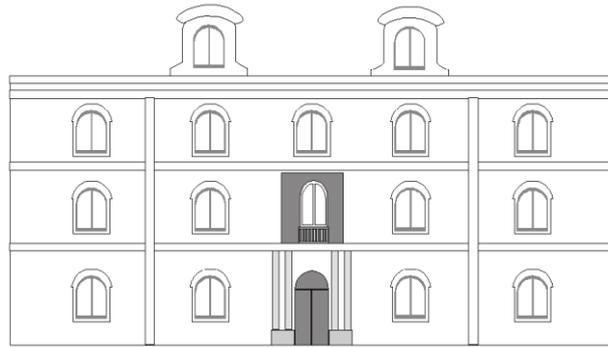




Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



Escuela Técnica Superior  
de Ingeniería Industrial

# Efecto de la carga del anión en la Cinética de Relajación de los Polímeros Conductores

**Titulación:** Ingeniería Técnica Industrial,  
Química Industrial

**Alumno/a:** M<sup>a</sup> Ángeles Pérez Muñoz

**Director/a/s:** Toribio Fernández Otero  
Joaquín Arias Pardilla

Cartagena, Diciembre 2009

## *Agradecimientos*

*Con este proyecto pongo fin a mis estudios de Ingeniería Técnica Industrial y quiero dar las gracias a cada una de las personas que me han apoyado a lo largo de mi carrera.*

*Al catedrático Toribio Fernández Otero por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto.*

*Al doctor Joaquín Arias Pardilla por haberme ayudado en todo momento realizar este proyecto. Y a mis compañeros de laboratorio Merche, Inés, Jose, Laura y María por todos los buenos momentos que me han hecho pasar.*

*A mis padres por haberme apoyado siempre sin ninguna condición. A mi hermana M<sup>a</sup> Jose por darme siempre tantos ánimos y a mi hermano Tito por preocuparse tanto por mí. Y a toda mi familia, por alegrarse tanto de que haya una ingeniera entre ellos.*

*A Adrián por estar conmigo desde el principio y por aguantar tantos y tantos momentos de agobio.*

*A mis compañeras de piso del 2ºD, Gertru, M<sup>a</sup> Elena, Patri y Yolanda, a los mecánicos, electrónicos y a Marisa porque sin vosotros nada de esto hubiese sido posible.*

*A todos y cada uno de vosotros .Gracias.*

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>5</b>
1.1	Polímeros .....	5
1.2	Polímeros conductores .....	6
1.3	Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores 9	
1.3.1	Propiedades electro-químico-mecánicas .....	9
1.3.2	Propiedades electrocrómicas .....	10
1.3.3	Almacenamiento de la carga.....	11
1.3.4	Electroporosidad .....	11
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Equipos y reactivos utilizados.....</b>	<b>15</b>
3.1	Equipos .....	15
3.1.1	La célula electroquímica .....	15
3.1.2	Electrodos.....	16
3.1.3	Potenciostato o galvanostato .....	16
3.1.4	Balanza.....	17
3.1.5	Ultrasonido.....	17
3.1.6	Balanza de precisión.....	18
3.2	Reactivos.....	18
3.2.1	Sales utilizadas .....	18
3.2.2	Agua Mili-Q .....	19
3.3	Técnicas experimentales .....	19
3.3.1	Voltamperometría cíclica.....	19
3.3.2	Cronoamperometría .....	21
3.4	Métodos experimentales.....	22
3.4.1	Limpieza de las células y de los matraces .....	22
3.4.2	Limpieza del electrodo de trabajo y contraelectrodos.	23
3.4.3	Generación del polímero.....	23

3.5 Modelo de estimulación electroquímica de la relajación conformacional.....	24
3.5.1 Variación conformacional.....	24
3.5.2 Ecuación cinética del proceso de oxidación.....	26
3.5.3 Variación del coeficiente cinético con el tiempo de compactación.....	29

## **4 Resultados.....32**

4.1 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{LiClO}_4$ en medio acuoso.....	32
4.1.1 Generación y control de las películas de polipirrol. ....	32
4.1.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$ .....	33
4.1.3 Obtención del orden de reacción $\beta$ .....	36
4.1.4 Obtención del coeficiente cinético.....	40
4.2 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en medio acuoso.....	42
4.2.1 Generación y control de las películas de polipirrol. ....	42
4.2.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$ . .....	43
4.2.3 Obtención del orden de reacción $\beta$ .....	47
4.2.4 Obtención del coeficiente cinético.....	48
4.3 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{Li}_2\text{SO}_4$ en medio acuoso. ....	50
4.3.1 Generación y control de las películas de polipirrol .....	50
4.3.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$ . .....	53
4.3.3 Obtención del orden de reacción $\beta$ .....	54
4.3.4 Obtención del coeficiente cinético.....	57
4.4 Comparación de los valores de coeficiente cinético obtenidos con los distintos electrolitos .....	58

## **5 Conclusiones.....61**

## **6 Bibliografía.....62**

## 1 Introducción

### 1.1 Polímeros

Los polímeros son especies químicas formadas por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas cadenas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, otras son como redes tridimensionales.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. La lana, proteína del pelo de las ovejas, es otro ejemplo o el hule de los árboles de hevea son también polímeros naturales importantes.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Lo que distingue a los polímeros de otros materiales son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Dichas propiedades dependen de las fuerzas intermoleculares que se den entre las cadenas poliméricas. Estas fuerzas se clasifican en:

- Fuerzas ión- ión. Son electrostáticas y se producen entre iones de igual o de distinta carga.
- Fuerzas ión – dipolo. Se dan entre un ión y una molécula polar.
- Fuerzas ión dipolo inducido. Tienen lugar entre un ión y una molécula apolar.
- Fuerzas hidrofóbicas. Las moléculas hidrofóbicas tienen tendencia a asociarse para estar en el menor contacto posible con el agua.
- Fuerzas de Van der Waals. Son fuerzas de atracción débiles que se establecen entre moléculas eléctricamente neutras (tanto polares como no polares), pero son muy numerosas. Son las fuerzas intermoleculares de mayor intensidad y dentro de ellas están: los puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo- dipolo inducido, fuerzas dipolo instantáneo- dipolo inducido.

### 1.2 Polímeros conductores

Los polímeros conductores al igual que cualquier polímero están formados por miles de monómeros que durante la reacción de polimerización se unen formando largas cadenas. Pese a que los llamamos polímeros conductores cuando están en estado neutro no conducen la electricidad, son aislantes como el resto de los polímeros, tienen carácter dieléctrico. Por tanto cuando hablamos de polímeros conductores hablamos de polímeros oxidados. Para hacernos una idea, la conductividad de los polímeros conductores en estado neutro está alrededor  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  S/cm, sin embargo cuando sometemos al polímero al proceso de dopado, los valores alcanzados están entre  $10^{-1}$  –  $10^4$  S/cm.

La química de los polímeros empezó a estudiarse a principios del siglo XIX. No fue hasta mediados de siglo cuando empezamos a incorporar dichos materiales a nuestra vida cotidiana.

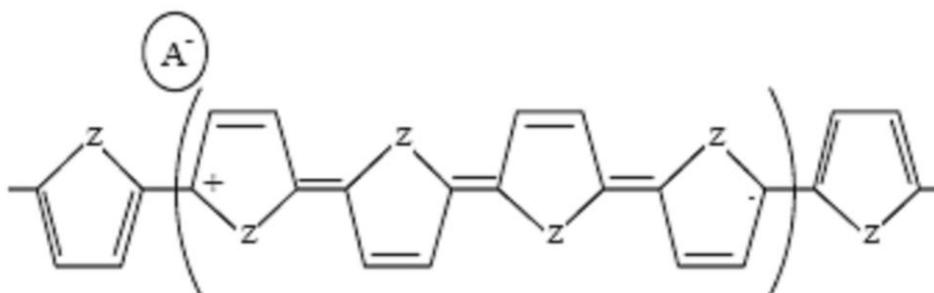
En los primeros años de investigación, para conseguir que los polímeros condujesen la electricidad se añadían fibras metálicas, pero los polímeros perdían parte de sus propiedades. Estos son los denominados polímeros conductores extrínsecos.

Fue en los años setenta cuando se consiguieron los primeros polímeros conductores sin necesidad de añadir ningún tipo de partícula, conductores intrínsecos. Aunque ya en 1888, se preparó polipirrol (rojo y negro) por una reacción de oxidación del pirrol [1] su polimerización electroquímica no tuvo lugar hasta el año 1957 [2]. Sin embargo, no se observó que era conductor de la electricidad hasta el año 1963 [3]. En 1973, Walatka, Labes y Peristein observaron que los cristales poliméricos de politiazina (SNx) [4] en lugar de tener propiedades características de los semiconductores, como se creía, llegaban a comportarse como conductores metálicos. Unos años después, en 1977, [5] se demostró que el poliacetileno presenta propiedades metálicas y semiconductoras si se le somete a modificaciones como la oxidación o la reducción parcial con aceptores o donadores de electrones a raíz de una afortunada equivocación de un estudiante dirigido por el doctor Hideki Shirakawa del Instituto Tecnológico de Tokio. Así se consiguió el primer polímero que conducía mil veces más electricidad de lo normal. En otros experimentos llevados a cabo en

1979 por Díaz y col. con negro de pirrol, [9] electrogenerado en acetonitrilo sobre electrodos de platino, se llegó a obtener valores de conductividad de  $100 \text{ S cm}^{-1}$ . En 1983, Genies y Bidan estudiaron el mecanismo de generación del polipirrol, [6] llegando a la conclusión de que se trataba de una dimerización de radicales, posteriormente Satoh y col. mejoraron las condiciones de polimerización del polipirrol [7], obteniendo conductividades de  $500 \text{ S cm}^{-1}$ . Estos autores llegaron a la conclusión de que había una concentración límite de dopante en el polímero y después Ferraris y Skiles estudiaron los polímeros obtenidos a partir de diversos monómeros de anillos de tres heterocíclicos. [8]

A partir de todos estos descubrimientos se abrió un amplio campo de investigación. En el año 2000, Shirakawa, y otros dos investigadores más, MacDiarmid y Heeger fueron galardonados con el Premio Nobel de Química.

El fenómeno del dopado tuvo lugar sometiendo a las cadenas poliméricas a reacciones de oxidación. Durante el proceso se arrancan electrones de la cadena polimérica pero sin dañar la cadena de polímero. Siendo ahora el propio polímero el que conduce la electricidad. Ahora tenemos un radical catiónico o polarón con una carga positiva, como se puede observar en la figura 1.1. Si en vez de un electrón se arrancan dos pues se obtiene un bipolarón, más conductor que un polarón, con dos cargas positivas, como se puede ver en la figura 1.2.



**Figura 1.1.** Estructura de un polarón.

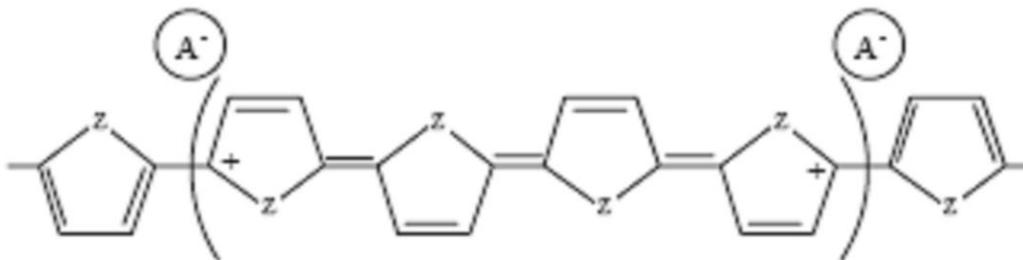
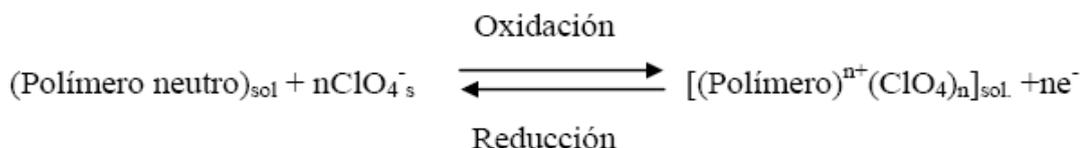


Figura 1.2. Estructura de un bipolarón.

Las cargas positivas se distribuyen homogéneamente a lo largo de toda la cadena. Como el material ha de mantenerse en estado neutro los aniones que se encuentran en la disolución entran dentro de la película y neutralizan las cargas positivas de los centros oxidados.

Este fenómeno se conoce como dopado del polímero. Básicamente la reacción que se produce es la siguiente:



Reacción 1.1. Oxidación/reducción de un polímero conductor en presencia de iones  $\text{ClO}_4^-$

Se puede considerar al polímero como un compuesto iónico (una sal polimérica) no estequiométrica, cuya composición puede controlarse a través del potencial aplicado y el tiempo de polarización. Este fenómeno es reversible ya que durante la reducción o desdopado, se transfieren electrones desde el electrodo hasta las cadenas del polímero y los aniones son devueltos a la disolución.

Desde este descubrimiento hasta hoy los polímeros conductores se aplican como semiconductores secos de composición constante, blandos y flexibles.

Los polímeros conductores más utilizados hoy día son: polipirrol, politiofeno, polianilina y sus derivados. Todos estos polímeros conductores están formados por unidades aromáticas que permiten una mayor protección de los dobles enlaces y, por consiguiente, una menor degradación como se puede ver en la figura 1.3.

