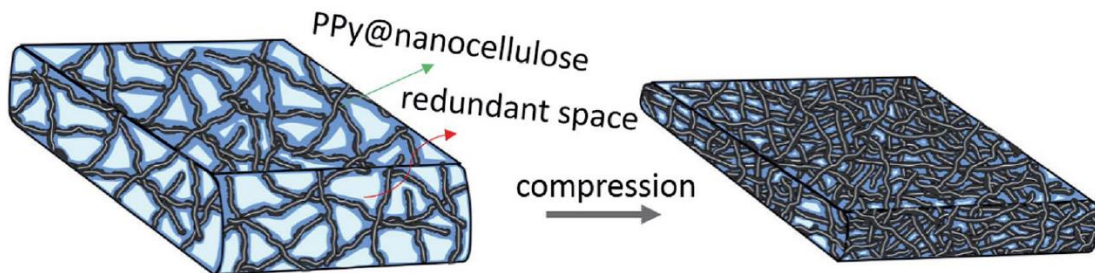


Figura 2-12 Efecte de la compressió sobre el volum redundant d'electròlit [12].

Taula 2-2 Orientació del tamany de porus, volum redundant i difusió del solut.

Diàmetre del porus (nm)	Volum redundant	Difusivitat del solut
>50	Molt gran	Alta
Entre 10 i 50	Intermig	Alta
Entre 10 i 5	Baix	Baixa
<5	Mínim	Molt impedida, en funció del tipus de solut

Cal esmentar que els valors de la Taula 2-2 són orientatius i no són una regla d'or. La difusivitat del solut depèn del tipus de sal, el seu radi d'hidratació, la seva mobilitat iònica i la concentració.

2.7.5 Densitat energètica

Es coneix com a densitat energètica la quantitat d'energia que pot emmagatzemar un material en relació a la seva massa, volum o superfície.

L'energia emmagatzemada en tot el supercondensador quan és de doble capa de Helmholtz, no es considera la resistència interna ni pèrdues de corrent es pot expressar segons [14]:

$$E = \frac{1}{2} C_{cel\cdot la} \Delta V^2 = \frac{1}{2} QV$$

Equació 6

- E: Energia teòrica emmagatzemada en el SC (J) o (W·h)
- $C_{cel\cdot la}$: Capacitància de la cel·la (F)
- ΔV : Diferència de potencial elèctric entre els elèctrodes (V)
- Q: Càrrega emmagatzemada (C)

En el cas de materials amb pseudocapacitància cal modificar el càlcul de la capacitància i la tècnica més acurada per coneixer-la és la carga-descàrrega galvanostàtica, l'equació que s'ha posat simplement té la finalitat de justificar els paràmetres que afecten la densitat energètica d'un supercondensador.

L'Equació 6 mostra els factors clau en la quantitat d'energia que pot acumular un supercondensador. Un factor que té un gran impacte és el voltatge ja que està elevat al quadrat. Aquest depèn del voltatge que pot assolir cada elèctrode i en gran mesura de l'estabilitat de l'electròlit, que sol estar al voltant de 1V en electròlits aquòsos i 3V en electròlits orgànics. Per aquest motiu s'utilitzen electròlits orgànics quan l'aplicació requereix una elevada densitat energètica.

2.7.6 Potència

La quantitat d'energia que és capaç de subministrar el dispositiu per unitat de temps és coneguda com a potència.

$$P = \frac{1}{4R_T} \Delta V^2$$

Equació 7

- P: Potència (W)
- R_T : Resistència (Ω)
- ΔV : Diferència de potencial elèctric entre els elèctrodes (V)

En l'Equació 7 es veu com els factors que afecten a la potència són la resistència total del dispositiu i del voltatge. Si es busca una potència elevada cal fer disminuir la resistència i tenir voltatges elevats. Tot i que el voltatge estigui elevat al quadrat, la potència està molt relacionada amb la resistència interna del sistema així que, per tenir SC amb elevada potència, s'opta per utilitzar electròlits aquòsos que ofereixen una resistència baixa en comparació dels orgànics o de les sals foses. La resistència depèn de molts altres factors com l'elèctrode i els col·lectors de corrent.

2.7.7 Ciclabilitat

La ciclabilitat és el nombre de vegades que el dispositiu pot ser carregat i descarregat retenint un percentatge elevat de les seves propietats, normalment es mira la capacitància. Aquest paràmetre depèn sobretot dels canvis estructurals del material de l'elèctrode.

2.8 Materials d'ús comú per elèctrodes de supercondensadors

2.8.1 Materials carbonosos: grafit, grafè, nanotubs de carboni i carbó actiu.

El grafit, grafè, nanotubs de carboni i el carbó actiu són diferents formes al·lotròpiques del carboni i són atractius per la seva abundància, facilitat de processat, no toxicitat, bona conductivitat elèctrica, elevada superfície específica, estabilitat química i ampli rang de temperatures d'operació [15].

El seu mecanisme de càrrega és típicament la doble capa de Helmholtz, presentat només pseudocapacitància si contenen impureses que puguin sofrir reaccions faradaïques. Els paràmetres més importants per millorar les seves propietats són la superfície específica i les dimensions de porus. Poden ser utilitzats amb tot tipus d'electròlit i presenten una ciclabilitat molt elevada, típicament superior de 100000 cicles, tot i que la seva capacitància és menor que la dels materials que acumulen càrrega per pseudocapacitància.

2.8.2 Òxids i hidròxids metàl·lics

Poden proporcionar capacitàncies més altes que els materials carbonosos i millor estabilitat que els polímers conductors. Per poder utilitzar-se en dispositius d'acumulació de càrrega cal que siguin electrònicament conductors i el metall ha de poder tenir almenys dos estats d'oxidació diferents. Han de permetre que ions com H^+ , Li^+ , Na^+ o K^+ puguin entrar i sortir de l'estructura sense produir-hi grans alteracions que en puguin afectar la ciclabilitat [16].

Els més estudiats són l'òxid de ruteni, òxid de manganès, òxid de cobalt, òxid de níquel i òxid de vanadi.

2.8.3 Polímers conductors

Són polímers aromàtics que presenten bona conductivitat elèctrica en un estat dopat, sobretot positivament. Es denominen dopats-p els polímers oxidats amb càrregues positives en la cadena i dopats-n els reduïts amb càrregues negatives a la cadena. Entre els seus punts forts hi ha el baix cost, baix impacte ambiental, alta capacitància i possibilitat de modificació de les propietats per la inserció de grups redox addicionals a la cadena. El seu principal mecanisme d'acumulació de càrrega és mitjançant pseudocapacitància [17].

A causa de la seva naturalesa aromàtica tenen una elevada rigidesa, fet que implica el trencament de les cadenes quan els ions entren a l'estructura i tenen una baixa

ciclabilitat quan l'electròde esta compostat únicament per polímer conductor. Un elèctrode amb PPy pur s'ha vist que reté el 50% de la capacítancia després de 1000 cicles a 2 mA/cm² [16]. En el seu estat pur, no formen un material manejable sinó que són una pols.

La conductivitat és elevada en els estats dopats perquè hi han electrons deslocalitzats que condueixen ràpidament el corrent. En absència d'aquests electrons deslocalitzats, quan el polímer està en el seu estat fonamental, la conductivitat és molt baixa fet que dificulta els processos de càrrega i descàrrega ja que la resistència de l'elèctrode augmenta. Si el voltatge aplicat és massa gran es produeixen reaccions irreversibles de degradació de la cadena [18]. Per aquests motius aquest tipus de material ha de treballar en un estricte rang de potencial; per una banda s'ha d'evitar que la cadena quedi totalment desdopada per mantenir la conductivitat i per l'altra no s'ha de superar el potencial de sobreoxidació o reducció.

Els polímers conductors més comunament utilitzats són la polianilina (PANI), el polipirrol (PPy) i el politiofè (PTh). Aquest últim té una gran varietat de derivats. És important destacar que la PANI i el PPy només s'utilitzen en el seu estat oxidat com a càtodes perquè el seu potencial de reducció és tan baix que es superen els límits d'estabilitat dels solvents que es fan servir en els electròlits, mentre que el PTh pot ser p i n dopat i pot ser utilitzat com a càtode i com ànode encara que la conductivitat és baixa en l'estat n i es sol utilitzar com a càtode [19].

2.9 Disseny dels materials per un supercondensador

Cal tenir en compte que un supercondensador és un sistema complex format per més d'un component i que totes les peces estan relacionades. La mida dels porus del elèctrodes juga un factor clau en el disseny. Els porus han de ser optimitzats tenint en compte el diàmetre dels ions que hi han d'entrar, de forma que la distribució de mida de porus de l'elèctrode s'ha d'adaptar a l'electròlit. Això fa que un supercondensador simètric no tingui el mateix comportament en l'ànode i el càtode pel fet que els ions que entren en els elèctrodes tenen un diàmetre diferent.

S'ha vist que optimitzant la mida del porus per a un determinat electròlit i ajustant el gruix dels elèctrodes, es poden maximitzar la capacítancia, la ciclabilitat i minimitzar la resistència interna, ja que, si un ió en solució té un diàmetre més gran, caldran porus més grans, i per un mateix gruix d'elèctrode hi haurà menys material actiu per l'efecte de la porositat. Així doncs, caldrà que l'elèctrode que ha de donar cabuda als electròlits més voluminosos tingui un gruix major [6] (p. 316 – 317). Veure la Figura 2-13.

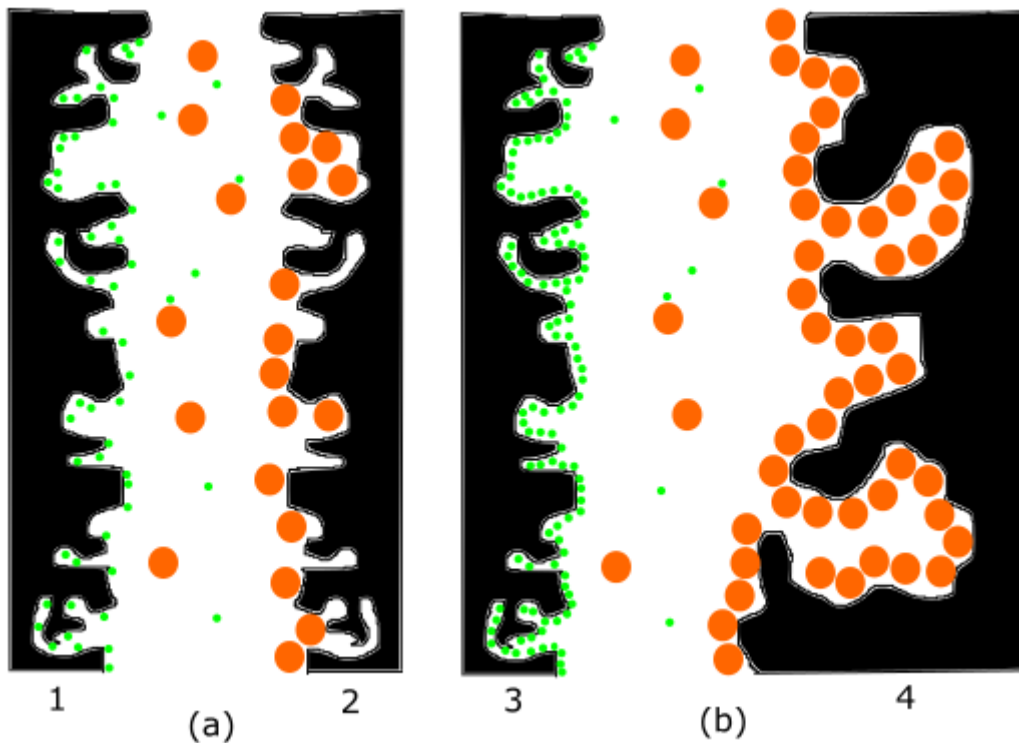


Figura 2-13 Efecte de la mida de porus respecte el diàmetre de l'electròlit.

En la Figura 2-13 (a) els dos elèctrodes són iguals però els ions taronges són més grans que els verds. Els ions taronges no poden accedir a els porus petits de l'elèctrode i queden espais dels elèctrodes sense aportar capacitància. En (b) s'ha canviat l'elèctrode 2 pel 4, fent que aquest tingui uns porus més grossos i més gruix. Com que els porus són més grans, els ions taronges poden accedir a més punts del material, i conseqüentment els seus contraions verds ho poden fer en l'altre elèctrode permetent emmagatzemar més càrrega.

Malauradament, tot i que el fet d'optimitzar la porositat dels elèctrodes per l'electròlit permet obtenir millors propietats, cal tenir en compte que dur-ho a escala industrial encareix el procés. Si l'ànode i el càtode estan fets del mateix material i tenen les mateixes característiques, la fàbrica tansols requereix d'una línia de producció pels elèctrodes; si per contra cal modificar-los, es necessita una línia de producció per l'ànode i una altra pel càtode. El problema s'agreuja més quan el material dels elèctrodes no és el mateix, ja que en aquest cas caldrien almenys dos reactors i tots els equips associats per l'obtenció dels materials. Una altra opció és canviar l'electròlit per tal que s'ajusti als porus dels elèctrodes.

Els col·lectors de corrent es dissenyen en funció del material que està fet l'elèctrode i el solvent de l'electròlit. Per electròlits en solució aquòsa s'utilitza acer inoxidable o níquel

mentre que per electròlits orgànics es fa servir alumini. Existeixen tècniques de modificació superficial dels col·lectors, com l'*etching* per l'alumini, per millorar el contacte entre l'elèctrode i el col·lector, de forma que disminueixi la resistència elèctrica de l'interfase i el supercondensador tingui una potència més elevada. En els casos que es busca densitat energètica no calen els tractaments superficials perquè la potència està més limitada per la difusió dels ions en l'elèctrode que pel pas dels electrons entre l'elèctrode i el col·lector.

Els separadors més comuns són els de cel·lulosa amb una porositat entre el 50 i 80%, tot i que aquests no es poden utilitzar si el voltatge és superior a 3V perquè es degraden. Quan l'aplicació requereix d'un voltatge elevat i no es pot fer servir la cel·lulosa, cal pensar en separadors de fibra de vidre o polimèrics [6] (p. 344).

2.10 Supercondensadors industrials

En l'actualitat, la gran majoria dels supercondensadors comercials utilitzen solvents orgànics en l'electròlit i carbó actiu en l'elèctrode. Els solvents orgànics tenen una major estabilitat electroquímica que l'aigua i permeten que hi hagi una diferència de potencial major entre els elèctrodes, fet que els permet tenir més densitat energètica. L'únic model d'ultracapacitor de grans dimensions amb electròlit aquós va ser l'ESCap 90/300 de Tavrma Canada, amb una densitat energètica de $0,7 \text{ Wh kg}^{-1}$, $1,1 \text{ Wh l}^{-1}$ i una constant de temps de 0,6 s. Els mòduls de grans dimensions amb electròlit orgànic presenten una densitat energètica molt superior, per exemple el Batscap 150F 54V amb $3,4 \text{ Wh kg}^{-1}$, $0,8 \text{ Wh l}^{-1}$ i una constant de temps de 10s. Existeixen models de SC que tenen els elèctrodes fets de materials diferents com ara: carbó actiu/ MnO_2 , PbO_2 /carbó actiu i NiOOH /carbó actiu. Tots aquests són comercials i utilitzen electròlits aquosos però són de petites dimensions. En el cas dels de PbO_2 /carbó actiu s'utilitza un càtode típic de bateries de plom àcid i un ànode de carbó actiu que junts formen un dispositiu híbrid entre les bateries i els supercondensadors. Aquest tipus de dispositiu, tot i tenir un solvent aquós, pot ser operat a 2 V gràcies a l'elevada concentració d'àcid sulfúric en l'electròlit (5,3M). Poden ser fabricats fàcilment perquè tant els elèctrodes d'òxid de plom (IV) com els de carbó actiu fa temps que es produeixen industrialment. En l'actualitat no existeixen dispositius comercials amb polímers conductors en els elèctrodes [6] (p. 357 – 360).

Com que els supercondensadors d'electròlit aquós són una minoria, quasi tots els dispositius pensats per aplicacions de potència porten acetonitril com a solvent (té la millor conductivitat de tots els electròlits orgànics i una bona estabilitat tèrmica) i

Introducció i estat de l'art

Jacob Soler Bertran

tetrafluoroborat de tetraetilamoni com a sal dissolta (és una sal molt cara en comparació amb les que es poden utilitzar en electròlits aquïsos i suposa un dels majors costos de tot el dispositiu). Com que l'acetonitril està prohibit a Japó per la seva toxicitat i perillositat, els fabricants japonesos utilitzen carbonat de propilè com a solvent i dissenyen per maximitzar la densitat energètica.

3 Justificació i teoria dels materials utilitzats en el treball

3.1 Materials

3.1.1 Nanocel·lulosa

La cel·lulosa és un polímer natural de glucosa unida linealment per enllaços β -1-4 que conforma la paret cel·lular dels vegetals.

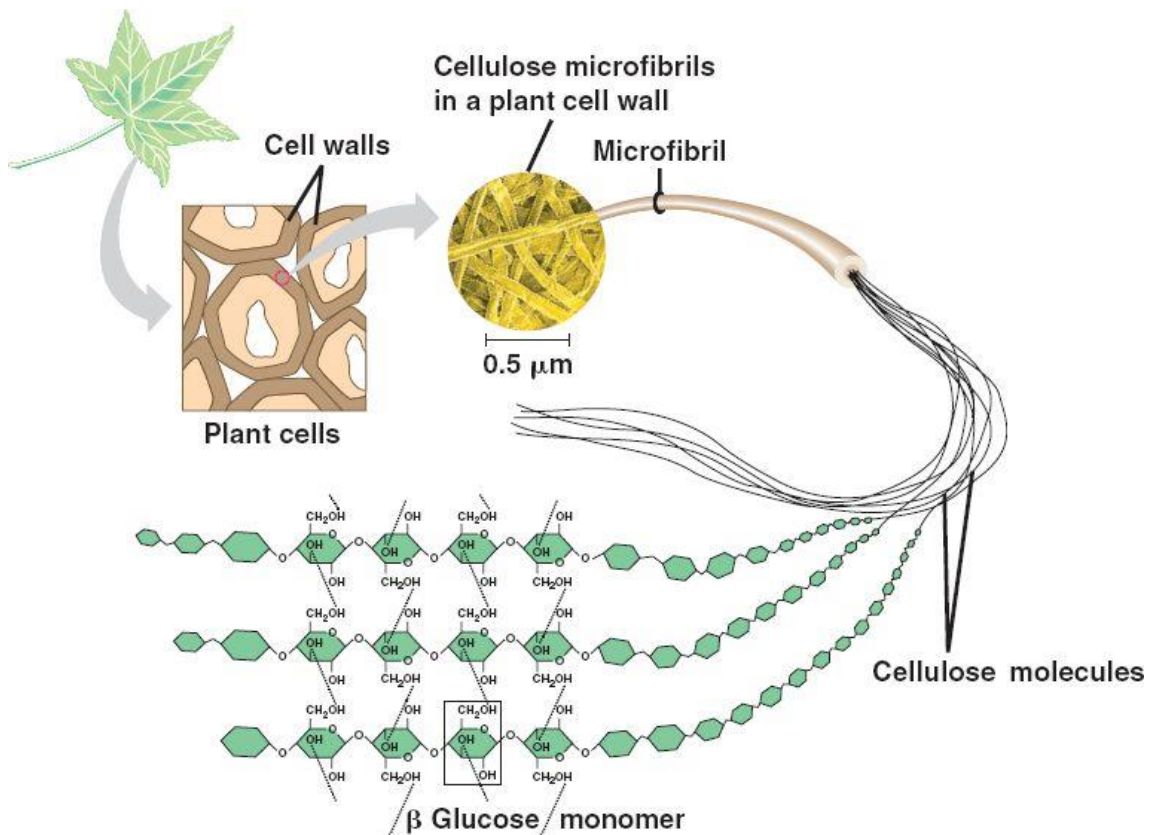


Figura 3-1 Estructura química de la cel·lulosa {16}.

Les nanofibrils de cel·lulosa (CNF) tenen un diàmetre a l'escala nanomètrica i alguns micròmetres de longitud amb unes propietats mecàniques i superfície específica superior a les fibrils de cel·lulosa convencionals. Les fibrils es poden obtenir d'una gran varietat botànica, residus vegetals i algues.

L'estructura d'una fibra de cel·lulosa es pot veure en la Figura 3-2; les nanofibrils s'agrupen per formar feixos que al seu torn formen agrupacions de feixos anomenats microfibrilles i el conjunt de les microfibrilles dona lloc a la fibra de cel·lulosa convencional que es pot trobar en el paper.

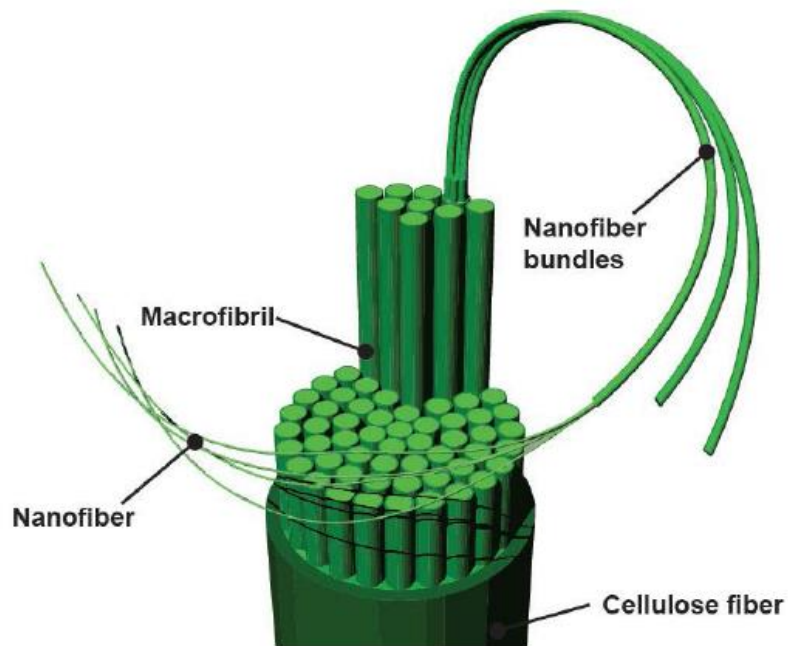


Figura 3-2 Representació esquemàtica d'una fibra de cel·lulosa fins a les nanofibrils.

Per tal d'obtenir les CNF cal fer un tractament a la fibra de cel·lulosa per debilitar-ne l'estructura i facilitar-ne la posterior etapa de desestructurament i evitar problemes d'obturació i desgast excessiu dels equips. Els pretractaments són l'oxidació catalitzada amb TEMPO a pH bàsic [20], oxidació TEMPO a pH neutre [21], la hidròlisi àcida suau [22], la hidròlisi enzimàtica [23] i el refí mecànic. La desestructuració es pot fer amb un homogeneïtzador, un microfluiditzador o un *grinder*. Els pretractaments i mètodes de desestructuració es poden veure a la Figura 3-3.



Figura 3-3 Esquema del procés de producció de les fibres de nanocel·lulosa.

D'entre els pretractaments destaca l'oxidació amb TEMPO que converteix els grups hidroxils a aldehids, cetones i carboxils a temperatura ambient i pressió atmosfèrica [24]. El TEMPO és un catalitzador disponible a nivell industrial que catalitza reaccions d'oxidació molt comunes [25]. La reacció catalitzada que té lloc és l'oxidació del carboni 6 de la glucosa present a la cel·lulosa per mitjà del TEMPO, NaClO i NaBr [26].

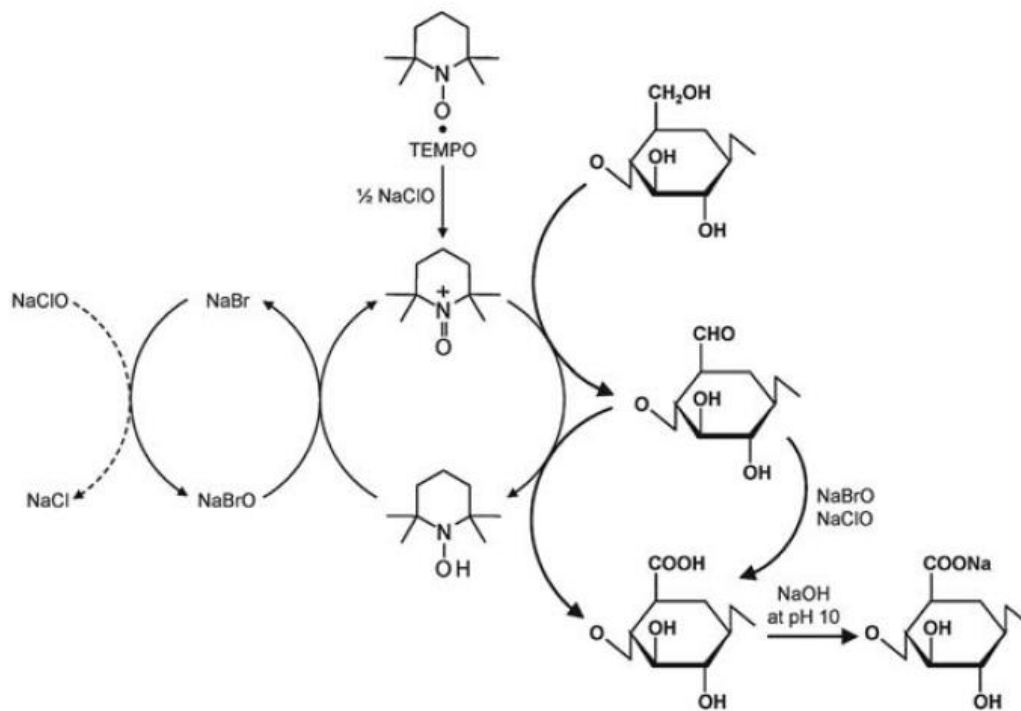


Figura 3-4 Mecanisme de l'oxidació del carboni 6 de la glucosa per mitjà del TEMPO, NaClO i NaBr [26].

Els grups carboxils són més voluminosos que els hidroxils, fet que fa que es generin tensions dins la fibra de cel·lulosa que faciliten la seva posterior desestructuració.

Els tractaments enzimàtics es basen en l'addició d'endo- β -1-4-glucanases a la suspensió de fibres per trencar ens enllaços β -1-4 entre els monòmers de cel·lulosa de la zona amorfa i facilitar la desestructuració [23].

El refí mecànic fa que les fibres de cel·lulosa siguin més curtes i separa els feixos de forma que la desestructuració és més efectiva [27].

De tots els pretractaments, l'oxidació TEMPO és la que permet obtenir CNF amb un radi més petit i major superfície específica tot i que és l'opció més costosa.

Un cop s'ha realitzat el pretractament es passa a l'etapa de desestructuració.

L'homogeneïtzador és un equip que es basa en fer passar la suspensió de fibres pretractades per un anell de compressió amb un orifici de dimensions molt reduïdes mitjançant la impulsió generada per una bomba i un pistó. Les forces de l'impacte i fregament causen la desestructuració de la fibra de cel·lulosa en CNF. El microfluiditzador es basa en el mateix principi operacional que l'homogeneïtzador però en aquest cas, la suspensió de fibres es fa passar per un conducte amb forma de Z que

genera elevades forces de fricció. En tots dos aparells es permet treballar amb suspensions de fibres amb una consistència entre l'1% i el 3%.

Finalment, el *grinder* es basa en el refí de pedra convencional de les indústries paperes però de major precisió. L'aparell exerceix forces de fricció entre el rotor i l'estator i les fibres, permetent treballar a consistències de fins el 10%.

En l'obtenció de CNF, el contingut d'hemicel·luloses i lignina té un gran impacte sobre les seves propietats finals. Les hemicel·luloses i una certa quantitat de lignina poden resultar beneficiosos per la desestructuració [28] [29].

Actualment la producció anual de nanocel·lulosa és molt petita a causa de que la tecnologia està en etapa de desenvolupament. L'empresa Innventia produeix 100 kg diaris de nanocel·lulosa.

3.1.2 Polipirrol

D'entre els polímers conductors més usats per la fabricació d'elèctrodes (PANI, PPy i PTh), el polipirrol és el que té un monòmer menys perillós per la salut i menys inflamable, a més de ser el més soluble en aigua i obrir la porta a processos industrials lliures de solvents orgànics. És conductor en una forma oxidada o reduïda, tot i que el més comú és utilitzar-lo en la forma oxidada perquè té un potencial de reducció molt baix. La forma fonamental no és conductora [17] [18] [19]. Es pot obtenir per electrodeposició sobre un substrat o per reacció química amb un oxidant, l'oxidant més comunament utilitzat és el clorur fèrric.

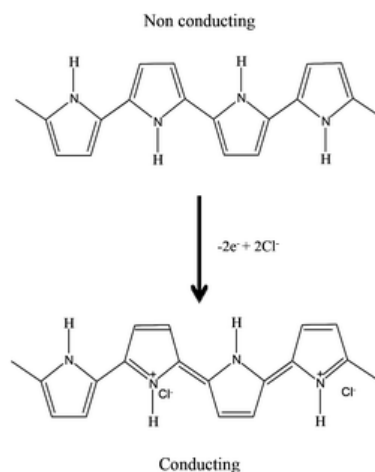


Figura 3-5 Estructura del PPy [30].

La conductivitat del PPy s'associa a dos efectes combinats, el transport d'electrons per les cadenes gràcies a la hibridació sp^2 i a la formació de polarons i bipolarons que permeten un moviment de càrregues en el material que recorda al mecanisme de transport electrònic dels semiconductors, com ara el silici dopat.

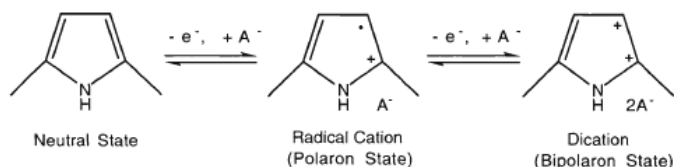


Figura 3-6 Estructura de polaró i de bipolaró, A^- representa un contraió per compensar la càrrega [31].

El PPy és un polímer completament amorf amb una temperatura de transició vítreua elevada a causa de la seva naturalesa aromàtica, fet que el fa molt rígid i fràgil [32].

3.1.2.1 Perillositat del pirrol

El polipirrol és un polímer conductor que s'obté a partir del pirrol. Com la majoria de monòmers utilitzats en la fabricació de plàstics, el pirrol té associada una certa perillositat. No s'ha demostrat que sigui cancerígen però es bioacumula en ronyons, cor i fetge. És el monòmer amb la constant de repartiment octanol-aigua més baixa d'entre els polímers conductors fet que indica que és el que menys es bioacumula d'entre els tres, tal i com es mostra en la Taula 3-1.

Taula 3-1 Valors de la constant octanol-aigua pels monòmers dels polímers conductors més corrents en SC {20} {21} {22}.

Compost	Log Kow
Tiofè	1,81
Anilina	0,9
Pirrol	0,75

No és molt volàtil però cal tenir precaució de no inhalar-ne els vapors. En la Taula 3-2 es mostren valors d'altres substàncies per tal de comparar-ne la volatilitat i el punt d'ebullició.

Taula 3-2 Valors per comparar la volatilitat del pirrol {23} {24}.

Compost	Pressió de vapor a 20 °C (mbar)	Punt d'ebullició a 1 atm (°C)
Metanol	131,6	64,7
Aigua	23	100
Pirrol	8,7	130

Cal tenir precaució en no acostar-lo a cap font d'ignició ja que té un baix punt d'inflamabilitat (33,33°C) {25}.

És important guardar-lo entre 2 i 8 °C sense que entri en contacte amb l'aire ja que l'oxigen és capaç de polimeritzar-lo.



Figura 3-7 NPFA 704 del Pirrol

3.1.2.2 Obtenció industrial del pirrol

El pirrol es pot produir en quantitats industrials a partir de fonts renovables com els residus vegetals com també a partir de derivats del petroli. Cal dir però que la quantitat de pirrol que es pot obtenir a partir de recursos renovables és molt elevada ja que d'un dels seus precursors, el furfural, se'n van produir 800000 tones l'any 2012 a escala global. Entre un 3 i un 10% de la fusta original es pot convertir en furfural per mitjà de la hidròlisi de la fusta amb àcid sulfúric {26}.

