

A21.- REACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLIETILENDIOXITIOFENO (PEDOT). METODOLOGÍA PARA EL CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

T. F. Otero*, M. Caballero Romero, J. M^a García de Otazo.

Universidad Politécnica de Cartagena. (CEMI) Paseo Alfonso XII. 30203 Cartagena (Murcia).

El propósito de desarrollar modelos cinéticos¹ es el de obtener las constantes del proceso de tal manera que permita una mejora en las posibles aplicaciones (actuadores, membranas o dispositivos electrocromáticos). La reacción de oxidación-reducción electroquímica en películas de PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno) puede expresarse como:



Cuando se aplica un potencial anódico a una película de PEDOT en estado neutro, ocurre la oxidación de la película generándose cargas positivas a lo largo de las cadenas, compensadas por la entrada de ClO_4^- desde la solución salina. Para la reacción (1) la ecuación de velocidad empírica es:

$$R = -d[\text{PEDOT}]/dt = dQ/dt = k [\text{ClO}_4^-]^\alpha [\text{CA}]^\beta \quad (2)$$

siendo **R** la velocidad de oxidación inicial (mA cm^{-2}), **k** la constante cinética ($A \exp(-E_a/RT)$), donde **A** es un factor preexponencial y E_a la energía de activación. **[CA]** es la concentración de centros activos en la película ($[\text{CA}] = [(\text{PEDOT}^{\text{nt}})] \text{ (mol/L)} = [Q_i \text{ (C)} / 96500 \text{ (C/mol)}] / W \text{ (g)} / \rho \text{ (g/L)}$) y α y β son los órdenes de reacción de la concentración de electrolito y **[CA]** respectivamente. Aplicando logaritmos a la expresión (2), resulta:

$$\log R = \log k + \alpha \log [\text{ClO}_4^-] + \beta \log [\text{CA}] \quad (3)$$

En la oxidación las cadenas poliméricas se abren favoreciendo la entrada de aniones, mientras que el proceso de reducción provoca su contracción. La aplicación de potenciales catódicos durante tiempo suficiente puede provocar la compactación de la estructura polimérica. En estas condiciones, la cinética del proceso de oxidación esta controlada por la apertura conformacional de las cadenas. Estos procesos han sido descritos y explicados teóricamente por el modelo EERC². Este modelo predice una variación de las constantes cinéticas en función del grado de compactación del material.

Se propone un procedimiento experimental para obtener los parámetros, consistente en modificar una de las variables de la ecuación (3) mientras el resto se mantiene constante, siendo las variables: potencial, concentración de electrolito y temperatura.

Se obtuvo un valor de α de 0.5, en función de la concentración de electrolito (en un rango 0.05-1M). Y en función del potencial catódico de prepolarización durante 30 segundos (desde -200 hasta -3000mV) se obtuvieron β y **k**. El esperado valor constante de **k**, es sin embargo variable con el potencial catódico.

Agradecimientos: trabajo financiado por el MEC. Proyecto CTQ2005-00908 (grupo D023-01) y (CTQ2006-26262-E).

¹ T.F. Otero and E. Angulo, *Solid State Ionics*, **1993**, 63-65, 803-809.

² T.F. Otero, H-J. Grande and J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3688-3697.