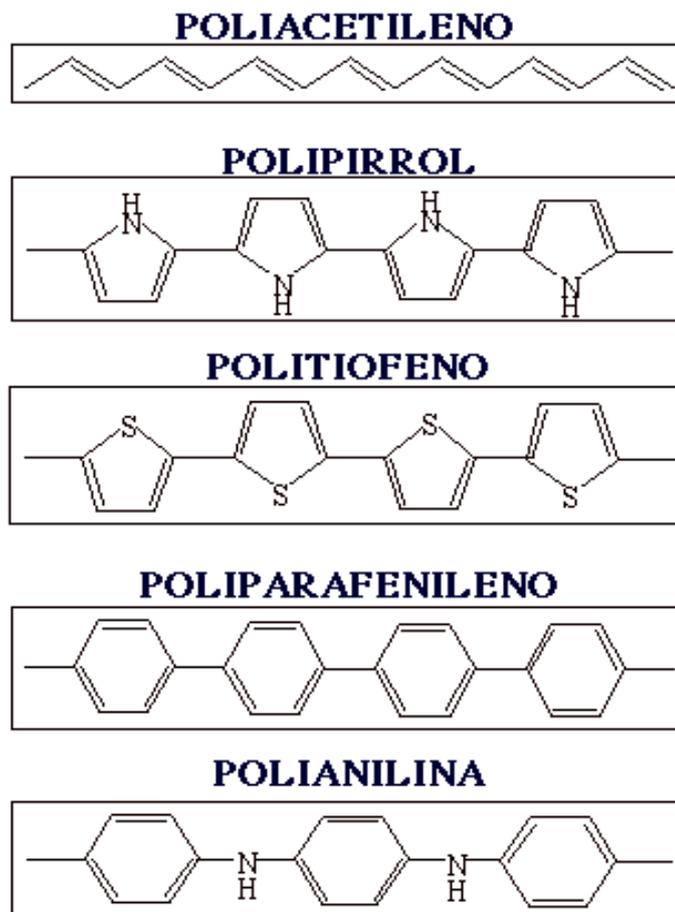


Figura 1.3. Estructuras de los polímeros conductores más utilizados

### 1.3 Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores

Todas las propiedades electroquímicas se basan en la posibilidad de los polímeros conductores de ser oxidados de forma progresiva, desde el estado neutro, en un medio electrolítico. Durante la reacción electroquímica la cantidad del contra-ión dentro de la película cambia de forma continua y en consecuencia varía el volumen del material (propiedad electro-químico-mecánica), el color (propiedad electrocrómica), la porosidad (propiedad electroporosa), la carga almacenada y la concentración de contra-ión almacenado. Se puede decir que la reacción es multifuncional porque una sola reacción cambia todas estas propiedades del material.

#### 1.3.1 Propiedades electro-químico-mecánicas

Suponen el cambio continuo y reversible del volumen del material con el grado de oxidación, por la entrada/salida de iones durante el proceso de dopado/desdopado. Al

oxidar el polímero y crearse los polarones/bipolarones las cadenas de fibras poliméricas se repelen y tienden a separarse creando grandes espacios que son ocupados por los contra-iones. De este modo el polímero aumenta de volumen y se neutraliza. El proceso contrario es el de reducción. Durante este proceso se neutralizan los polarones/bipolarones y en consecuencia los contraiones son expulsados de la red del polímero cerrándose la estructura. Esta reacción conlleva una disminución de volumen.

Este hecho fue observado por Burgmayer en 1982 [9]. Okabayashi [10] estudió el cambio de volumen durante el desdopado de la polianilina, obteniendo un aumento del 120%, aplicación muy interesante en el campo de los músculos artificiales [11]. Otros estudios similares se realizaron con el polipirrol [12].

T.F. Otero y colaboradores utilizaron la bicapa (polipirrol / cinta adhesiva) para estudiar el mecanismo de cambio de volumen del polipirrol bajo estimulación electroquímica. [13,14] Ellos desarrollaron un modelo que explica el cambio de volumen en los polímeros conductores teniendo en cuenta las variaciones conformacionales en las cadenas, estimuladas por la reacción electroquímica, y las repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas cargadas.

El uso y aplicación de estos cambios de volumen en los polímeros conductores es la base de los dispositivos electroquimiomecánicos [15]: actuadores, sensores, músculos artificiales, etc.

Los músculos artificiales fabricados con polímeros conductores, son unos dispositivos que intentan imitar y restituir funciones biológicas. Su funcionamiento está basado en esta propiedad; ante un estímulo en forma de corriente pueden contraerse o expandirse mediante una reacción electroquímica, generando un amplio movimiento y produciendo energía mecánica.

### 1.3.2 Propiedades electrocrómicas

La mayor parte de los polímeros conductores, en forma de películas finas y uniformes son transparentes a la luz. El paso de corriente provoca la reacción, que genera o destruye enlaces químicos capaces de absorber luz (cromóforos) ultravioleta, visible e infrarroja. La concentración de cromóforos, y con ellos el color y la cantidad de luz transmitida por el material, cambia de forma controlada, continua y reversible

con la intensidad y sentido de la corriente. Una vez conseguidos el color y la cantidad de luz transmitida se mantienen al interrumpir la corriente. [16,17]

Las ventanas inteligentes son dispositivos que basándose en las propiedades electrocrómicas de los polímeros conductores son capaces de controlar la cantidad de luz que entra en un espacio cerrado.

### 1.3.3 Almacenamiento de la carga

El paso de la forma neutra a la oxidada supone el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de las cadenas poliméricas. La transición del estado neutro al reducido implica el almacenamiento de cargas negativas en las cadenas. Los polímeros conductores se presentan como materiales adecuados para construir baterías totalmente poliméricas. [18,19] Conocida la masa de una película polimérica, se somete a un barrido de potencial en un medio electrolítico entre dos límites definidos. Por integración de la rama anódica se puede obtener la carga almacenada en el polímero, mientras que por integración catódica se obtiene la carga recuperada. Si los límites fueron elegidos en el intervalo de comportamiento redox reversible, ambas cargas serán iguales. El cociente entre la carga de la película del polímero nos da la capacidad de almacenamiento ( $C \cdot g^{-1}$ ).

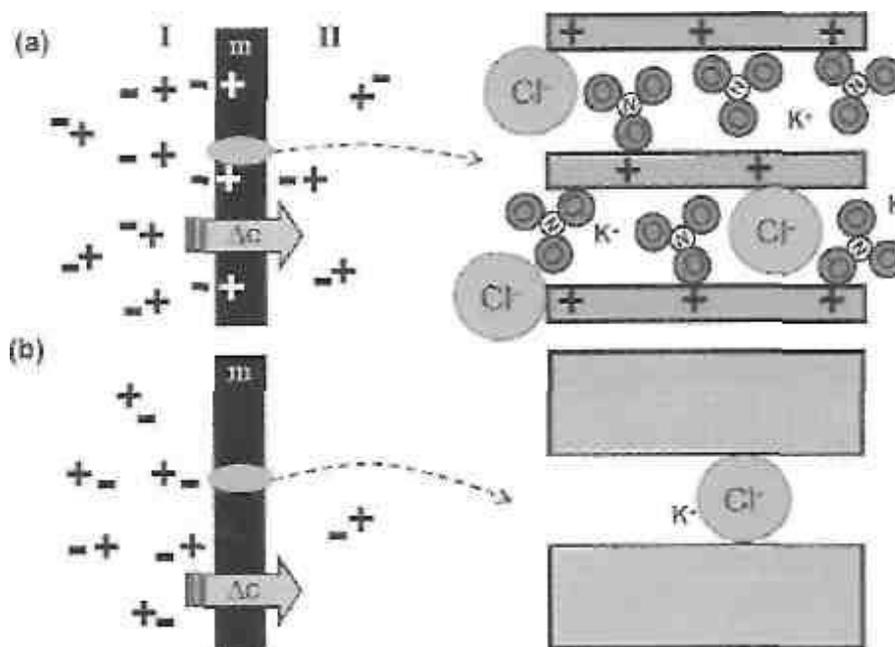
Basándonos en esta propiedad se pueden construir baterías poliméricas totalmente degradables. Los procesos de oxidación/reducción de un electrodo polimérico pueden ser considerados como procesos de carga/descarga de una batería.

### 1.3.4 Electroporosidad

En su forma neutra existe una elevada atracción entre las cadenas del polímero, lo que origina una estructura (conformación) compacta con poros intermoleculares de muy bajo diámetro medio. Al irse oxidando van apareciendo repulsiones entre cargas positivas emergentes en cadenas vecinas. Ello provoca el incremento del volumen entre cadenas abriéndose poros entre las mismas, de diámetro creciente. Al aplicar un gradiente de potencial en la membrana los iones fluyen a su través.

Las membrabas inteligentes están basadas en la electroporosidad de los polímeros conductores. Como podemos ver en la figura 1.4. El flujo iónico será mayor cuanto más oxidada esté la membrana, tanto los iones cloruro como los nitrato podrán circular a través de ella empujados por el gradiente de concentración o campo eléctrico. Cuánto más oxidada esté más abierta estará la estructura. Cuando

realizamos el proceso contrario de reducción la membrana se cierra y solamente pasan, con dificultad, iones cloruro.



**Figura 1.4.** Representación esquemática del transporte de iones a través de: (a) una membrana abierta, oxidada y (b) una membrana con estructura más cerrada, reducida.

### 1.3.5. Propiedades electrocatalíticas

En este campo, Dong y Ding [20], en el año 1988, compararon el comportamiento electroquímico del ferrocianuro potásico trabajando con un electrodo de platino y con un electrodo recubierto con un film de polipirrol.

Estos autores encontraron un aumento en la reversibilidad del proceso en el segundo caso, hecho que atribuyeron a la mayor rugosidad del film polimérico (que implica más superficie específica), a su carga positiva (interacciones electrostáticas) y la permeabilidad del film. Adscribieron la rápida transferencia de electrones en el proceso redox, a los centros activos del film polimérico que actúan como mediadores de la reacción.

### 1.3.6. Electrodisolución

El polímero generado sobre el electrodo en un proceso de oxidación puede volver a disolverse en el mismo medio en un proceso de reducción. Estudios realizados por Brillas y col. con el 2,5-di-(2-tienil)-pirrol, [21,22, 23] muestran que este polímero conductor se comporta como un metal orgánico.

### 1.3.7. Inhibición de la corrosión

Sathiyarayanan y col. [24,25] estudiaron en medio ácido la inhibición de la corrosión del hierro utilizado polietoxianilina y poli(o-metoxianilina) disueltas en etanol. Este efecto se siguió por el método Tafel, impedancia farádica y pérdida de masa. Asimismo, Haase y Beck [26] consideraron la capacidad de inhibición de la corrosión de polipirroles N-sustituídos electrodepositados sobre hierro, encontrando factores negativos como la porosidad y las propiedades oxidantes del polímero dopado.

## 2 Objetivos

El objetivo de este proyecto fin de carrera es estudiar el efecto de la carga del anión en la cinética de relajación-oxidación de los polímeros conductores. Para determinar la variación del coeficiente cinético  $k$ , utilizaremos el modelo de estimulación electroquímica de variación conformacional [27-33] El polímero que utilizaremos será polipirrol. Se electrogenerará una película polimérica de forma reproducible desde una disolución 0.1M de pirrol, 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo y lo caracterizaremos en distintas disoluciones de  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua.

Realizaremos diferentes estudios cinéticos a la película de polipirrol y trataremos de obtener alguna conclusión de cómo influye cuantitativamente la carga en los iones intercambiados durante la reacción estudiada.

Lo que vamos a estudiar en este proyecto es como el coeficiente cinético  $k$ ; además de variar con el potencial de oxidación (sobrepotencial) como indica la electroquímica clásica, varía también con el tiempo de prepolarización catódico a un potencial fijo.

Antes de comenzar la realización de este proyecto tenemos que:

- Estudiar la documentación suministrada acerca de los polímeros conductores para ponernos al día, así como el modelo de estimulación electroquímica de la relajación conformacional en el cual se basarán nuestros experimentos.

- Crear un hábito de trabajo en el laboratorio, lo primero que haremos será conocer los equipos y materiales que utilizaremos, así como su funcionamiento. Una vez que estemos familiarizados con el entorno empezaremos a trabajar de la forma más limpia y reproducible posible.
- Tras una primera etapa de puesta en funcionamiento de equipos y demás instrumentos, realizaremos todos los ensayos necesarios hasta obtener una práctica que, haga reproducible nuestros ensayos y fiable el método experimental utilizado.
- Obtención de los datos experimentales y análisis de los resultados obtenidos y asegurándonos que ninguno está fuera de los límites válidos. Si no es coherente con los demás resultados, se repite.
- Sacamos las conclusiones de los resultados siempre y cuando sean coherentes, y las escribimos.

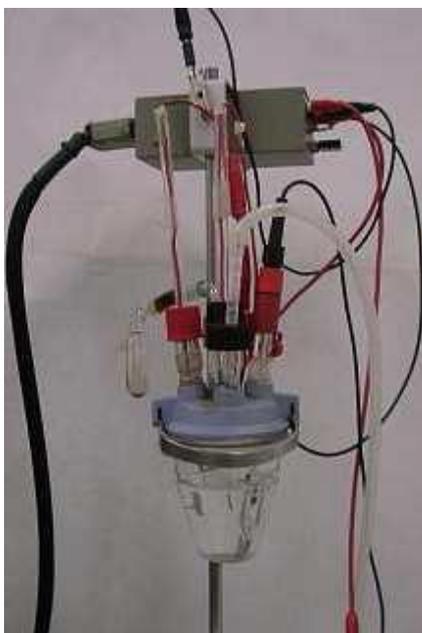
### 3 Equipos y reactivos utilizados

#### 3.1 Equipos

En este capítulo describiremos todos y cada uno de los equipos utilizados en cada paso de la realización de este proyecto.

##### 3.1.1 La célula electroquímica

En ella se realiza tanto la obtención como la caracterización del polímero. Es una célula de vidrio, cerrada herméticamente con una tapadera de plástico que tiene cinco orificios, como se puede observar en la figura 3.1. En dos de esos tres orificios pondremos dos contra-electrodos, en otro el electrodo de trabajo, en otro introduciremos el electrodo de referencia. En el último de los agujeros introduciremos una punta de vidrio que conduce nitrógeno a la disolución. Con este burbujeador se elimina el posible oxígeno disuelto en la disolución, haciendo que en el interior de la célula sólo ocurran las reacciones estudiadas por nosotros.



**Figura 3.1.** Celda electrolítica de trabajo

### 3.1.2 Electroodos

El electrodo de trabajo que utilizamos es un electrodo de platino de  $0.5\text{cm}^2$  de área. Como se exponen las dos caras del electrodo a la disolución, la corriente pasa por  $1\text{cm}^2$ . El electrodo está soldado a un hilo de Pt, a través del cual se realiza la conexión eléctrica, en el exterior de las disoluciones, mediante una pinza de boca de cocodrilo. Durante la generación el electrodo se introduce dentro de la disolución y conforme vamos pasando la carga se va recubriendo de polímero. Para limpiar este electrodo entre experimento y experimento lo quemamos con un mechero en la campana, quemándose el polímero que lo recubre.

Los contra-electrodos que situamos en paralelo al electrodo de trabajo dentro de la célula electroquímica son dos láminas de acero de  $3\text{cm}^2$ . Antes de introducirlos en la disolución se tienen que limpiar minuciosamente para asegurarnos de que no tienen impurezas.

Y por último el electrodo de referencia usado es Ag/AgCl. Después de cada ensayo realizado el electrodo de referencia se introduce en una disolución 3M de KCl, para su correcta conservación.