Mitjançant una hidròlisi àcida de les hemicel·luloses s'obté un sucre senzill com la xilosa, que si es manté en el medi àcid a temperatura elevada, es deshidrata i s'obté furfural i aigua. El furfural es descomposa en furà i monòxid de carboni mitjançant una reacció catalitzada per pal·ladi i finalment es fa reaccionar el furà amb amoníac per obtenir pirrol, un esquema d'aquest procés en la Figura 3-8 .

El furà es pot obtenir a partir de 1,3-butadiè, que s'obté per *cracking* catalític de petroli, i també es pot obtenir per la descomposició tèrmica de la fusta, sobretot la fusta de pi.

Hi han una gran multitud de mètodes per obtenir el pirrol però els esmentats són els que s'utilitzen industrialment.

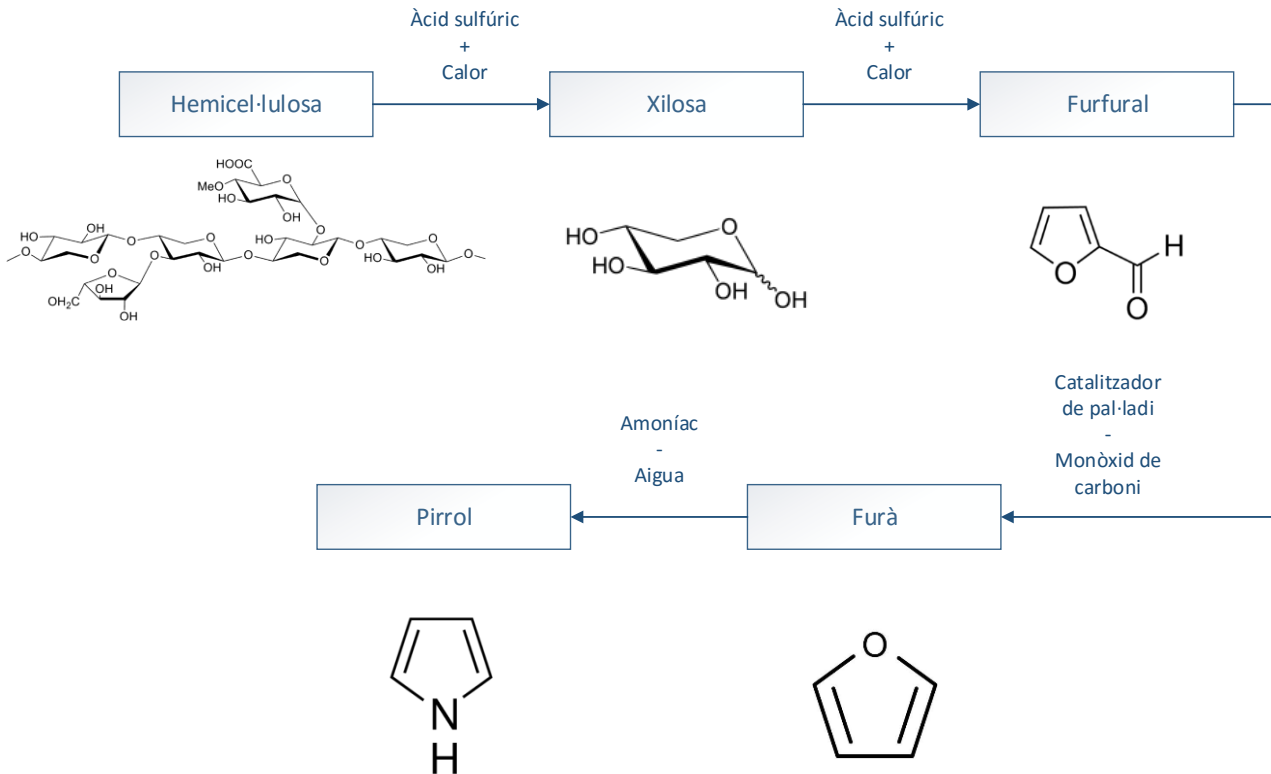


Figura 3-8 Procés d'obtenció del pirrol a partir de les hemicel·luloses de la fusta.

3.1.2.3 Altres aplicacions del PPy

Els supercondensadors són tansols una de les aplicacions del PPy. El polímer té nombroses aplicacions en el cap de la biotecnologia, com per exemple les seves aplicacions en biosensors, en músculs artificials i alliberament de fàrmacs. També pot tenir futur en la fabricació de transistors, teixit tèxtil conductor, tractament d'aigües i membranes de purificació de gasos. Evidentment, les propietats requerides al PPy per cada aplicació varien, per exemple, en el cas de la purificació de gasos es necessita una membrana porosa que ofereixi poca resistència al pas del gas i una resistència mecànica considerable per tal que la membrana pugui aguantar el flux sense trencar-se [33], [34], [35].

3.1.3 Grafit, grafè i òxid de grafè

3.1.3.1 El grafit

El grafit és una de les formes al·lotròpiques del carboni que es pot trobar de forma natural en mines majoritàriament a la Xina, Sri Lanka i Mèxic. També es pot obtenir sintèticament a partir de carbó mineral o coc de petroli en grans forns rotatoris.

A nivell industrial s'utilitza com a material de construcció d'elèctrodes per crear l'arc voltaic en la fosa de l'alumini gràcies a la seva bona conducció elèctrica i estabilitat tèrmica i química. És utilitzat també com a material refractari en forns que treballen a molt altes temperatures o com a principal material de construcció d'alguns reactors nuclears. Aprofitant que és un material inert, es fa servir com a recobriment de tancs d'emmagatzematge de substàncies corrosives o inestables o com a material per a la construcció de bombes i vàlvules que han de canalitzar fluids amb propietats agressives. La seva aplicació com a principal constituent de les mines de llapis és la més coneguda a nivell de carrer i és que aquest material no és un sòlid compacte ni fibrós sinó que té una micro estructura laminada que permet la seva exfoliació. A la Figura 3-9 es pot veure com el grafit està format per làmines de dues dimensions d'anells de carboni formant una xarxa que recorda a un rusc d'abelles. Aquestes làmines estan unides entre elles feblement per forces de Van der Waals i formen una estructura sòlida tridimensional que és el grafit [36].

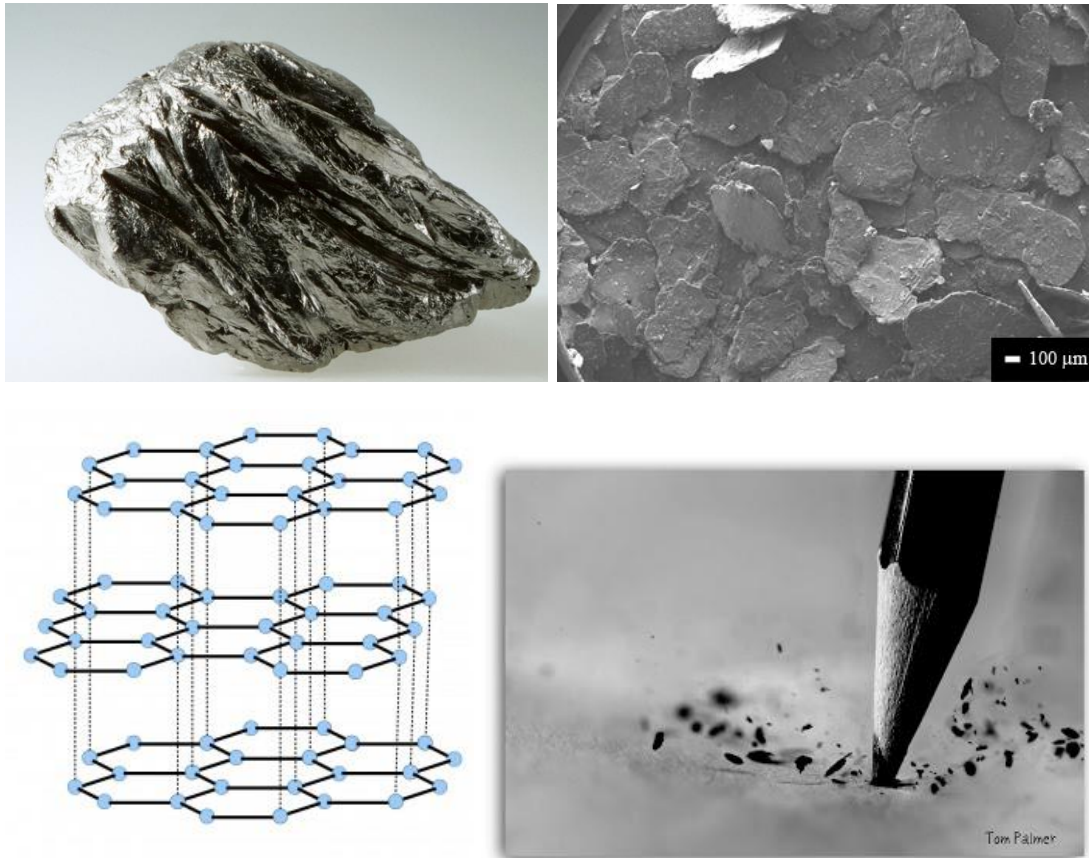


Figura 3-9: A dalt a l'esquerra grafit mineral. A dalt a la dreta grafit a escala micromètrica. A baix a l'esquerra l'estructura nanomètrica laminar del grafit. A baix a la dreta es veu l'exfoliació mecànica

3.1.3.2 El grafè

A l'any 2004, Andre Geim i Konstantin Novoselov van aïllar per primera vegada una única làmina de grafit donant pas a la ciència al descobriment del grafè. El grafè es podria definir com a un material laminar amb una estructura en forma de rusc d'abelles amb un espessor de làmina de tansols un àtom de carboni. La Figura 3-10 il·lustra el concepte del grafè.

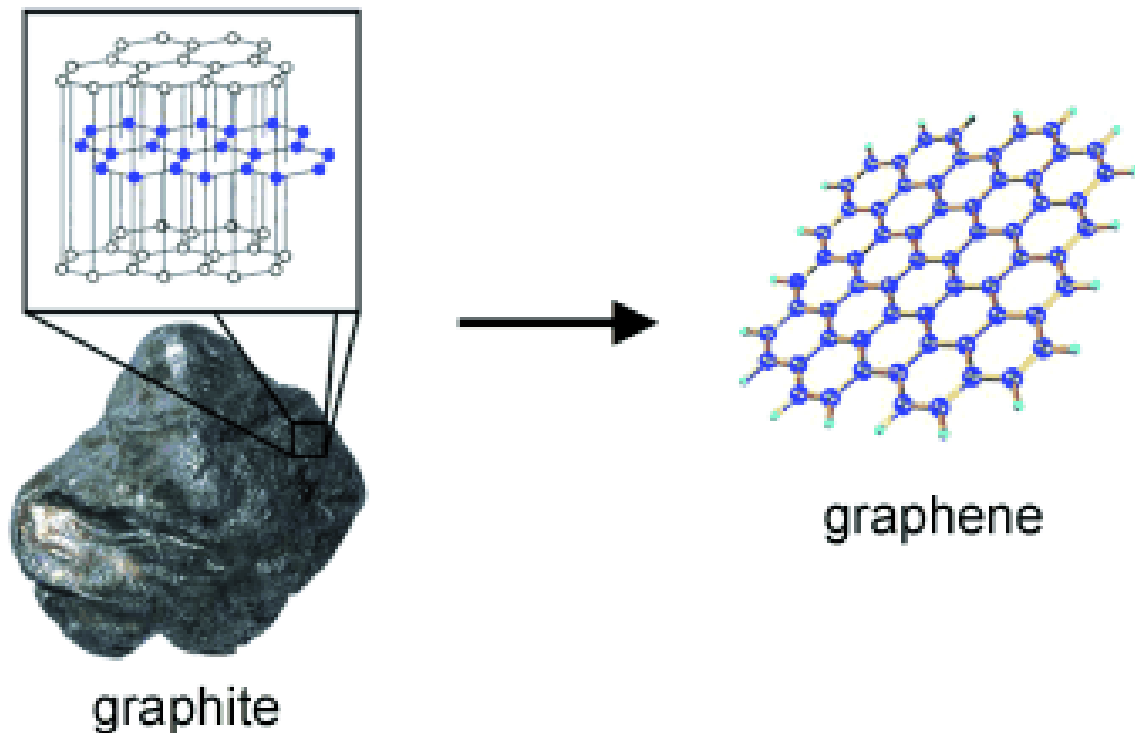


Figura 3-10 Una làmina de grafit és grafè

Les propietats del grafè són molt superiors a les del grafit. El seu mòdul de Young pot arribar a ser 200 vegades superior al de l'acer, la qual cosa implica que és un material molt resistent i a més a més, pel fet de tenir el gruix de un sol àtom de carboni, molt lleuger. Tots aquests factors fan del grafè un excel·lent candidat per ser un material d'interès per la indústria aeronàutica i militar.

És un excel·lent conductor elèctric. La conductivitat elèctrica del grafè pur és de $9,60 \times 10^7$ S/m a 20°C , mentre que la de la plata, la qual presenta la conductivitat més alta entre tots els metalls, és de $6,30 \times 10^7$ S/m a 20°C . Tenint en compte que a més a més dissipa molt fàcilment el calor; que és molt resistent i flexible, esdevé un material amb molt de futur en la indústria electrònica i de l'energia. A més a més, es pot funcionalitzar per otorgar-li propietats de semiconductor, fet que comportaria que en un futur el grafè fos un fort competidor del silici com a material semiconductor [36].

El grafè es pot enllaçar amb altres molècules o grups funcionals per obtenir característiques totalment diferents a les del grafè inicial. Per exemple, el grafè és totalment insoluble en aigua però si s'oxida i s'afegeixen grups hidroxil, epoxi, carboxil entre d'altres en la seva estructura, es torna un material amb afinitat per materials polars i totalment aïllant elèctric.

La qualitat del grafè depèn molt de la matèria primera i del procés d'obtenció. Actualment hi ha varietat de processos d'obtenció de grafè però els que s'estan duent a terme a escala industrial són la deposició química de vapor (CVD) i l'exfoliació.

Amb CVD s'obtenen làmines de grafè sobre un substrat a partir de gasos, com per exemple metà, a elevades pressions i temperatures. És un mètode que permet obtenir làmines de grafè d'alta puresa i de l'ordre de dm^2 . És el tipus de grafè que es requereix a la indústria electrònica.

Per una altra banda, l'exfoliació parteix de grafit i consisteix en separar les làmines de grafè que es troben confinades en l'estructura del grafit per diferents mètodes, principalment l'exfoliació química, l'exfoliació electroquímica i l'exfoliació tèrmica.

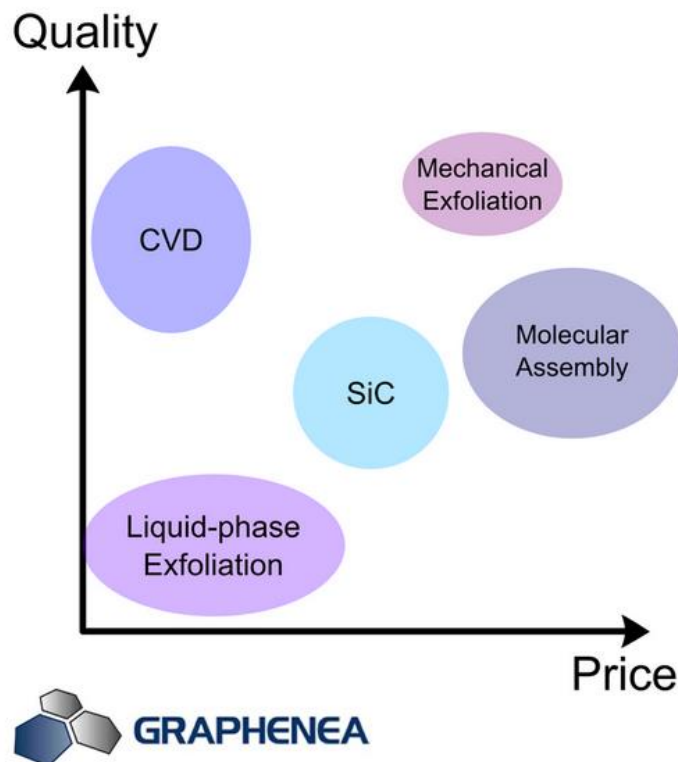


Figura 3-11 Qualitat respecte preu de diferents processos de producció de grafè {27}.

(Source: IDTEchEx 2013)

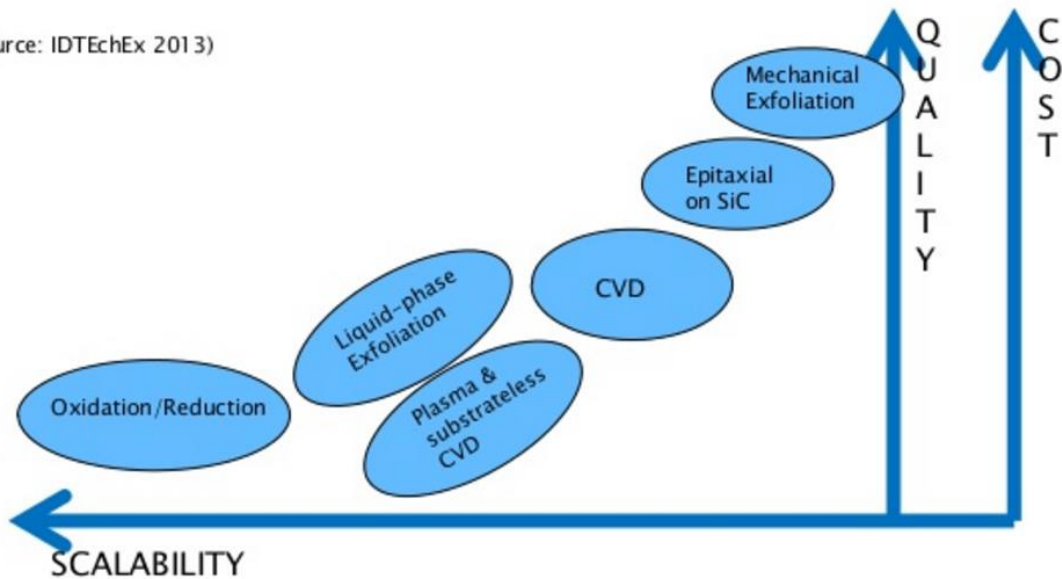


Figura 3-12 Possibilitat de industrialització dels processos de producció de grafè [28].

Mentre que CVD permet depositar films molt fins de grafè amb una gran qualitat, es necessita un substrat on depositar-los. Aquest tipus de grafè és el que es troba en dispositius electrònics flexibles. Per altra banda, amb l'exfoliació s'obtenen planxes nanomètriques de grafè de baixa qualitat, majoritàriament per culpa de les impureses i defectes que es generen durant el procés de producció però que són fàcilment dispersables en gran varietat de dissolvents en funció de les impureses que contenen; per exemple l'òxid de grafè és hidrosoluble gràcies a la gran quantitat de grups funcionals que té i poden formar enllaços d'hidrogen amb l'aigua. Aquestes planxes poden ser químicament modificades per donar lloc a una gran varietat d'aplicacions.

3.1.3.3 Òxid de grafè (GO) i òxid de grafè reduït (RGO)

El grafit s'oxida de forma que s'introdueixen grups hidroxil i epoxi, en la seva majoria, per tal d'augmentar la separació entre les capes de grafè i permetre que les molècules d'aigua penetrin en l'estructura del grafit. Gràcies a l'oxidació, les forces que mantenen les capes de grafè juntes es debiliten i una ultrasonificació és suficient per exfoliar-les. Després d'una centrifugació s'elimina l'òxid de grafit que no s'ha exfoliat i el GO queda en la solució. El GO es pot reduir per recuperar parcialment l'estructura del grafè. A grans trets els canvis químics en l'estructura del grafit i grafè es poden veure en la Figura 3-13.

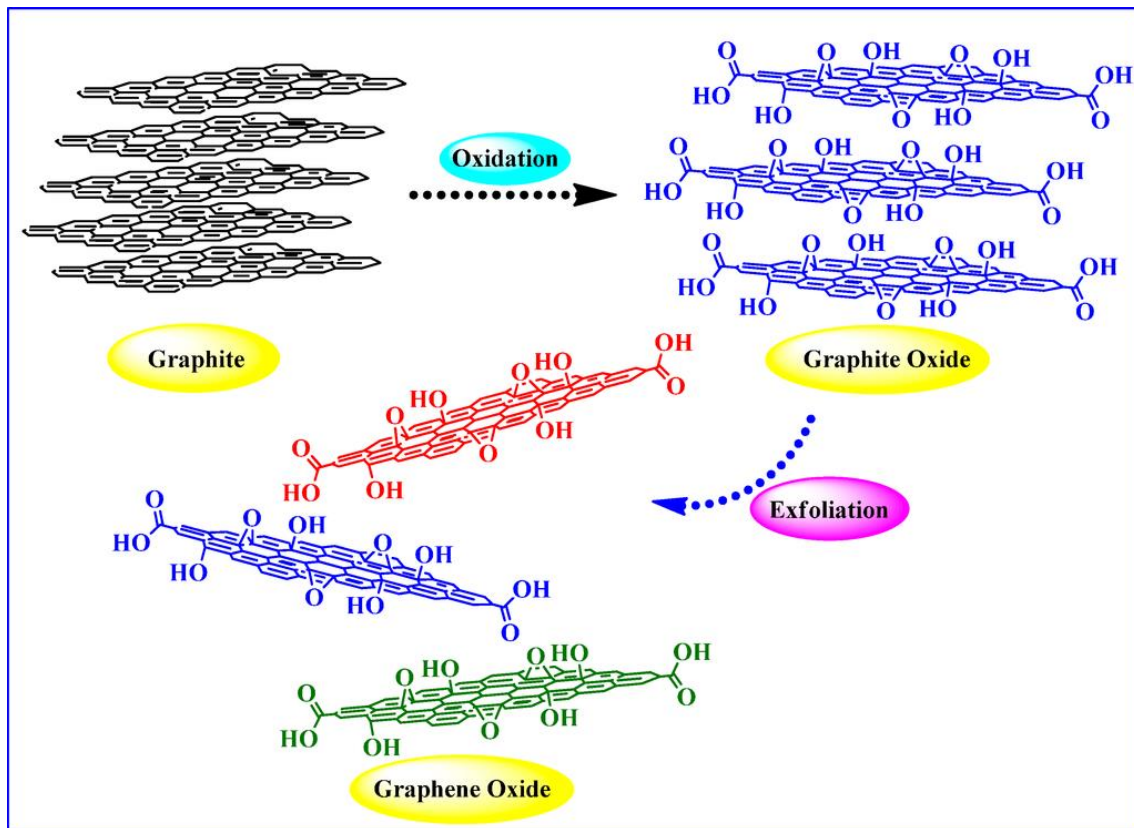


Figura 3-13 Canvis químics en el procés d'oxidació i exfoliació del grafit.

L'òxid de grafit es prepara segons el mètode de Hummers modificat i s'exfolia amb ultrasons per obtenir GO [37] [38].

El GO és un aïllant elèctric i tèrmic amb una gran elevada resistència mecànica però per a ser utilitzat en SC cal que l'estructura del grafè sigui reestablerta. Hi ha multitud de tècniques per recuperar la configuració sp^2 del grafè que es poden veure a la Figura 3-14 però en aquest projecte es tria la via química perquè és fàcil d'escalar i l'elèctrode és un compost que es veuria afectat per temperatures elevades, com les que es necessiten en la reducció tèrmica [36].

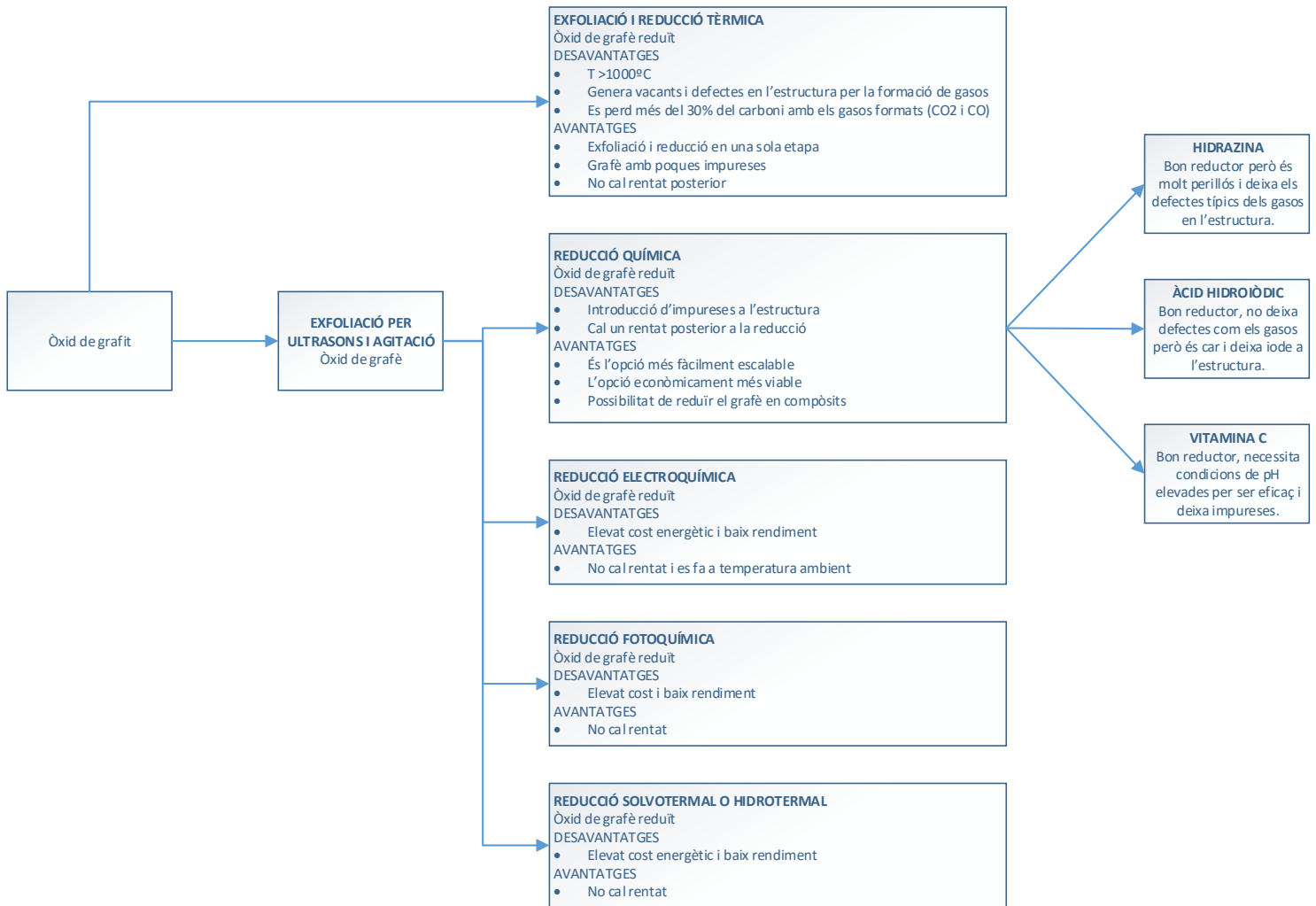


Figura 3-14 Mètodes de reducció de l'òxid de grafè

Les tècniques més utilitzades per reduir el grafè són la reducció tèrmica i la reducció química.

En l'exfoliació i reducció tèrmica es genera CO₂, CO i H₂O en fase gasosa que creen una pressió entre les capes de grafè en l'estructura de l'òxid de grafit fent que aquestes s'exfoliïn, aquests gasos també són els responsables d'eliminar els grups hidroxil, epoxi i carboxil presents en l'estructura, recuperant parcialment la configuració sp² del grafè. Per poder dur aquest procés a terme cal sotmetre l'oxid de grafit a temperatures superiors als 1000°C a més de perdre matèria carbonosa en la fase gasosa, fent que el procés sigui costós energèticament i s'obtingui poc producte respecte de la matèria primera. El producte obtingut conté defectes produïts per l'escapament dels gasos que fan que les planxes de grafè siguin menys flexibles però és un dels mètodes que permet obtenir de les millors conductivitats tèrmiques i elèctriques.

Com que l'equipament per dur a terme processos a temperatures tan elevades són cars i més perillosos que els que operen a temperatura ambient o temperatures moderades i la reducció tèrmica no es pot utilitzar si l'oxid de grafè està en un compost on hi ha materials sensibles a la temperatura, s'ha preferit utilitzar un mètode químic per reduir-lo.

Les substàncies que donen millors resultats en la reducció química del GO són la hidrazina, l'àcid iodhídric i l'àcid ascòrbic, també conegut com vitamina C.

S'ha comparat la reducció d'un film de GO amb N_2H_4 , $NaBH_4$ i HI [39]. Quan s'utilitza HI com a reductor, el film es mantenia intacte i flexible, mentre que amb els altres dos reductors el film es trencava quan estava submergit en la solució, veure Figura 3-15.

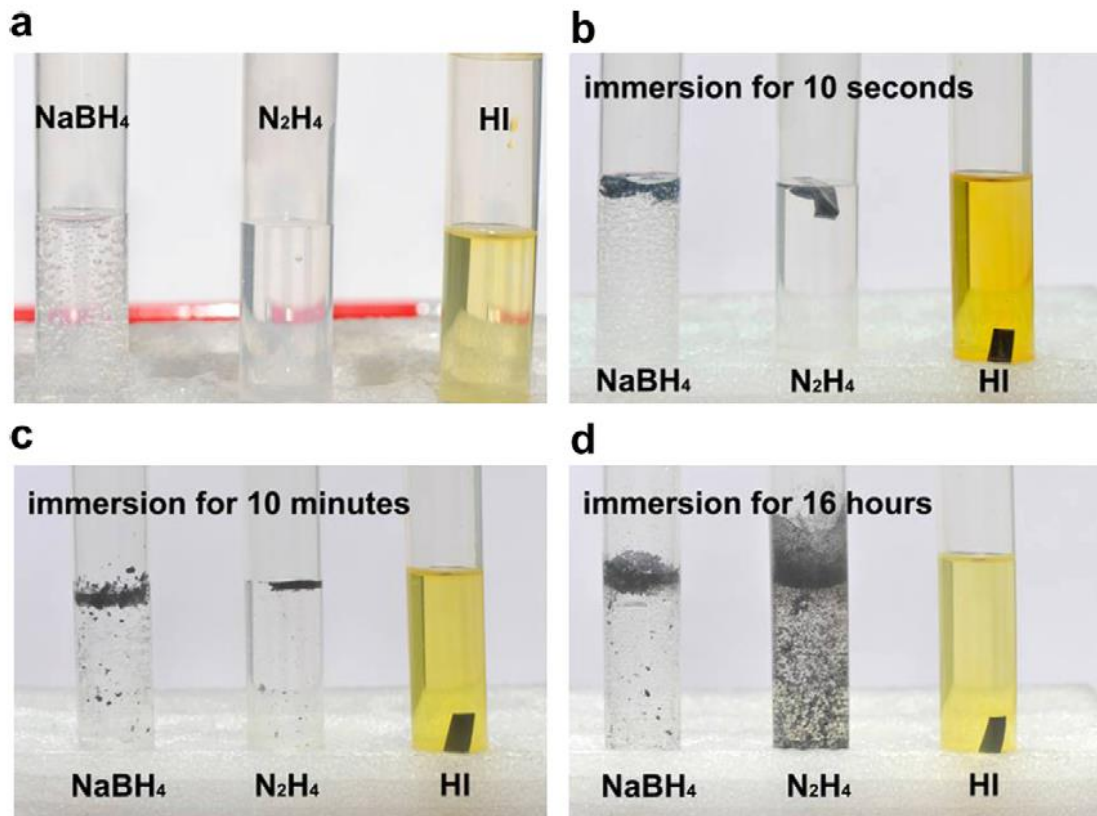


Figura 3-15 Estat del film de GO a diferents temps. Van utilitzar una solució aquosa 50mM de $NaBH_4$, una de 85% $N_2H_4 \cdot H_2O$ i una de HI 55% [39].