### 3.1.3 Potenciostato o galvanostato

El potenciostato utilizado es el modelo 273 de la casa Princeton Applied Research. Este equipo nos permite utilizar toda una serie de técnicas electroquímicas, como aplicar corrientes y potenciales constantes, o barridos de potencial a la vez que registra la respuesta del polímero durante las reacciones redox. El potenciostato cuenta con tres canales, uno hacia los contraelectrodos (CE), otro hacia el electrodo de trabajo (WE) y el último se conecta al electrodo de referencia (RE).



Figura 3.2. Potenciostato PAR 273

### 3.1.4 Balanza

La balanza utilizada es la balanza Sartorius extend ED224S. Su sensibilidad llega hasta la diezmilésima parte del gramo. Con esta balanza pesamos todos los solutos necesarios para preparar las disoluciones que actuarán como electrolitos.



Figura 3.3. Balanza sartorius extend ED224S

### 3.1.5 Ultrasonido

El equipo de ultrasonido utilizado es el Ultrasonido Selecta. Este equipo lo utilizamos durante la limpieza de los contraelectrodos. También es utilizado para disolver más fácilmente el soluto cuando preparamos las disoluciones de electrolito.



Figura 3.4. Ultrasonido JP Selecta

### 3.1.6 Balanza de precisión

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado dos balanzas distintas. La balanza de precisión utilizada ha sido la SARTORIUS SC2. Esta balanza la hemos utilizado en concreto para calcular el peso de la película de polipirrol generada, puesto que la sensibilidad de esta balanza llega a la diezmilésima parte de un miligramo.



Figura 3.5. Balanza Sartorius SC2

## 3.2 Reactivos

### 3.2.1 Sales utilizadas

Las sales que hemos utilizado durante los ensayos son tres:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , de las cuales el  $\text{LiClO}_4$  se utilizó como electrolito tanto en la generación como en la caracterización, mientras que los otros dos reactivos solo se utilizaron en la caracterización.

El  $\text{LiClO}_4$  utilizado es de la marca Sigma-Aldrich. Esta sustancia es higroscópica y para evitar que se hidrate se mantiene en un desecador con gel de sílice seco.

Por su parte tanto el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  son de la marca Sigma. Con el  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  hay que tener especial cuidado puesto que es corrosivo.

En la generación se utiliza una disolución 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo. A esta disolución le añadimos el monómero y un 1% en peso de agua. La cantidad de agua indicada se añade para evitar que se produzca polimerización a través de mecanismo químico, obteniendo polímero de menores propiedades [34]. Prepararemos seis disoluciones para cada tipo de sal cuyas concentraciones serán 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M.

Los gramos pesados en la balanza Sartorius para cada tipo de sal los podemos ver en la tabla 3.1.

Conc.	0.05M	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M	0.5M
LiClO <sub>4</sub> (gr)	0.2714	0.5428	1.0856	1.6284	2.1712	2.7140
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (gr)	0.2548	0.5095	1.0190	1.5285	2.0380	2.4575
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gr)	0.2794	0.5581	1.1161	1.6742	2.2323	2.7904

**Tabla 3.1.** Gramos pesados de las distintas sales para preparar las disoluciones según las concentraciones indicadas.

### 3.2.2 Agua Mili-Q

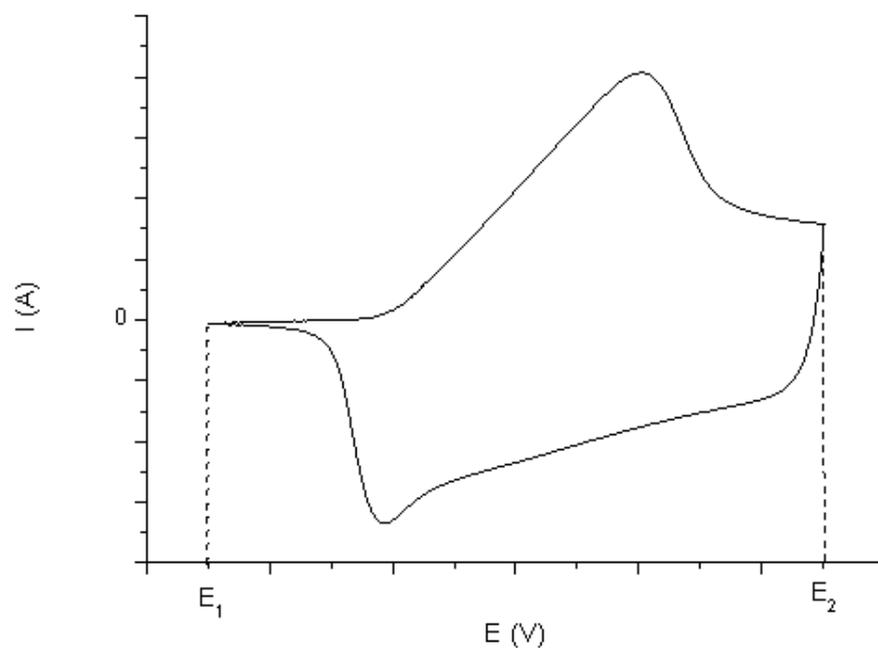
El agua Mili-Q o agua ultrapura es aquella que está un 99% libre de impurezas, la utilizamos como disolvente y para la limpieza de los instrumentos. Como disolvente en la preparación de las disoluciones de las sales que posteriormente actuarán como electrolito. En la limpieza la usaremos para lavar los matraces y las células de vidrio así como para enjuagar los contraelectrodos y electrodos antes de introducirlos dentro de la célula electroquímica.

## 3.3 Técnicas experimentales

### 3.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalítica. Dado que se trata de una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial.

Es la técnica experimental más utilizada para estudiar el comportamiento de un sistema electroquímico. Consiste en hacer barridos de potencial sobre el electrodo de trabajo desde un potencial catódico  $E_1$  a otro anódico  $E_2$  y luego a la inversa. El resultado de los barridos de potencial es una curva voltamperométrica, que denominamos voltagrama, como se muestra figura 3.6. En él podremos observar la variación de la corriente al aplicar los distintos potenciales anódicos y catódicos.



**Figura 3.6.** Voltagrama obtenido para una película de polipirrol en una disolución 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo.

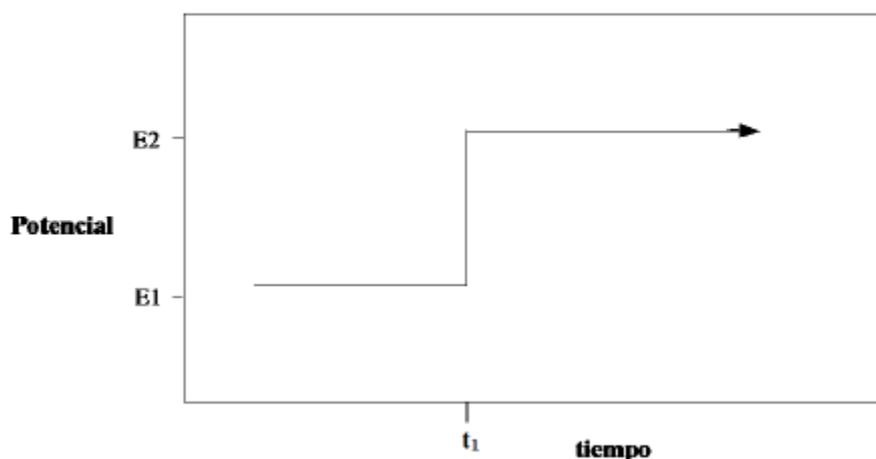
Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se sigue aumentando el potencial. Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial.

A partir de ahora los voltagramas serán nuestra herramienta de caracterización para las películas de polímero que se generen.

### 3.3.2 Cronoamperometría

Es una de las técnicas electroquímicas más sencillas en el estudio y seguimiento de los fenómenos de relajación/compactación estructural que tiene lugar durante la oxidación/reducción electroquímica de polímeros electroactivos, se revela además como la técnica más útil y adecuada. Consiste en hacer pasar el potencial instantáneamente desde un valor  $E_1$  a otro valor  $E_2$  (mayor o menor que  $E_1$ ), una sola vez, o en forma de ciclos sucesivos.

Cuando se realiza un único salto de potencial entre  $E_1$  y  $E_2$ , la técnica se denomina polarización. Esta puede ser anódica, cuando tiene lugar una oxidación, por ser  $E_2 > E_1$ , o catódica si  $E_2 < E_1$ , teniendo lugar una reducción. En la siguiente figura se representa un esquema potencial – tiempo correspondiente a un proceso de polarización anódica.



**Figura 3.7.** Representación de un salto de potencial en un proceso de polarización anódica, en el que  $E_2 > E_1$

La respuesta en corriente se registra en forma de diagramas intensidad – tiempo, conocidos como cronoamperogramas. En condiciones normales, los cronoamperogramas que se logran después de realizar un salto de potencial desde un estado reducido a otro oxidado suelen tener un perfil como se muestra en la figura 3.8, en el que al principio se registra un máximo de intensidad, una caída cuasi-exponencial con el tiempo, hasta alcanzar valores próximos a cero a tiempos largos. Y sucede justo lo contrario cuando pasamos de estado oxidado a reducido.

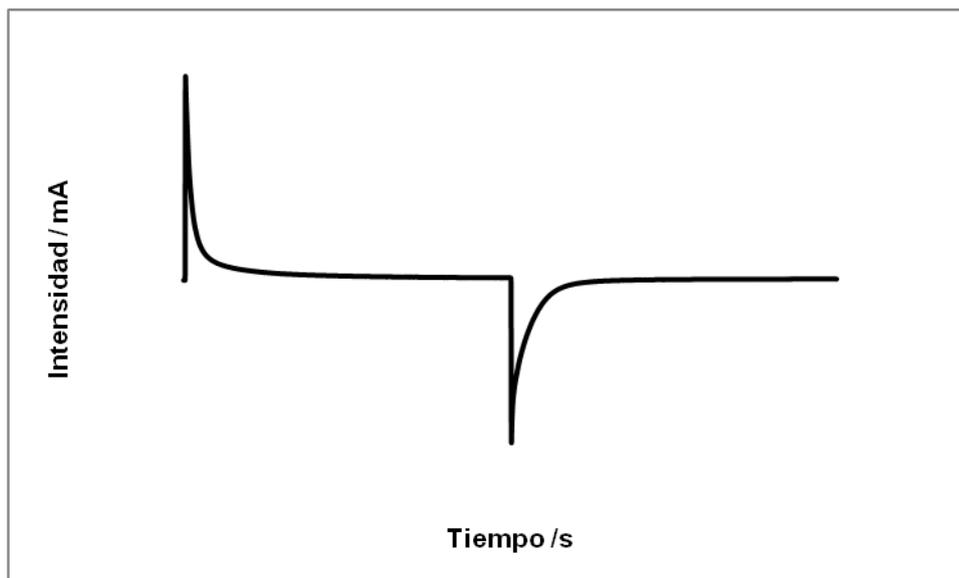


Figura 3.8. Curva amperométrica asociada a un proceso de oxidación- reducción de un polímero conductor.

### 3.4 Métodos experimentales

#### 3.4.1 Limpieza de las células y de los matraces

El proceso de limpieza de los objetos de vidrio utilizados es muy minucioso. La célula y los matraces se llenan de una disolución acuosa de permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), que es una sustancia muy oxidante. Transcurrido el tiempo suficiente, como mínimo 4 o 5 horas; podremos limpiar el  $\text{KMnO}_4$  de las células y de los matraces. Al pasar este tiempo se considera que todas las sustancias orgánicas que pudiesen contaminar los matraces o las células han sido oxidadas.

El siguiente paso del procedimiento de limpieza es la eliminación del  $\text{KMnO}_4$ , para ello se enjuagan los utensilios con una disolución de agua ultrapura, agua oxigenada y unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. De esta forma se solubiliza el óxido de manganeso formado y se eliminan los restos de sustancias orgánicas que puedan quedar dentro de los objetos de vidrio.

Posteriormente se enjuagan con agua ultrapura solamente. Tras varios enjuagues dejamos una pequeña cantidad de agua dentro del recipiente y lo metemos a un microondas, calentando hasta casi el punto de ebullición. Teniendo especial cuidado en este punto y no calentando demasiado. De esta forma se solubilizarán los posibles restos de sustancias inorgánicas que puedan quedar en el interior de estos recipientes, y se podrán eliminar al cambiar el agua.

A continuación introducimos los matraces y las células dentro del horno a una temperatura 60 °C el tiempo suficiente para evaporar las gotas de agua que queden dentro. Cuando observemos los matraces y las células completamente secos entonces ya estarán listos para comenzar a trabajar con ellos.

### 3.4.2 Limpieza del electrodo de trabajo y contraelectrodos

El electrodo sobre el que se genera la película es un electrodo de platino. Para su limpieza lo que hacemos es quemarlo en un mechero, destruyendo así el polímero creado alrededor de él. Cuando el polímero empieza a arder vemos como la llama va tomando un color naranja intenso, transcurridos 1 o 2 minutos la llama vuelve a ser de color azul, esto nos indica que ya no quedan restos de polímero en el electrodo, estando éste listo para su utilización.

Los contra electrodos de acero utilizados tienen dos etapas de limpieza. En la primera se lijan minuciosamente hasta que la superficie queda completamente lisa y limpia de impurezas. Posteriormente se introducen en un vaso con acetona de gran pureza y éste en el baño de ultrasonidos durante 10 minutos, así se desprenden todas las impurezas que puedan llevar adheridas. Finalmente se extraen del ultrasonido y se colocan en sus correspondientes pinzas. El proceso de secado es muy rápido ya que la acetona es muy volátil y se evapora rápidamente.

### 3.4.3 Generación del polímero

Una vez tenemos la célula de generación, los contraelectrodos y el electrodo de trabajo limpios colocamos cada uno en su pinza correspondiente. En la célula introducimos la disolución de 0.1M pirrol y 0.1M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo con 1% de agua, y la cerramos con una tapadera provista de cinco orificios. En orificio central introduciremos el electrodo de platino alrededor del cual se generará la película y a ambos lados de éste, enfrentados; pondremos los dos contra-electrodos. En otro de los orificios pondremos el electrodo de referencia de Ag/AgCl. Y en el orificio que nos queda libre introducimos el burbujeador de nitrógeno, cuya punta de vidrio estará dentro de la disolución para desoxigenar ésta. Lo mantenemos durante los 15 minutos previos a la generación. Una vez eliminado el oxígeno de la disolución sacamos el nitrógeno de ésta pero lo dejamos dentro de la célula de vidrio, para que la reacción se produzca en atmósfera inerte.