El fet que el film es trenqui quan s'utilitza hidrazina o borohidrat de sodi és per la formació de gas en la reacció de reducció del GO. En la micrografia de la Figura 3-16 es pot veure el gran impacte que té la formació de gas durant la reacció de reducció. En el cas del GO sense reduir, el gruix del film és de uns 5 μm a causa dels grups oxidats del pla del grafè; quan es redueix amb HI aquests grups oxidats desapareixen en la seva majoria, permetent que les làmines de grafè estiguin més juntes i el gruix del film es redueixi a la

meitat. Quan s'utilitza vapor d'hidrazina com a reductor el gruix original augmenta deu vegades perquè quan l'hidrazina s'oxida forma N_2 i H_2 que s'escapen de l'estructura en forma gasosa. Aquests gasos perforen i expandeixen les capes de grafè i fan augmentar el gruix del film d'una forma desmesurada. Els gasos també fan que el film es trenqui i perdi flexibilitat.

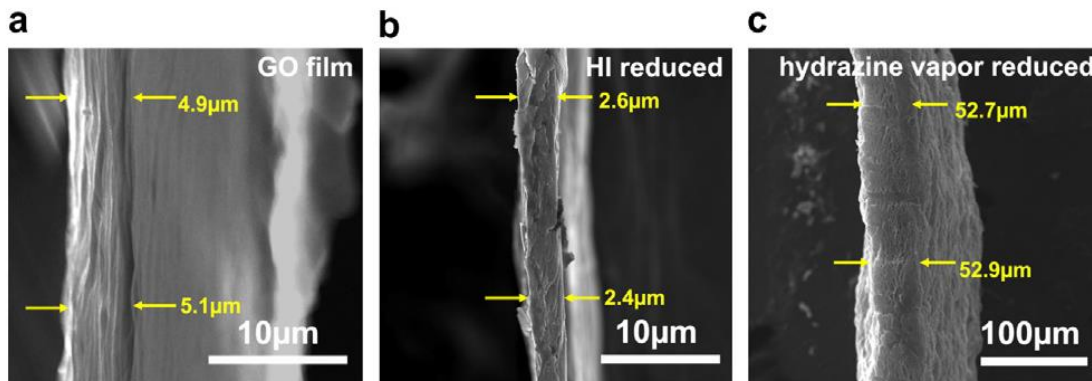


Figura 3-16 Seccions de films de GO reduïts. a) Film de GO original b) GO reduït amb HI c) GO reduït amb vapor d'hidrazina [39].

Qualsevol dels àcids del grup dels halògens serveix per reduir el GO tot i que el més utilitzat és el iodhídric perquè el iode és el que forma l'enllaç més feble amb el carboni i s'elimina de forma espontània de l'estructura del grafè deixant poques impureses. Àcids més econòmics, com el clorhídric, costarien més d'eliminar perquè l'electronegativitat dels elements augmenta a mesura que es puja en un grup de la taula periòdica i l'energia de l'enllaç del clor amb el carboni és més alta que la del iode amb el carboni.

El mecanisme proposat per la reducció del GO amb un àcid d'halògen es pot veure en la Figura 3-17 [39]. Aquests tipus d'àcids són particularment eficaços per l'eliminació de grups epoxi i hidroxil (que són els que hi ha majoritàriament en el pla del grafè) mentre que no eliminen els grups carboxils que es troben a les fronteres de la làmina del GO. Com que els hidroxils i epoxi són els majoritaris, la conductivitat dels films de RGO obtinguts per aquest mètode tenen una conductivitat molt alta, comparable a la dels que s'obtenen amb hidrazina veure Taula 3-3.

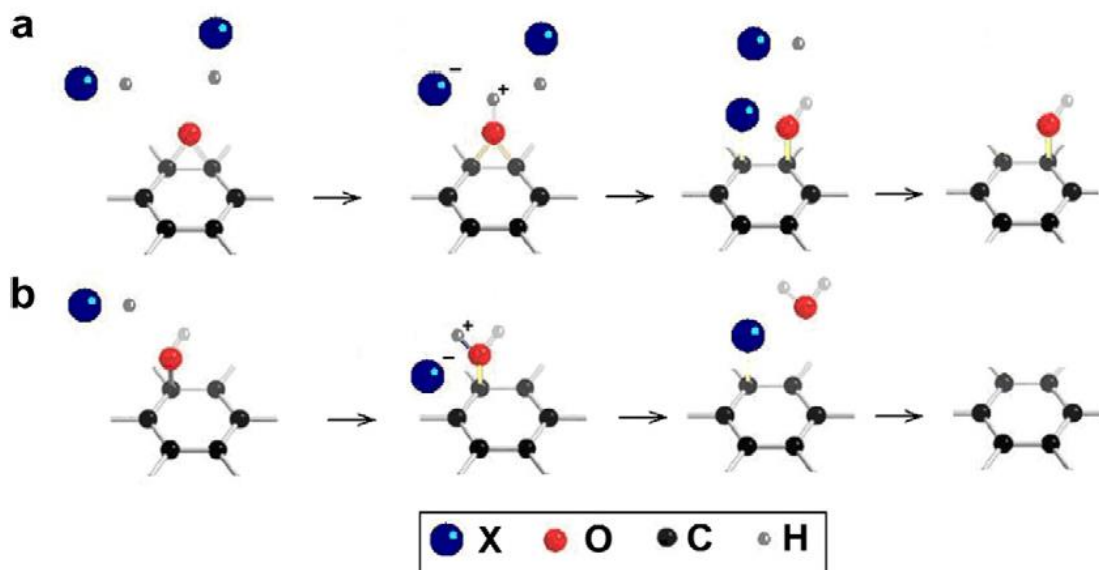


Figura 3-17 a) Mecanisme de l'obertura d'un grup epoxi per un àcid d'halogen on X és l'element de l'halogen b) mecanisme de l'eliminació dels grups hidroxils [39].

L'HI és una bona opció per reduir el GO quan es vol que el medi sigui àcid i no és tant perillós com la hidrazina, tot i que té un cost elevat.

Una alternativa més econòmica a la utilització d'HI és la vitamina C. La producció industrial està ben establerta de fa anys i és un producte de baixa perillositat que el fa atractiu com a possible reductor del GO. S'ha comparat la reducció amb vitamina C, amb hidrazina, amb pirogalol entre d'altres i s'arriba a la conclusió que a 95 °C, un pH entre 9 i 10 i una concentració 2 mM de vitamina C; el GO es pot reduir en tansols 15 minuts, el mateix temps que triga a reduir-lo una solució 1 mM de hidrazina [40].

Taula 3-3 Comparació de diferents mètodes de reducció de GO [41]

Mètode de reducció	C/O	Conductivitat (S/cm)
HI 55%	>14,9	298
Vitamina C	12,5	77
Reducció tèrmica	-	1000
H ₂ SO ₄ 180 °C 12h	>246	202
Hidrazina	12,5	99,6

3.2 Motius pels quals s'han triat els materials i propietats que aporten al producte

En aquest projecte s'han escollit el polipirrol, la nanocel·lulosa i l'òxid de grafè reduït com a materials per formar un compòsit.

El polipirrol pur és una pols que necessitaria un lligand per formar un material amb utilitat, per això s'utilitza la nanocel·lulosa com a suport. Les cadenes de PPy es dipositen sobre les fibres de CNF per mitjà d'enllaços d'hidrogen i el material adquireix la forma d'un paper.

La propietat més interessant que aporten les CNF al material és una estructura porosa, així doncs l'estructura que genera la cel·lulosa serveix com a reservori d'electròlit dins els porus del material. La porositat del compòsit es pot canviar amb diferents formes de processat, com la compressió per formar compòsits amb una porositat baixa per aplicacions d'alta densitat energètica i la liofilització per una alta porositat per aplicacions d'alta potència.

Malauradament, quan el contingut de pirrol és superior al 60% (w/w) en un compòsit amb nanocel·lulosa, el material es torna molt fràgil i no té flexibilitat. Aquest és un dels principals motius pel qual s'afegeix grafè a la formulació ja que aquest hauria de millorar-ne les propietats mecàniques.

El grafè també millora substancialment la ciclabilitat del compòsit. S'ha vist que l'òxid de grafè té un gran impacte en la retenció de capacítància al llarg dels cicles de càrrega i descàrrega [42]. Els compòsits amb GO van retenir el 95% de la capacítància després de 2000 cicles mentre que els que no tenien GO només en van retenir entre el 60 i el 65%. El resultat es pot veure en la Figura 3-18.

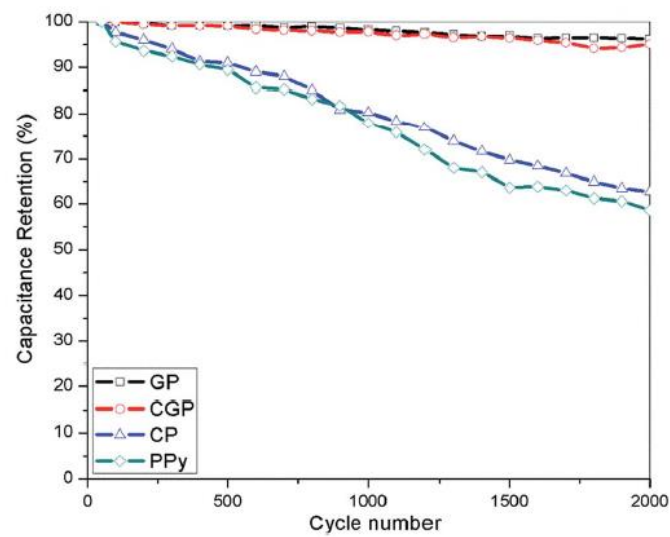


Figura 3-18 Retenció de la capacitància amb el nombre de cicles. GP (òxid de grafè + PPy), CGP(òxid de grafè + PPy + cel·lulosa), CP (PPy + cel·lulosa) [42].

Aquest efecte de millora de la ciclabilitat es deu a que quan els ions entren dins l'estructura del PPy, fan que les cadenes d'aquest hagin de suportar esforços mecànics produïts per l'augment de volum associat al procés de *doping*. Com que el polipirrol és un polímer aromàtic, no pot aguantar els esforços generats i les cadenes es van trencant amb els processos de càrrega i descàrrega. Quan a un material amb PPy s'hi afegeix grafè, els esforços es transmeten al grafè, el qual té unes propietats mecàniques molt superiors i és flexible, de forma que el PPy no pateix tant durant els cicles de càrrega i descàrrega i permet millorar la seva ciclabilitat.

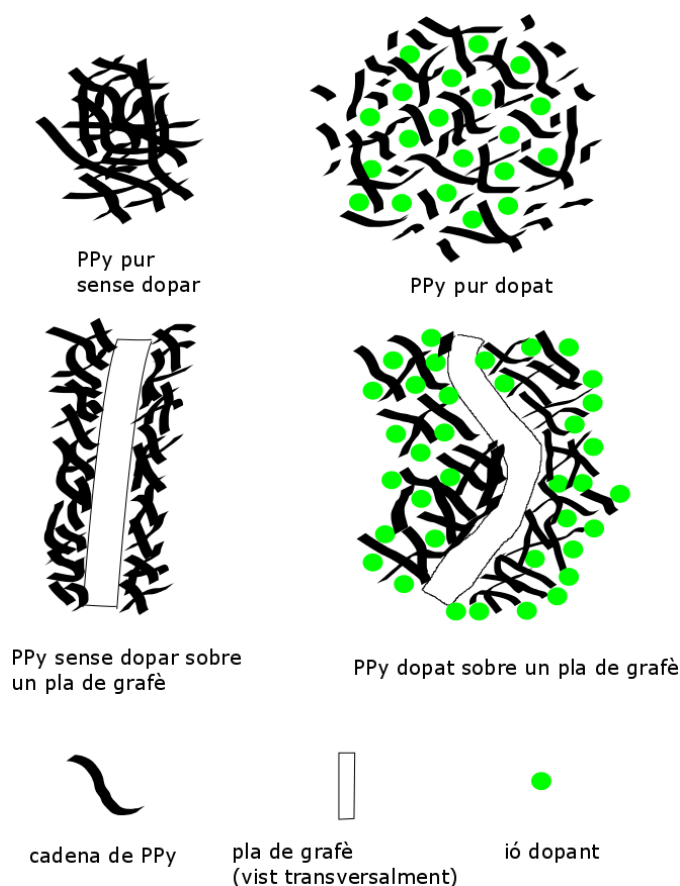


Figura 3-19 Esquema del procés de *doping* del PPy pur i del PPy sobre grafè.

En la Figura 3-19 es pot observar que en el cas del PPy pur, les cadenes es trenquen per l'efecte del canvi de volum, mentre que quan el PPy està sobre el grafè, aquest esmorteix els esforços mecànics generats.

Si l'estructura del grafè original es pot recuperar, aquest també fa que la conductivitat elèctrica i tèrmica del compost millori. Cal tenir en compte que el PPy és conductor en el seu estat dopat i aïllant en el seu estat fonamental; això vol dir que la conductivitat elèctrica del PPy és funció de l'estat de càrrega del SC. Quan el dispositiu està descarregat, l'estructura del PPy conté una menor densitat de càrregues i és menys conductor que en el punt de màxima càrrega. Aquest fet pot tenir un efecte negatiu sobre la potència que és capaç de subministrar el supercondensador perquè quan la càrrega és baixa, la conductivitat del PPy és baixa i no és capaç d'aportar la mateixa potència que quan el dispositiu està totalment carregat. El grafè, que sempre deixa passar el corrent independentment de l'estat de *doping* del PPy, és un additiu molt interessant per millorar la potència del supercondensador si la manca de conductivitat del PPy suposa un impediment. A més, el grafè és capaç d'emmagatzemar càrrega elèctrica pel fenomen de la doble capa de Helmholtz, fet que otorga més capacítancia al material.

De forma resumida, els motius pels quals s'han escollit els materials per formar el compost són els següents:

- Polipirrol: Actua com a material actiu i aporta conductivitat elèctrica i capacítància al material.
- Òxid de grafè reduït: Millora la pobra ciclabilitat del polipirrol, dóna flexibilitat, resistència mecànica, conductivitat elèctrica i tèrmica i contribueix a la capacítància.
- Nanocel·lulosa: Aporta porositat i actua com a suport del polipirrol per millorar-ne les propietats mecàniques.

Pel que fa a l'aprofitament del material un cop ha acabada la seva vida útil; cal esmentar que el grafè, el component més car dins el compost, es podria recuperar mitjançant piròlisi ja que el polipirrol i la cel·lulosa es degraden a temperatures superiors de 500°C [43].

4 Objectius

En el mètode convencional de síntesi del PPy per la via química s'utilitza una quantitat elevada de ferro que queda present en el material després de la seva purificació, tot i utilitzar-se una quantitat desmesurada de líquid de rentat que faria inviable la industrialització del producte. El ferro residual acaba en l'electròlit del dispositiu en forma iònica i en provoca l'autodescàrrega. Fora del mercat dels supercondensadors, el ferro residual també limita l'ús del PPy en les aplicacions biològiques, on l'element acaba essent nociu per les cèl·lules que hi entren en contacte per la formació de radicals altament reactius.

Per aquests motius, l'objectiu principal del treball és l'obtenció i caracterització d'un compost de PPy, CNF i GO amb un mètode alternatiu, utilitzant FeCl_3 en una quantitat catalítica i H_2O_2 com a oxidant, més respectuós amb el medi ambient que permeti obtenir el material amb una quantitat de ferro residual molt menor.

Capítol III

Reactius, equips i procediments

5 Reactius, equips, procediments i mètodes de caracterització

5.1 Reactius

Pirrol

El pirrol és el monòmer que s'utilitza per a la polimerització i obtenció del polipirrol. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich amb una puresa del 98%(w/w).

Clorur fèrric

El clorur fèrric s'ha utilitzat com a agent oxidant per la polimerització del pirrol. El reactiu ha estat subministrat per Acros Organics amb una puresa del 98%(w/w).

Polisorbat 80 o Tween 80

El polisorbat 80 és un surfactant que afavoreix el contacte entre les fibres de cel·lulosa i el pirrol i permet l'estabilització del pirrol. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich amb una puresa del 99%(w/w).

Etilenglicol

L'etilenglicol s'ha utilitzat com a dispersant per l'òxid de grafè. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 99%.

Àcid tetrafluorobòric

S'ha utilitzat l'àcid tetrafluorobòric per acidificar el medi de reacció en les polimeritzacions. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich com una dissolució aquosa amb una puresa del 48%(w/w).

Peròxid d'hidrogen

S'ha utilitzar peròxid d'hidrogen per la polimerització catalítica del polipirrol. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich amb una puresa del 50%(w/w).

Clorur de sodi

S'ha utilitzat com a electròlit per a la voltametria cíclica. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 99%(w/w).

Àcid clorhídric

L'àcid clorhídric s'ha utilitzat com a electròlit en els assajos de voltametria cíclica i com a líquid de rentat dels materials. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 37%(w/w).

Laurilsulfat de sodi

El laurilsulfat de sodi s'ha utilitzat com a surfactant aniònic per dopar el polipirrol. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una concentració 0,004 M.

n-Butanol

El n-butanol s'ha utilitzat com a co-solvent durant la polimerització del polipirrol. El reactiu ha estat subministrat per Proquibasa amb una puresa del 99% (w/w).

Òxid de grafè

L'òxid de grafè actua com a additiu per millorar les propietats mecàniques del compòsit. Un cop reduït també serveix per millorar-ne les propietats elèctriques i tèrmiques. El reactiu ha estat subministrat per Avanzare.

Òxid de grafè en suspensió

L'òxid de grafè actua com a additiu per millorar les propietats mecàniques del compòsit. Un cop reduït també serveix per millorar-ne les propietats elèctriques i tèrmiques. El reactiu ha estat subministrat per Avanzare amb una concentració de 4 g/l.

Àcid hidroiòdic

L'àcid hidroiòdic s'ha utilitzat per reduir l'òxid de grafè una vegada incorporat el compòsit. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich amb una puresa del 55%(w/w).

Polpa d'eucaliptus

La polpa d'eucaliptus, *Eucalyptus globulus*, s'ha utilitzat per obtenir les nanofibres de cel·lulosa. Aquest material fibrós ha estat subministrat per Torras-Papel S.A.

TEMPO

El (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxil o TEMPO és un catalitzador que s'ha utilitzat per induir l'oxidació del grup hidroxil del carboni 6 de la cel·lulosa. El reactiu ha estat subministrat per Sigma-Aldrich amb una puresa del 98%(w/w).

Bromur de sodi

El bromur de sodi s'ha utilitzat per obtenir el gel de nanofibres de cel·lulosa. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 98%(w/w).

Hidròxid de sodi

L'hidròxid de sodi s'ha utilitzat per regular el pH durant la reacció d'oxidació de les fibres de cel·lulosa amb el TEMPO. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 95%(w/w).

Hipoclorit de sodi

L'hipoclorit de sodi s'ha utilitzat per oxidar les fibres de cel·lulosa amb l'ajuda del TEMPO. El reactiu ha estat subministrat en forma de lleixiu per Lejía Conejo amb una puresa del 7,5%(w/w).

Àcid nítric

L'àcid nítric s'ha utilitzat per digerir les cendres per conèixer el contingut de ferro residual. El reactiu ha estat subministrat per Scharlau amb una puresa del 68,5% (w/w).

5.2 Equips

5.2.1 *Reactor de vidre encamisat*

El reactor s'ha utilitzat com a recipient per fer les reaccions ja que disposa d'un encamisat que permet controlar fàcilment la temperatura. Té un volum màxim de 250 ml i el fabricant és Scharlab.

5.2.2 *Bany tèrmic*

El bany s'utilitza per mantenir la temperatura de reacció, té un sistema de calefacció i un altre de refrigeració. S'ha utilitzat per mantenir a temperatura constant l'encamisat del reactor. El fabricant és Colora messtechnik GMBH. El model és el WK 2DS.



Figura 5-1 Bany tèrmic

5.2.3 *Muntatge de filtració al buit*

Està compostat per un embut Büchner de 7,8 cm de diàmetre, capacitat de 1000 ml i un Kitasato connectat a una bomba de buit. Per tal de retenir el material es fan servir filtres de nitrocel·lulosa amb un pas de llum de 0,22 μm , suportats per una reixa d'acer inoxidable.



Figura 5-2 Muntatge de filtració al buit

5.2.4 *Premsa amb plaques calefactores*

La premsa permet compactar el material i assecat-lo. Disposa d'un circuit d'oli comprimit mitjançant aire comprimit (5 bars) i de dues plaques calefactades per assecat. El fabricant és IDM Test model 11.1098.



Figura 5-3 Premsa amb plaques calefactores

5.2.5 *Sonificador*

El sonificador permet dispersar les nanofibres de cel·lulosa i el polipirrol per mitjà d'ultrasons. Disposa d'una cambra insonoritzada on hi ha la punta de sonificació. El fabricant és Qsonica i el model és el Q700.

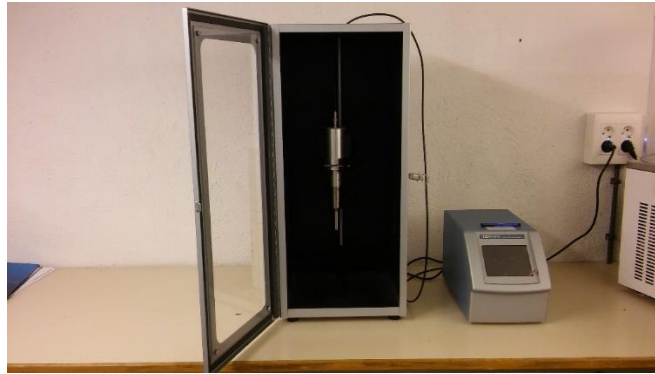


Figura 5-4 Sonificador

5.2.6 *Desintegrador*

El desintegrador es fa servir per dispersar la polpa d'eucaliptus abans de la reacció d'oxidació catalitzada pel TEMPO. Té un motor elèctric que fa girar un agitador amb puntes afilades. El fabricant és Papelquímia, S.A.



Figura 5-5 Desintegrador

5.2.7 *Homogeneïtzador*

L'homogeneïtzador serveix per desestructurar les fibres de cel·lulosa després de la reacció d'oxidació catalitzada pel TEMPO per obtenir les nanofibres. El fabricant és GEA Niro Soavi i el model és el Panda Plus 2000H.



Figura 5-6 Homogeneïtzador

5.2.8 Termobalança

La termobalança es fa servir per determinar ràpidament la consistència de la polpa d'eucaliptus. Disposa d'una resistència calefactors que permet evaporar l'aigua mentre la balança enregistra el pes de la polpa abans i després de l'assecat. El fabricant és Sartorius AG i el model és el MA35M.



Figura 5-7 Termobalança

5.2.9 Peu de rei digital

S'utilitza un peu de rei amb un mesurador d'alta precisió per mesurar el gruix de les mostres. El fabricant és POWERFIX Profi+ i el model el Z22855.



Figura 5-8 Peu de rei digital

5.2.10 Multímetre i higròmetre

El multímetre s'utilitza per mesurar la resistència elèctrica dels materials. El fabricant és Agilent i el model és el 34461A. Sempre es fa la mesura tenint en compte la humitat i temperatura de l'ambient ja que aquests paràmetres afecten sensiblement la conductivitat elèctrica. El fabricant del higròmetre és Testo i el model és el 608-H1.



Figura 5-9 Multímetre i higròmetre

5.2.11 Potenciostat, elèctrodes i cel·la electroquímica

El potenciostat s'ha utilitzat pels anàlisis de voltametria cíclica. El fabricant és CH Instruments i el model és el CHI620.

Els elèctrodes que s'han utilitzat per la voltametria són l'elèctrode de referència Ag/AgCl i l'elèctrode contrari de làmina de platí, ambdós subministrats per Metrohm Autolab.

La cel·la electroquímica consta d'un vas de vidre que encaixa amb una tapa foradada que permet tenir els elèctrodes a una distància constant, fabricada per Metrohm Autolab.



Figura 5-10 Potenciostat (esquerra) i cel·la electroquímica amb elèctrodes (dreta)

5.2.12 Aparell de FTIR-ATR

Les mostres han estat analitzades mitjançant un espectrofotòmetre FTIR-ATR, utilitzant un equip proveït per Bruker, model Alpha FT-IR. La finestra d'escombrat ha estat entre els 400 i 4000 cm^{-1} , amb una resolució de 4 cm^{-1} .



Figura 5-11 Aparell de FTIR-ATR

5.2.13 Microscòpi electrònic de rastreig

La superfície dels composts s'ha estudiat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig, fent servir un equip S4100 de Hitachi, Japó. Les mostres van ser prèviament recobertes amb una capa de carboni per tal de dotar-les de suficient conductivitat elèctrica.



Figura 5-12 Microscòpi electrònic de rastreig

5.2.14 Anàlisi elemental CHNS/O

L'anàlisi elemental s'ha utilitzat per determinar el contingut de nitrogen de les mostres i poder calcular la quantitat de pirrol que contenen. El model és el CHNS/O 2400 de PerkinElmer.



Figura 5-13 Analitzador elemental CHNS/O

Per calcular el percentatge en pes de Py que contenen les mostres, es parteix del percentatge en pes de N elemental i tenint en compte que cada mol de Py té un mol de N, es calcula el percentatge en pes de Py.

5.2.15 Espectrofotòmetre d'absorció atòmica

S'ha utilitzat la tècnica d'espectrometria d'absorció atòmica per determinar la quantitat de ferro residual en les mostres. El fabricant és Varian, model SpectrAA 220FS.



Figura 5-14 Espectrofotòmetre d'absorció atòmica

5.3 Procediments d'obtenció de materials

5.3.1 Procediment de preparació de les nanofibres de cel·lulosa TEMPO 15

Per tal de dur a terme la reacció d'oxidació TEMPO, en primer lloc cal conèixer la sequetat de la polpa d'eucaliptus. La sequetat es determina amb la balança termogravimètrica.

Un cop coneguda la sequetat es pesa la quantitat de pasta necessària, es talla en trossos petits i s'introdueix al desintegrador juntament amb aigua desionitzada fins que l'aigua omple tres quartes parts del desintegrador. Es procedeix a desintegrar durant vint minuts amb l'objectiu de dispersar-les.

Es filtra la pasta desintegrada en un filtre de roba per eliminar l'aigua de la suspensió i obtenir un tortó, del qual es calcula la sequetat amb la balança termogravimètrica i que típicament té una sequetat del 10%. La polpa d'eucaliptus es guarda a 4 °C dins la nevera.

Per fer la reacció d'oxidació TEMPO es pesa la quantitat de polpa necessària, normalment se'n fan 30 g de fibra seca, i els reactius es pesen en funció de la quantitat de cel·lulosa que es vol oxidar, els valors es poden veure a la Taula 5-1.

Taula 5-1 Quantitat de reactius necessàris per la reacció d'oxidació TEMPO 15mmol, l'hipoclorit de sodi està en forma de lleixiu al 7,4% (w/w).

Reactiu	Quantitat respecte un gram de fibra seca
NaBr	0,1 g
TEMPO	0,016g
NaClO	15 mmols

En primer lloc, es dissol el TEMPO i el NaBr amb aigua desionitzada en aproximadament tres quartes parts del volum final de la reacció. Un cop s'ha dissolt tot, s'hi afegeix la polpa d'eucaliptus i el lleixiu s'aboca lentament mantenint el pH a 10. La fibra ha de quedar més o menys a una consistència de l'1% respecte el pes de líquid en el reactor.

A mesura que les fibres s'oxiden, la concentració de grups carboxílics en elles augmenta i el pH de la suspensió baixa lentament. El pH es manté a 10 afegint una solució 1 M de NaOH.

La reacció s'acaba quan el pH es manté constant, la reacció sol durar aproximadament 5 hores a una temperatura de 20 °C. Si durant la reacció s'ha consumit tot l'hipoclorit de sodi, el color de la suspensió es blanc, altrament, si encara queda hipoclorit dissolt, la suspensió té un color groc a causa de la presència de l'hipobromit de sodi que es forma quan els bromurs reaccionen amb l'hipoclorit.

Finalment es filtra i renta la fibra oxidada tres cops amb aigua desionitzada en el filtre de roba. És senzill saber si han quedat restes del catalitzador en la fibra perquè aquest fa una olor molt característica i és fàcilment detectable amb l'olfacte encara que n'hi hagi poca quantitat.

La fibra oxidada es pot guardar a la nevera o passar directament per l'homogeneitzador. Per desestructurar les fibres en l'homogeneitzador, aquestes han d'estar dispersades en aigua desionitzada amb una concentració entre l'1 i el 2% (w/w).

Les fibres TEMPO 15 es desestructuren fàcilment, de forma que passant la suspensió de fibres dos cops a 700 bars per l'homogeneitzador s'obté el gel de nanofibres de cel·lulosa.

5.3.2 Procediment de dispersió de l'hidrogel de CNF

L'hidrogel de CNF conté aproximadament un 1% (w/w) de CNF. A aquesta concentració de nanofibres, la suspensió es troba en forma de gel i no es pot utilitzar per la seva

elevada viscositat. Per aquest motiu, l'hidrogel es dilueix amb aigua i la suspensió adquireix una viscositat que permet que es pugui mesclar amb un agitador magnètic.

L'agitació mecànica no és suficient per dispersar perfectament les nanofibres, de forma que un cop l'hidrogel s'ha diluït i dispersat mecànicament, aquest es sonifica amb l'equip d'ultrasons.

Típicament, una determinada massa de nanofibres es dilueix amb aigua desionitzada (la mínima quantitat d'aigua que s'ha utilitzat ha estat 30 ml d'aigua per 160 mg de CNF). Les fibres es suspenen en l'aigua mitjançant un agitador mecànic fins que l'aparença del gel és homogènia. Seguidament, la suspensió es posa dins un bany de gel i es sonifica amb l'equip d'ultrasons durant 10 minuts, amplitud del 100% amb *pulse-on* de 5 minuts i un *pulse-off* de 2 minuts. Els ultrasons desfane els aglomerats de CNF i permeten una dispersió notablement superior a la que es pot aconseguir amb l'agitació mecànica.



Figura 5-15 CNF abans de ser sonificades (esquerra) i després de ser sonificades (dreta)

5.3.3 Procediment generalitzat d'obtenció d'un compòsit de PPy amb CNF en el medi de reacció (PPyCNF)

Totes les mostres es van rentar amb HCl 0,5 M en el muntatge de filtració. Sempre s'abocava el producte de la reacció en el Büchner i s'eliminava el medi de reacció per filtració. Abans que el tortó quedés sec, s'afegia en el Büchner la quantitat d'HCl 0,5 M

de rentat especificada a la Taula 5-2 per cada mostra fins que el tortó quedava consistent però humit.

Taula 5-2 condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment

Codi de mostra	Procediment	Pirrol (g)	FeCl ₃ (g)	H ₂ O ₂ (g)	HBF ₄ (g)	CNF (g)	Temps (h)	Temperatura reacció (°C)	% Py (w/w)	HCl 0,5 M de rentat (ml)
PPyCNF-Fe-2h	5.3.3.2	1,064	6,145	-	6,638	0,336	2	7	57,697	700
PPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	5.3.3.1	1,064	1,348	0,866	6,638	0,338	2	7	56,834	700
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	5.3.3.1	2,121	1,348	0,866	6,638	0,338	2	7	63,403	700
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -4d	5.3.3.1	2,121	1,348	0,866	6,638	0,338	96	7 (2 h) 20 (94 h)	64,071	700
PPyCNF-H ₂ O ₂ -24h	5.3.3.1	1,064	0,250	1,985	6,638	0,323	24	7	38,431	700

5.3.3.1 Procediment de polimerització catalitzada per FeCl₃ i H₂O₂ com a oxidant

Cal esmentar que el volum de reacció sempre ha estat aproximadament de 130 ml. D'una mateixa reacció es poden obtenir dos elèctrodes.

En primer lloc es dilueixen aproximadament 330 mg de CNF (pes sec) amb 60 ml d'aigua desionitzada i es dispersen segons el procediment de dispersió anteriorment esmentat. La suspensió de CNF s'aboca dins el reactor ja que és el reactant amb major volum i és de vital importància que assoleixi la temperatura de reacció de 7°C.

Com que el PPy es degrada a pH proper a 7, cal que el medi de reacció sigui fortament àcid i s'hi afegeix HBF₄, normalment un total de 36 ml d'una dissolució 2,1 M, vint dels quals s'utilitzen per dissoldre el FeCl₃ i setze serveixen per acidificar les CNF. L'àcid s'ha d'introduir amb molta cura sobre les CNF, sobretot les primeres gotes, perquè quan la concentració de H⁺ augmenta; els grups carboxílics de les fibres TEMPO15 es protonen i les càrregues negatives a la superfície de les fibres disminueixen, fet que implica que la repulsió electrostàtica entre elles és menor i la viscositat de la suspensió augmenta bruscament perquè les fibres tenen més facilitat per formar enllaços d'hidrogen entre elles. L'augment de viscositat és tan brusc, sobretot quan les CNF han estat sonificades, que cal controlar l'agitació perquè la barra magnètica es queda encallada. Un cop s'ha aconseguit que l'agitació sigui estable, l'àcid es pot afegir sense problemes.

Quan les CNF han arribat a la temperatura, s'addiciona el pirrol gota a gota. La mescla es deixa en agitació durant 5 min a 700 rpm per tal que el pirrol es dissolgui i s'afavoreixi el contacte del pirrol amb les fibres.

Posteriorment, s'hi aboca gota a gota el FeCl_3 dissolt i es deixa en contacte durant 5 min.

Finalment s'hi afegeix el peròxid en dos cops, primer 1,6 ml i al cap de 45 min 1 ml H_2O_2 30% (w/w). En el cas del PPyCNF- H_2O_2 -24h tot el peròxid es va introduir al reactor de cop a l'inici de la reacció.

La reacció es deixa transcórrer el temps necessari.

Les condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment es mostren a la Taula 5-2.

5.3.3.2 Procediment de polimerització amb FeCl_3 com a oxidant

Es procedeix de la mateixa forma que amb la reacció amb peròxid d'hidrogen però es canvia la forma d'afegir l'àcid i el ferro. En aquest cas, el FeCl_3 s'aboca lentament sobre una mescla de 30 ml de HBF_4 2,1 M i 20 ml d'aigua. El vas de precipitats on es dissol el FeCl_3 està submergit dins un bany de gel per tal que el líquid arribi a la temperatura de reacció, ja que el calor de dissolució del FeCl_3 fa augmentar la temperatura de la dissolució. Les CNF s'acidifiquen de la mateixa forma que amb la metodologia del peròxid d'hidrogen però es fan servir 6 ml de HBF_4 2,1 M enlloc de 16, ja que la resta és necessària per la dissolució del FeCl_3 .

Les condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment es mostren a la Taula 5-2.

5.3.4 Procediment generalitzat d'obtenció de polipirrol sense CNF

Totes les mostres es van rentar amb HCl 0,5 M en el muntatge de filtració. Sempre s'abocava el producte de la reacció en el Büchner i s'eliminava el medi de reacció per filtració. Abans que el tortó quedés sec, s'afegia en el Büchner la quantitat d'HCl 0,5 M de rentat especificada a la Taula 5-3. Després de la neteja, unes mostres es van assecar a 55 °C durant 24 h i posteriorment van ser molturades, mentre que unes altres es van netejar i guardar humides a la nevera a 4 °C, es va determinar la seva consistència (en el codi de mostra contenen la paraula –moll).

Taula 5-3 condicions de reacció i quantitats de reactants per cada experiment

Codi de mostra	Procediment	Pirrol (g)	FeCl ₃ (g)	H ₂ O ₂ (g)	HBF ₄ (g)	Altres	Temps (h)	Temperatura reacció (°C)	% N (w/w)	HCl 0,5 M de rentat (ml)
PPy-Fe-sense additiu	5.3.4.2	2,818	16,22	-	6,638	-	5	7	-	2000
PPy-Fe-additiu	5.3.4.3	2,818	16,193	-	6,638	n-butanol: 3 ml laurilsulfat de sodi: 0,006 mol	5	7	-	2000
PPy-H ₂ O ₂ -2h-moll	5.3.4.1	2,130	1,274	0,866	6,638	-	2	7	15,28	700
PPy-Fe-5h-moll	5.3.4.2	2,901	16,493	-	6,638	-	5	7	15,64	700
PPy-H ₂ O ₂	5.3.4.1	2,901	1,341	0,866	6,638	-	5	7	-	2000

5.3.4.1 Procediment de polimerització catalitzada per FeCl₃ i H₂O₂ com a oxidant

En primer lloc, la major part del volum de reacció s'introdueix al reactor per tal que arribi a la temperatura adequada, consistint de 30 ml de HBF₄ 2,1 M i 70 ml d'aigua desionitzada. Quan la temperatura del reactor és l'adequada, s'hi afegeix la quantitat de pirrol necessària per cada experiment i es deixa en agitació durant 5 minuts a 700 rpm. Paral·lelament, es dissol el FeCl₃ corresponent amb 6 ml de HBF₄ 2,1 M i 20 ml d'aigua desionitzada i es refreda la dissolució amb un bany de gel fins a la temperatura del reactor.

La dissolució de clorur fèrric s'ha abocat al reactor i s'ha deixat que la polimerització procedeixi durant 5 minuts. Transcorregut aquest temps, s'hi ha afegit el peròxid d'hidrogen en dos cops per evitar la sobreoxidació excessiva del producte, primer 1,6 ml i al cap de 45 min 1 ml H₂O₂ 30% (w/w). El volum total de reacció sempre ha estat proper als 130 ml.

Els detalls de les reaccions es poden visualitzar a la Taula 5-3.

5.3.4.2 Procediment de polimerització amb FeCl₃ com a oxidant

Es procedeix com en el cas anterior però el clorur fèrric es dissol amb 6 ml de HBF₄ 2,1M i 50 ml d'aigua desionitzada, ja que la dissolució s'escalfa considerablement. El volum de reacció també és de 130 ml i en aquest cas no s'afegeix peròxid d'hidrogen.

Els detalls de les reaccions són a la Taula 5-3.

5.3.4.3 Procediment de polimerització amb FeCl₃ com a oxidant, n-butanol i laurilsulfat de sodi com a additiu

Es dissolen 3 ml de pirrol (98% w/w), 3 ml de n-butanol, 36 ml de HBF₄ 2,1 M en 50 ml de laurilsulfat de sodi 0,04 M. De forma paral·lela, es dissolen 16,7 g de FeCl₃ (98% w/w) en 100 ml de laurilsulfat de sodi 0,04 M.

Quan les dues solucions arriben a la temperatura de reacció, la dissolució de clorur fèrric s'aboca lentament dins el reactor a on hi ha la dissolució que conté el pirrol i es deixa la reacció a 7 °C durant 5 h.

Els detalls de les reaccions es poden veure a la Taula 5-3.

5.3.5 Procediment d'obtenció d'un compost de polipirrol prèviament sintetitzat sobre CNF (PPy->CNF)

Taula 5-4 Quantitat de reactius per les mostres del tipus PPy->CNF

Codi de mostra	Codi del PPy	PPy (g)	CNF (g)	% Py (w/w)
PPy-Fe-moll->CNF	PPy-Fe-5h-moll	0,393	0,168	52,503
PPy-H ₂ O ₂ -moll->CNF	PPy-H ₂ O ₂ -2h-moll	0,800	0,174	60,142
PPy-Fe->CNF	PPy-Fe-sense additiu	0,387	0,168	-
PPy-H ₂ O ₂ ->CNF	PPy-H ₂ O ₂	0,798	0,181	-

Es pesa una quantitat de CNF i s'hi afegeixen 30 ml d'aigua desionitzada. La barreja es dispersa tal i com s'ha esmentat anteriorment en el procediment de dispersió de les CNF.

Quan les CNF s'han dispersat, s'hi afegeixen lentament 7 ml d'HCl 4 M per portar el pH de la suspensió a un valor inferior a 1.

Una determinada quantitat de PPy es dispersa en 30 ml d'HCl 0,5 M i es sonifica durant 2 minuts a una amplitud del 60%. Si el codi de la mostra de la Taula 5-4 conté la partícula “-moll” indica que el PPy no es va assecat, si no la conté indica que es va assecat a 55 °C i molturat. Les dues suspensions es barregen i es mantenen en contacte durant 24 h.

Transcorregudes 24h, el compost es filtra al buit i s'asseca segons el procediment d'assecat. En aquest cas no cal rentar amb HCl 0,5 M perquè el PPy ja ha estat prèviament rentat durant la seva síntesi.

Els detalls es poden veure a la Taula 5-4.

5.3.6 Procediment d'obtenció d'un compòsit de PPyCNF amb GO

Un compòsit de PPy/CNF es prepara segons procediment generalitzat d'obtenció d'un compòsit de PPy/CNF amb CNF en el medi de reacció, esmentat anteriorment 5.3.3.1. Quan el temps de reacció ha transcorregut, la suspensió es sonifica durant 2 minuts a una amplitud del 60%.

Seguidament, es divideix la suspensió en dues meitats amb el mateix pes. En una de les meitats se li afegeix la suspensió de GO i es deixa en agitació a 500 rpm durant 10 min. L'altra meitat es descarta.

Totes les mostres es van rentar amb HCl 0,5 M en el muntatge de filtració. Sempre s'abocava el producte de la reacció en el Büchner i s'eliminava el medi de reacció per filtració. Abans que el tortó quedés sec, s'afegia en el Büchner la quantitat d'HCl 0,5 M de rentat especificada a la Taula 5-5.

Taula 5-5 Reactius i procediment utilitzats pels compòsits PPyCNF amb GO.

Codi de mostra	Pirrol (g)	FeCl ₃ (g)	H ₂ O ₂ (g)	HBF ₄ (g)	CNF (g)	GO (ml)	Temps (h)	Temperatura reacció (°C)	HCl 0,5 M de rentat (ml)
PPyCNF-H ₂ O ₂ -15GO	1,064	1,348	0,866	6,638	0,338	15	2	7	700
PPyCNF-H ₂ O ₂ -25GO	1,064	1,348	0,866	6,638	0,338	25	2	7	700
PPyCNF-H ₂ O ₂ -25GO-HI	1,064	1,348	0,866	6,638	0,338	25	2	7	700

PPyCNF-H₂O₂-25GO-HI s'ha reduït amb HI segons el procediment 5.3.7.

5.3.7 Procediment de reducció de l'òxid de grafè

Les mostres que contenen GO es van assecar a l'estufa a 55 °C durant 24 h. Les mostres seques es van submergir dins un vial de polipropilè ple d'àcid hidroïdric 55% (w/w) a 100 °C durant una hora.

Les mostres després es van submergir en HCl 0,5 M fins que l' HCl no agafava la coloració del HI. Finalment es van deixar assecar a l'estufa a 55 °C per tal de mesurar-ne la seva conductivitat.

5.3.8 Procediment d'assecat dels compòsits

Independentment de com s'haguessin preparat les mostres, totes s'han assecat de la mateixa forma (menys els PPy sense CNF).

El tortó obtingut després del rentat, es posava entre dues membranes de nitrocel·lulosa.

El tortó entre les membranes es posava entre sis papers de cartaró (3 per cada banda).

Tot l'anterior, es posava a la premsa amb plaques calefactores.

La placa calefactora inferior estava a 80°C mentre que la superior estava a temperatura ambient. La mostra es premsava a 20 bars i es mantenia en aquestes condicions durant 25 min.

Finalment, del tortó encara humit se'n retallaven 12 formes de 1,5 cm x 0,5 cm que serien utilitzades per les mesures de conductivitat i voltametria cíclica. No es deixava assecar massa el tortó perquè aquest es tornava extremadament fràgil i era impossible de retallar.

Les mostres per CV es submergien en l'electròlit mentre que les mostres per la conductivitat es posaven en un dessecador.

5.4 Mètodes de caracterització de materials

5.4.1 Consistència de l'hidrogel de nanofibres de cel·lulosa

S'entén com a consistència, el percentatge en pes de nanofibres seques en l'hidrogel. S'ha determinat per gravimetria. Típicament s'han pesat set grams d'hidrogel i s'han deixat a l'estufa a 102 °C fins arribar a pes constant, el pes de nanofibres seques s'ha referenciat respecte del pes d'hidrogel inicial. Sempre s'han fet duplicats i s'ha calculat la mitjana entre els dos.

5.4.2 Procediment de mesura de la conductivitat

Les mostres per la mesura de la conductivitat han estat prèviament assecades durant 24 h a 55°C ja que la humitat afecta sensiblement a la mesura de la conductivitat. El multímetre estava situat en una habitació amb unes condicions de humitat relativa i temperatura poc variables, ja que la humitat ambiental també afecta la mesura de la conductivitat. La temperatura estava entre 25 i 28 °C i la humitat relativa sempre era propera al 50%.

Sempre s'ha utilitzat el mètode de dos elèctrodes. Es situava un elèctrode a cada extrem del material i es mesurava la conductivitat en ambdues cares i es mesurava en tres punts per cara. La lectura de resistència proporcionada per l'equip permetia calcular la resistivitat del material conegudes les dimensions de la proveta segons:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Equació 8

ρ : Resistivitat ($\Omega \cdot \text{cm}$)

R: Resistència (Ω)

A: Àrea transversal de la proveta (cm^2)

l: Longitud de la proveta (cm)

La conductivitat es pot calcular a partir de la resistivitat segons:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Equació 9

ρ : Resistivitat ($\Omega \cdot \text{cm}$)

σ : Conductivitat (S/cm)

Les mesures del gruix de les mostres es van prendre fent servir un peu de rei digital mentre que les de llargada i amplada es van fer amb un regle. Totes les mesures es van fer per triplicat i se'n va fer la mitjana.

5.4.3 Voltametria cíclica

La voltametria cíclica (CV) o cronoamperometria és un mètode de caracterització electroquímica que permet estudiar processos d'oxidació i reducció d'una substància i fenòmens de doble capa electrostàtica. L'aparell que s'utilitza és un potenciostat/galvanostat. Es pot operar amb una configuració de tres o dos elèctrodes. Disposa d'un elèctrode de treball (WE) que en el cas dels supercondensadors és la mostra a analitzar, un elèctrode de referència (RE) que sol ser Ag/AgCl o elèctrode saturat de calomelans i un elèctrode contrari (CE) que sol ser una làmina o fil de platí. Aquesta tècnica permet calcular la capacítància d'un elèctrode o de tot un supercondensador, determinar la seva finestra de voltatge i les possibles reaccions secundàries que afectin al material.

Malauradament la voltametria en supercondensadors no està estandaritzada i els valors obtinguts depenen de la metodologia d'anàlisi, per la qual cosa els resultats de la literatura són poc reproduïbles.

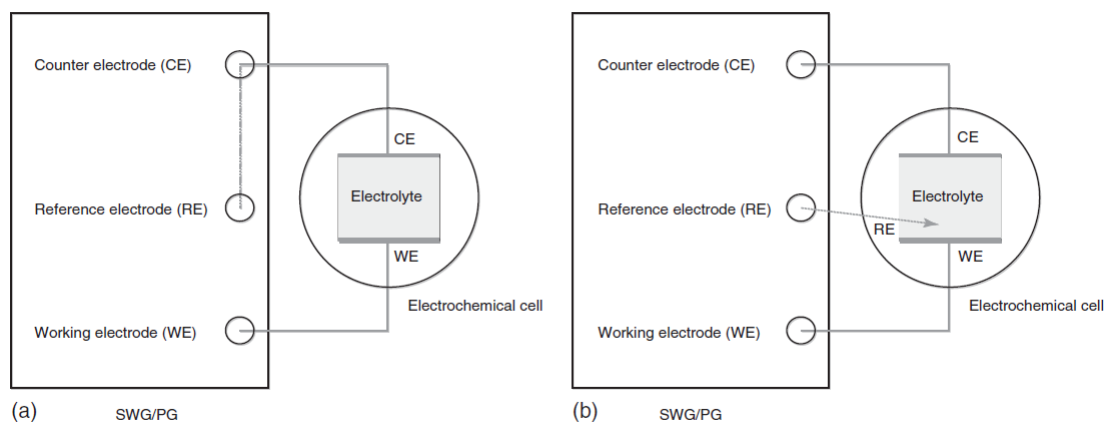


Figura 5-16 (a) Configuració de dos elèctrodes i (b) configuració de tres elèctrodes [6] (p. 112).

Quan es treballa amb tres elèctrodes, l'elèctrode de treball es situa molt aprop del de referència per minimitzar l'error de la mesura del voltatge que es comet per culpa de la impedància de l'electròlit que hi ha entre tots dos. El potencial aplicat pel potenciostat es reparteix en l'elèctrode de treball i en vèncer la impedància que hi ha entre l'elèctrode de treball i el de referència. L'efecte de la impedància de l'electròlit no es pot evitar i l'única forma de minimitzar-lo és situant ambdós elèctrodes molt junts. Es pot utilitzar un

capil·lar de Luggin en l'elèctrode de referència per poder acostar-los el màxim possible [6] (p. 114).

$$V_a = V_{WE} + Z_{electròlit}i$$

Equació 10

- V_a : Voltatge aplicat pel potenciostat
- V_{WE} : Voltatge que arriba a l'elèctrode de treball
- $Z_{electròlit}$: Impedància de l'electròlit
- i : Corrent

En el cas de treballar amb dos elèctrodes, es connecten els terminals de CE i RE per connectar-los a un elèctrode del supercondensador mentre que el WE es connecta a l'altre elèctrode.

Entre l'elèctrode de referència i el de treball no hi circula corrent perquè hi ha una gran impedància, entre ells hi ha un voltímetre. Tot el corrent circula entre l'elèctrode de treball i el contrari, on es posa un amperímetre. La circuiteria en l'aparell és la que es mostra en la Figura 5-17.

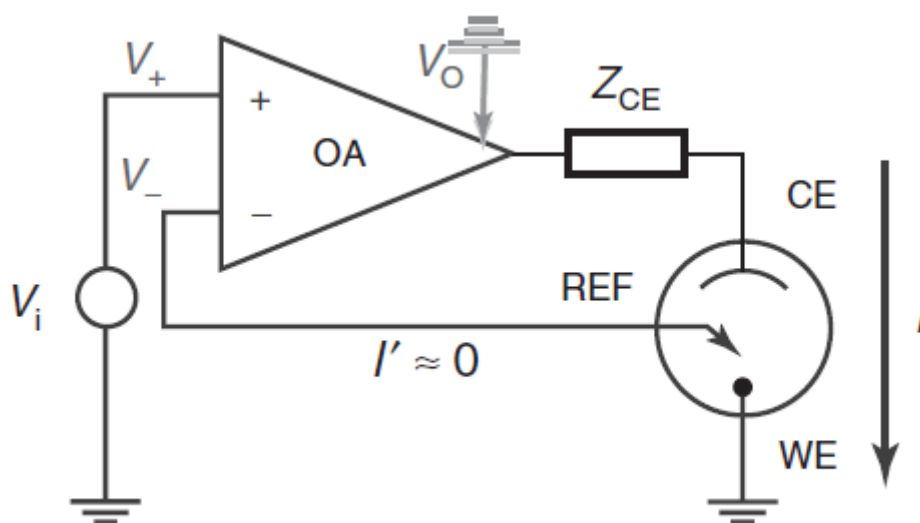


Figura 5-17 Circuiteria d'un potenciostat per fer voltametria cíclica. REF es refereix a l'elèctrode de referència, WE a l'elèctrode de treball i CE a l'elèctrode contrari [6] (p. 113).

S'aplica un potencial elèctric a un elèctrode de treball respecte d'un elèctrode de referència i es mesura la intensitat que circula entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode contrari.

En un cicle de voltametria es fa canviar el voltatge des de V_0 fins a V_1 i després es torna a fer el mateix camí però es va de V_1 fins a V_0 . La velocitat en que es canvia el potencial s'anomena *scan rate* i té unitats de V/s. En la Figura 5-18 es poden veure voltamogrames per un compost de PPy i CNF.

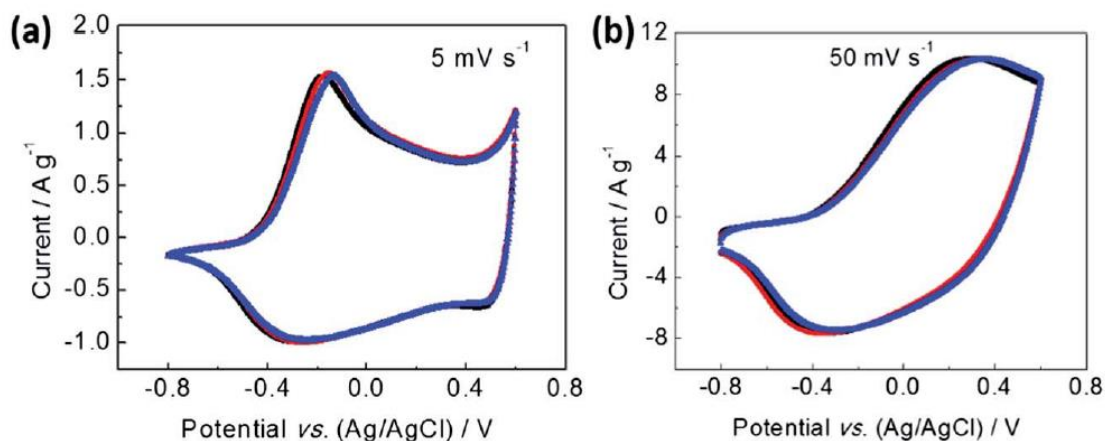


Figura 5-18 (a) Voltamograma a un scan rate de 5mV/s (b) Voltamograma a 50 mV/s [12].

Com es pot veure en la Figura 5-18, tot i que el material és el mateix els voltamogrames són diferents en funció de l'*scan rate*. Aquest efecte es relaciona amb que a mesura que l'*scan rate* augmenta, els cicles de la voltametria són més curts i el material no té temps de reaccionar en la seva totalitat.

Així doncs, els valors de capacitància calculats a partir de CV han d'estar referenciats a l'*scan rate*.

5.4.3.1 Muntatges per la voltametria cíclica

En el cas de fer CV amb una configuració de tres elèctrodes, cal utilitzar el CE, RE i posar la mostra en el WE. Tal com s'ha esmentat anteriorment el WE ha d'estar molt aprop del RE per minimitzar les pèrdues de voltatge per culpa de l'electròlit però no hi ha cap procediment normalitzat per fer-ho. La forma en que s'introdueix la mostra en el WE tampoc està estandaritzada i la literatura dóna molt pocs detalls sobre l'arquitectura del WE. En algun cas es parla d'utilitzar fil de platí en forma de clip per agafar la mostra o d'enrotllar el fil de platí al voltant de la mostra. També s'utilitzen pinces de cocodril per sostindre la mostra i submergir-la dins l'electròlit [44] [45]. El muntatge que s'ha utilitzat en aquest treball es pot veure en la

Figura 5-10.

5.4.3.2 Càlcul de la capacítància

La capacítància només es pot calcular si el voltamograma és rectangular o la seva forma s'aproxima a un rectangle. Aquest tipus de voltamogrames són característics de processos de doble capa electrostàtica i de pseudocapacítància. Si es formen pics marcats en un potencial determinat, el comportament ja no és capacitiu ja que els pics són característics de bateries i per tant no es poden englobar en la capacítància. Si un voltamograma mostra pics d'oxidació i reducció, cal tractar el material com el d'una bateria, de forma que enlloc de calcular la capacítància es calcula la capacitat, que normalment ve definida en mA·h. En la bibliografia hi ha multitud de publicacions on s'engloba l'àrea dels pics en el càlcul de la capacítància, sobreestimant el valor d'aquesta [9] [7] [8].

La capacítància es pot calcular a partir dels voltamogrames tant amb configuració de tres elèctrodes com amb la de dos. En qualsevol cas, és millor calcular-la amb la configuració de dos elèctrodes perquè dona una millor aproximació de la capacitat que té el material d'emmagatzemar càrrega quan està muntat en el dispositiu. La capacítància calculada amb tres elèctrodes sol ser el doble que la de dos elèctrodes i mai s'ha d'utilitzar per calcular la densitat energètica ni la potència. Si es vol calcular la capacítància amb la configuració de tres elèctrodes es pot fer servir el mateix procediment de càlcul que amb dos elèctrodes.

També es poden utilitzar altres tècniques més acurades per calcular-la com la cronopotenciometria o càrrega i descàrrega galvanostàtica o l'espectroscòpia d'impedància. Els detalls es poden veure a [14].

Per un condensador complet o elèctrode sol, del qual es fa CV des d'un voltatge V_1 a V_2 , es calcula la capacítància segons:

$$C = \frac{Q}{|V_2 - V_1|}$$

Equació 11

- C: Capacítància (F)
- V_2 : Voltatge final
- V_1 : Voltatge inicial (0 quan s'utilitza el mètode amb dos elèctrodes)
- Q: Càrrega (C)

La càrrega es pot calcular fàcilment integrant l'àrea compresa a l'interior de la corba de la voltametria i dividint-la entre dos segons:

$$Q = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt = \frac{1}{2 \cdot v} \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV$$

Equació 12

Es pot fer el canvi de variable sabent que:

$$dt = \frac{dV}{v}$$

- i: Intensitat (A)
- v: Scan rate (V/s)
- t: Temps (s)

Combinant l'Equació 11 i l'Equació 12 s'acaba obtenint l'equació pel càlcul de la capacítància per CV:

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dV}{2 \cdot v |(V_2 - V_1)|}$$

Equació 13

5.4.3.3 Procediment de càlcul

Es representa gràficament el voltamograma i s'aproxima per mètodes numèrics la corba de càrrega a una funció i la de descàrrega a una altra.

Es busquen els punts de tall amb l'eix de coordenades de les funcions i els punts de tall entre les dues funcions en el rang de voltatge i s'integren les funcions per trams de forma que es calcula l'àrea tancada dins del voltamograma. Tot seguit es mostra un exemple:

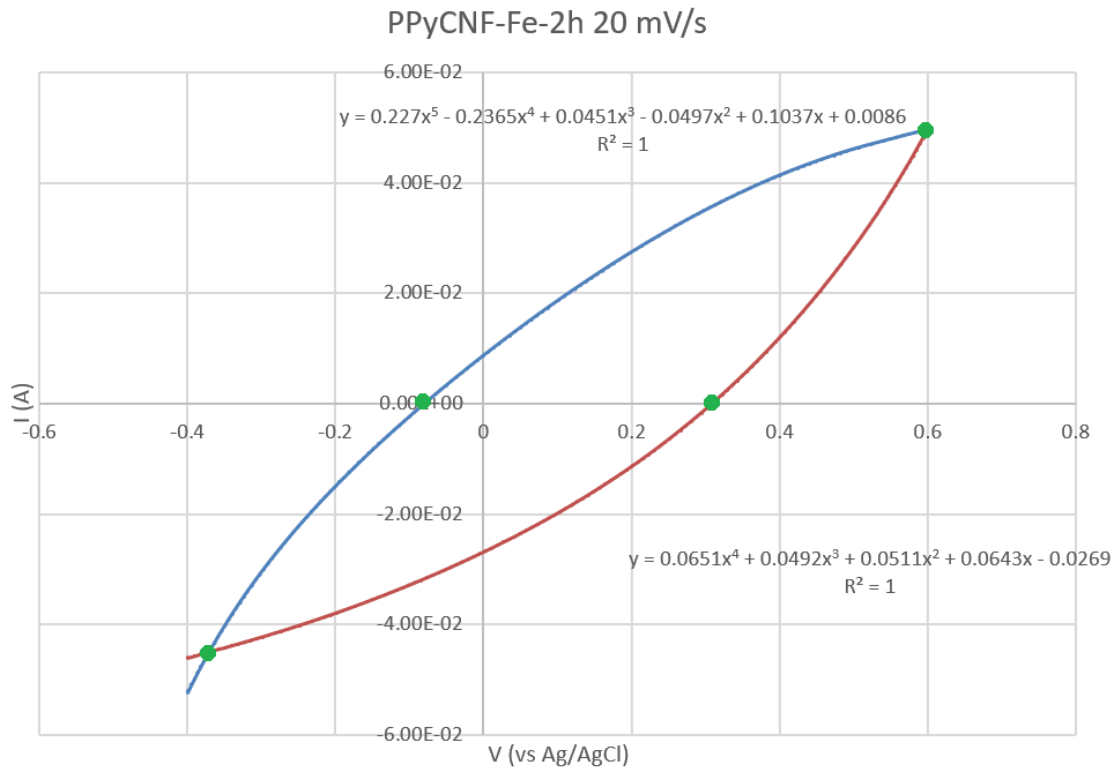


Figura 5-19 CV del PPyCNF-Fe-2h, procediment del càlcul.

Pel cas de la Figura 5-19 cal fer el següent càlcul:

$$\begin{aligned} \text{Àrea CV} = & \int_{V_1}^{V_2} i(V) dV = \int_{-0,08}^{0,6} (0,227 \cdot V^5 - 0,2365 \cdot V^4 + 0,0451 \cdot V^3 - 0,0497 \cdot V^2 + \\ & 0,1037 \cdot V + 0,0086) dV - \int_{0,309}^{0,6} (0,0651 \cdot V^4 + 0,0492 \cdot V^3 + 0,0511 \cdot V^2 + 0,0643 \cdot \\ & V - 0,0269) dV - \left(\int_{-0,375}^{0,309} (0,0651 \cdot V^4 + 0,0492 \cdot V^3 + 0,0511 \cdot V^2 + 0,0643 \cdot V - \right. \\ & \left. 0,0269) dV - \int_{-0,375}^{0,08} (0,227 \cdot V^5 - 0,2365 \cdot V^4 + 0,0451 \cdot V^3 - 0,0497 \cdot V^2 + 0,1037 \cdot \right. \\ & \left. V + 0,0086) dV \right) \end{aligned}$$

Una vegada calculada l'àrea CV, s'aplica l'Equació 13 per calcular els Farads relacionats a la voltametria. Aquests farads després es poden dividir entre el volum de la mostra per obtenir la capacítància volumètrica, pes de mostra per la capacítància gravimètrica...

5.4.3.4 Procediment per realitzar la voltametria cíclica

Les mostres a les quals se'ls ha de fer CV s'han submergit en la solució d'electròlit just després de ser tallades i s'han tingut submergides un mínim de 24 h per tal d'assegurar que l'electròlit empleni tots els porus accessibles del material.

Típicament, 50 ml de la solució d'electròlit es bombollegen amb N₂ mentre el material es cicla 20 cops a 100 mV/s. Després dels 20 cicles, el tub que bombolleja N₂ es treu del

líquid i es deixa a prop de la superfície d'aquest, així s'evita que l'electròlit es mogui, fet que provoca soroll als voltamogrames. En aquest moment es fa un voltamograma a 100 mV/s, 50 mV/s, 20 mV/s i 5 mV/s.

Un cop s'han realitzat tots els voltamogrames, l'electròlit es canvia per analitzar la següent mostra ja que la composició de l'electròlit canvia perquè l'elèctrode deixa ions residuals a la solució, com el ferro, del qual se'n van trobar 0,89 ppm i 0,07 ppm en electròlits de mostres de PPy obtingut amb FeCl₃ com a oxidant i amb PPy obtingut amb H₂O₂ com a oxidant, respectivament.

5.4.4 Procediment per la determinació del ferro residual

Per tal de conèixer el contingut de ferro residual de les mostres se'n van obtenir les cendres, digestió amb àcid nítric i determinació de la concentració de ferro per espectrometria d'absorció atòmica. El procediment segueix la normativa *Standard Method 3111 B*.

Es van pesar entre 0,5 i 1 g de mostra seca i molturada. Les mostres es van posar dins gresols ceràmics prèviament muflats a 900 °C i es van deixar a 550 °C durant 25 h. Es van fer duplicats de totes les mostres.

Les cendres es van digerir amb àcid nítric i es van enrasar en matrassos de 25 ml amb aigua desionitzada. La concentració de ferro de les mostres es va determinar pel mètode d'espectrometria d'absorció atòmica mitjançant una recta de calibració amb patrons de ferro.

S'ha comprovat que l'addició d'HCl a les cendres permet dissoldre-les per complet [46]. Quan es va fer la determinació del ferro no es va utilitzar HCl i es van perdre cendres no dissoltes en el cas de les mostres que contenien quantitats elevades de ferro. Per això els resultats només són indicatius de la quantitat de ferro.