Conectamos el potencióstato a un ordenador, y mediante el programa informático EChem 270 daremos las órdenes necesarias para pasar la corriente necesaria por la disolución. Es un proceso rápido, unos pocos segundos después del inicio del flujo de corriente anódico, el electrodo se empieza a cubrir con una película oscura [35].

Para la generación pasaremos 300mC de carga a la disolución a un potencial de 0.900V. Generándose una capa de polipirrol alrededor del electrodo de platino, recubriendo éste completamente. Cuando está dopado, el polímero está formando una sal con el contraión del electrolito soporte utilizado, en esta condición es buen conductor de la electricidad [36].

Tras la generación de la película de polipirrol le haremos una voltametría cíclica para caracterizar dicha película. El barrido de potencial irá desde -0.700V a 0.300V. Se han escogido estos potenciales porque no suponen ningún tipo de riesgo para la película, es decir; a 0.300V es un valor inferior al potencial de oxidación al que se degrada irreversiblemente la película y -0.700V es un valor superior al potencial donde empieza a desprenderse hidrógeno sobre el electrodo de platino en medio acuoso.

La velocidad de barrido es de 10 mV/s y le haremos dos ciclos consecutivos. Finalmente obtendremos un voltograma, el cual compararemos con nuestro voltograma de referencia, si la forma es similar y la diferencia entre las áreas es menor del 5% aproximadamente, entonces la película generada es válida. Si no fuese así entonces generaríamos otra.

### **3.5 Modelo de estimulación electroquímica de la relajación conformacional**

#### **3.5.1 Variación conformacional**

Este modelo nos permite estudiar las variaciones estructurales que sufren los polímeros cuando son sometidos a procesos de oxidación y reducción. En función del estado de oxidación del polímero el volumen de éste varía.

En mi caso el polipirrol al ser dopado (oxidado) aumenta de volumen, este fenómeno debido a dos procesos principalmente:

El proceso de reordenación estructural de la red del polímero que se produce cuando el polímero pasa de su estado neutro al estado oxidado. Cuando oxidamos la cadena de polipirrol se produce una modificación en la distribución de los enlaces y se generan cargas positivas a lo largo de las cadenas. Los carbonos que siguen manteniendo la misma hibridación forman estructuras conjugadas a lo largo de varias

(3 a 5) unidades monoméricas, pierden libertad de movimiento, creándose cadenas más lineales. En conclusión; mediante la extracción de electrones de la cadena polimérica podremos controlar la variación de volumen utilizando variaciones de potencial muy pequeñas.

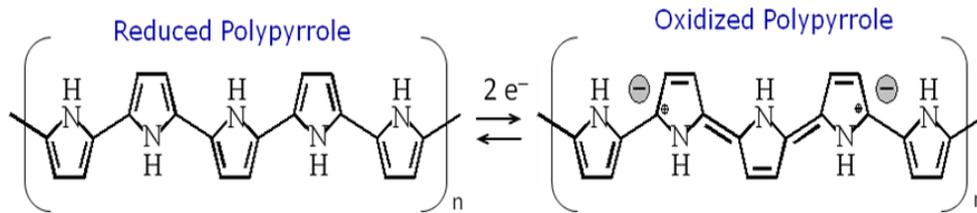


Figura 3.9 .Estructura del polipirrol oxidado y reducido

En el estado reducido o neutro las fuerzas que prevalecen son las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas del polímero formándose así una red que impide el paso de especies de bajo peso molecular. Cuando oxidamos el polímero las cadenas quedan cargadas positivamente, creándose fuerzas de repulsión entre las distintas cadenas y en consecuencia un incremento de volumen (expansión) del polímero. Rápidamente los contraiones que se encuentran en disolución y el propio disolvente se introducen dentro de la red polimérica, para que se mantenga la electroneutralidad, como se puede observar en la figura 3.10. El polímero ahora es más permeable a especies de bajo peso molecular que cuando estaba en su estado neutro.

Durante el proceso de reducción ocurre todo lo contrario. Los contraiones son expulsados de la red del polímero, compactándose de nuevo la película.

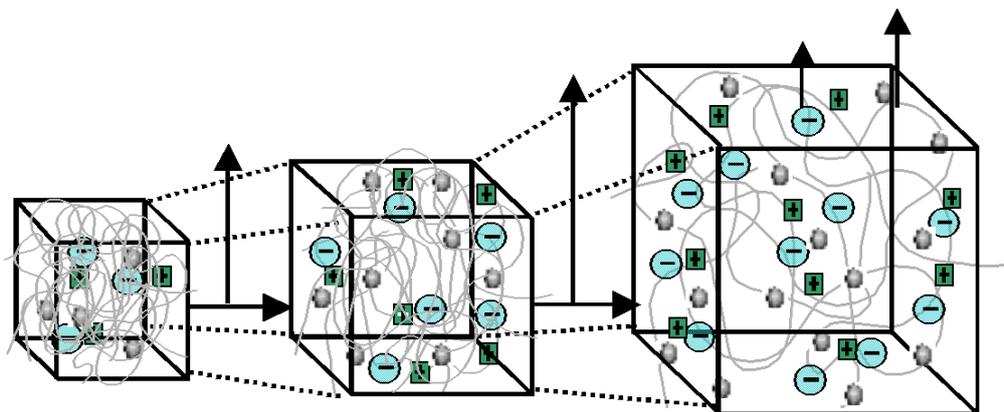


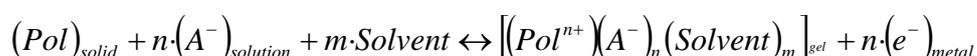
Figura 3.10. Variación de volumen que se produce en la película de polipirrol durante la oxidación.

De esta forma vamos controlando los variaciones conformacionales (cambios de volumen) que se producen en las cadenas del polímero. Si oxidamos se produce un

aumento de volumen en el polímero y además se permite el paso de iones de la disolución al polímero. Sin embargo cuando reducimos se produce una disminución de volumen, compactándose la película y en consecuencia los iones que no forman parte de la cadena polimérica son expulsados al exterior. Todo esto de forma reversible, las veces que queramos.

### 3.5.2 Ecuación cinética del proceso de oxidación

La reacción de oxidación anteriormente comentada la podemos escribir, en su forma más simplificada:



**Reacción 3.1.** Reacción de intercambio entre el polipirrol y la disolución

La ecuación cinética que sigue la reacción 3.1 es la siguiente:

$$r = k \cdot [A^-]^\alpha \cdot [Pol^*]^\beta$$

**Ecuación 3.1**

Donde:

- ❖  $\alpha, \beta$  son los órdenes de reacción
- ❖  $k$  es el coeficiente cinético de la velocidad de reacción
- ❖  $r$  es la velocidad de la reacción de oxidación, que en electroquímica es proporcional a la densidad de corriente como podemos ver en la ecuación 3.2

$$r = \frac{Q}{t \cdot F \cdot A \cdot h} = \frac{i}{F \cdot h} = \frac{i \cdot \rho \cdot A}{F \cdot masa}$$

**Ecuación 3.2**

- $i$  representa la densidad de corriente  $A \cdot cm^{-2}$
- $\rho$  es la densidad  $g/l$  y tiene un valor de  $1540g/l$  [30]
- $A$ , es el área y vale  $2 cm^2$
- $F$ , de valor  $96485 C \cdot mol^{-1}$
- $Masa$ , de la película de polímero es de  $0.200g$

- ❖  $[A^-]$  es la concentración de electrolito que hay en el medio.

- ❖  $[Pol^*]$  es la concentración de centros activos en la película (mol/l), es decir, la concentración de puntos donde se van a almacenar las cargas positivas generadas tras el proceso de oxidación en la cadena polimérica. Esta concentración puede ser obtenida desde la carga consumida en la oxidación y el volumen de la película.

$$[Pol^*] = \frac{Q}{F \cdot volumen} = \frac{Q \cdot \rho}{F \cdot masa}$$

Ecuación 3.3

Siendo:

- Q: Carga consumida durante la oxidación del polímero (C).
- F: Constante de Faraday 96485 C/mol.
- Volumen de la película, se puede calcular como Área · Espesor de la película, a su vez el espesor se puede definir como:

$$h = \frac{masa}{\rho \cdot \text{área}}$$

por lo que el volumen queda definido como:

$$vol = \frac{masa}{\rho}$$

la masa 0.200 g y  $\rho$  vale 1540 g/l como ya hemos dicho anteriormente.

Para obtener el valor del orden de reacción  $\alpha$  partimos de la ecuación cinética de oxidación 3.1 y le aplicamos logaritmos obteniendo la ecuación 3.4:

$$\log(r) = \log(k) + \alpha \cdot \log[A^-] + \beta \cdot \log[Pol^*]$$

Ecuación 3.4

Para calcular  $\alpha$ ; lo que hacemos es mantener constante la concentración de centros activos y vamos variando la concentración de aniones  $ClO_4^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  o  $SO_4^{2-}$  dependiendo de la sal con la que estemos trabajando. Y reordenando la ecuación 3.4 obtendremos:

$$\log(r) = \log(k_1) + \alpha \cdot \log[A^-]$$

Ecuación 3.5

Donde se han reagrupado los distintos términos constantes en uno sólo, llamado  $k_1$ , con la siguiente expresión:

$$k_1 = k \cdot [Pol^*]^\beta$$

**Ecuación 3.6**

La representación de  $\log(r)$  frente a  $\log [A^-]$  nos dará una recta cuya pendiente será el valor de  $\alpha$  buscado.

Cuando  $\log [A^-]$  es 0 entonces  $\log(r) = \log(k_1)$ , lo cual quiere decir que la ordenada en el origen de la recta será el valor de  $k_1$ .

Los valores de  $r$  los obtendremos de los máximos de corriente de los cronoamperogramas que realicemos, aplicando en nuestro caso un determinado potencial catódico durante tiempos crecientes para obtener distintos grados de compactación y luego oxidando a un determinado potencial anódico.

Para obtener  $\beta$  se opera de forma similar partiendo de la ecuación cinética de oxidación 3.1, pero en este caso lo que hacemos es mantener constante la concentración de electrolito y variamos la concentración de centros activos. Para variar la concentración de centros activos tendremos que variar la carga  $Q$  de oxidación según la ecuación 3.3; y para ello variaremos el potencial de oxidación.

Obtenemos finalmente las ecuaciones 3.7 y 3.8:

$$\log(r) = \log(k_2) + \beta \cdot \log[Pol^*]$$

**Ecuación 3.7**

$$k_2 = k \cdot [A^-]^\alpha$$

**Ecuación 3.8**

La representación de los valores de  $\log(r)$  frente a  $\log[Pol^*]$  nos dará una recta cuya pendiente será el valor  $\beta$ . Cuando  $\log [Pol^*]$  sea igual a cero entonces  $\log(r) = \log k_2$ , con lo cual la ordenada en el origen de la recta será  $k_2$ .

El valor de  $\log(r)$  lo obtenemos de los picos de corriente máximo de los cronoamperogramas. Y los valores de  $[\text{Pol}^{\dagger}]$  los sacamos de los diferentes valores de carga eléctrica consumida al aplicar distintos potenciales de oxidación.

Si la tendencia que siguen los resultados es lineal, entonces podemos decir que la velocidad de reacción electroquímica está controlada por la cinética química.

Una vez que hemos obtenido el valor de  $\alpha$ ,  $\beta$  y sus correspondientes ordenadas en el origen  $k_1$  y  $k_2$ ; según las ecuaciones 3.6 y 3.8 ya podemos conocer el valor de  $k$ . Para calcular  $k$  a partir de la ecuación 3.6, debemos sustituir los valores de  $[\text{Pol}^{\dagger}]$  y  $\beta$  obtenidos en las mismas condiciones de potencial y para calcular  $k$  a partir de la ecuación 3.8, solo tenemos que despejarla de dicha ecuación sustituyendo los valores de  $\alpha$  y  $[\text{A}^-]$  que es 0.1M; ya que es ésta la concentración que se utiliza para obtener el valor de  $\beta$  a diferentes potenciales anódicos.

### 3.5.3 Variación del coeficiente cinético con el tiempo de compactación

Para conseguir la descripción teórica de la disminución de  $k$  para tiempos de reducción-compactación crecientes también conocido en la literatura como *waiting time* ( $t_w$ ), tiempo de espera, es necesario introducir esta variable en el modelo:

$$\ln t_{\text{máx}} = \ln t_w^0 + \gamma \ln t_w$$

Ecuación 3.9

donde  $\gamma$  es una constante empírica y adimensional.

Por otro lado el modelo ESCR establece que el tiempo del máximo,  $t_{\text{máx}}$ , es una función de magnitudes electroquímicas, geométricas y conformacionales [37,38]:

$$t_{\text{máx}} = (A/2\pi N_0)^{1/2} (\tau_0/\lambda) \exp(\Delta H/RT)$$

Ecuación.3.10

Donde  $A$  es el área de la película de polímero (o del electrodo de Pt recubierto),  $N_0$  es el número de núcleos de material oxidado formados después del salto de potencial,  $\tau_0$  es el tiempo de relajación,  $\lambda$  es la longitud de un segmento polimérico. Sustituyendo  $\Delta H$  y reordenado los términos constantes:

$$\ln t_{\max} = C_1 + (z_c \eta_c / RT) - (z_r \eta / RT)$$

Ecuación.3.11

Donde  $C_1 = \ln [(A/2\pi N_0)^{1/2} (\tau_0/\lambda)] + (\Delta H^* / RT)$ .

Combinando ecuaciones 3.9 y 3.11,

$$\ln t_w^0 + \gamma \ln t_w = C_1 + (z_c \eta_c / RT) - (z_r \eta / RT)$$

Ecuación.3.12

Esta ecuación indica que, trabajando con saltos de potencial hasta el mismo potencial anódico ( $\eta$  constante) y a temperatura (T) constante se obtiene:

$$\gamma \ln t_w = C_1' + (z_c \eta_c / RT)$$

Ecuación.3.13

Siendo  $C_1' = C_1 - (z_r \eta / RT) - \ln t_w^0$

En estas condiciones experimentales de la evolución de ambos, la del tiempo del máximo cronoamperométrico (Ec. 4.1), y la del coeficiente de velocidad de la reacción, k, deben estar bajo el control de la  $z_c$  según la ecuación 3.14:

$$z_c = (-C_1' RT / \eta_c) + (\gamma RT / \eta_c) \ln t_w = z_c^0 + (\gamma RT / \eta_c) \ln t_w$$

Ecuación.3.14

Se trata de las relaciones cuantitativas entre  $z_c$  y  $t_w$  que estábamos buscando. Mediante la sustitución de las dimensiones:  $[CVK^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot KV^{-1} \cdot s] = [C \cdot \text{mol}^{-1} \cdot s]$ .

$$\gamma = (z_c \eta_c / RT \ln t_w) - (z_c^0 \eta_c / RT \ln t_w)$$

Ecuación.3.15

Teniendo en cuenta que la  $z_c \cdot \eta_c$  representa la energía electroquímica necesaria para reducir-compactar un mol de segmentos poliméricos (energía molar de compactación), la ecuación 3.15 le da sentido físico a la constante empírica  $\gamma$ , de conformación de la energía molar de compactación polimérica por unidad de temperatura y por unidad de tiempo pre-polarización.