5.4.5 Determinació de la composició C,H,N,O dels compòsits

Les mostres seques es van pesar i segellar en càpsules d'estany per duplicat. Es va dur a terme la seva combustió en un analitzador elemental que permet determinar la composició de la mostra en funció de la quantitat de H₂O, CO₂, NO_x en els gasos de combustió.

Capítol IV

Resultats i discussió

6 Resultats i discussió

6.1 Estudi teòric de la polimerització i consideracions tècniques que afecten les propietats del PPy

El mètode de síntesi del PPy afecta directament a les seves propietats electroquímiques. Actualment, no hi ha un mètode de síntesi clar per l'obtenció del polímer ja que les seves propietats es veuen afectades per múltiples paràmetres com ara la temperatura, el temps de reacció, el pH, el tipus d'oxidant, els cosolvents, additius i l'ió dopant del PPy i el líquid de rentat. La tendència en la bibliografia és la d'utilitzar una gran quantitat d'oxidant respecte del monòmer per obtenir el polímer de la forma més ràpida, tot i que els altres paràmetres varien substancialment en funció de l'autor.

Tot seguit es parla en detall del mecanisme de la polimerització i de sobreoxidació i dels factors que afecten a les propietats del PPy quan aquest s'obté per polimerització en medi aquós.

6.1.1 *Mecanisme de reacció per la polimerització del PPy*

El pirrol es pot polimeritzar utilitzant oxidants com el Fe^{3+} , persulfat d'amoni, dicromat de potassi, iodat de potassi entre d'altres [45] [5]. En la Figura 6-1 es mostra el mecanisme de polimerització del polipirrol [47]. En l'addició d'un monòmer a la cadena; calen dos equivalents d'oxidant per capturar els electrons i s'alliberen dos protons.

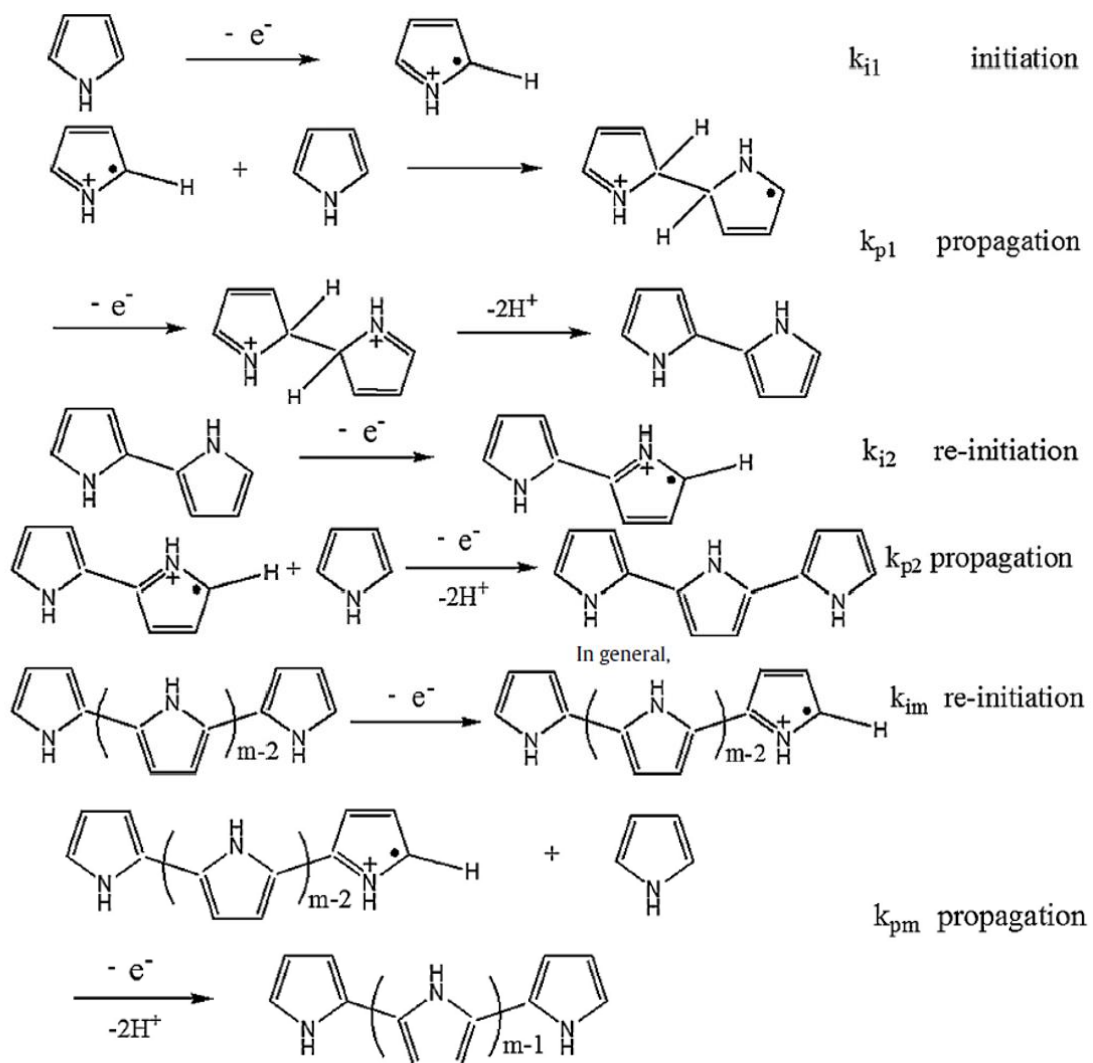


Figura 6-1 Mecanisme de la reacció de polimerització del polipirrol [47].

Amb aquest mecanisme, s'observa que la quantitat d'oxidant que cal és elevada; s'ha comprovat que la ràtio molar òptima de Fe^{3+}/Py és de 2,38 [48].

La terminació de la polimerització està governada per l'impediment estèric, de forma que quan les cadenes creixen molt, és més favorable que s'iniciï la formació d'una cadena nova que la continuació de la cadena llarga.

6.1.2 Mecanismes de sobreoxidació del PPy

Els oxidants que es fan servir en la polimerització i potencials elèctrics superiors a 0,6 V (vs Ag/AgCl) produeixen la sobreoxidació del PPy. L'aigua també en produeix ja que el seu oxigen amb càrrega parcial negativa és suficientment nucleofílic. La sobreoxidació pertorba l'estructura d'enllaços π conjugats del PPy, ja que s'incorporen grups hidroxils i carbonils a les cadenes, fent que hi hagi carbonis que assolixen hibridació sp^3 enlloc

de la hibridació sp^2 . Aquest fet provoca que la seva conductivitat es vegi seriosament afectada perquè l'estructura deixa de ser ressonant en els punts on la hibridació és sp^3 . La formació dels polarons i bipolarons es veu restringida i fins i tot, si la sobreoxidació és molt dominant, els carbonils i hidroxils incorporats produeixen una ruptura de cadenes per formar maleïmida i succinimida [49] [31]. Els mecanismes de sobreoxidació es poden veure en la Figura 6-2 i la Figura 6-3.

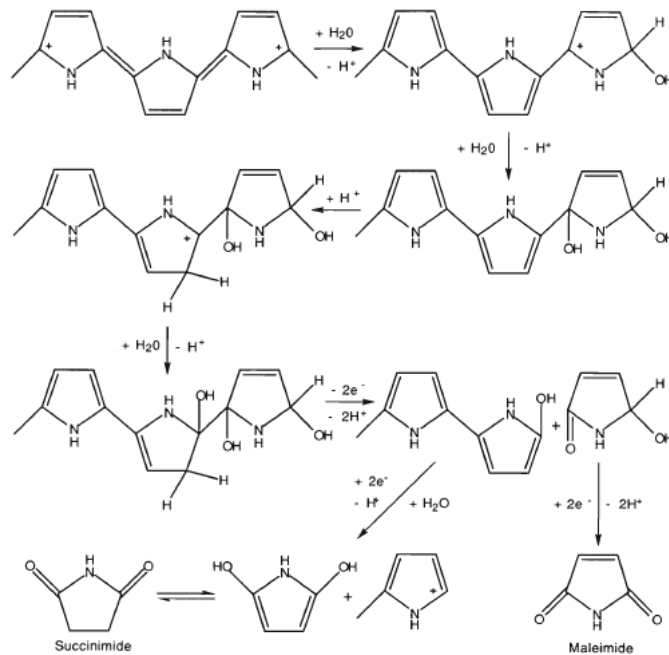


Figura 6-2 Mecanisme de sobreoxidació del PPy fins a l'obtenció de maleïmida i succinimida [31].

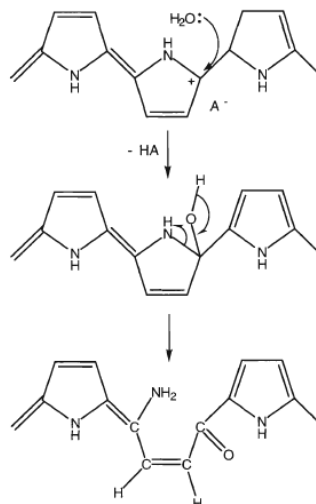


Figura 6-3 Mecanisme d'obertura d'un anell per mitjà de l'atac de l'aigua [31].

6.1.3 Paràmetres que afecten a les propietats del PPy

6.1.3.1 Naturalesa de l'oxidant

L'oxidant que està més adoptat és el clorur fèrric perquè d'altres amb un major poder oxidant, com el persulfat d'amoni o el dicromat de potassi, malmeten el pirrol causant la seva sobreoxidació.

6.1.3.2 Temperatura de reacció

La temperatura és un factor clau en la polimerització del PPy. S'ha vist que temperatures elevades afavoreixen el creixement lateral de la cadena formant estructures entrecruades promocionant la formació d'enllaços α - β' i β - β' , veure Figura 6-4, mentre que a temperatures baixes s'obtenen cadenes més lineals.

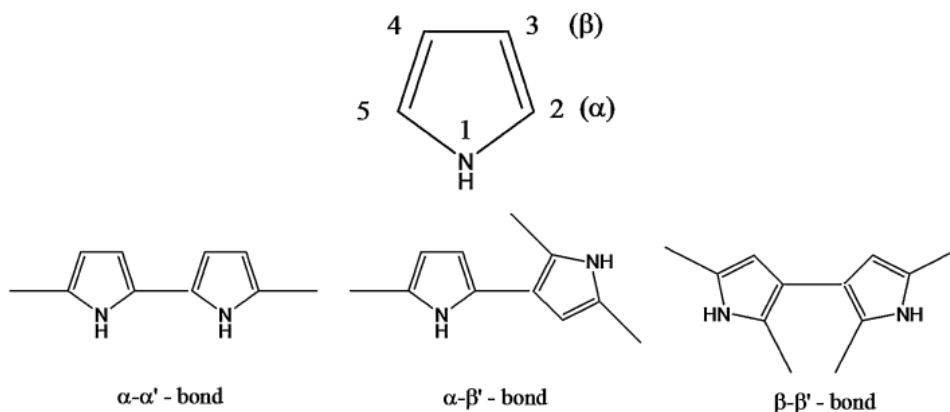


Figura 6-4 Estructures possibles d'un dímer de polipirrol. Els carbonis 3 i 4 s'agrupen sota la nomenclatura de β , i els 2 i 5 amb α [47].

Que la cadena creixi lateralment no modifica la hibridació sp^2 dels àtoms de carboni però té un gran efecte en la conductivitat. Si les cadenes creixen lateralment s'afavoreix la terminació per impediment estèric, de forma que es creen noves cadenes enlloc d'incorporar-se més monòmer a les cadenes existents, fet que implica que les cadenes seràn més curtes si la polimerització es fa a temperatures elevades, 30 °C per exemple, que si es fan a temperatures baixes, per exemple a 0 °C [50].

Val a dir també que la cinètica és més ràpida a temperatures elevades, en part perquè les temperatures elevades afavoreixen el creixement lateral mentre que a temperatures baixes el creixement és pràcticament lineal. La temperatura ha de ser escollida en un punt en que la cinètica no estigui molt impedida però que tampoc s'afavoreixi massa el creixement lateral [47].

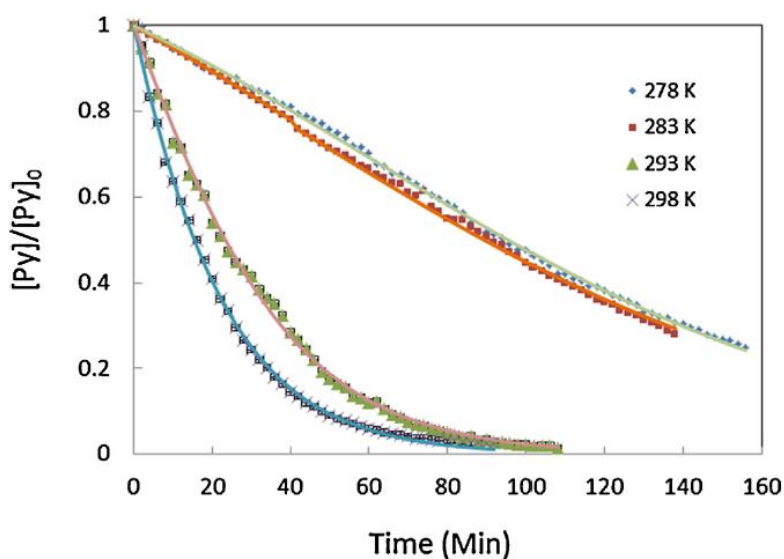


Figura 6-5 Conversió del pirrol respecte del temps de reacció a diferents temperatures [47].

6.1.3.3 Temps de reacció

La conversió del monòmer a polímer és directament proporcional al temps de reacció. Malauradament, si es vol obtenir una conversió molt alta, el polímer estarà més temps en contacte amb els agents oxidants del medi de reacció que causen la seva sobreoxidació, i les seves propietats es veuràn afectades. Per aquest motiu, el temps de reacció és un paràmetre que cal tenir en compte a l'hora de sintetitzar PPy i s'ha de mantenir constant per poder comparar resultats.

6.1.3.4 Acidesa del medi de reacció i líquid de rentat

Un dels problemes de la síntesi del PPy en un medi aquós és que l'aigua sobreoxida el polímer i en perjudica les propietats. El que s'ha vist és que un medi àcid és capaç de protegir el PPy de la sobreoxidació i que un medi bàsic el malmet greument ja que els hidroxils, que són més nucleòfils que l'aigua, ataquen els polarons del PPy i s'incorporen a la cadena, com s'ha discutit anteriorment.

Per aquest motiu és de vital importància que el medi de reacció de la polimerització sigui fortament àcid, típicament valors entre pH 0 i 1. El líquid de rentat també ha de ser àcid per tal de poder preservar l'estructura de polarons i bipolarons del PPy, el medi àcid també afavoreix a que s'elimini el ferro residual de la polimerització, ja que aquest és soluble en medis àcids. L'efecte es pot veure en la Figura 6-6, on els millors resultats els obté el PPy polimeritzat en medi àcid i rentat amb medi àcid.

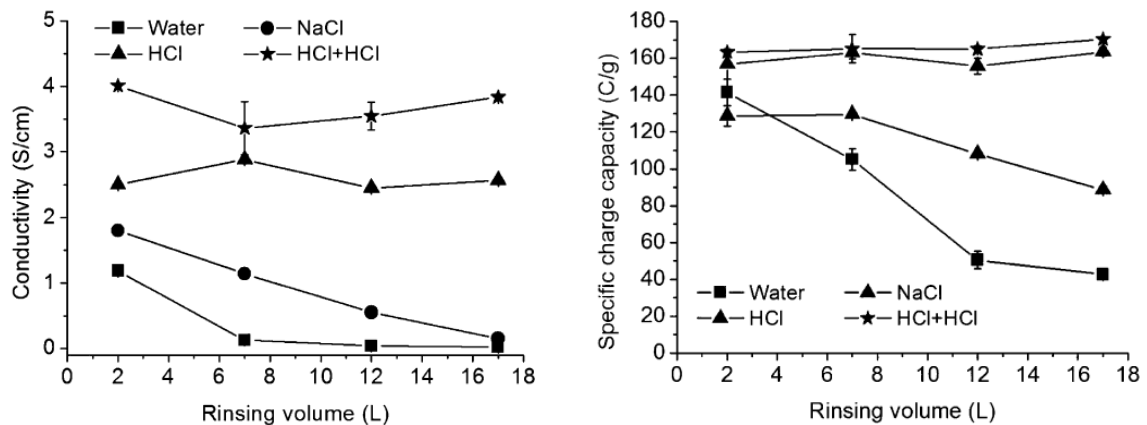


Figura 6-6 Efecte del rentat en les propietats d'un compost de PPy/CNF, HCl+HCl indica que el medi de reacció era àcid i que el líquid de rentat era una solució diluïda d'HCl, els detalls es poden veure a [44].

També s'ha vist que si el PPy es renta amb metanol i acetona manté unes bones propietats si es compara amb el rentat amb aigua [51].

6.1.3.5 *Cosolvents, additius i ió dopant*

La presència d'additius com el butanol, surfactants aniònics o polialcohols milloren la conductivitat del PPy. L'efecte s'explica perquè els alcohols es situen entre les cadenes de PPy formant enllaços d'hidrogen i n'impedeixen el creixement lateral, afavorint que el creixement sigui lineal [51] [52]. El mateix efecte el produeixen els surfactants aniònics però el mecanisme és diferent, aquests actuen com ions dopants del PPy enlloc de formar enllaços d'hidrogen. Com que els surfactants aniònics solen ser molècules de cadenes alifàtiques llargues, com el laurilsulfat de sodi, forcen les cadenes de PPy a estar separades i impedeixen el creixement lateral. Quan el material pateix cicles de càrrega i descàrrega, els ions dopants es mouen entre l'estructura del polímer i l'electròlit. Els surfactants aniònics dopants, resultat de la polimerització amb un surfactant aniònic present, tenen una mobilitat molt reduïda comparada amb els anions que hi ha en l'electròlit, típicament Cl^- , BF_4^- , HSO_4^- ... de forma que en tansols 10 cicles de càrrega i descàrrega, els surfactants aniònics queden substituïts pels anions amb major mobilitat [35] [53].

L'ió dopant també té un efecte sobre la conductivitat, tal i com es pot veure en Taula 6-1.

Taula 6-1 Conductivitat de PPy amb diferents anions dopants [31].

Anió	Conductivitat (S/cm)	Anió	Conductivitat (S/cm)
F ⁻	90	HSO ₄ ⁻	90
Cl ⁻	100	ClO ₄ ⁻	85
Br ⁻	100	BF ₄ ⁻	80
NO ₃ ⁻	90	CH ₃ COO ⁻	70

6.2 Síntesi del compost segons la metodologia convencional.

La problemàtica del ferro.

En la metodologia àmpliament adoptada en la literatura, s'utilitza una quantitat molt elevada d'oxidant respecte del monòmer, que varia en funció de l'estudi. En aquest treball s'ha seguit una metodologia prèviament proposada, en la qual la ràtio molar de Fe³⁺ respecte el Py és 2,38 [48]. Tal excés de ferro fa que aquest quedi present en el material fins i tot després d'un rentat excessiu [44] [54].

Aquest ferro residual s'acaba lixiviant a l'electròlit, on és un gran enemic pel supercondensador. Els potencials de reducció i d'oxidació del Fe³⁺ i del Fe²⁺ es troben dins dels potencials de treball del supercondensador, això fa que el ferro sigui un dels responsables de l'autodescàrrega del dispositiu segons el següent mecanisme:

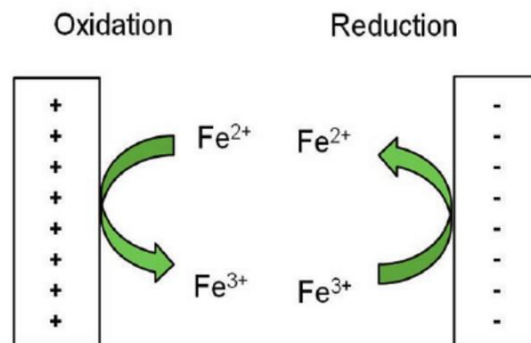


Figura 6-7 Procés d'autodescàrrega degut al ferro dissolt [55].



El Fe³⁺ es redueix en l'ànode per formar Fe²⁺, que si migra cap al càtode es torna a oxidar a Fe³⁺, de forma que el ferro actua com a medi de transport dels electrons des de l'ànode cap al càtode però no se'n pot obtenir treball. Així doncs la polarització del

dispositiu va disminuint a mesura que passa el temps fins que queda completament descarregat [55] [44].

El ferro també presenta problemes si el PPy es vol fer servir en aplicacions biològiques, ja que aquest forma radicals que acaben essent destructius per les cèl·lules [56].

En la bibliografia gairebé mai no s'especifica la quantitat de líquid de rentat que s'utilitza ni la concentració final de ferro en el material, malgrat que hi ha un estudi que ho analitza [44].

En aquest estudi un compòsit fet amb elevades quantitats de ferro encara conté 159 ppm de ferro tot i haver-lo rentat amb 17 l d'HCl 0,5 M. La mostra pesava al voltant d'un gram. Val a dir que la quantitat de líquid de rentat comunment oscil·la entre els 500 i 2000 ml de líquid de rentat per gram de mostra. Tal quantitat de líquid de rentat és impensable en un procés industrial, tant des del punt de vista mediambiental com des de l'econòmic.

Quan es va fer la voltametria en NaCl 2 M d'un compòsit de PPyCNF obtingut pel mètode amb elevades quantitats de ferro i CNF en el medi de reacció, es va observar que l'electròlit es tornava gradualment groc-verd. A mesura que el material es ciclava es va formar un precipitat al fons de la cel·la que inicialment tenia un color verd i finalment va acabar de color marró. Els colors es poden atribuir a els colors de l'hidròxid de ferro (II) que en les condicions adequades és verd mentre que el marró és característic de l'hidròxid de ferro (III). Es va comprovar que el precipitat era de ferro mitjançant espectrometria d'absorció atòmica i s'associa amb hidròxid de ferro perquè el pH de l'electròlit després de la voltametria era de 10 (el pH va pujar de 7,02 al principi de la voltametria a 10 perquè bombollejava H₂ en el CE).

Aquest compòsit, que s'havia rentat amb 2,5 l d'HCl 0,5 M pesava aproximadament un gram, i la mostra que es va ciclar tansols pesava 33 mg. L'anàlisi es va repetir amb un compòsit igual però rentat amb 7,5 l d'HCl 0,5 M, es va obtenir menys precipitat però el ferro també portava problemes. Cal esmentar que aquestes mostres es van fer a una temperatura diferent (40 °C) a la que s'han fet la majoria de mostres en aquest treball (7 °C), podria ser que la temperatura afectés a la quantitat de ferro que les CNF poden atrapar, ja que, les mostres fetes a 40 °C semblaven contenir molt més ferro que les fetes a 7 °C.

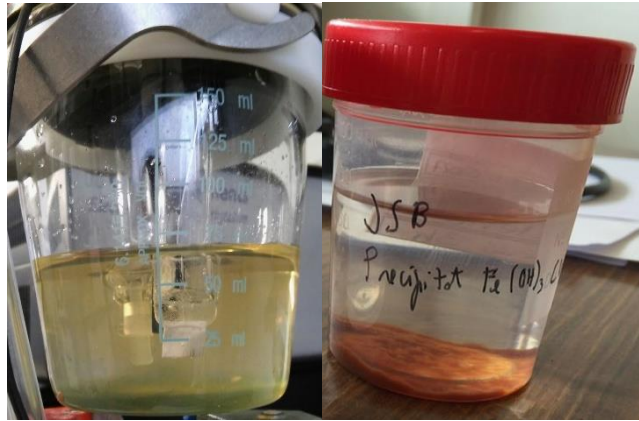


Figura 6-8 Precipitats d'hidròxid de ferro, a l'esquerra quan es va obtenir a CV i a la dreta el mateix líquid dies després de la CV.

En concordança amb els resultats observats dels compòsits sintetitzats amb la metodologia convencional, es va decidir buscar alternatives per obtenir els materials amb una concentració de ferro residual més baixa.

6.3 Síntesi del compòsit segons el mètode catalític més respectuós amb el medi ambient

El PPy es pot obtenir per una via catalítica utilitzant ràtios de ferro tan baixes com 0,06 mol Fe^{3+}/Py amb H_2O_2 o bombollejant O_2 com a oxidant [57] [58].

L'oxigen pot polimeritzar el Py per si sol però la reacció és molt lenta, per això s'utilitza una quantitat catalítica de ferro en la polimerització. Quan el Fe^{3+} oxida un monòmer de Py passa a Fe^{2+} que pot tornar a ser oxidat a Fe^{3+} amb O_2 o H_2O_2 segons els mecanismes presentats en la Figura 6-9 i la Figura 6-10 [58].

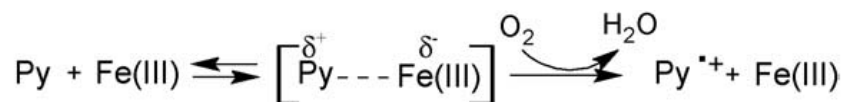


Figura 6-9 Oxidació catalítica del pirrol per la via de la formació d'un complex.

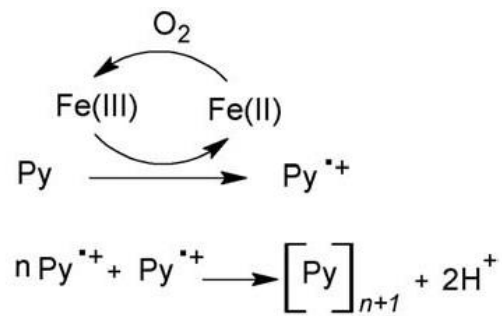


Figura 6-10 Oxidació catalítica del pirrol sense formació de complex.

D'aquesta forma una petita quantitat de ferro pot polimeritzar tot el monòmer consumint l'oxigen dissolt o el peròxid. La via catalítica permet millorar substancialment les etapes de purificació del producte, que moltes vegades no són suficients per eliminar el ferro residual, utilitzant reactius respectuosos amb el medi ambient.

Un aspecte molt important a tenir en compte quan s'utilitza peròxid d'hidrogen per oxidar el polipirrol és que el peròxid, en tenir un potencial de reducció molt elevat, és capaç de sobreoxidar els cadenes de PPy fent que les propietats elèctriques del polímer es vegin severament afectades [49].

6.4 Estratègies de preparació dels compòsits i codis de mostra

Al següent diagrama es resumeixen totes les modificacions de l'estratègia sintètica convencional que han estat desenvolupades en aquest projecte.

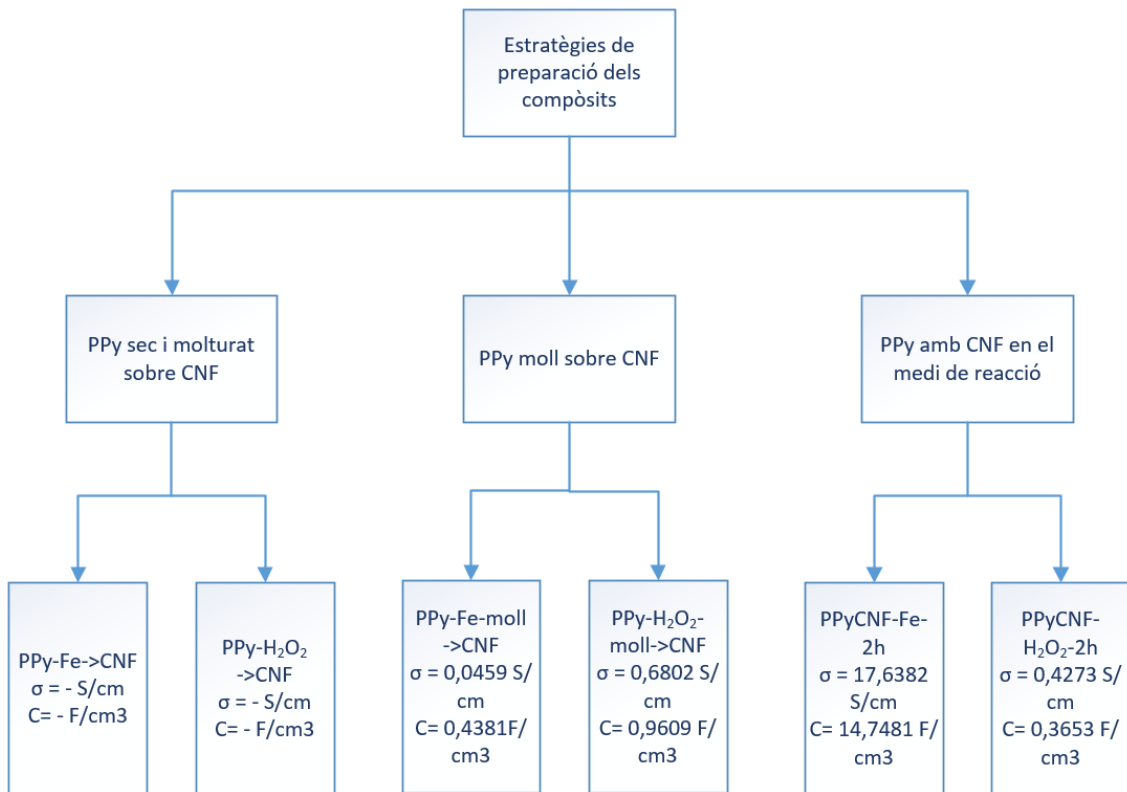


Figura 6-11 Esquema de les estratègies que s'han seguit per preparar els composts.

Tot seguit es mostra la nomenclatura d'identificació dels materials fabricats segons aquestes metodologies. Per més informació sobre els codis, es dirigeix al lector/a a les taules amb les condicions de reacció i materials que s'han utilitzat per obtenir les mostres, la referència a les taules es troba després de la breu descripció del codi de mostra. A les taules hi ha un codi que dirigeix cap al procediment de preparació de la mostra.

Per exemple: El codi de mostra PPy-Fe-additiu té referència a la Taula 5-3, en aquesta taula es pot veure que la mostra es va fer segons el procediment 5.3.4.3.

PPy-Fe-additiu: Polipirrol sense CNF, amb FeCl_3 com a oxidant i n-butanol i laurilsulfat de sodi com a additiu. Més informació a la Taula 5-3.

PPy-Fe-sense additiu: Polipirrol sense CNF, amb FeCl_3 com a oxidant. Més informació a la Taula 5-3.

PPy-H₂O₂-2h-moll: Polipirrol sense CNF, amb FeCl_3 com a catalitzador i H_2O_2 com a oxidant, reacció durant 2 h, guardat moll. Més informació a la Taula 5-3.

PPy-Fe-5h-moll: Polipirrol sense CNF, amb FeCl_3 com a oxidant, reacció durant 5 h, guardat moll. Més informació a la Taula 5-3.

PPy-Fe-moll->CNF: Polipirrol (PPy-Fe-5h-moll) sobre CNF. Més informació a la Taula 5-4.

PPy-H₂O₂-moll->CNF: Polipirrol (PPy-H₂O₂-2h-moll) sobre CNF. Més informació a la Taula 5-4.

PPy-Fe->CNF: Polipirrol (PPy-Fe-sense additius) fet amb quantitat elevada de ferro, sec i molturat sobre CNF. Més informació a la Taula 5-4.

PPy-H₂O₂->CNF: Polipirrol (PPy-H₂O₂) fet amb el mètode catalitzat utilitzant H₂O₂, sec i molturat sobre CNF. Més informació a la Taula 5-4.

PPyCNF-H₂O₂-2h: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi. Més informació a la Taula 5-2.

PPyCNF-Fe-2h: Polipirrol obtingut amb quantitat elevada de ferro amb CNF en el medi. Més informació a la Taula 5-2

2XPPyCNF-H₂O₂-2h: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi amb el doble de Py que PPyCNF-H₂O₂-2h. Més informació a la Taula 5-2.

2XPPyCNF-H₂O₂-4d: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi amb el doble de Py que PPyCNF-H₂O₂-2h, deixat en medi de reacció a 20°C durant 4 dies. Més informació a la Taula 5-2.