Finalmente, para conseguir una descripción cuantitativa de los valores de k decrecientes al aumentar el tiempo de reducción-compactación,  $t_w$ , para cualquier

potencial de compactación, retomamos el coeficiente de velocidad definido por el modelo ESCR:

$$k = k_0 \exp(-\Delta H/RT); \quad \text{donde } \Delta H = \Delta H^* + z_c \eta_c - z_r \eta ;$$

$$k = k_0 \exp[-(\Delta H^* + z_c \eta_c - z_r \eta) /RT]$$

**Ecuación.3.16**

Y combinando 3.14 y 3.16 obtenemos la relación :

$$\ln k = \ln k' - z_c \eta_c /RT = \ln k' - [z_c^0 + (\gamma RT / \eta_c) \ln t_w] \eta_c /RT$$

$$\ln k = \ln k' - z_c^0 \eta_c /RT - \gamma \ln t_w$$

**Ecuación.3.17**

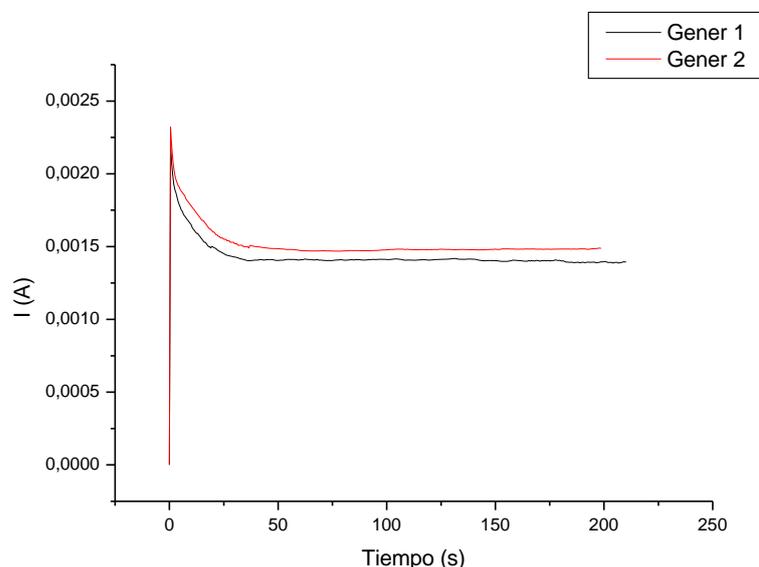
La ecuación 3.17 predice una relación doble logarítmica del coeficiente cinético con el tiempo de reducción a potencial catódico constante, La pendiente negativa define  $\gamma$ , la energía de compactación molar por grado Kelvin y por segundo de polarización.

## 4 Resultados

### 4.1 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{LiClO}_4$ en medio acuoso.

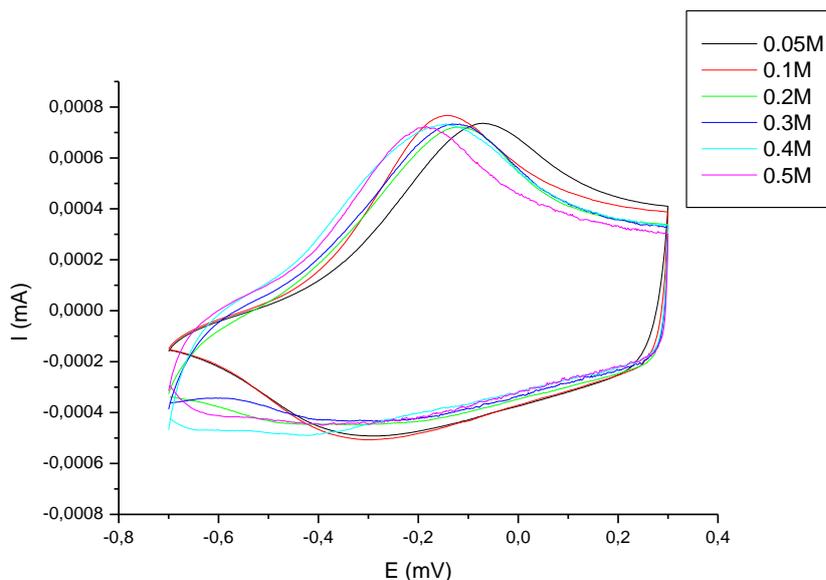
#### 4.1.1 Generación y control de las películas de polipirrol.

Las generaciones de las películas de polipirrol se realizan en una disolución 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo. Durante la polimerización se consumen 300mC de carga, obteniendo los cronoamperogramas. La figura 4.1, muestra los cronoamperogramas de generación de dos películas para dos generaciones representativas de las varias decenas de películas sintetizadas durante el trabajo.



**Figura 4.1.** Cronoamperogramas de generación de la película de polipirrol en una disolución 0.1M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo al mantener el potencial de polimerización de 900mV vs Ag/AgCl durante el tiempo adecuado para que se consuman 300mC durante la electropolimerización.

Una vez que generamos la película de polipirrol, la lavamos con agua y la pasamos a la célula de caracterización, en la que se realiza un voltamperograma para caracterizarla. En la figura 4.2 podemos ver cómo van variando los voltamperogramas, realizados entre el potencial catódico de -600mV y el anódico de 200mV, a una velocidad de barrido de potencial de  $10\text{mV s}^{-1}$ , cuando se cambia la concentración del electrolito en la celda de caracterización.



**Figura 4.2.** Voltamperogramas realizados a la película de polipirrol entre un potencial catódico de  $-0.600V$  y un potencial anódico de  $0.200V$ , en una disolución de  $LiClO_4$  en la cual va variando la concentración, según la leyenda. La velocidad de barrido es de  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$

La técnica que utilizaremos para calcular el orden de reacción será la cronoperimetría. El método que seguiremos será reducir y compactar las películas poliméricas a un potencial catódico fijo de  $-0.6\text{ V}$  durante un tiempo de reducción  $t_w$ , y saltar entonces a un potencial anódico de oxidación fijo de  $0.2\text{ V}$ , e iremos variando el tiempo  $t_w$  durante el que reducimos y compactamos la película al potencial catódico.

Los tiempos de pre-polarización utilizados son: 20s, 40s, 80s, 160s y 240s; por tanto para cada una de las seis concentraciones de electrolito haremos seis saltos de potencial. Antes de empezar cada uno de los experimentos le aplicamos un potencial anódico durante 30 s, para asegurarnos de que partimos de un mismo estado inicial de la película. Entre experimento y experimento la película se somete a un barrido de potencia; con la misma finalidad.

La ecuación de velocidad que siguen las reacciones de oxidación reducción a las que sometemos a la película es la ecuación 3.1:

$$r = k \cdot [A^-]^\alpha \cdot [Pol^*]^\beta$$

Para calcular el orden de reacción  $\alpha$ , dejaremos constante la concentración de centros activos e iremos variando la concentración de electrolito. De ese modo iremos

calculando diferentes velocidades de reacción. Para dejar la concentración de sitios activos fija, básicamente debemos dejar fija la carga que se consume durante la oxidación, en consecuencia el potencial anódico.

Para calcular las distintas velocidades de reacción nos basaremos en la ecuación 3.2 del capítulo anterior, que recordamos a continuación:

$$r = \frac{Q}{t \cdot F \cdot A \cdot h} = \frac{i}{F \cdot h} = \frac{i \cdot \rho \cdot A}{F \cdot masa}$$

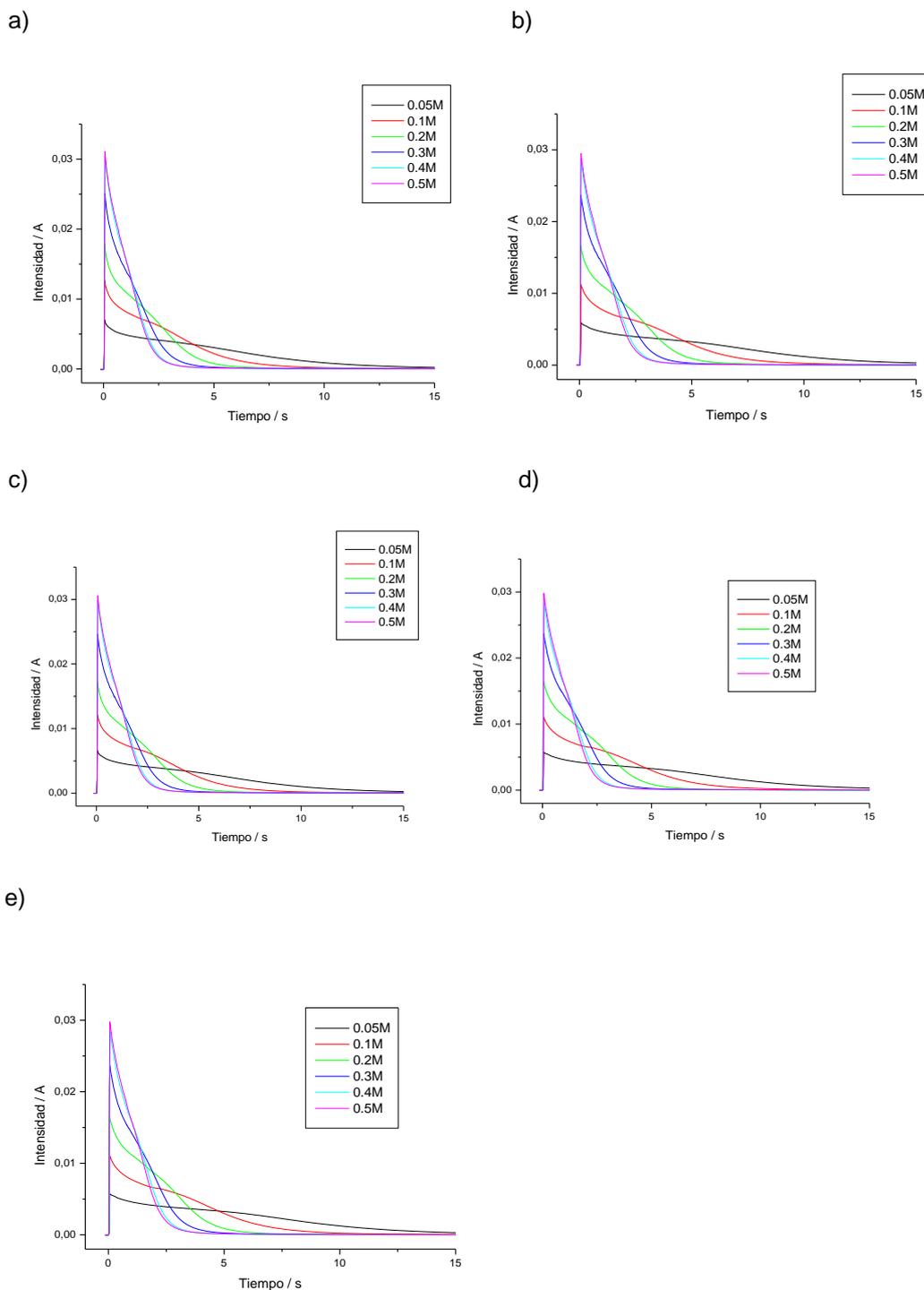
la velocidad de reacción  $r$  depende de la densidad de corriente. El valor de las demás variables de la ecuación lo conocemos:  $F$  vale 96485 C/mol,  $\rho$  vale 1540g/l,  $A$  tiene un valor de 1cm<sup>2</sup> y la masa de la película es 0.200g.

Con lo cual obteniendo el valor de  $i$  del valor máximo de intensidad de los cronamperogramas (al utilizar un área de 1 cm<sup>2</sup> el valor de densidad e intensidad de corriente coinciden) de la figura 4.3 obtenemos la velocidad de reacción  $r$ .

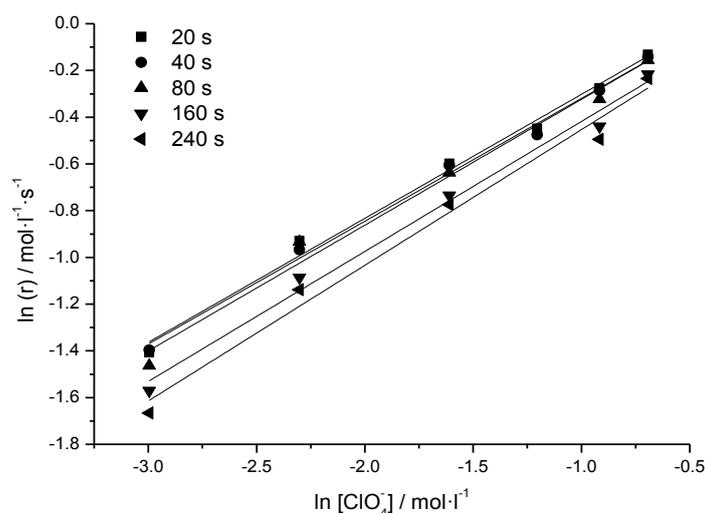
De los cronoamperogramas de la figura 4.3 podemos deducir que conforme va aumentando la concentración de iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> en la disolución la corriente aumenta.

Y la representación doble logarítmica del valor de  $r$  frente a la concentración de [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] nos dará una serie de rectas cuya pendiente es el valor de  $\alpha$  que estamos buscando, como se puede observar en la figura 4.4.

La pendiente de las rectas obtenidas mediante ajuste lineal de los datos es el valor de  $\alpha$  buscado. Como la relación entre la concentración y la velocidad de reacción es doble logarítmica, podemos afirmar la ecuación 3.1 se cumple y, por tanto hay control cinético químico de la velocidad de reacción.



**Figura 4.3.** Cronoamperogramas realizados a una película de pirrol desde un potencial catódico de reducción de  $-0.600\text{V}$  a un potencial anódico de  $0.200\text{V}$  variando la concentración de  $\text{LiClO}_4$  como se indica en las gráficas. En cada gráfico vamos variando los tiempos de reducción para a)20s, b)40s, c)80s, d)160, e)240s.



**Figura 4.4.** Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción frente a la concentración de  $\text{LiClO}_4$ .