PPyCNF-H₂O₂-24h: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb molt poc ferro i molt peròxid d'hidrogen amb CNF en el medi. Més informació a la Taula 5-2.

PPyCNF-H₂O₂-15GO: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi més 15 ml de la suspensió de GO. Més informació a la Taula 5-5.

PPyCNF-H₂O₂-25GO: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi més 25 ml de la suspensió de GO. Més informació a la Taula 5-5.

PPyCNF-H₂O₂-25GO-HI: Polipirrol obtingut pel mètode catalitzat amb CNF en el medi més 25 ml de la suspensió de GO i reduït amb HI. Més informació a la Taula 5-5.

6.5 Comparació entre la quantitat de ferro residual amb el mètode convencional i el catalitzat i efecte de les fibres de cel·lulosa

En motiu de la problemàtica que genera el ferro, s'ha decidit estudiar la quantitat de ferro residual dels materials comparant la metodologia més utilitzada en la bibliografia per polimeritzar el PPy, ràtio de Fe/Py elevada, amb la síntesi catalítica mitjançant el clorur fèrric com a catalitzador i el peròxid d'hidrogen com a oxidant.

Se sap que la cel·lulosa té una capacitat excel·lent per acomplexar metalls i atrapar-los en la seva estructura. Els grups amb elevada densitat de càrrega negativa de la cel·lulosa oxidada, com ara els hidroxils i els carboxils, atrauen els cations metàl·lics en solució i els retenen per mitjà de forces electrostàtiques. Així doncs, la cel·lulosa pot atrapar el ferro que s'utilitza per polimeritzar el pirrol i el metall queda atrapat en el material [59] [60].

S'han fet compòsits de PPyCNF els quals tenien CNF en el medi de la polimerització del PPy, i d'altres compòsits de PPyCNF, en els quals el PPy es va sintetitzar sense CNF en el medi (el PPy es va sintetitzar amb les dues metodologies anteriorment esmentades), i posteriorment es va barrejar amb les CNF.

Per la determinació del ferro es van assecar les mostres, es van pesar i se'n van obtenir cendres. Les cendres es van digerir amb HNO_3 i es va determinar la concentració de ferro per espectroscòpia d'absorció atòmica. Cal remarcar que les cendres, que segurament eren d'òxid de ferro, no es van poder dissoldre del tot en els casos que n'hi havia una elevada quantitat, això va comportar que una part considerable de les cendres quedés retinguda en el filtre de paper que es va utilitzar per enrasar les cendres dissoltes. És per això que els valors obtinguts són orientatius però permeten veure clarament diferències entre les metodologies d'obtenció dels compòsits. Per obtenir resultats més fiables, caldria repetir la determinació addicionant-hi HCl per dissoldre completament les cendres. A la Taula 6-2 es poden visualitzar els resultats.

Taula 6-2 Quantitat de ferro residual en les mostres

Codi de mostra	Quantitat de ferro (mg Fe / kg mostra)	Concentració FeCl₃ en medi de reacció (g/l)	ml HCl 0,5M / g (Py + CNF)
PPy-H₂O₂-2h-moll	< 1*	9,8	328,64
PPy-Fe-5h-moll	238,72	82,46	241,3
PPyCNF-H₂O₂-2h	5,71	10,34	499,3
PPyCNF-Fe-2h	405,793	47,27	500

*La concentració era menor que la del límit de detecció de l'equip espectroscòpia d'absorció atòmica

Amb els resultats obtinguts es poden veure dos fenòmens. El primer és la disminució de la quantitat de ferro residual utilitzant el mètode catalitzat per polimeritzar el PPy en dos

ordres de magnitud. Aquest fet fa que la polimerització pel mètode catalitzat sigui més atractiva des del punt de vista de la quantitat d'impureses de ferro que conté el material.

El segon fenomen que es pot observar és la major retenció de ferro quan hi ha presència de CNF en el medi, que es pot veure en ambdós casos independentment de com s'hagi obtingut el PPy. Per exemple, el fet que PPyCNF-Fe-2h contingui aproximadament el doble de ferro que PPy-Fe-5h-moll és un clar indicador que les CNF dificulten l'etapa de rentat del material. A més a més, la mostra que contenia CNF es va rentar amb el doble d'HCl per pes de mostra que la que no contenia CNF, tot i que totes dues es van rentar amb 700 ml d'HCl 0,5M, PPy-Fe-5h-moll contenia més material que PPyCNF-Fe-2h i per tant, la ràtio de HCl de rentat respecte pes de mostra és més baixa. Així doncs, tot i que la mostra amb CNF es va rentar més, contenia més impureses. D'altra banda, també cal tenir en compte que la concentració de ferro en el medi de reacció era major en el cas del PPy-Fe-5h-moll que en PPyCNF-Fe-2h, fet que faria que PPy-Fe-5h-moll ho tingués més fàcil per quedar contaminat però els resultats demostren que amb la presència de CNF, el material capta més ferro encara que la concentració de ferro en el medi de reacció sigui més baixa.

Els valors presentats en la Taula 6-2 no són els reals pel fet que no es va poder dissoldre tot el ferro en el moment de la digestió. Les mostres de les quals no es van poder dissoldre les cendres eren justament les que contenien més ferro, i per tant, la repetició de l'anàlisi emfatitzaria el que s'acaba de discutir, les CNF capturen el ferro i el millor mètode per obtenir el PPy lliure de ferro és el catalitzat.

6.6 Comparació entre els mètodes de preparació del compòsit PPy/CNF

Els problemes ocasionats pel ferro residual observats en voltametria cíclica van portar a explorar altres formes d'obtenir els compòsits amb menys ferro residual. Es van seguir tres estratègies tenint en compte que les CNF atrapen el ferro i per tant cal evitar que aquestes hi entrin en contacte. Es van preparar PPy sense CNF i es van barrejar els dos components posteriorment. Es va fer amb PPy assecat a 55 °C i molturat i amb PPy moll. També es van fer compòsits tenint les CNF en el medi de polimerització. Els PPy es van obtenir tant pel mètode catalitzat com pel mètode convencional.

A continuació es comparen les imatges obtingudes per SEM dels materials i després de les imatges, es comparen les seves propietats a la Taula 6-3.

6.6.1 PPy-Fe sec i molturat sobre CNF

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy amb una gran quantitat de FeCl_3 , es va assecar, molturar i posteriorment es va barrejar amb una dispersió de CNF per obtenir un material compòsit.

En aquest cas, la conductivitat elèctrica dels materials era tan baixa que l'aparell no donava valors. Això s'explica perquè en el material no hi ha homogeneïtat, per tant hi ha zones on s'acumula el PPy i zones on només hi ha CNF. Les zones amb PPy són conductores, però no estan en contacte perquè hi ha zones aïllants de CNF entre mig.

El fet que el PPy fos sec, va fer que les cadenes quedessin aglomerades. Això implica que quan el PPy sec es barreja amb les CNF en un medi aquós, l'aigua no pot penetrar dins el PPy a causa de la seva estructura compacta i en el material hi queden zones de PPy sense CNF de la mida que es va aconseguir amb la molturació i zones on només hi ha fibres de cel·lulosa.

El fenomen es pot veure en imatges obtingudes per SEM.

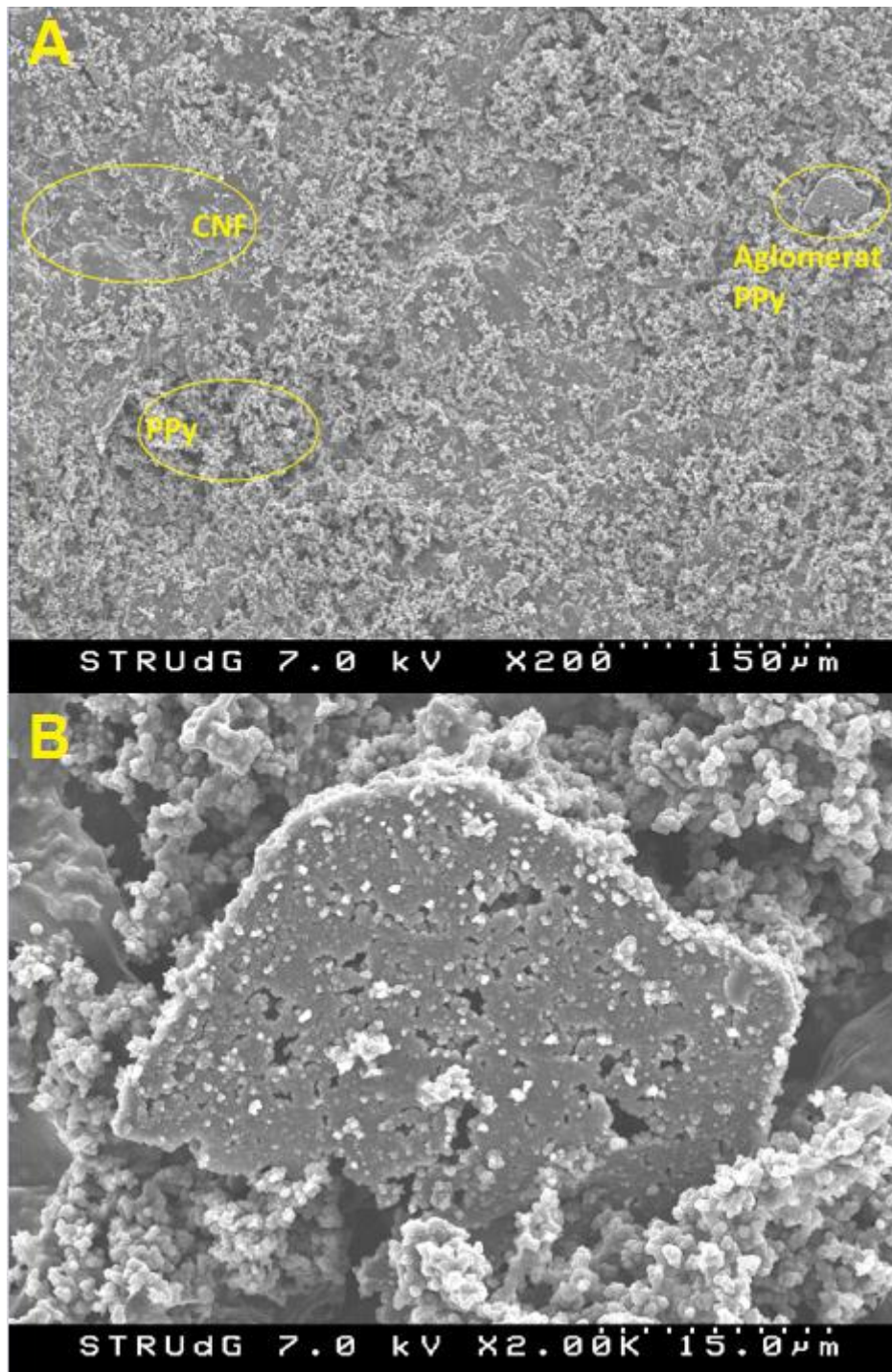


Figura 6-12 Imatge SEM d'un compost de PPy-Fe->CNF amb el PPy sec i molturat, PPy obtingut amb el mètode convencional.

A la Figura 6-12A es poden distingir clarament zones on hi ha PPy (material granulat) i zones on tansols hi ha CNF (material poc rugós). Al estar el PPy sec, es formen aglomerats que difícilment es poden disgregar, Figura 6-12B.

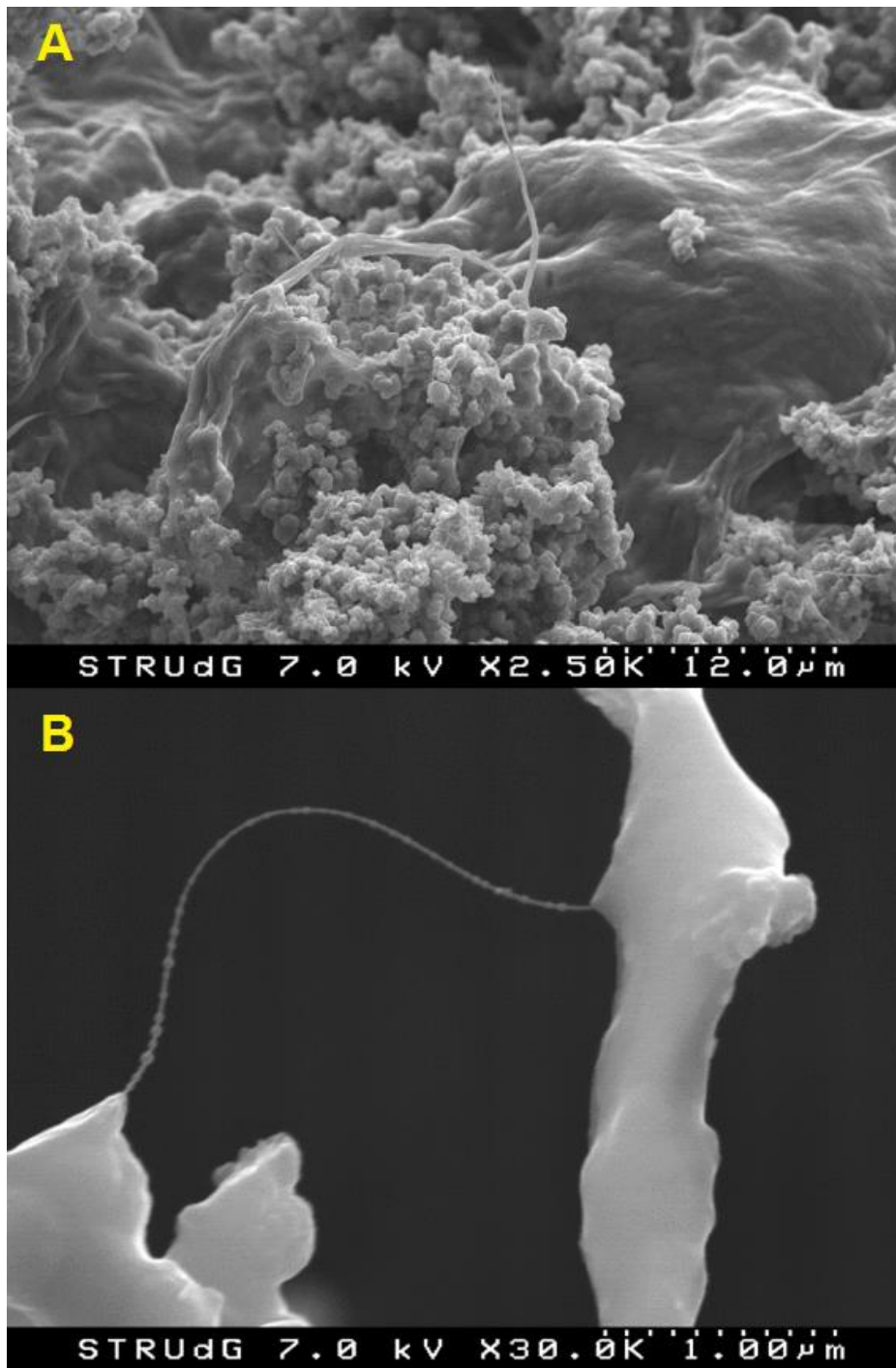


Figura 6-13 Detalls d'una fibra de cel·lulosa en PPy-Fe->CNF.

A la Figura 6-13 es poden observar clarament fibres de cel·lulosa, les quals formen part de la zona menys rugosa del material mentre que la zona granulada és el PPy. A la Figura 6-13B es pot veure com les partícules de PPy tenen afinitat per les CNF, en aquest cas es pot veure una nanofibra de cel·lulosa que va quedar parcialment recoberta per PPy.

Per tal d'assegurar que la zona menys rugosa són les CNF es va capturar una imatge de un paper de CNF, es pot veure a la Figura 6-14.

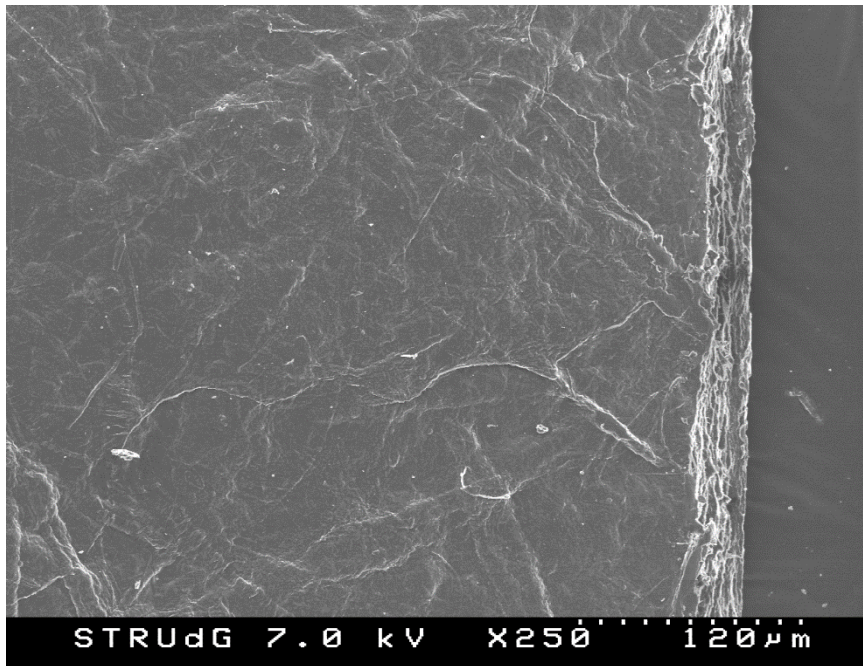


Figura 6-14 Imatge SEM d'un paper de CNF.

6.6.2 PPy-H₂O₂ sec i molturat sobre CNF

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy amb poca quantitat de FeCl₃ amb H₂O₂ com a oxidant, es va assecar, molturar i posteriorment es va barrejar amb una dispersió de CNF per obtenir un material compòsit.

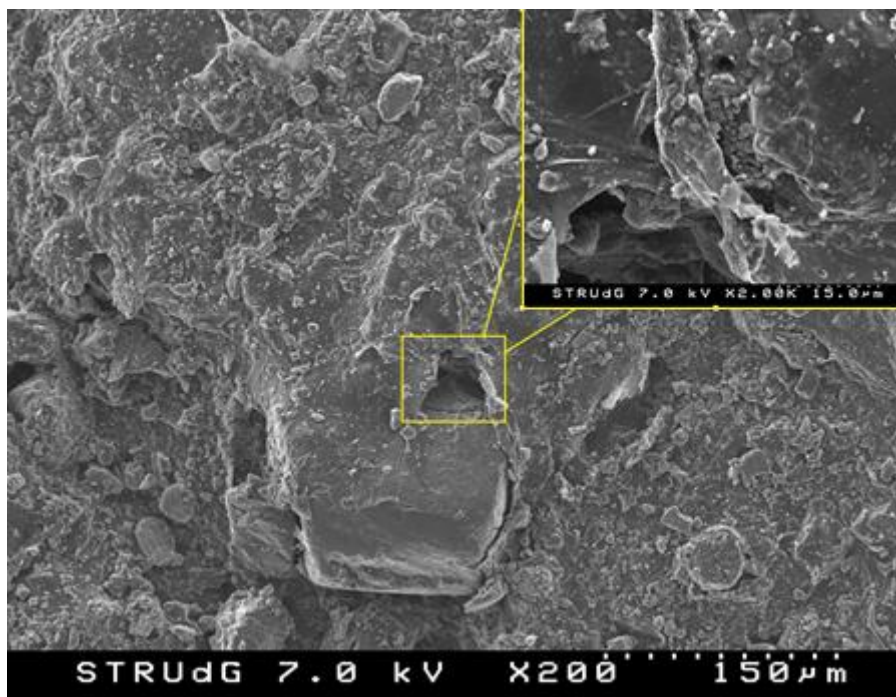


Figura 6-15 Imatge SEM d'un compost de PPy-H₂O₂->CNF amb el PPy sec i molturat, PPy obtingut amb reacció catalitzada.

A la Figura 6-15 es veu com la superfície del PPy-H₂O₂->CNF està formada per partícules de PPy a escala micromètrica, formant un material molt irregular del qual tampoc es pot mesurar la conductivitat. El fet que les partícules de PPy siguin tan grans es deu a que el PPy obtingut amb peròxid d'hidrogen costa més de molturar que el que s'obté amb un excés de ferro, de forma que queden partícules d'una mida major en el material.

6.6.3 PPy-Fe moll sobre CNF

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy amb el mètode convencional, es va rentar i es va guardar a 4 °C impregnat en HCl 0,5 M. Posteriorment es va barrejar amb una dispersió de CNF per obtenir un material compost.

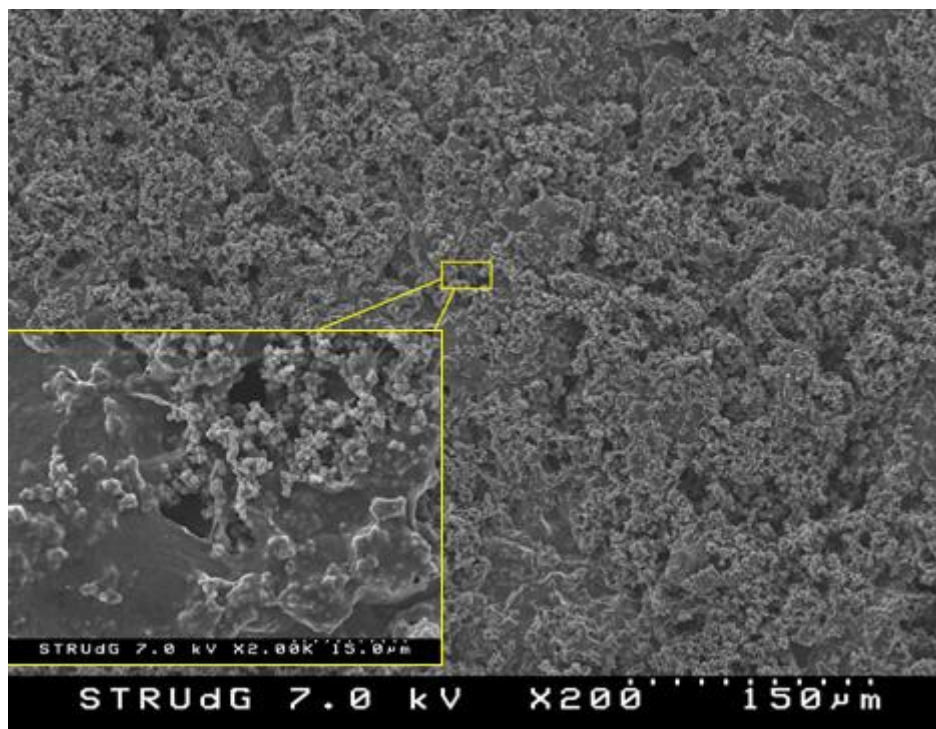


Figura 6-16 Imatge SEM d'un compost de PPy-Fe-moll->CNF.

En aquest material la superfície sembla més homogènia que en el cas del material fet amb el PPy sec tot i que encara es poden distingir zones amb PPy i zones sense PPy, tal i com es pot veure en l'ampliació d'abaix a l'esquerra de la Figura 6-16. En aquest cas el material mostrava una certa conductivitat, veure la Taula 6-3.

6.6.4 PPy-H₂O₂ moll sobre CNF

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy pel mètode catalitzat amb FeCl₃ i H₂O₂ com a oxidant, es va rentar i es va guardar a 4 °C impregnat en HCl 0,5 M. Posteriorment es va barrejar amb una dispersió de CNF per obtenir un material compost.

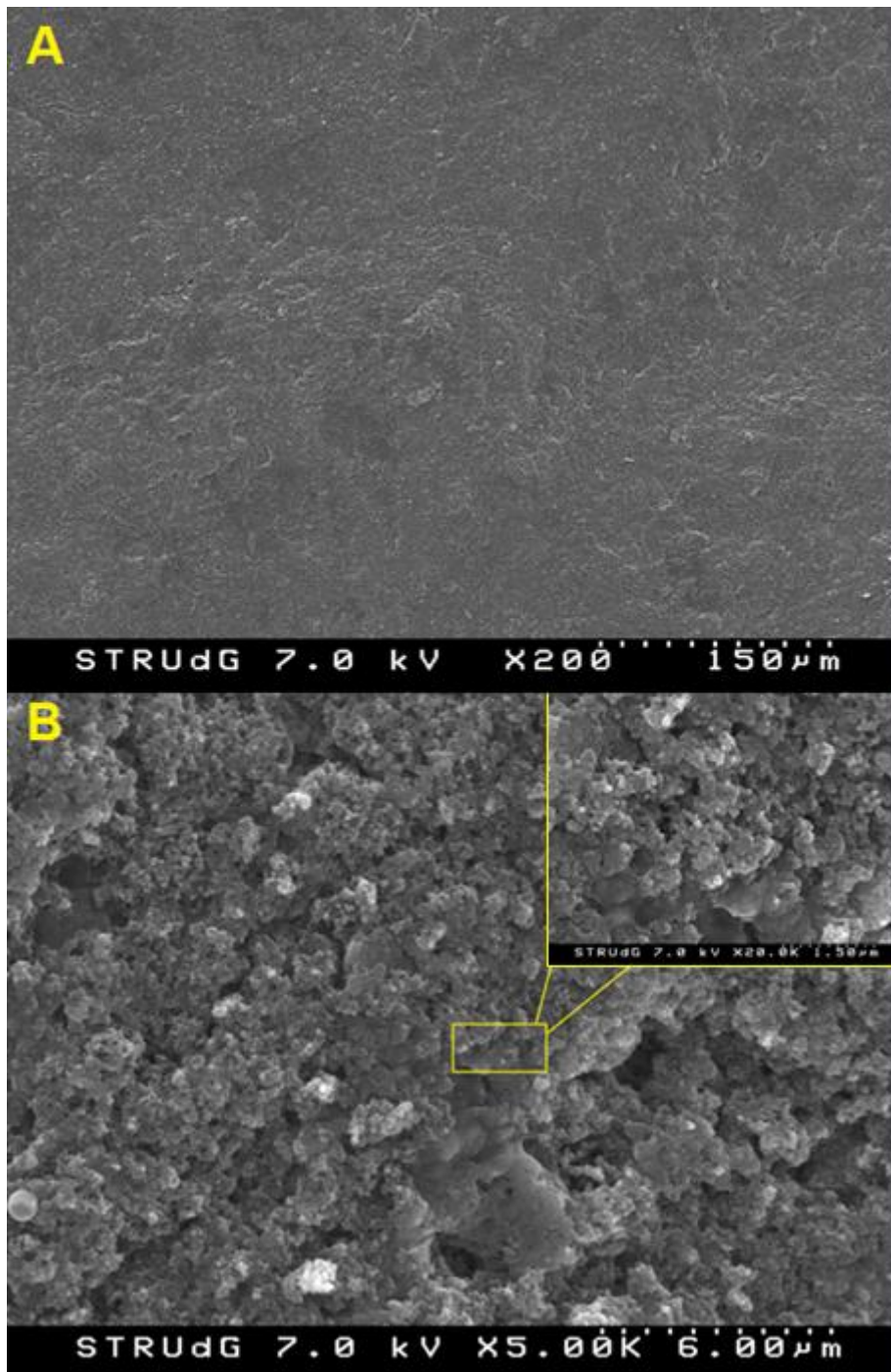


Figura 6-17 Imatge SEM d'un compost de PPy-H₂O₂-moll->CNF.

A la Figura 6-17A es pot veure com la superfície és molt més homogènia que la del compost preparat amb el PPy sec. Aquesta diferència es relaciona amb una major dispersió del PPy en l'aigua, ja que al no haver estat assecat, les cadenes de PPy sempre han tingut molècules d'aigua que les han separat i no han permès la seva aglomeració. En el cas del PPy sec, les cadenes s'aglomeren i no es poden tornar a hidratar. Veure la Figura 6-15 per comparar.

Si es compara amb la Figura 6-16, es pot veure que el PPy-H₂O₂-moll->CNF és molt més homogeni. Aquest fet s'atribueix a que el PPy-H₂O₂ té més afinitat per l'aigua que el PPy-Fe, i de forma anàloga es pot afirmar que té més afinitat per les fibres de cel·lulosa. Es creu que la major afinitat del PPy-H₂O₂ per l'aigua pot ser causada per la major quantitat de grups hidrofílics que porta aquest PPy a la cadena, fruit de la sobreoxidació originada pel peròxid d'hidrogen tot i que els resultats de FTIR-ATR no ho mostrin. El raonament es fa en base a que els PPy-H₂O₂ costen més de filtrar que els PPy-Fe, fet que podria ser causat pel major caràcter hidrofílic del PPy-H₂O₂.

A la Figura 6-17B s'observa com el material no presenta zones tan diferenciades com en els casos anteriors indicant la millor dispersió del PPy.

6.6.5 PPyCNF-Fe

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy amb FeCl₃ com a oxidant amb les CNF en el medi de reacció.

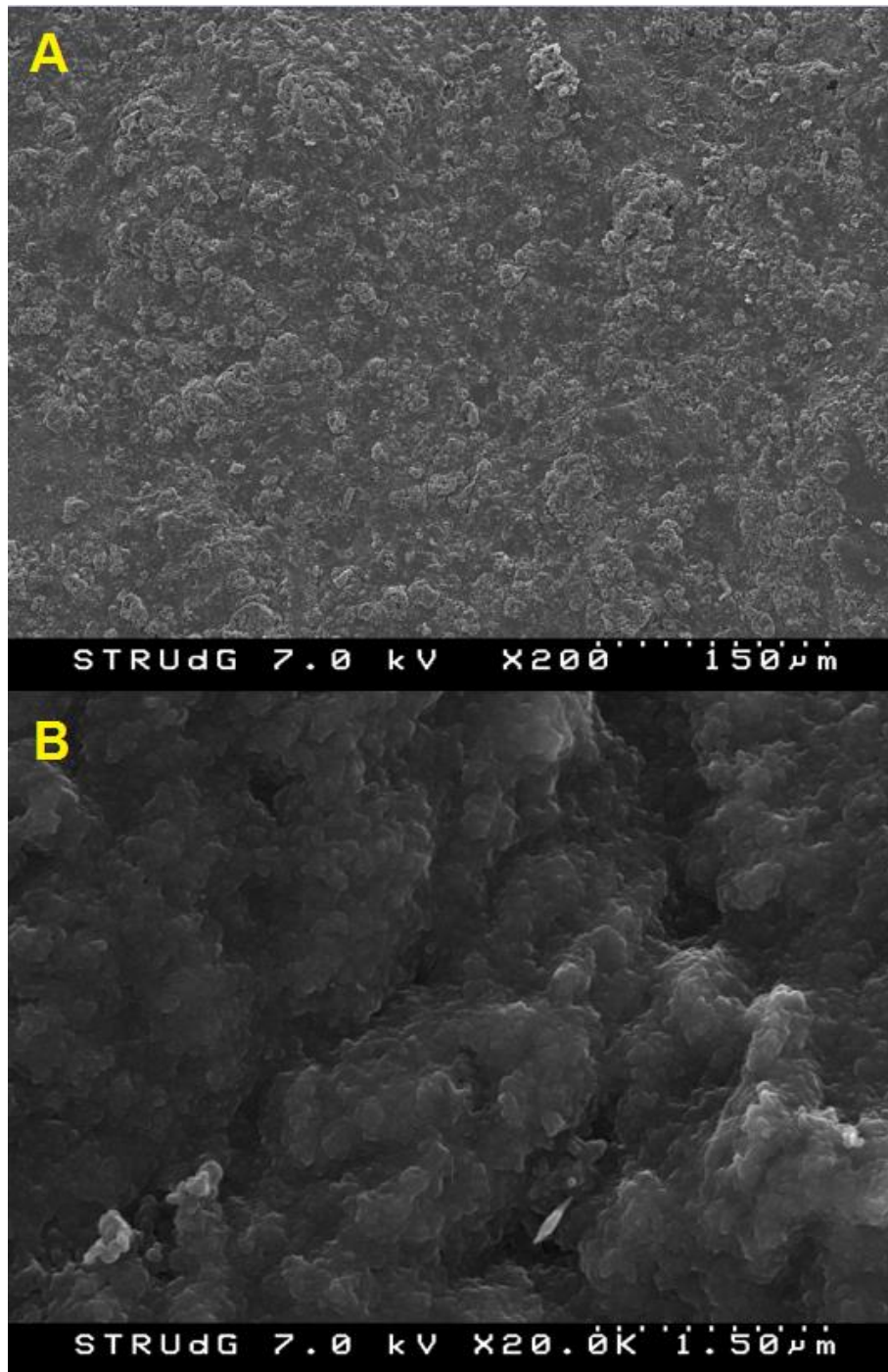


Figura 6-18 Imatge SEM de PPy-H₂O₂-moll->CNF, PPy sintetitzat amb el mètode convencional amb les CNF en el medi.

La Figura 6-18 mostra una superfície molt irregular on sembla que hi hagi zones amb PPy i zones amb CNF. S'ha fet un detall de les zones que semblen CNF i s'ha vist que en realitat estan cobertes per PPy. Així doncs, en aquest tipus de material no és possible distingir zones on no hi hagi PPy.

6.6.6 PPyCNF-H₂O₂

En aquesta estratègia es va sintetitzar PPy amb FeCl₃ com a catalitzador i H₂O₂ com a oxidant amb les CNF en el medi de reacció.

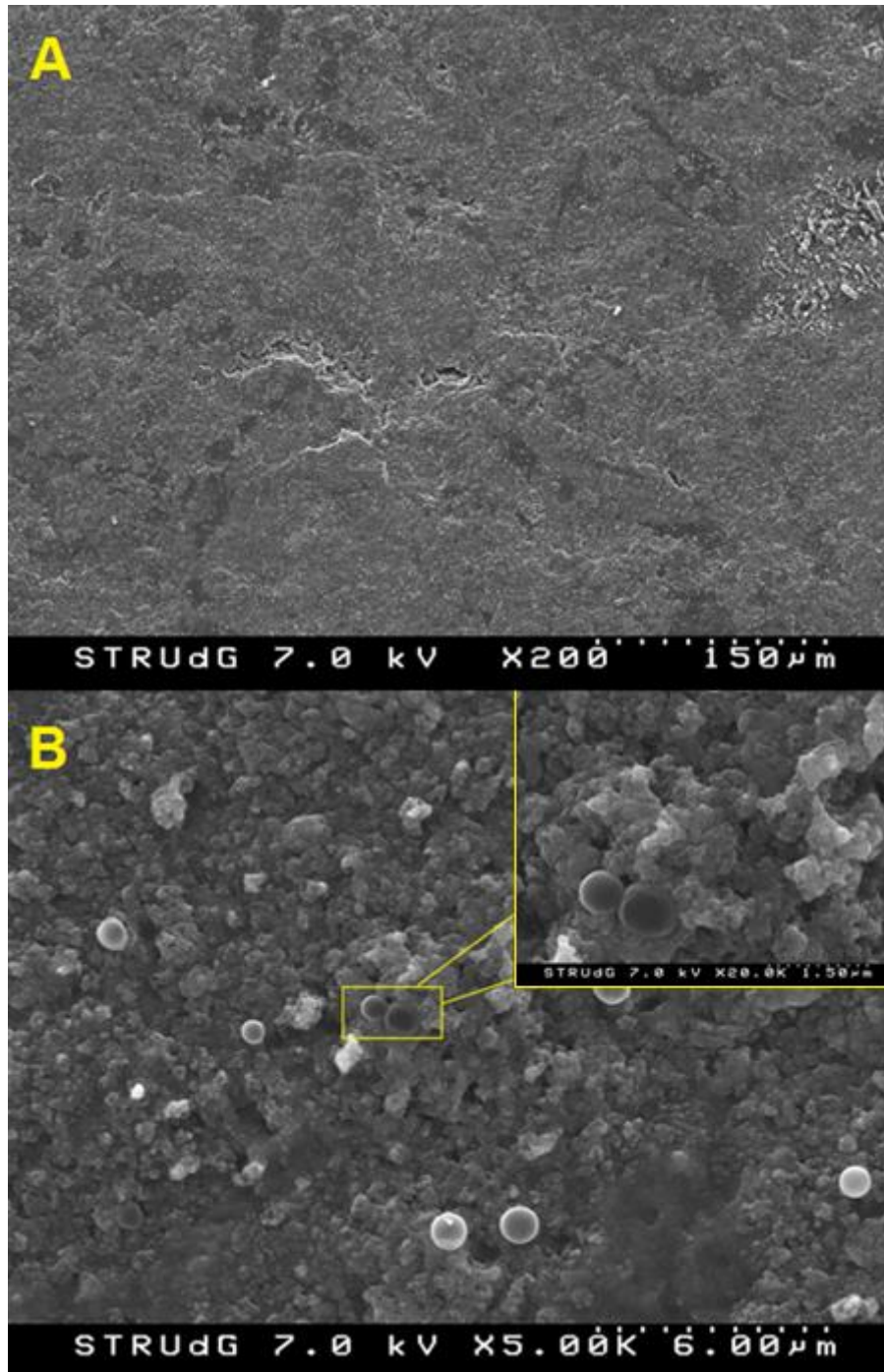


Figura 6-19 Imatge SEM del PPyCNF-H₂O₂-2h, PPy amb mètode catalitzat amb les CNF en el medi de reacció.

A la Figura 6-19 es pot veure com el material és homogeni i totalment recobert per PPy, com en el cas del PPyCNF-Fe-2h. Les esferes que es poden observar en tota la superfície s'associen a una impuresa de CaCl_2 , veure l'anàlisi EDAX. Les esferes només es van observar en aquesta mostra. El calci només estava present a les esferes per això es determina que són de CaCl_2 . Aquesta impuresa ha estat atribuïda, conjuntament amb els tècnics dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG com a una impurificació durant el procés de metal·lització. Per raons de temps no s'ha pogut tornar a preparar una nova mostra.

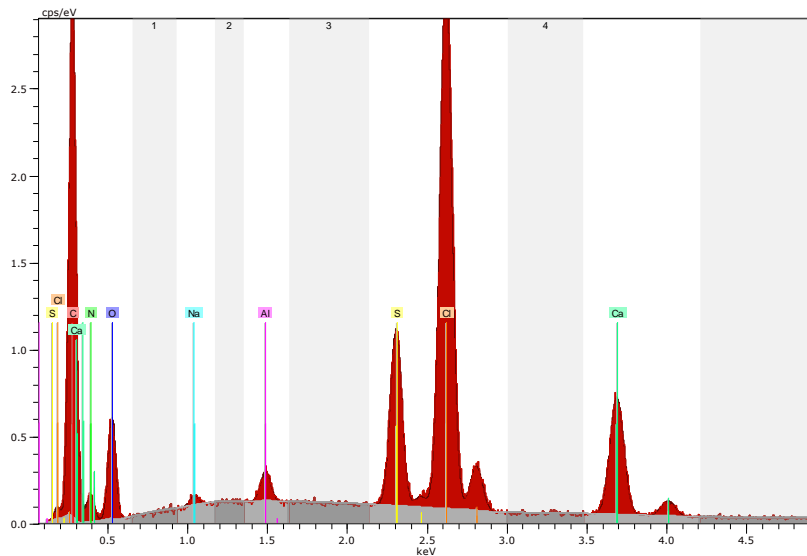


Figura 6-20 Anàlisi EDAX d'una esfera.

6.6.7 Propietats elèctriques i composició dels compòsits

Taula 6-3 Propietats dels compòsits obtinguts per diferents metodologies

Codi de mostra	Conductivitat (S/cm)	Desviació estàndard	% Py (w/w)
PPy-Fe->CNF	-	-	-
PPy-H ₂ O ₂ ->CNF	-	-	-
PPy-Fe-moll->CNF	0,0459	0,0042	52,5
PPy-H ₂ O ₂ -moll->CNF	0,6802	0,0380	60,1
PPyCNF-Fe-2h	17,6382	1,0320	57,7
PPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	0,4273	0,0351	56,8
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	3,2991	0,4012	63,4
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -4d	2,7841	0,4602	64,1

Tant el mètode de preparació del PPy com el mètode de barreja amb les CNF tenen efecte en les propietats del compòsit.

Quan la metodologia és la de barrejar PPy sec amb les CNF, la conductivitat és tan baixa que no es pot mesurar. El motiu per una conductivitat tan baixa és la distribució heterogènia del PPy i les CNF en el material, que crea zones on hi ha PPy i zones on hi ha CNF. Aquest efecte es pot veure en les imatges obtingudes per SEM.

Quan la metodologia és la de barrejar PPy moll amb les CNF, les propietats canvien de forma substancial. En primer lloc, el PPy-H₂O₂-moll->CNF mostra una conductivitat semblant a la del PPyCNF-H₂O₂-2h, tot i que la concentració de Py és major. Aquesta conductivitat indica que hi ha una bona distribució del PPy en el compòsit, tal i com es pot veure en les imatges del SEM. L'avantatge que té el PPy-H₂O₂-moll->CNF respecte PPyCNF-H₂O₂-2h és que conté menys ferro, ja que les CNF no han estat mai en contacte amb una solució amb ions de ferro dissolts, i per tant, la metodologia podria ser útil en casos en els quals el ferro fos un obstacle.

En segon lloc el PPy-Fe-moll->CNF té una conductivitat un ordre de magnitud menor que la del PPy-H₂O₂-moll->CNF. El motiu d'aquest resultat és una distribució heterogènia del PPy en el PPy-Fe-moll->CNF. El fet podria ser causat per una baixa concentració de PPy en el compòsit, ja que és el que mostra una quantitat de PPy menor, o bé per una mala afinitat d'aquest tipus de PPy per les CNF.

Quan la metodologia és la d'obtenir el PPy amb les CNF en el medi de reacció s'obtenen els millors resultats de conductivitat. El fet s'explica perquè aquesta metodologia és la que permet el contacte més íntim entre el PPy i les CNF, ja que el PPy polimeritza a sobre de les fibres. Malauradament, aquesta és la metodologia que acumula més ferro residual tal i com es veu a la Taula 6-2. El fet de contenir més ferro també podria contribuir a la conductivitat del material.

El PPy sintetitzat amb el mètode d'excés de ferro té millors propietats que el sintetitzat amb el mètode catalitzat. L'explicació més probable és que el peròxid d'hidrogen hagi sobreoxidat les cadenes del polímer, fent que aquestes siguin més curtes i incorporin oxigen, fet que afecta directament a les propietats elèctriques i electroquímiques del material [49]. Tot i així, el PPy sintetitzat pel mètode catalitzat és més atractiu des del punt de vista mediambiental i econòmic, ja que es produeix un estalvi de líquid de rentat considerable en l'etapa de purificació del material.

Un fet molt interessant que es pot veure en aquests resultats és que la polimerització procedeix a una velocitat semblant pel mètode catalitzat i pel mètode amb excés de

ferro, ja que el contingut de Py de PPyCNF-H₂O₂-2h i PPyCNF-Fe-2h és molt similar. S'ha intentat fer la reacció amb menys ferro, tal i com es va fer en el mètode prèviament descrit a la literatura [57] però la cinètica avançava molt lentament i no s'obtenien materials amb bona conductivitat. Per reforçar les evidències que apunten cap a una velocitat de reacció suficientment ràpida, es va dur a terme una reacció durant dues hores i el producte es va fraccionar en dues parts iguals. Una es va assecar i es va denominar 2XPPyCNF-H₂O₂-2h, l'altra es va deixar en el medi durant 4 dies, 2XPPyCNF-H₂O₂-4d. La quantitat de Py d'aquestes mostres, recollida a la Taula 6-3, indica que la reacció ja tenia una conversió molt elevada amb només dues hores de reacció.

El contingut de PPy té un gran efecte sobre la conductivitat del material, en el cas del PPyCNF-H₂O₂-2h i 2XPPyCNF-H₂O₂-2h. L'últim té una conductivitat gairebé deu vegades superior. La única diferència entre els dos materials va ser que es va posar el doble de Py en el medi de reacció del 2XPPyCNF-H₂O₂-2h que en el PPyCNF-H₂O₂-2h.

6.6.8 Estudi de la capacitància i difusió de l'electròlit amb voltametria cíclica

6.6.8.1 Estudi teòric

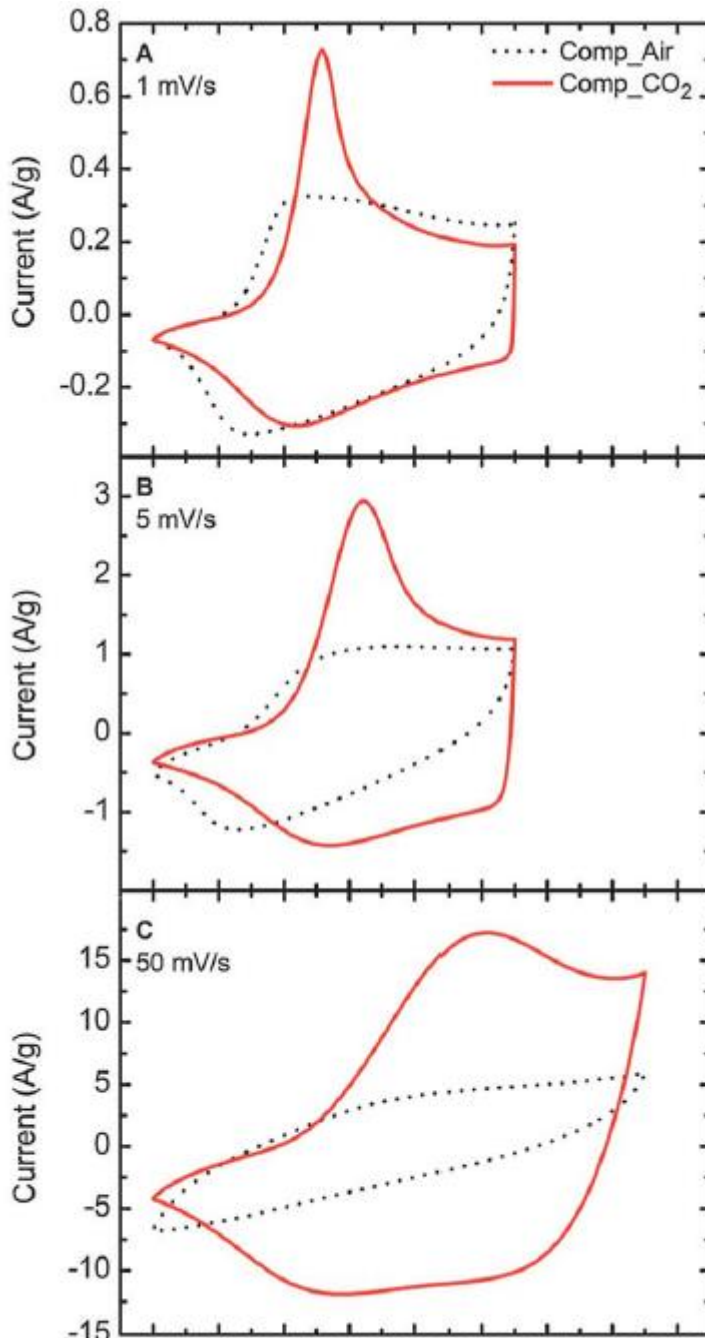


Figura 6-21 Voltamogrames per composts de PPy i CNF, les línies de punts són un compost assecat a l'aire amb una baixa porositat i les línies vermelles són d'un compost liofilitzat amb CO_2 supercrític [61].

La CV també pot servir per identificar de forma qualitativa com és la difusió de l'electròlit en el material.

En un compost de PPy/CNF preparat de la mateixa forma però assecat amb diferents metodologies, es pot observar com el material respon d'una forma completament diferent.

Quan el material s'asseca mitjançant liofilització amb CO_2 , l'estructura es manté porosa i l'electròlit pot accedir als punts de reacció molt fàcilment. Així doncs, quan s'aplica un potencial al material aquest permet acumular més càrrega perquè la difusió dins el material és bona. A més a més, la bona difusió permet mantenir la capacitància a *scan rates* més elevats.

Quan el mateix material es deixa assecat a l'aire, les fibres de cel·lulosa tenen la tendència a aglomerar-se i per tant l'estructura és menys porosa i la difusió de l'electròlit

es veu seriosament afectada. Aquest material permet acumular menys càrrega perquè hi ha molts llocs de reacció inaccessibles per l'electròlit. A mesura que *l'scan rate*

augmenta, la capacítància del material disminueix perquè els problemes de difusió no deixen desenvolupar els fenòmens redox

La presència dels pics d'oxidació i reducció és més marcada en el compost liofilitzat perquè la conductivitat deu ser menor, en ser més porós, i en el material hi deuen haver llocs redox aïllats, mentre que en el compost assecat a l'aire, al tenir una estructura més compacte, la conductivitat seria major i no hi hauria tants llocs redox aïllats, tot i que l'article del qual s'ha obtingut la informació no es parla de la conductivitat [61] [9].

6.6.8.2 *Estudi experimental*

Tot seguit es mostren els resultats més interessants que s'han obtingut amb CV en aquest treball:

Taula 6-4 Capacitència i composició dels composts

Codi de mostra	Capacitència 20 mV/s (F/cm³)	% Py (w/w)
PPy-Fe->CNF	-	-
PPy-H₂O₂->CNF	-	-
PPy-Fe-moll->CNF	0,4381	52,5
PPy-H₂O₂-moll->CNF	0,9609	60,1
PPyCNF-Fe-2h	14,7481	57,7
PPyCNF-H₂O₂-2h	0,3653	56,8
2XPPyCNF-H₂O₂-2h	3,1224	63,4

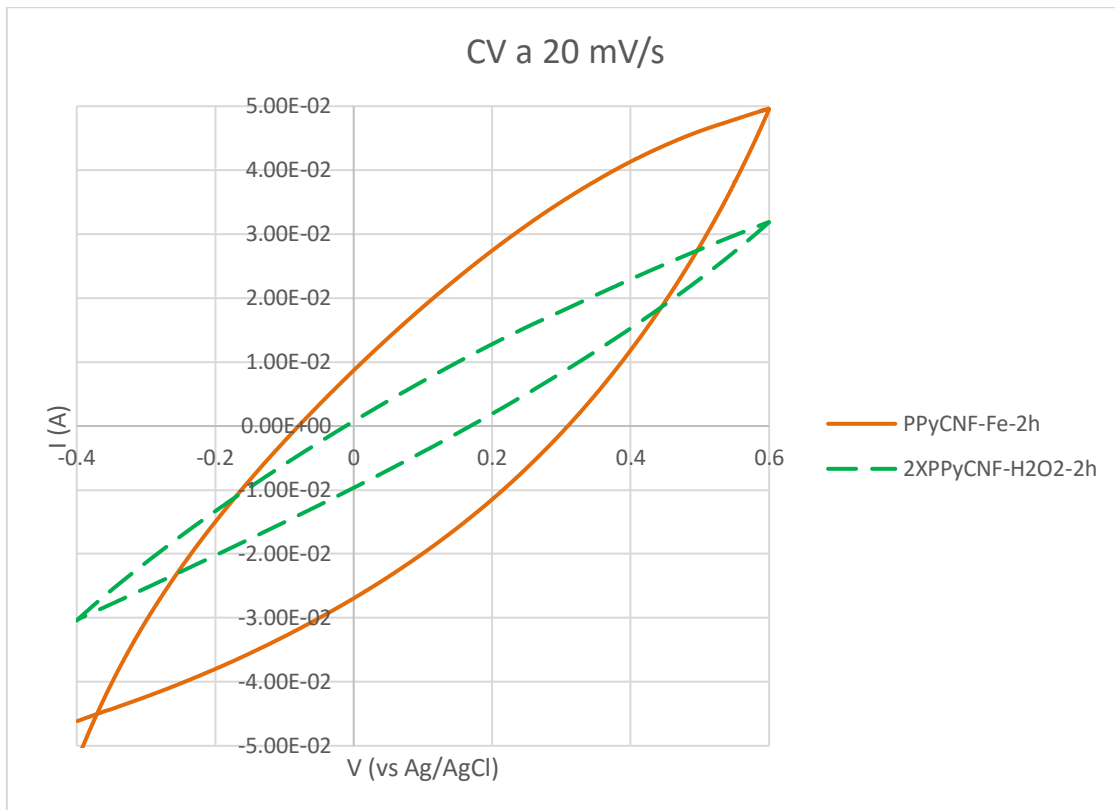


Figura 6-22 Voltametria cíclica del PPyCNF-Fe-2h i 2XPPyCNF-H₂O₂-2h a 20 mV/s

La capacítància és un ordre de magnitud inferior que els valors que s'han trobat a la bibliografia. Es creu que els baixos valors de capacítància obtinguts es deuen sobretot a l'estructura poc porosa del material, ja que tots es van comprimir sota 20 bars de pressió en la premsa, de forma que l'electròlit no pot penetrar en l'estructura i hi ha molt PPy que no pot reaccionar. Aquest fet hauria de ser contrastat calculant la superfície específica del material, porositat i distribució de porus, mitjançant isoterms d'adsorció de N₂, amb el posterior càlcul amb els mètodes de BET i DFT, aquesta caracterització no s'ha pogut fer perquè no es disposa dels equips [6].

També cal tenir en compte que el gruix del material actiu, en aquest cas el PPy, té un efecte sobre la capacítància. Si el gruix és molt gran, l'electròlit no és capaç de penetrar dins l'estructura del material i aquest no reacciona en la seva totalitat. Per conèixer el gruix es podria utilitzar TEM i per regular-lo cal canviar el temps de reacció [62].

Es pot observar a la Taula 6-4 i la Figura 6-22 que el PPy obtingut amb el mètode catalític mostra una capacítància menor que el sintetitzat amb el mètode convencional. Per tal de saber definitivament quina és la causa per la baixa capacítància dels materials cal un estudi de la porositat, ja que el més probable que la baixa capacítància observada es pugui relacionar amb problemes de difusió.

El fet que no s'observin pics d'oxidació o reducció en els voltamogrames s'atribueix a la bona conductivitat electrònica del material, en el qual no hi ha punts de reacció aïllats responsables de l'aparició dels pics [8] [9] [7] .

6.7 Efecte de la temperatura d'assecat

Per tal de veure com responia el compost a la temperatura es va fer la prova de deixar assecar mostres del mateix compost ja sintetitzat a 55 °C i a 102 °C durant 24 h i es va mesurar la conductivitat. El resultat es pot veure a la Taula 6-5.

Taula 6-5 Efecte de la temperatura sobre la conductivitat d'un compost de PPy -> CNF

Codi de mostra	Temperatura (°C)	Conductivitat (S/cm)	Desviació estàndard
PPy-Fe-moll -> CNF	55	0,0459	0,0042
PPy-Fe-moll -> CNF	102	0,01	0,003
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	55	3,299	0,104
2XPPyCNF-H ₂ O ₂ -2h	102	0,0842	0,0302

Si es deixa assecar el material a 102 °C, la conductivitat es veu afectada per la degradació d'algun dels components del compost. Per aquest motiu les mostres s'han deixat assecar a 55 °C i mai s'han sotmès a temperatures més elevades.

6.8 Sobreoxidació i temps de reacció

La sobreoxidació és al major enemic de la polimerització del PPy catalitzada amb FeCl₃ i H₂O₂ com a oxidant. Si l'aigua és capaç de sobreoxidar el PPy, tal i com s'ha comentat anteriorment 6.1.2, el peròxid d'hidrogen és capaç de produir efectes molt negatius en l'estructura del polímer.

Es van preparar mostres utilitzant molt poc ferro i un gran excés de peròxid d'hidrogen, tal i com es feia a la literatura [57]. H.V. Rasika Dias et al, han vist que 4,5 h són suficients per obtenir conversions elevades de monòmer. En el present projecte s'ha comprovat que quan s'addicionen CNF en el medi de reacció, la cinètica es veu afectada i la reacció tarda més en completar-se, possiblement pel fet que el ferro forma compostos de

coordinació amb les CNF i està menys disponible per polimeritzar el PPy [59]. Per aquest motiu es va decidir deixar procedir les reaccions durant 24 h.

Els resultats d'aquestes mostres van ser nefastos, ja que l'elevada quantitat de peròxid remanent després de la reacció sobreoxidava el PPy i es formava maleïmida i succinimida. L'aspecte dels materials era com tots els altres que s'havien obtingut, un material llis i negre, però no es podia mesurar la conductivitat ja que aquesta era molt baixa, independentment de la concentració de PPy del material. El PPyCNF-H₂O₂-24h tansols conté un 38,4% de Py, fet que indica que gran part del monòmer no s'ha polimeritzat sinó que s'ha oxidat i ha esdevingut maleïmida o succinimida.

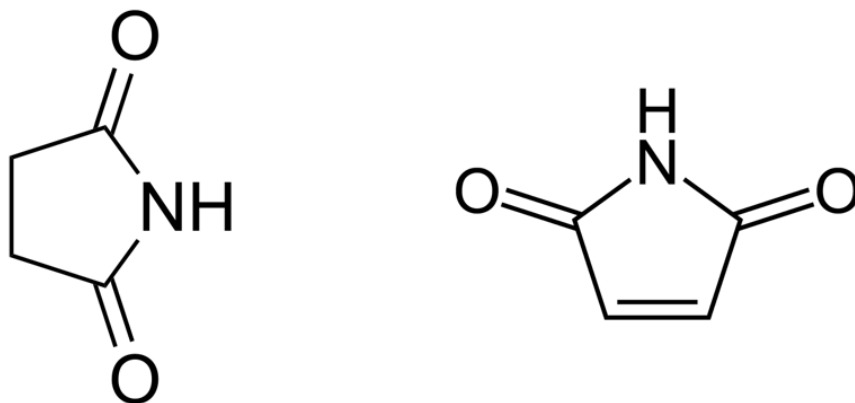


Figura 6-23 Succinimida (esquerra) i maleïmida (dreta) {29} {30}.

Quan els compòsits es rentaven, el líquid de rentat adquiria un color ataronjat característic de la maleïmida. El color era persistent i no es va aconseguir que desaparegués.



Figura 6-24 Solució de productes de sobreoxidació del PPy, possiblement maleïmida i succinimida.

Per tal d'identificar els productes de sobreoxidació caldria utilitzar cromatografia líquida d'alta resolució. En aquest cas, es va determinar que el color provenia de la sobreoxidació del PPy agafant una mostra de PPyCNF-Fe, que mai havia estat en contacte amb peròxid d'hidrogen, i es va submergir en un medi de reacció tal i com el de la mostra PPyCNF-H₂O₂-24h durant 30 h a 4°C.



Figura 6-25 Mostres de PPyCNF-Fe submergides en un medi oxidant durant 30 h a 4 °C.

A la Figura 6-25 es pot veure una intensa coloració ataronjada a la zona propera a les mostres de PPy. Quan el PPy es sobreoxida forma maleïmida i succinimida. Aquests compostos són solubles en aigua però com que són més densos que l'aigua i en el recipient no hi havia agitació, la majoria es van quedar en el fons, fent que la coloració

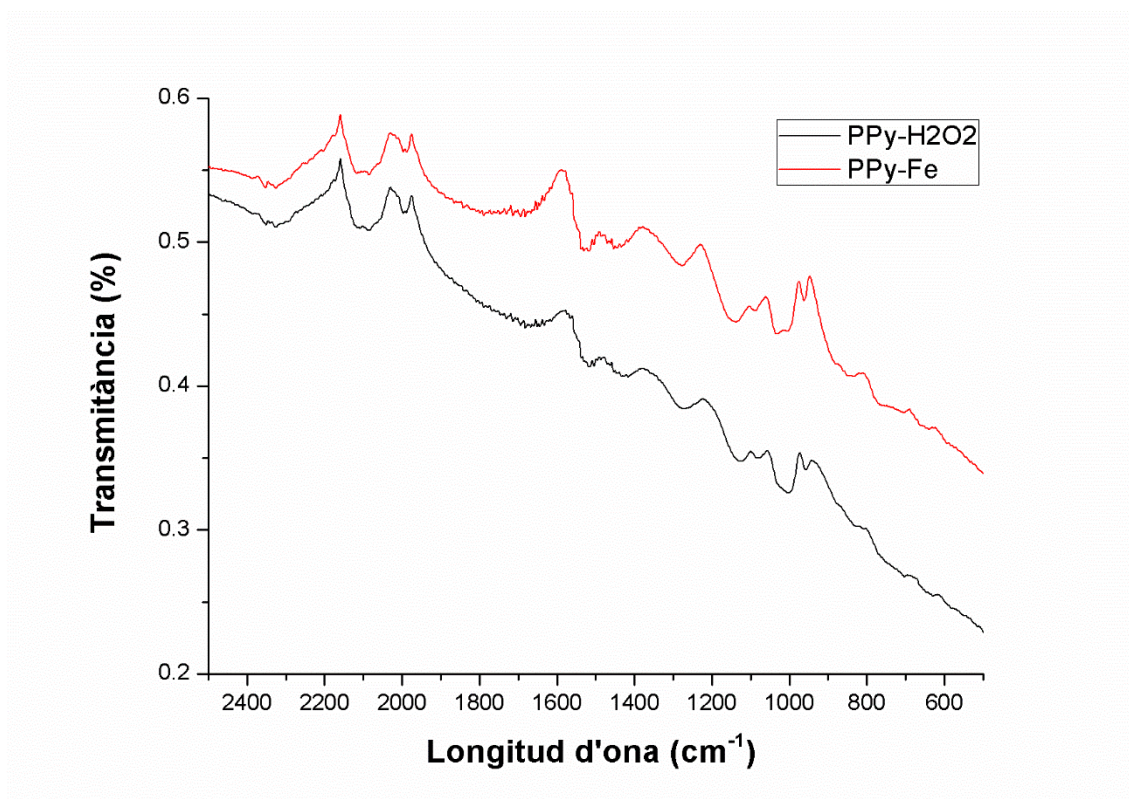
del fons fos més intensa que la de la superfície. Com que les solucions de maleïmida són de color taronja, s'adjudica el color a la seva presència.

El temps de reacció és un paràmetre que pot afectar notablement les propietats del material, per això les condicions del PPyCNF-H₂O₂-24h es van deixar de banda i es van modificar fins observar que amb condicions com les del PPyCNF-H₂O₂-2h es podien obtenir compòsits amb unes bones propietats, el líquid de rentat seguia tenint una certa coloració ataronjada però era gairebé imperceptible. S'ha vist que la conversió en les condicions del PPyCNF-H₂O₂-2h és elevada, tal i com es discuteix en l'apartat 6.6.7.

6.8.1 Estudi espectrofotomètric: FTIR-ATR

Es va fer espectroscòpia infraroja a una mostra de PPy-Fe i a una de PPy-H₂O₂ per veure si s'havien incorporat grups carbonils o hidroxils a la cadena del PPy però no es van veure grans diferències entre els espectres. Donada la baixa funcionalització esperada en aquesta sobreoxidació la tècnica més addient per caracteritzar aquesta superfície podria ser XPS. La Universitat de Girona no disposa d'aquesta tècnica i la seva subcontractació implicava una despesa no assumible pel projecte.

Tot i això es creu que hi ha hagut una certa sobreoxidació de les cadenes de PPy perquè el PPy-H₂O₂ necessitava més temps per filtrar (aproximadament 1 h) que el PPy-Fe (aproximadament 10 min), fet indicatiu d'una major afinitat del PPy-H₂O₂ per l'aigua possiblement per la presència dels grups polars esmentats.

Figura 6-26 FTIR-ATR de PPy-Fe i PPy-H₂O₂

6.9 Efecte dels additius en les propietats elèctriques del PPy

Per tal de comprovar si els additius esmentats anteriorment tenen un efecte sobre la conductivitat del material, es van sintetitzar dos PPy semblants. Un d'ells estava additivat amb laurilsulfat de sodi i n-butanol, mentre que l'altre es va sintetitzar en les mateixes condicions sense els additius. La diferència entre ells es va determinar de forma qualitativa amb el multímetre. Com que els materials eren una pols molt fina, no va ser possible fer-ne una proveta de dimensions conegudes i es va mesurar la resistència del material clavant-hi els dos elèctrodes. Com que les lectures de resistència eren consistents es va considerar un mètode oportú per determinar qualitativament l'efecte dels additius.