En la tabla 4.1 se muestran los valores de  $\alpha$  y ordenada en el origen obtenidos de la figura 4.4. Los valores de  $\alpha$  obtenidos tienden a mantenerse constantes, varían entre 0.53 y 0.58. El valor promedio es 0.55.

Tiempo(s)	20	40	80	160	240
$\alpha$	0.53	0.53	0.54	0.56	0.58
O. orig.	0.23	0.21	0.21	0.14	0.13
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

**Tabla 4.1.** Valores de  $\alpha$  obtenidos de las pendientes de las rectas de la figura 4.4.

### 4.1.3 Obtención del orden de reacción $\beta$

Para obtener el orden de reacción  $\beta$ ; al igual que para obtener  $\alpha$  partiremos de la ecuación de velocidad 3.1:

$$r = k \cdot [A^-]^\alpha \cdot [Pol^*]^\beta$$

En este caso lo que haremos será dejar la concentración de electrolito constante en 0.1M e iremos variando la concentración de centros activos. Y como según la ecuación 3.3, la concentración de centros activos varía con la carga que se consume durante la oxidación simplemente variando el potencial de oxidación podemos variar  $[Pol^*]$ .

$$[Pol^*] = \frac{Q}{F \cdot volumen} = \frac{Q \cdot \rho}{F \cdot masa}$$

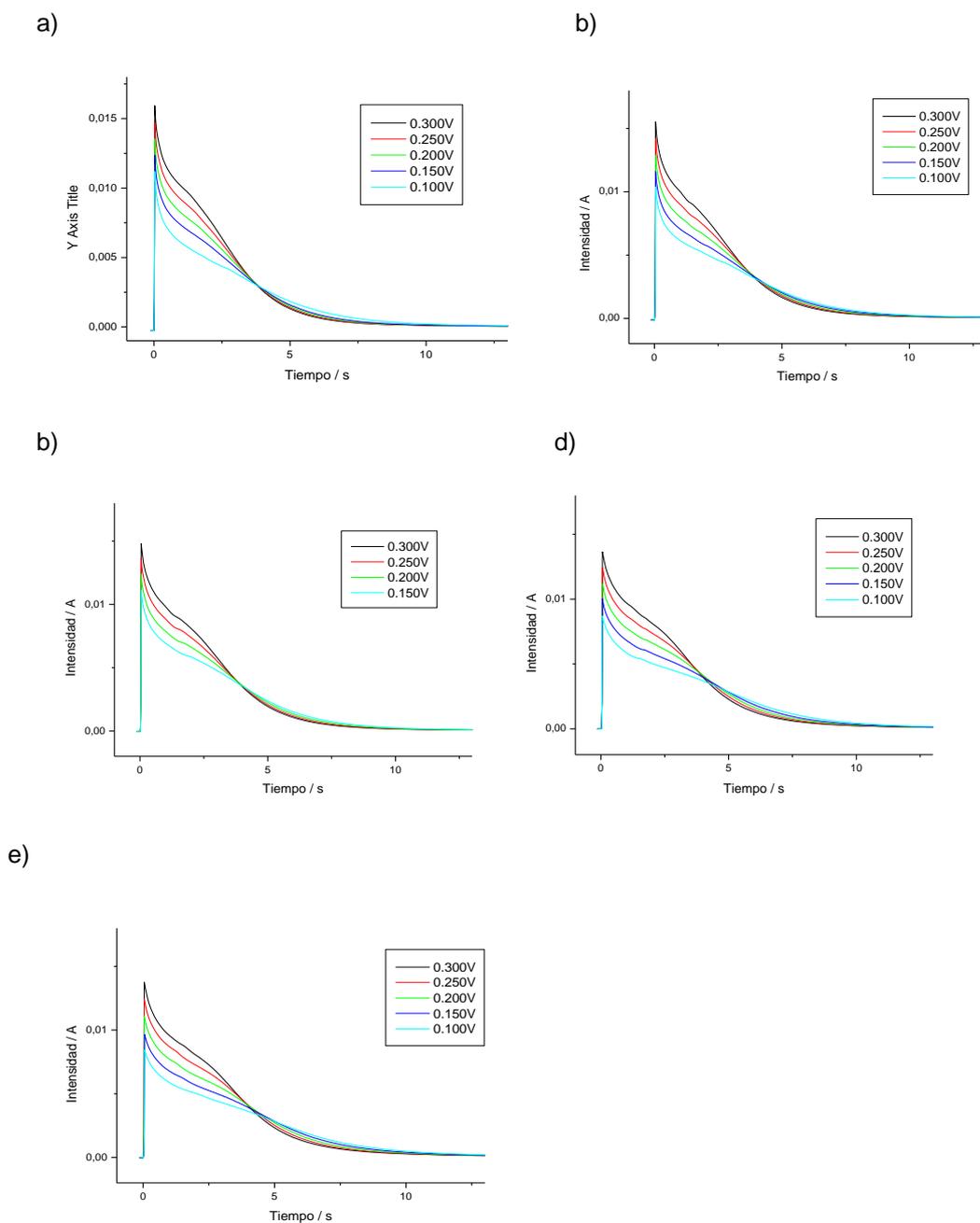
El valor de la densidad es de 1540g/l, F vale 96485 C/mol y la masa de la película es de 0.200g.

Los potenciales de oxidación escogidos para cada experimento son los siguientes: 0.100V, 0.150V, 0.200V, 0.250V y 0.300V. Al igual que para el cálculo de  $\alpha$  partiremos de un potencial de reducción fijo de -0.600V e iremos cambiando el tiempo de pre-polarización antes de saltar a los potenciales de oxidación citados anteriormente.

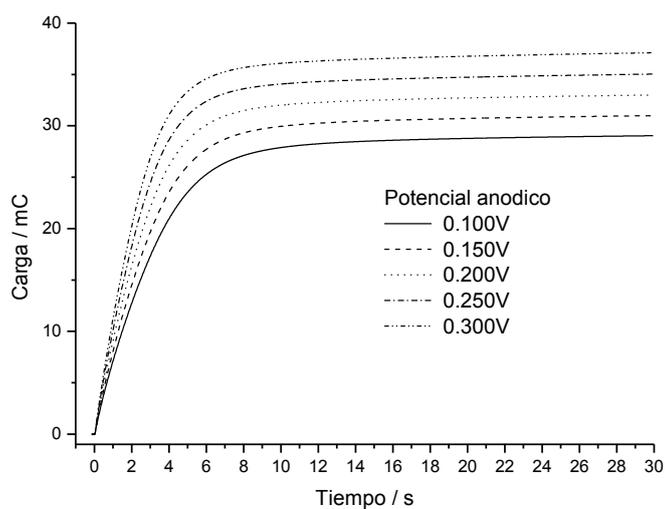
Para cada tiempo de reducción haremos saltos a los cinco potenciales de oxidación diferentes. La película de polipirrol se reduce cada vez a -0.600V durante 20s en disolución 0.1M de LiClO<sub>4</sub> en agua. A continuación se somete a un salto de potencial hasta 100, 150, 200, 250 y 300mV. El procedimiento se repite para reducciones a -0.600 V durante diferentes tiempos: 40, 80, 160 y 240s.

Los cronoamperogramas obtenidos tras los experimentos se muestran en la Figura 4.5. Como se puede observar para un mismo tiempo de reducción-compactación el valor del máximo de corriente aumenta conforme aumentamos el potencial anódico, mientras que conforme aumenta el tiempo de compactación el valor de ese máximo de corriente va disminuyendo.

La concentración de centros activos la calculamos a partir de la carga máxima consumida durante la oxidación según la ecuación 3.3. El valor que escogemos es justo a los 30 segundos de haber sometido a la película a oxidación. Tal y como podemos ver en la figura 4.6 el valor de la carga va aumentando con el potencial anódico de relajación.



**Figura 4.5.** *Cronoamperogramas de la película de pirrol en disolución 0.1M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, cuando el tiempo de reducción a -0.600V es para: a)20s, b)40s, c)80s, d)160s, e)240s; saltando al potencial de oxidación indicado en cada figura.*

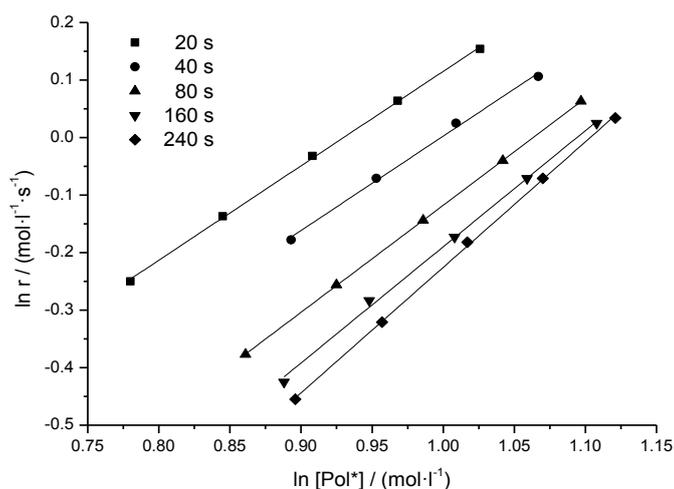


**Figura 4.6.** Variación de la carga consumida durante la oxidación con el tiempo; cuando sometemos a la película a diferentes saltos desde un potencial catódico de  $-0.600V$  durante 20s, a los diferentes potenciales anódicos indicados en la leyenda..

Pot <sup>anod</sup> (mV)	20s	40s	80s	160s	240s
0.100	2.18	2.45	2.37	2.43	2.45
0.150	2.30	2.44	2.52	2.58	2.60
0.200	2.48	2.59	2.68	2.74	2.77
0.250	2.63	2.74	2.83	2.88	2.92
0.300	2.79	2.91	2.99	3.03	3.07

**Tabla 4.2.** Valores de la concentración de sitios activos (mol/L) para los distintos potenciales anódicos utilizados, en la película de polipirrol en disolución de  $LiClO_4$ .

De los picos máximos de corriente anteriores obtenemos la velocidad de reacción tal y como hemos hecho para calcular  $\alpha$  y hacemos la representación doble logarítmica frente a la concentración de centros activos  $[Pol^+]$ , obteniendo la figura 4.7.



**Figura 4.7.** Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción, obtenida de las intensidades de los máximos cronoamperométricos; frente a las concentraciones de sitios activos para los tiempos de compactación indicados en la leyenda, en la concentración 0.1M de LiClO<sub>4</sub> en agua.

Tiempo (s)	20	40	80	160	240
$\beta$	1.65	1.65	1.86	2.02	2.18
O. orig.	-1.53	-1,64	-1,98	-2,21	-2,41
R <sup>2</sup>	1.000	0.997	1.000	0.998	1.000

**Tabla 4.3** Valores del orden de reacción  $\beta$ , ordenada en el origen y coeficiente de regresión lineal obtenidos a diferentes tiempos de compactación.

Como se puede observar se obtienen muy buenas regresiones lineales, como muestra el valor del coeficiente de regresión en la tabla 4.3, con lo que de nuevo se confirma el control cinético químico del proceso de oxidación. De la pendiente de estas rectas obtenemos el valor  $\beta$ , que se muestra también en la tabla 4.3, junto con el valor de la ordenada en el origen.

Los valores de  $\beta$  obtenidos nos indican que dicho orden de reacción va aumentando conforme aumenta el tiempo que sometemos al polímero a reducción.

#### 4.1.4 Obtención del coeficiente cinético

Tras obtener los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  ahora ya podemos obtener el valor del coeficiente cinético  $k$  basándonos de nuevo en la ecuación:

$$r = k \cdot [A^-]^\alpha \cdot [Pol^*]^\beta$$

Como se puede observar exponencial tanto en la tabla 4.4, como en la figura 4.8, los valores obtenidos a partir de los experimentos de  $\alpha$  y  $\beta$  son bastante diferentes. Los valores del coeficiente cinético disminuyen conforme aumenta el tiempo de compactación y en consecuencia el grado de compactación.

<b>Tiempo</b>	20	40	80	160	240
<b>K<sub>1</sub></b>	0.22	0.19	0.14	0.11	0.09
<b><math>\alpha</math></b>	0.53	0.53	0.54	0.56	0.58
<b>k</b>	0.73	0.65	0.48	0.39	0.34
<b>Tiempo</b>	20	40	80	160	240
<b>K<sub>2</sub></b>	1.26	1.23	1.19	1.05	1.03
<b><math>\beta</math></b>	1.65	1.65	1.86	2.02	2.18
<b>[Pol*]</b>	2.33	2.44	2.52	2.58	2.60
<b>k</b>	0.31	0.28	0.21	0.15	0.13

Tabla 4.4. Valores de  $k$  a partir de los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ , [Pol\*],  $k_1$ ,  $k_2$  calculados experimentalmente

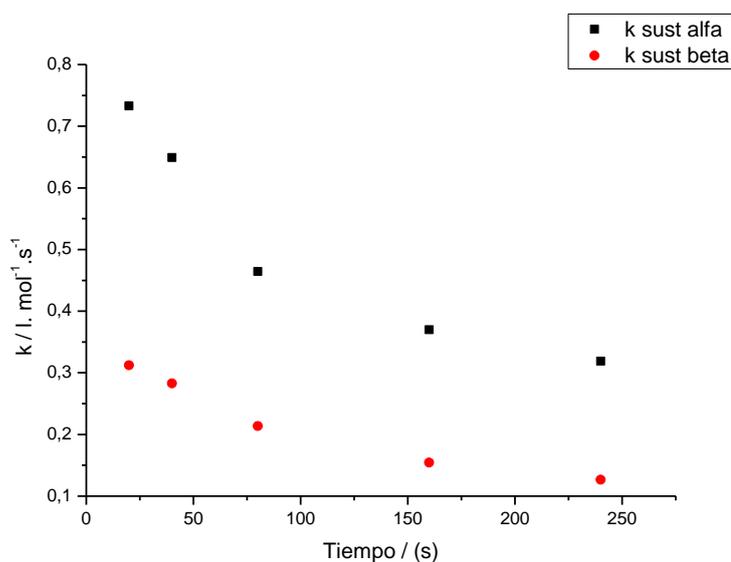
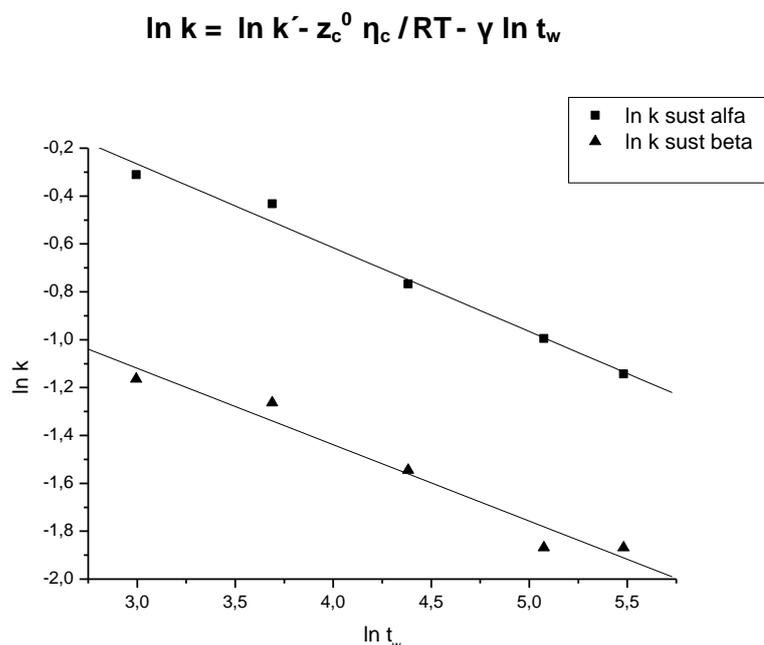


Figura 4.8. Representación de los valores de  $k$  frente a los tiempos de compactación a los que se sometió la película.