Taula 6-6 Resistència de la pols de PPy per veure l'efecte dels additius

Codi de mostra	Resistència (Ω)	Desviació estàndard
PPy-Fe-sense additius	30,8	1,348
PPy-Fe-additius	4,1	0,209

A la Taula 6-6 es veu com el laurilsulfat de sodi i n-butanol han tingut un efecte sobre el transport electrònic en el PPy ja que la resistència de la pols de PPy additivada és el 13% de la pols de PPy sense additius. L'efecte s'atribueix a una major linealitat de les cadenes del polímer que es relaciona amb l'impediment estèric que causen els additius tal i com s'ha comentat anteriorment, 6.1.3.5 [51] [52].

Tot i veure aquesta millora en les propietats, no es van utilitzar els additius en la síntesi dels materials. Quan es va posar n-butanol en el medi de reacció d'un compòsit de PPyCNF obtingut de forma catalitzada amb H_2O_2 com a oxidant, es va observar que la conversió era molt baixa comparada amb la mateixa reacció sense el butanol, tot i haver deixat la reacció durant 24 h. Per aquest motiu, es va descartar la utilització d'additius ja que inhibeixen la reacció quan s'utilitzava el mètode catalitzat o les CNF en el medi.

6.10 Addició i reducció de l'òxid de grafè

En principi el GO havia de millorar les propietats mecàniques del compòsit, fent que aquest fos flexible. No es va observar cap millora d'aquestes propietats, les quals ni tansols es van avaluar perquè el material era tan fràgil com els que no portaven GO.

Es van provar dos òxids de grafè. El primer es va subministrar en forma de pols, de forma que es va suspendre en aigua mitjançant sonificació durant 30 min a una amplitud del 100% *pulse-on* 5 min i *pulse-off* 2 min. Amb la sonificació es va veure que la pols formava una suspensió de color negre molt inestable, que precipitava en qüestió de 20 min. L'addició d'unes gotes de polisorbato-80 va estabilitzar la suspensió durant 4 h però el GO va acabar precipitant. La suspensió de GO es va mostrar estable en etilenglicol durant 3 setmanes. Aquests fets indiquen que segurament aquest òxid de grafè no estava molt oxidant, ja que solvents més apolars que l'aigua feien que la suspensió fos més estable.

Quan aquest material es va barrejar amb un compòsit de PPyCNF, es va filtrar i assecat, el material compòsit resultant va formar dues capes molt diferenciades que fins i tot es podien separar. Aquest fet indicava que aquest GO no tenia afinitat pel PPyCNF i per tant es va descartar i se'n va adquirir un altre que va ser subministrat en forma de suspensió aquosa.



Figura 6-27 Formació de dues fases en el material compost de PPyCNF i el GO en pols.

Amb aquest altre GO es va aconseguir obtenir un material homogeni tot i que la seva flexibilitat i aparença no va millorar, les propietats mecàniques no es van poder mesurar a causa de la fragilitat dels materials.

Es va fer microscòpia electrònica al material i es va veure que el GO no hi estava distribuït de forma homogènia, fet que explica les males propietats mecàniques del compost.

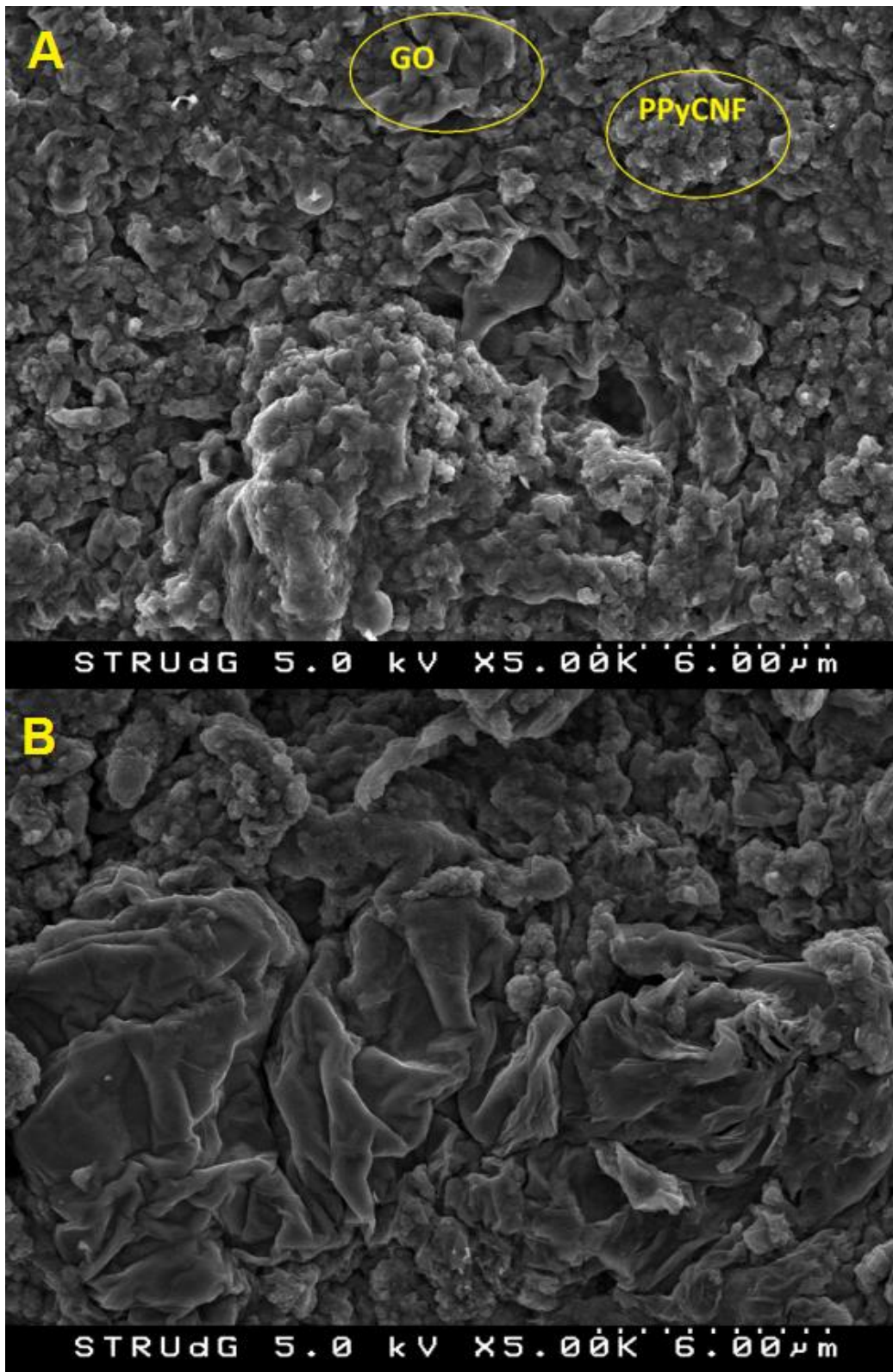


Figura 6-28 Imatge SEM d'un compost de PPyCNF i GO, PPyCNF-H₂O₂-25GO.

A la Figura 6-28 es veuen clarament zones diferenciades on s'acumula el GO.

La conductivitat elèctrica del compostit tampoc va millorar amb l'addició del GO, fet que ja era d'esperar perquè el GO no és un bon conductor elèctric si no es redueix. Els resultats es poden veure a la Taula 6-7.

Taula 6-7 Conductivitat dels composts amb GO i RGO.

Codi de mostra	Conductivitat (S/cm)	Desviació estàndard
PPyCNF-H₂O₂-15GO	1,513	0,293
PPyCNF-H₂O₂-25GO	0,323	0,040
PPyCNF-H₂O₂-25GO-HI	0,295	0,103

Tampoc es van veure grans canvis en la voltametria cíclica.

El compostit es va submergir en HI concentrat durant 1 h a 100 °C per reduir el GO i recuperar la hibridació sp² del grafè amb l'objectiu que la conductivitat elèctrica millorés però no es va veure cap efecte sobre aquesta propietat després del tractament.

Aquest fet obliga a seguir estudiant aquest tractament, ja que la reducció del GO està descrita a la bibliografia [36] [41].

6.11 Factors clau que afecten al cost i l'impacte ambiental dels composts de polipirrol i nanocel·lulosa

Cal tenir en compte que amb l'extensió d'aquest treball no es pot realitzar un estudi complet del cost dels dos mètodes però si que es poden assenyalar els principals factors que l'afectarien:

- La possibilitat de reaprofitar el medi de reacció permetria estalvi de HBF₄, FeCl₃ i pirrol. El medi de reacció es podria aprofitar perquè en l'etapa de rentat s'elimina abans de fer el rentat amb HCl diluït.
- En el cas de la reacció sense catalitzar en el medi de reacció hi ha una concentració elevada de Fe²⁺. Aquest ferro es pot oxidar a Fe³⁺ amb H₂O₂ un cop el medi de reacció s'ha separat del producte i el medi pot tornar a servir per oxidar més pirrol.

- El compost obtingut amb el mètode catalitzat té més afinitat per l'aigua i costa més de filtrar. Per aquest motiu l'etapa de filtració d'aquest material seria més costosa i caldria un equip amb major potència per tal de filtrar-lo amb el mateix temps que el material obtingut amb el mètode sense catalitzar.
- Per eliminar el ferro del compost cal utilitzar una quantitat desmesurada de líquid de rentat en el cas del compost obtingut pel mètode convencional, fet que implica un major cost de l'etapa de rentat i un gran impacte ambiental.
- El cost del reactor seria semblant en ambdós casos ja que les condicions de reacció són molt semblants. Caldria tenir en compte que el peròxid d'hidrogen podria ser reactiu amb alguna part i caldria construir-lo amb el material corresponent.

Si l'aplicació requereix de baixes concentracions de ferro, el cost i l'impacte ambiental del líquid de rentat faria inviable el procés convencional a escala industrial.

Capítol V

Conclusions

7 Conclusions

L'objectiu principal del treball d'obtenir el compòsit lliure de ferro s'ha aconseguit amb èxit. De l'estudi realitzat se'n poden treure les següents conclusions:

- El PPy es pot obtenir gairebé lliure de ferro si es polimeritza pel mètode catalitzat per FeCl_3 i H_2O_2 com a oxidant. Aquest resultat és extremadament positiu respecte de l'obtingut amb la metodologia convencional amb incorporació de grans quantitats de ferro, ja que permet sintetitzar un material pràcticament lliure d'aquest element i utilitzant una metodologia més respectuosa amb el medi ambient.
- Les CNF fan que el material retengui més ferro al formar complexes. El mètode d'obtenció del compòsit polimeritzant el PPy sense CNF en el medi de reacció pot permetre que les CNF no captin ferro del medi de reacció perquè no hi estan mai en contacte.
- La concentració dels reactius i el temps de reacció tenen un gran impacte en la producció dels productes de sobreoxidació i la qualitat del PPy obtingut. Aquest estudi permet optimitzar condicions amb una elevada conversió fent el mínim de perjudici al material final.
- La capacítancia dels materials obtinguts, estudiada a partir de CV, és un ordre de magnitud inferior a la que es troba a la bibliografia. Aquest resultat es relaciona amb la baixa porositat dels materials tot i que aquest valor no s'ha pogut determinar. El PPy obtingut pel mètode catalitzat presenta una capacítancia menor a l'obtingut per l'altre mètode.
- La conductivitat dels materials és semblant a la que es troba a la literatura, fins i tot quan els materials s'han obtingut amb la metodologia catalitzada.
- La conductivitat del compòsit disminueix si aquest s'asseca a temperatures properes als $100\text{ }^\circ\text{C}$.
- Els compòsits són extremadament fràgils per culpa del PPy. Aquest resultat no perjudica l'objectiu final del projecte, ja que el material aniria encapsulat en una carcassa que li donaria resistència mecànica al conjunt.
- El GO, segons la metodologia de incorporació utilitzada en aquest projecte, no ha millorat en cap aspecte les propietats del material.
- El PPy obtingut en aquest treball, que mostra una bona conductivitat i està gairebé lliure de ferro, podria trobar aplicació en el sector de la biotecnologia a causa de la seva puresa respecte del ferro.

8 Costos de la realització del treball i planificació

S'ha realitzat un pressupost tenint en compte les hores destinades a la realització del treball amb Microsoft Project i els reactius utilitzats.

Taula 8-1 Taula de costos

Concepte	Unitats	Nombre d'unitats	Cost unitat	Cost total (€)
Hores de feina	Hores	1120	18 €/u	20160
Elèctrode de platí	Unitat	1	390 €/u	390
Elèctrode Ag/AgCl	Unitat	1	473 €/u	473
Pirrol 98% 25 ml	Ampolla	4	22,8 €/u	91,2
HCl 37% 2,5 l	Ampolla	1	44,1 €/u	44,1
FeCl ₃ 98% anhidre 1 kg	Pot	1	55,1 €/u	55,1
HBF ₄ 48% 250 g	Ampolla	2	44 €/u	88
H ₂ O ₂ 50% 500 ml	Ampolla	1	66,7 €/u	66,7
HI 55% 50ml	Ampolla	1	64,3 €/u	64,3
Suspensió GO 4 g/l 250ml	Ampolla	1	75,2 €/u	75,2
HNO ₃ 68,5% 1 l	Ampolla	1	60 €/u	60
TEMPO 98% 25g	Pot	1	94,2 €/u	94,2
NaClO lleixiu 5 l	Garrafa	1	2,45 €/u	2,45
NaBr 99% 500g	Pot	1	52,9 €/u	52,9
Microscòpia SEM	Mostra	8	5,7 €/u	45,6
Anàlisi elemental	Mostra	7	15,60 €/u	109,2
TOTAL				21871,95

Hi ha reactius que no s'han inclòs a la llista perquè se n'han utilitzat quantitats insignificants.

Molts dels reactius no s'han acabat però s'ha considerat el cost de comprar una certa quantitat que ofereix el fabricant.

Costos de la realització del treball i planificació

Jacob Soler Bertran

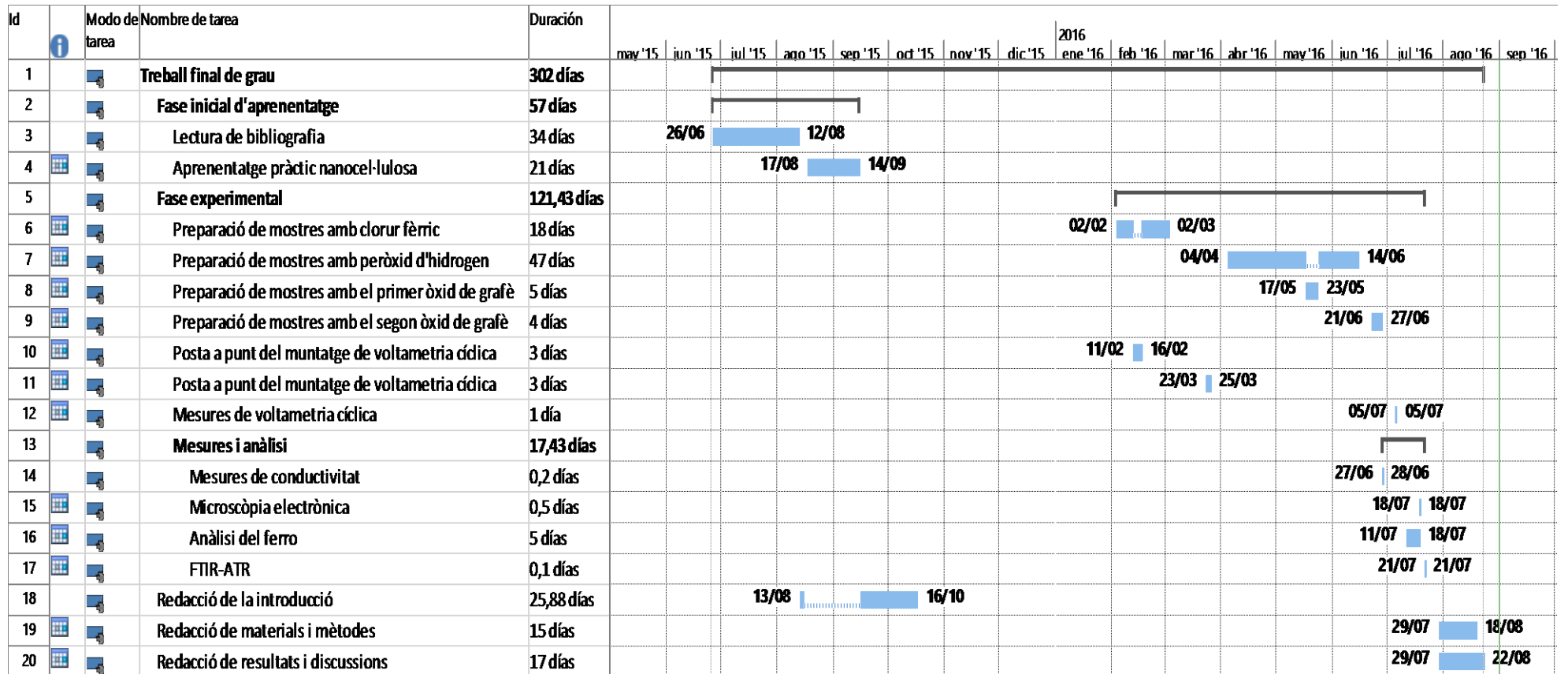


Figura 8-1 Planificació del projecte.

Capítol VI

Bibliografia i webgrafia

9 Bibliografia

- [1] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797. doi:10.1039/c1cs15060j.
- [2] S.A. Sherrill, P. Banerjee, G.W. Rubloff, S. Bok, S.A. Sherrill, High to ultra-high power electrical energy storage, (2011) 20714–20723. doi:10.1039/c1cp22659b.
- [3] P. Sadorsky, Some future scenarios for renewable energy, *Futures.* 43 (2011) 1091–1104. doi:10.1016/j.futures.2011.07.008.
- [4] K. Fic, E. Frackowiak, Focus issue on electrochemical capacitors: Fundamentals to Applications, 162 (2015) 5140–5147. doi:10.1149/2.0251505jes.
- [5] P. Tammela, H. Olsson, M. Strømme, L. Nyholm, The influence of electrode and separator thickness on the cell resistance of symmetric cellulose–polypyrrole-based electric energy storage devices, *J. Power Sources.* 272 (2014) 468–475. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.041.
- [6] F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2011.
- [7] B. Akinwolemiwa, C. Peng, G.Z. Chen, Redox electrolytes in supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5054–A5059. doi:10.1149/2.0111505jes.
- [8] S.W. Zhang, G.Z. Chen, Manganese oxide based materials for supercapacitors, *Energy Mater. Mater. Sci. Eng. Energy Syst.* 3 (2008) 186–200. doi:10.1179/174892409X427940.
- [9] L. Guan, L. Yu, G.Z. Chen, Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage, *Electrochim. Acta.* (2015). doi:10.1016/j.electacta.2016.01.213.
- [10] J. M. Tarascon, Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries., *Nature.* 414 (2001) 359–367.
- [11] Z. Wang, D.O. Carlsson, P. Tammela, K. Hua, P. Zhang, L. Nyholm, M. Strømme, W.E.T. Al, Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances, (2015).
- [12] Z. Wang, P. Tammela, P. Zhang, M. Strømme, L. Nyholm, High areal and volumetric capacity sustainable all-polymer paper-based supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 16761–16769. doi:10.1039/C4TA03724C.
- [13] D.O. Carlsson, A. Mihranyan, M. Strømme, L. Nyholm, Tailoring porosities and

Bibliografia
Jacob Soler Bertran

- electrochemical properties of composites composed of microfibrillated cellulose and polypyrrole, *RSC Adv.* 4 (2014) 8489. doi:10.1039/c3ra47588c.
- [14] K. Tsay, L. Zhang, J. Zhang, *Electrochimica Acta* Effects of electrode layer composition / thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 60 (2012) 428–436. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.087.
- [15] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 4889–4899. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005.
- [16] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 1999.
- [17] H. Huang, M. Strømme, A. Gogoll, M. Sjo, Polymer – Pendant Interactions in Poly (pyrrol-3-ylhydroquinone): A Solution for the Use of Conducting Polymers at Stable Conditions, (2013).
- [18] H. Olsson, Z. Qiu, M. Strømme, M. Sjo, Parallel mechanisms of polypyrrole self-discharge in aqueous media, (2015) 11014–11019. doi:10.1039/C4CP05355A.
- [19] H. OHNO, K. FUKUMOTO, Progress in Ionic Liquids for Electrochemical Reaction Matrices, *Electrochemistry.* 76 (2008) 16–23. doi:10.5796/electrochemistry.76.16.
- [20] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 2485–2491. doi:10.1021/bm0703970.
- [21] I. Besbes, S. Alila, S. Boufi, Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 975–983. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052.
- [22] T. Zimmermann, E. Pöhler, T. Geiger, Cellulose fibrils for polymer reinforcement, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 754–761. doi:10.1002/adem.200400097.
- [23] M. Henriksson, G. Henriksson, L.A. Berglund, T. Lindström, An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434–3441. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
- [24] T. Saito, A. Isogai, TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble

Bibliografía
Jacob Soler Bertran

- Fractions, *Biomacromolecules*. 5 (2004) 1983–1989. doi:10.1021/bm0497769.
- [25] W. Adam, C.R. Saha-Möller, P.A. Ganeshpure, Synthetic Applications of Nonmetal Catalysts for Homogeneous Oxidations, *Chem. Rev.* 101 (2001) 3499–3548. doi:10.1021/cr000019k.
- [26] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers., *Nanoscale*. 3 (2011) 71–85. doi:10.1039/c0nr00583e.
- [27] J.A.F. Gamelas, J. Pedrosa, A.F. Lourenço, P. Mutjé, I. González, G. Chinga-Carrasco, G. Singh, P.J.T. Ferreira, On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment, *Micron*. 72 (2015) 28–33. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2015.02.003.
- [28] A. Chaker, S. Alila, P. Mutjé, M.R. Vilar, S. Boufi, Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps, *Cellulose*. 20 (2013) 2863–2875. doi:10.1007/s10570-013-0036-y.
- [29] E. Rojo, M.S. Peresin, W.W. Sampson, I.C. Hoeger, J. Vartiainen, J. Laine, O.J. Rojas, Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films, *Green Chem.* 17 (2015) 1853–1866. doi:10.1039/C4GC02398F.
- [30] R. Buitrago-Sierra, M.J. García-Fernández, M.M. Pastor-Blas, A. Sepúlveda-Escribano, Environmentally friendly reduction of a platinum catalyst precursor supported on polypyrrole, *Green Chem.* 15 (2013) 1981. doi:10.1039/c3gc40346g.
- [31] T.W. Lewis, A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrole, (1998).
- [32] N.M. Mansoor Farbod, Physical properties, thermal stability, and glass transition temperature of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole nanocomposites, *Compos. Interfaces*. 21 (2104) 737 – 747.
- [33] B. Scrosati, Conducting Polymers and Their Applications, *Mater. Sci. Forum*. 42 (1989) 207–220. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.42.207.
- [34] V. Chandra, K.S. Kim, Highly selective adsorption of Hg²⁺ by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite., *Chem. Commun. (Camb)*. 47 (2011) 3942–3944. doi:10.1039/c1cc00005e.
- [35] L.-X. Wang, X.-G. Li, Y.-L. Yang, Preparation, properties and applications of polypyrroles, *React. Funct. Polym.* 47 (2001) 125–139. doi:10.1016/S1381-

Bibliografía
Jacob Soler Bertran

- 5148(00)00079-1.
- [36] K. Rakesh, P. Mukhopadhyay, Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites, CRC Press, London, 2013.
- [37] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [38] C. Chen, Q.H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P.X. Hou, M. Wang, H.M. Cheng, Self-assembled free-standing graphite oxide membrane, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3007–3011. doi:10.1002/adma.200803726.
- [39] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 4466–4474. doi:10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [40] M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6426–6432. doi:10.1021/jp100603h.
- [41] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [42] A. De Adhikari, R. Oraon, S.K. Tiwari, J.H. Lee, G.C. Nayak, Effect of waste cellulose fibres on the charge storage capacity of polypyrrole and graphene/polypyrrole electrodes for supercapacitor application, *RSC Adv.* 5 (2015) 27347–27355. doi:10.1039/c4ra16174b.
- [43] N.D. Luong, N. Pahimanolis, U. Hippel, J.T. Korhonen, J. Ruokolainen, L.-S. Johansson, J.-D. Nam, J. Seppälä, Graphene/cellulose nanocomposite paper with high electrical and mechanical performances, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13991. doi:10.1039/c1jm12134k.
- [44] D.O. Carlsson, M. Sjö, L. Nyholm, M. Strømme, A Comparative Study of the Effects of Rinsing and Aging of Polypyrrole /Nanocellulose Composites on Their Electrochemical Properties, (2013). doi:10.1021/jp3125582.
- [45] Z. Wang, P. Tammela, P. Zhang, J. Huo, F. Ericson, M. Strømme, L. Nyholm, Freestanding nanocellulose-composite fibre reinforced 3D polypyrrole electrodes for energy storage applications, *Nanoscale.* (2014) 13068–13075. doi:10.1039/c4nr04642k.
- [46] Z.-Y. Lu, D.M. Muir, Dissolution of metal ferrites and iron oxides by HCl under

Bibliografía
Jacob Soler Bertran

- oxidising and reducing conditions, *Hydrometallurgy*. 21 (1988) 9–21. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90013-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(88)90013-8).
- [47] Y. Tan, K. Ghandi, Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization, *Synth. Met.* 175 (2013) 183–191. doi:10.1016/j.synthmet.2013.05.014.
- [48] S.P. Armes, Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution, *Synth. Met.* 20 (1987) 365–371. doi:10.1016/0379-6779(87)90833-2.
- [49] J.C. Thiéblemont, J.L. Gabelle, M.F. Planche, Polypyrrole overoxidation during its chemical synthesis, *Synth. Met.* 66 (1994) 243–247. doi:10.1016/0379-6779(94)90073-6.
- [50] J.C. González-Iñiguez, V.M. Ovando-Medina, C.F. Jasso-Gastinel, D.A. González, J.E. Puig, E. Mendizábal, Synthesis of polypyrrole nanoparticles by batch and semicontinuous heterophase polymerizations, *Colloid Polym. Sci.* 292 (2014) 1269–1275. doi:10.1007/s00396-014-3177-0.
- [51] H.C. Kang, K.E. Geckeler, Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: Effect of the preparation technique and polymer additive, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 6931–6934. doi:10.1016/S0032-3861(00)00116-6.
- [52] Y. Liu, Y. Chu, L. Yang, Adjusting the inner-structure of polypyrrole nanoparticles through microemulsion polymerization, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 304–308. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.09.025.
- [53] H. Ghalib, I. Abdullah, R. Daik, Synthesis of polypyrrole nanoparticles in natural rubber-polystyrene blend via emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 2115–2121. doi:10.1002/app.34714.
- [54] L. Nguyen Dang, J. Seppälä, Electrically conductive nanocellulose/graphene composites exhibiting improved mechanical properties in high-moisture condition, *Cellulose*. 22 (2015) 1799–1812. doi:10.1007/s10570-015-0622-2.
- [55] From Electrochemical Capacitors to Supercapatteries , *Green* . 2 (2012) 41. doi:10.1515/green-2011-0007.
- [56] K. Leonavicius, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Polymerization model for hydrogen peroxide initiated synthesis of polypyrrole nanoparticles, *Langmuir*. 27 (2011) 10970–10976. doi:10.1021/la201962a.
- [57] H.V.R. Dias, M. Fianchini, R.M.G. Rajapakse, Greener method for high-quality

Bibliografia
Jacob Soler Bertran

- polypyrrole, *Polymer* (Guildf). 47 (2006) 7349–7354.
doi:10.1016/j.polymer.2006.08.033.
- [58] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, Conductive materials by metal catalyzed polymerization, *Catal. Today*. 160 (2011) 11–27.
doi:10.1016/j.cattod.2010.05.023.
- [59] C. Sasso, D. Beneventi, E. Zeno, D. Chaussy, M. Petit-Conil, P. Nortier, N. Belgacem, Polypyrrole synthesis via carboxymethylcellulose-iron complexes, *BioResources*. 5 (2010) 2348–2361.
- [60] Y. Lu, E.P. li, T. Aytug, M.M. Iii, S. Ozcan, Tunable morphologies of indium tin oxide nanostructures using nanocellulose templates †, *RSC Adv*. 5 (2015) 103680–103685. doi:10.1039/C5RA23054C.
- [61] D.O. Carlsson, G. Nyström, Q. Zhou, L. a. Berglund, L. Nyholm, M. Strømme, Electroactive nanofibrillated cellulose aerogel composites with tunable structural and electrochemical properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19014. doi:10.1039/c2jm33975g.
- [62] X. Hu, W. Xiong, W. Wang, S. Qin, H. Cheng, Y. Zeng, B. Wang, Z. Zhu, Hierarchical Manganese Dioxide/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Core-Shell Nanoflakes on Ramie-Derived Carbon Fiber for High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitor, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 1201–1211. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01263.

10 Webgrafia

- {1} 02/02/16, 13:14, <http://www.mpoweruk.com/performance.html>
- {2} 06/02/2016, 17:36, http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1280982
- {3} 06/02/2016, 18:54, <http://www.subways.net/spain/zaragoza.html>
- {4} 06/02/2016, 19:06, http://www.chinabuses.org/news/2012/1127/article_6252.html
- {5} 07/02/2016, 10:29, [http://www.bccresearch.com/pressroom/egy/global-market-supercapacitors-worth-\\$1.2-billion-2015](http://www.bccresearch.com/pressroom/egy/global-market-supercapacitors-worth-$1.2-billion-2015)
- {6} 07/02/2016, 10:56,
<http://www.digikey.com/en/articles/techzone/2013/aug/supercapacitor-options-for-energy-harvesting-systems>
- {7} 20/01/2016, 18:26, <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>
- {8} 20/01/2016, 18:47, <https://en.wikipedia.org/wiki/Capacitor>
- {9} 20/01/2016, 19:38, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25527585>
- {10} 20/01/2016, 19:38, <https://www.adafruit.com/datasheets/mkseries.pdf>
- {11} 20/01/2016, 20:04, <http://www.kemet.com/Small%20Cell%20Supercapacitors>
- {12} 14/02/2016, 15:46, http://www.chemtube3d.com/polymer/_PyrroleF.html
- {13} 14/02/2016, 17:36, <https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudocapacitance>
- {14} 17/02/2016, 21:20, <http://www.collinsdictionary.com/dictionary/english/farad>
- {15} 18/02/2016, 15:16, <http://energyskeptic.com/2015/electric-vehicle-overview/>
- {16} 04/03/2016, 17:08, <http://bio1151.nicerweb.com/Locked/media/ch05/cellulose.html>
- {17} 01/03/2016, 19:49,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiophene#section=Natural-Occurring-Sources>
- {18} 01/03/2016, 19:49,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6115#section=Vapor-Pressure>
- {19} 01/03/2016, 19:49,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8027#section=Top>
- {20} 01/03/2016, 21:06,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiophene#section=Natural-Occurring-Sources>

Webgrafia
Jacob Soler Bertran

- {21} 01/03/2016, 21:06,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6115#section=Vapor-Pressure>
- {22} 01/03/2016, 21:06,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8027#section=Top>
- {23} 01/03/2016, 21:57,
<http://www.fishersci.com/msdsproxy%3FproductName%3DAC157710025%26productDescription%3DPYRROLE%252C%2BEXTRA%2BPURE%252C%2B99%2525%2B2.5KG%26catNo%3DAC15771-0025%2B%26vendorId%3DVN00032119%26storeId%3D10652>
- {24} 01/03/2016, 21:57, http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-saturation-pressure-d_599.html
- {25} 01/03/2016, 22:45, <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrrrole>
- {26} 03/03/2016, 16:23, <https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural>
- {27} 27/04/2015, 20:23, <http://www.graphenea.com/blogs/graphene-news/7251786-what-kind-of-graphene-for-which-application>
- {28} 27/04/2015, 20:23, http://www.slideshare.net/sirris_be/2013-1205sirrismaterialsworkshopgrapheneramaekers
- {29} 18/08/2016, 17:24, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Maleimide.png>
- {30} 18/08/2016, 17:24, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Succinimide.svg>

Signat

Jacob Soler Bertran

Estudiant de Grau en Enginyeria Química