Como se puede ver en la figura 4.9 nuestros resultados se adaptan bastante bien a la ecuación 3.17:



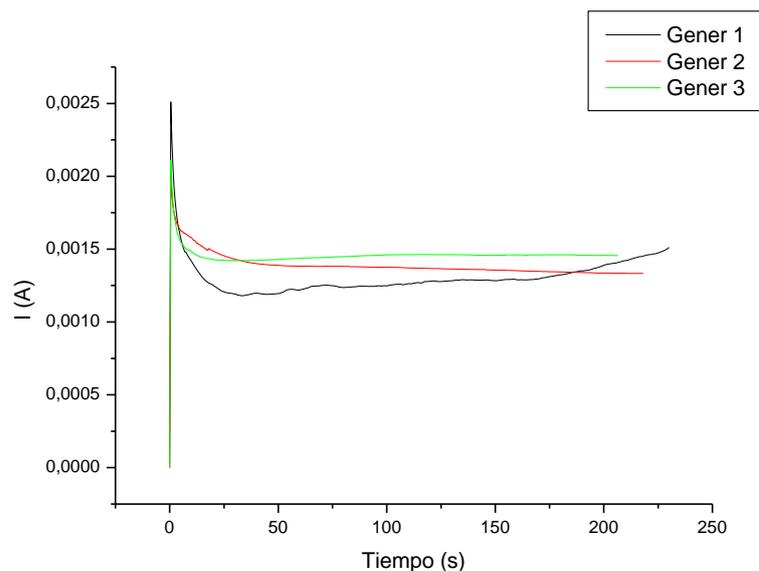
**Figura 4.9.** Representación doble logarítmica de los valores obtenidos para los coeficientes cinéticos, obtenido a partir de  $\alpha$  y de  $\beta$ , en función de los tiempos de reducción-compactación.

## 4.2 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en medio acuoso.

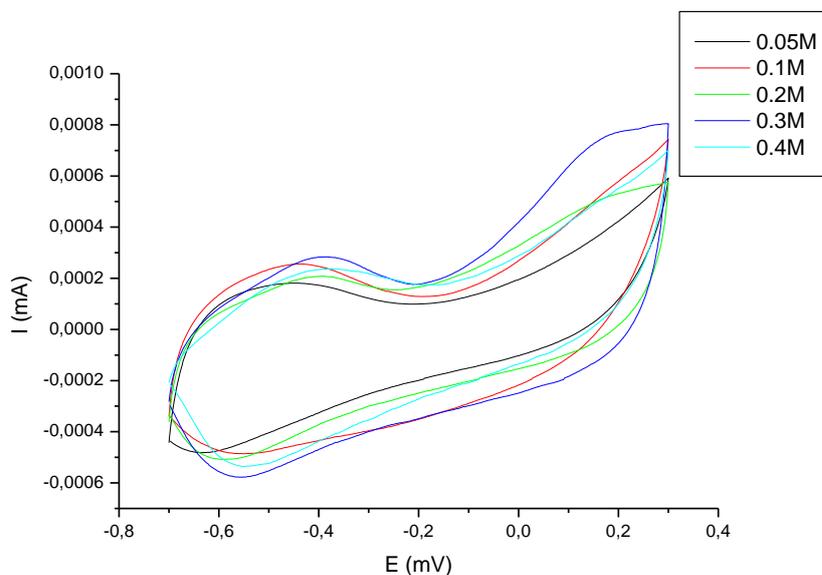
### 4.2.1 Generación y control de las películas de polipirrol.

Como antes las generaciones de las películas de polipirrol se realizan en una disolución 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, como se muestra en la Figura 4.10. Durante la polimerización se consumen 300mC de carga.

Una vez que generamos la película de polipirrol y la caracterizamos, la lavamos con agua y la pasamos a la célula de caracterización. En ésta célula, se realiza un voltamperograma para caracterizarla. En la figura 4.11 podemos ver cómo van variando los voltamperogramas con la concentración de electrolito.



**Figura 4.10.** Cronoamperogramas de generación de la película de polipirrol en una disolución 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo al mantener el potencial de polimerización de 900 mV vs Ag/AgCl durante el tiempo adecuado para que se consuman 300 mC durante la electropolimerización.



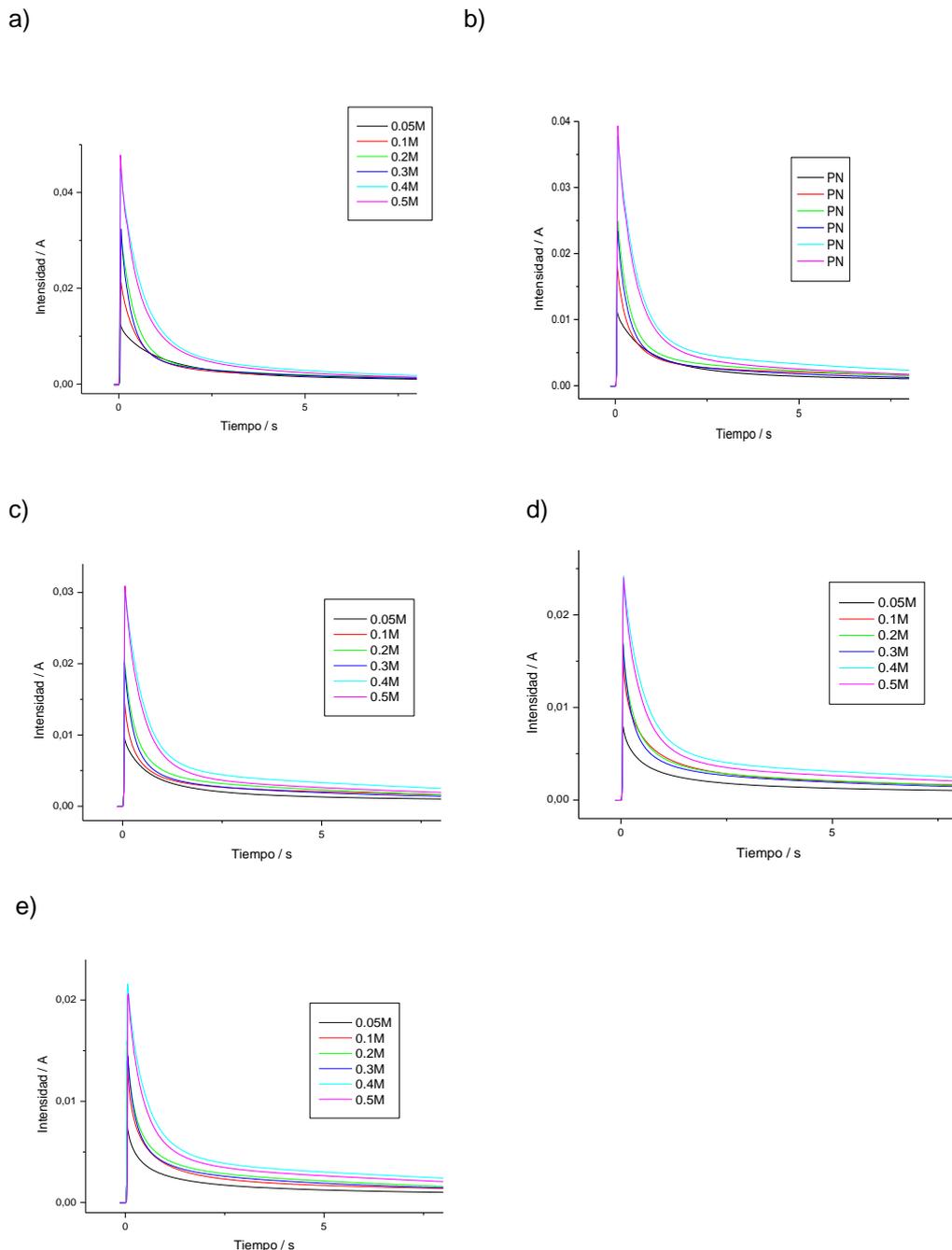
**Figura 4.11.** Voltamperogramas realizados a la película de polipirrol, en una disolución de  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  en la cual va variando la concentración, según la leyenda. La velocidad de barrido es de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$ .

Para obtener el valor de  $\alpha$  se seguirá el mismo procedimiento utilizado en la disolución de perclorato de litio pero cambiando ésta por la de oxalato también de litio.

## Efecto de la carga del anión en la cinética de relajación de los polímeros conductores

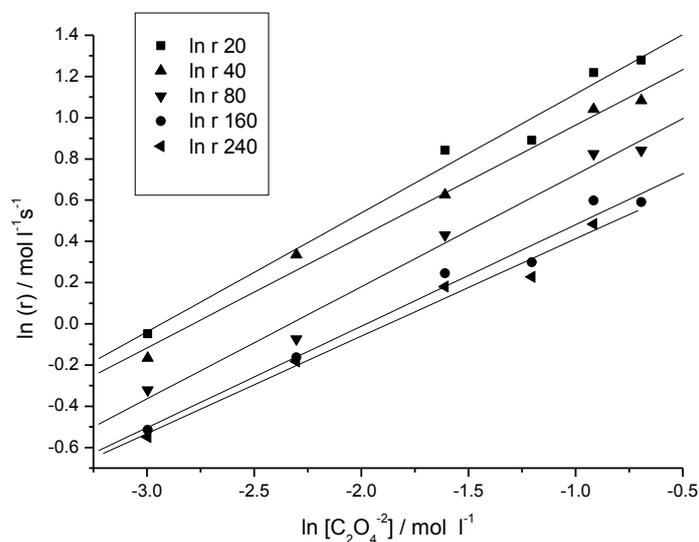
El nuevo anión de la disolución tiene carga -2. Vamos a ver cómo afecta este cambio de carga en el intercambio de iones. El modo de trabajar será el mismo; se realizarán los saltos de potencial, de los cronoamperogramas obtendremos los valores máximos de intensidad y de ahí la velocidad de reacción según la ecuación 3.2.



**Figura 4.12.** Cronoamperogramas realizados a una película de polipirrol saltando desde un potencial catódico de  $-0.600\text{V}$  a un potencial anódico de  $0.200\text{V}$ , en una disolución de  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  cuya composición va variando como indica la leyenda. Cada una de las gráficas es a un tiempo de compactación distinto; para a) 20s, b) 40s, c) 80s, d) 160s, e) 240s.

Los cronoamperogramas obtenidos durante los experimentos realizados se muestran en la figura 4.12. Como se puede observar conforme va aumentando la concentración de oxalato van aumentando los valores de corriente en los picos máximos de reacción. Mientras que conforme aumenta el tiempo de compactación disminuye la intensidad. El valor máximo de corriente observado en la figura 4.12.a) se encuentra alrededor de 40 mA mientras que en la figura 4.12.e) el valor máximo de intensidad está en torno a 20 mA.

El valor de  $\alpha$  lo obtendremos de la pendiente de la recta que se obtiene al representar el  $\ln(r)$  frente a  $\ln [C_2O_4^{-2}]$ , como se muestra en la figura 4.13.



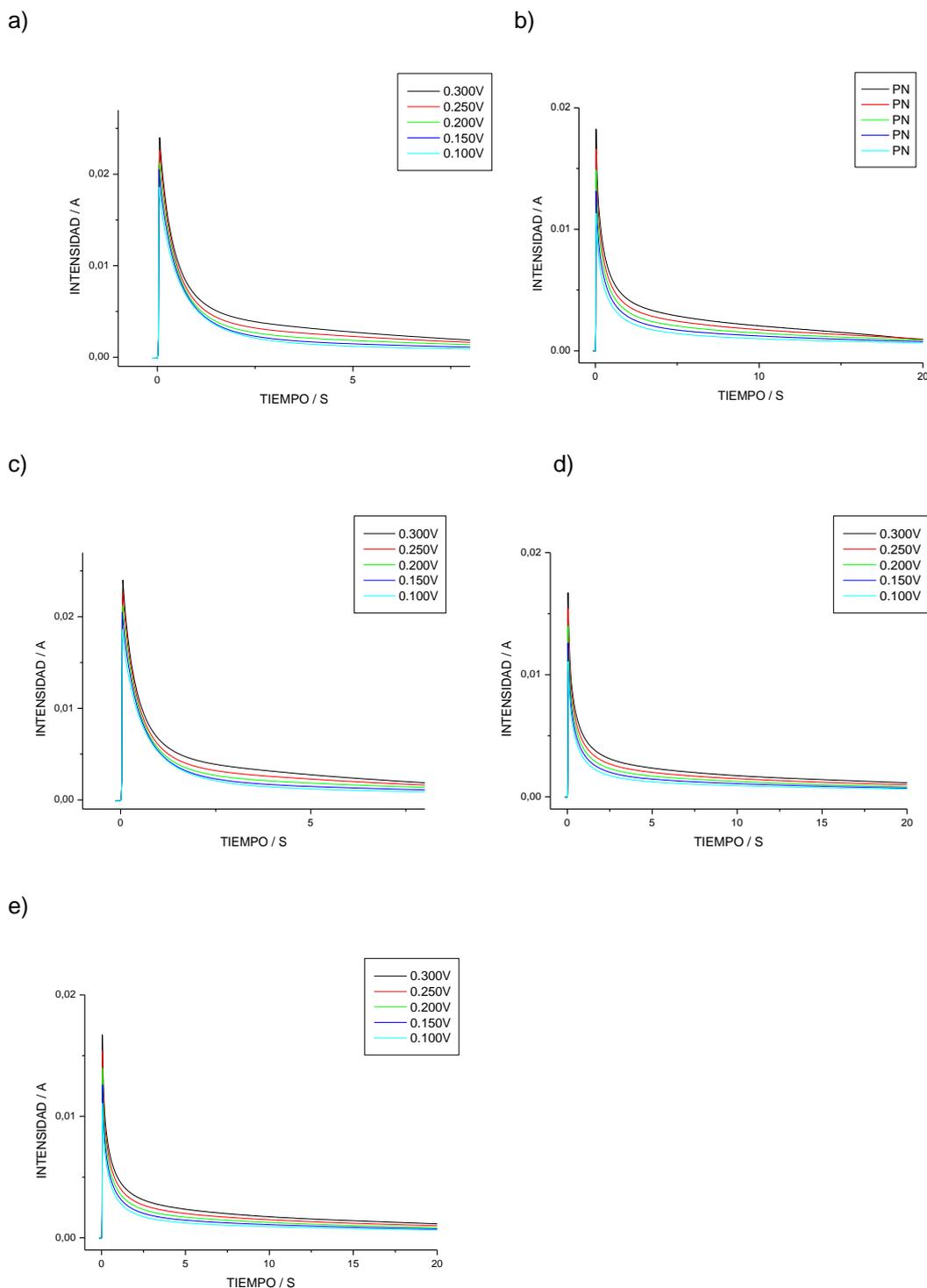
**Figura 4.13.** Representación doble logarítmica de la concentración de  $(C_2O_4^{-2})$  frente a la velocidad de reacción a los distintos tiempos de compactación, indicados en la leyenda.

Los valores de  $\alpha$  y ordenada en el origen obtenidos a partir de la figura 4.13 se muestra en la tabla 4.5:

	20s	40s	80s	160s	240s
$\alpha$	0.58	0.54	0.54	0.49	0.47
O.orig	1.69	1.50	1.27	0.97	0.88
$R^2$	0.98	0.99	0.99	0.98	0.98

**Tabla 4.5.** Valores del orden de reacción  $\alpha$ , de la ordenada en el origen y del coeficiente de regresión lineal a los distintos tiempos de compactación.

Los valores de  $\alpha$  van disminuyendo con el tiempo de compactación, aunque de forma muy ligera, con un valor promedio en los tiempos de compactación estudiados de 0.53.



**Figura 4.14.** Cronoamperogramas realizados a una película de polipirrol en una disolución 0,1M de  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  variando los potenciales de oxidación como indica la leyenda. El tiempo de compactación va variando, para a)20s, b)40s, c)80s, d)160s, e)240s.

### 4.2.3 Obtención del orden de reacción $\beta$

Según la ecuación 3.1 la velocidad de reacción depende de la concentración de centros activos. A su vez según la ecuación 3.3 la concentración de centros activos depende directamente del potencial de oxidación. Por lo tanto para poder calcular el valor de  $\beta$  haremos distintos saltos de potencial variando, en este caso; los potenciales de oxidación que son los mismos que los empleados en el caso del perclorato.

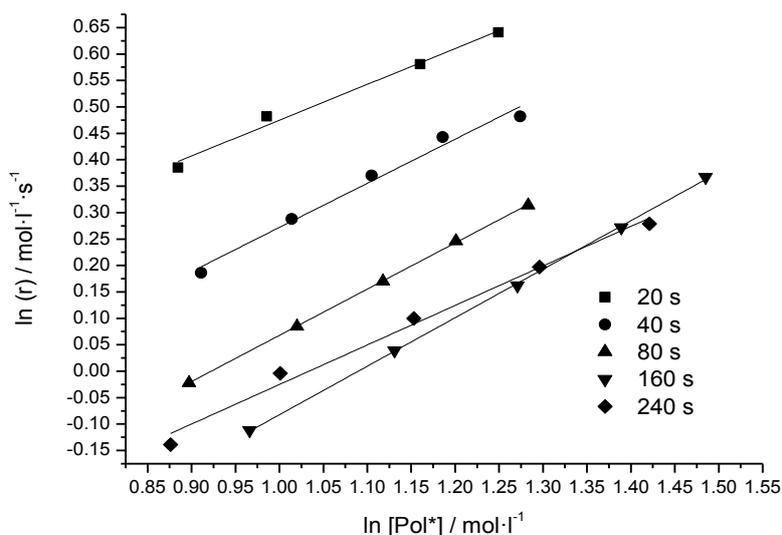
Los cronoamperogramas obtenidos durante los experimentos se muestran en la figura 4.14. Como se puede observar para un mismo tiempo de compactación el valor del máximo de corriente aumenta conforme aumentamos el potencial anódico, mientras que conforme aumenta el tiempo de compactación el valor de ese máximo de corriente va disminuyendo.

De los cronoamperogramas anteriores obtenemos los valores de corriente de los picos máximos de corriente y de ahí la velocidad de reacción y hacemos la representación frente al logaritmo de la concentración de centros activos que se muestran en la tabla 4.6, calculada a partir de la carga máxima consumida en la oxidación siguiendo la ecuación 3.3.

Pot <sub>anod</sub> (mV)	20s	40s	80s	160s	240s
0.100	2.42	2.49	2.45	2.63	2.40
0.150	2.68	2.76	2.77	3.10	2.72
0.200	2.94	3.02	3.06	3.57	3.17
0.250	3.19	3.28	3.32	4.01	3.65
0.300	3.49	3.57	3.61	4.42	4.14

**Tabla 4.6.** . Valores de la concentración de sitios activos para los distintos potenciales anódicos utilizados, en la película de polipirrol en disolución de  $Li_2C_2O_4$ .

Si la representación nos da una recta entonces se puede concluir que hay control cinético químico sobre la velocidad de reacción, como así ocurre en la figura 4.15.



**Figura 4.15.** Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción, obtenida de las intensidades de los máximos cronoamperométricos; frente a las concentraciones de sitios activos para los tiempos de compactación indicados en la leyenda, en la concentración 0.1 M de  $Li_2C_2O_4$  en agua

Las pendientes de estas rectas serán el valor  $\beta$  buscado, cuyos valores se muestran junto con la ordenada en el origen en la tabla 4.7.

Tiempo	20s	40s	80s	160s	240s
$\beta$	0.68	0.83	0.87	0.92	0.75
O.orig (mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	-0.20	-0.56	-0.81	-0.99	-0.77
R <sup>2</sup>	0.989	0.986	1.000	1.000	0.990

**Tabla 4.7.** Valores del orden de reacción  $\beta$  obtenidos de los experimentos

Excepto el valor del último experimento se puede decir que  $\beta$  va aumentando conforme aumenta el tiempo de compactación al que sometemos a la película.

#### 4.2.4 Obtención del coeficiente cinético

Como ya hemos obtenido el valor de  $\alpha$  y  $\beta$ , y de las ordenadas en el origen ahora ya estamos en condiciones de calcular el valor del coeficiente cinético  $k$ , para ello nos

basamos en la ecuación 3.1. Los valores de k obtenidos los podemos ver en la tabla 4.8.

<b>Tiempo</b>	20s	40s	80s	160s	240s
<b>K<sub>1</sub></b>	0.82	0.57	0.45	0.37	0.46
<b>α</b>	0.58	0.54	0.54	0.49	0.47
<b>k</b>	3.08	1.98	1.56	1.14	1.37
<b>Tiempo</b>	20s	40s	80s	160s	240s
<b>K<sub>2</sub></b>	5.43	4.50	3.55	2.65	2.42
<b>β</b>	0.68	0.83	0.87	0.92	0.75
<b>[Pol*]</b>	2.68	2.76	2.77	3.10	2.72
<b>k</b>	2.79	1.93	1.45	0.94	1.15

Tabla 4.8. Valores de la constante cinética a partir de los órdenes de reacción  $\alpha$  y  $\beta$ .

Como se puede observar tanto en la tabla 4.8 como en la figura 4.16 los valores del coeficiente cinético van disminuyendo conforme aumenta el tiempo de compactación al que sometemos a la película. A su vez los valores de k obtenidos a partir de  $\alpha$  y  $\beta$  son muy similares.

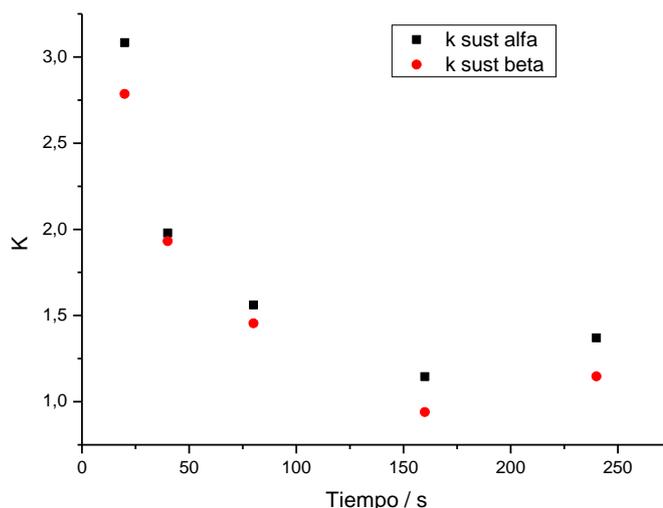
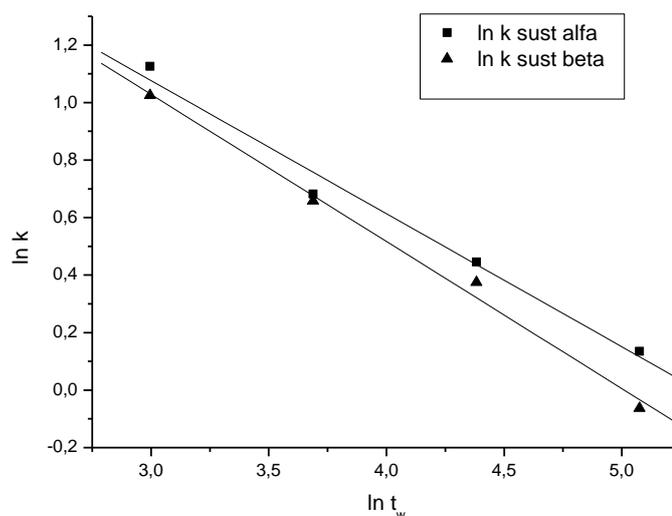


Figura 4.16. Variación de los Valores de k obtenidos a partir de  $\alpha$  y de  $\beta$  con respecto al tiempo de compactación para el  $Li_2C_2O_4$ .

Conforme a la ecuación 3.17 hacemos una representación doble logarítmica del coeficiente cinético con el tiempo de reducción a potencial catódico constante, La pendiente negativa define  $\gamma$ , la energía de compactación molar por grado Kelvin y por segundo de polarización. Como se puede ver en la figura 4.17 nuestros resultados se adaptan bastante bien a una recta, con lo cual podemos concluir que sí se cumple la ecuación 3.17.



**Figura 4.17.** Representación doble logarítmica de los distintos tiempos de compactación frente al valor de  $k$ , obtenido a partir de  $\alpha$  y de  $\beta$ .

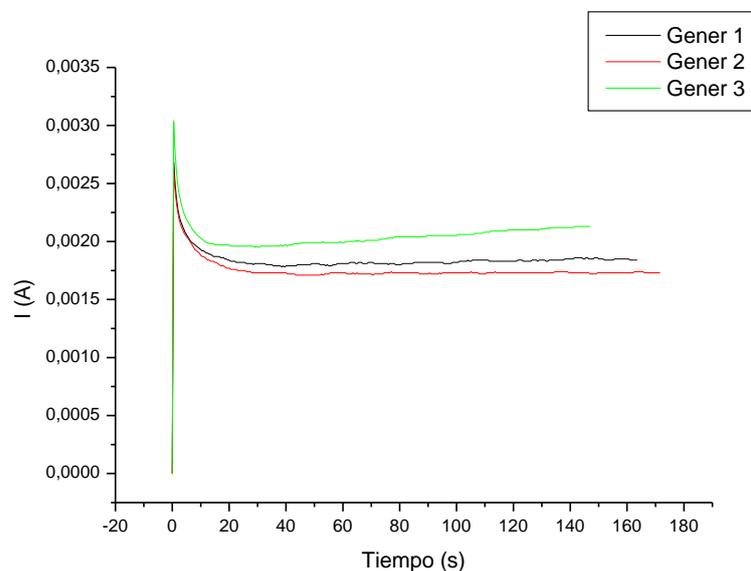
### 4.3 Estudio de la cinética de oxidación del polipirrol utilizando como electrolito $\text{Li}_2\text{SO}_4$ en medio acuoso.

#### 4.3.1 Generación y control de las películas de polipirrol

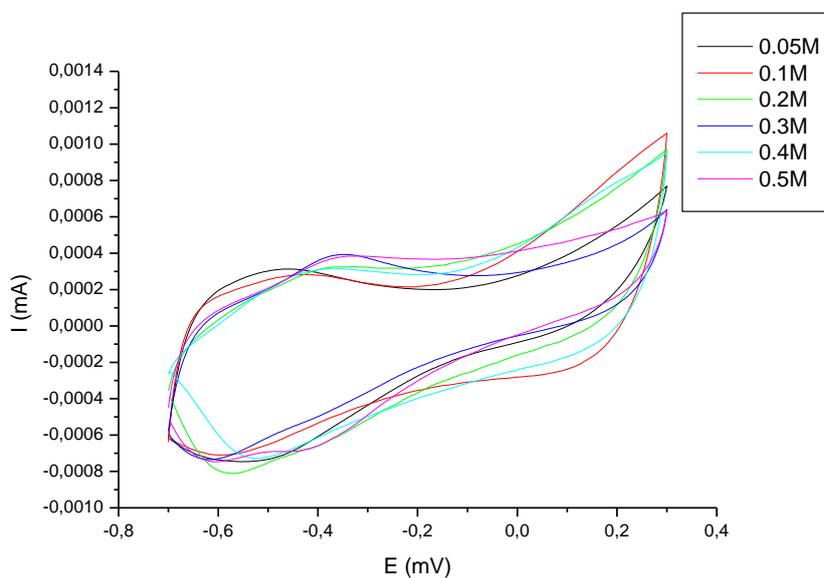
Como en los dos electrolitos anteriores, las generaciones de las películas de polipirrol se realizaron en una disolución 0.1M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo. Durante la polimerización se consumieron 300 mC de carga, obteniendo los cronoamperogramas que se muestran en la figura 4.18.

Una vez que generamos la película de polipirrol y la caracterizamos, la lavamos con agua y la pasamos a la célula de caracterización. En ésta célula, se realiza un

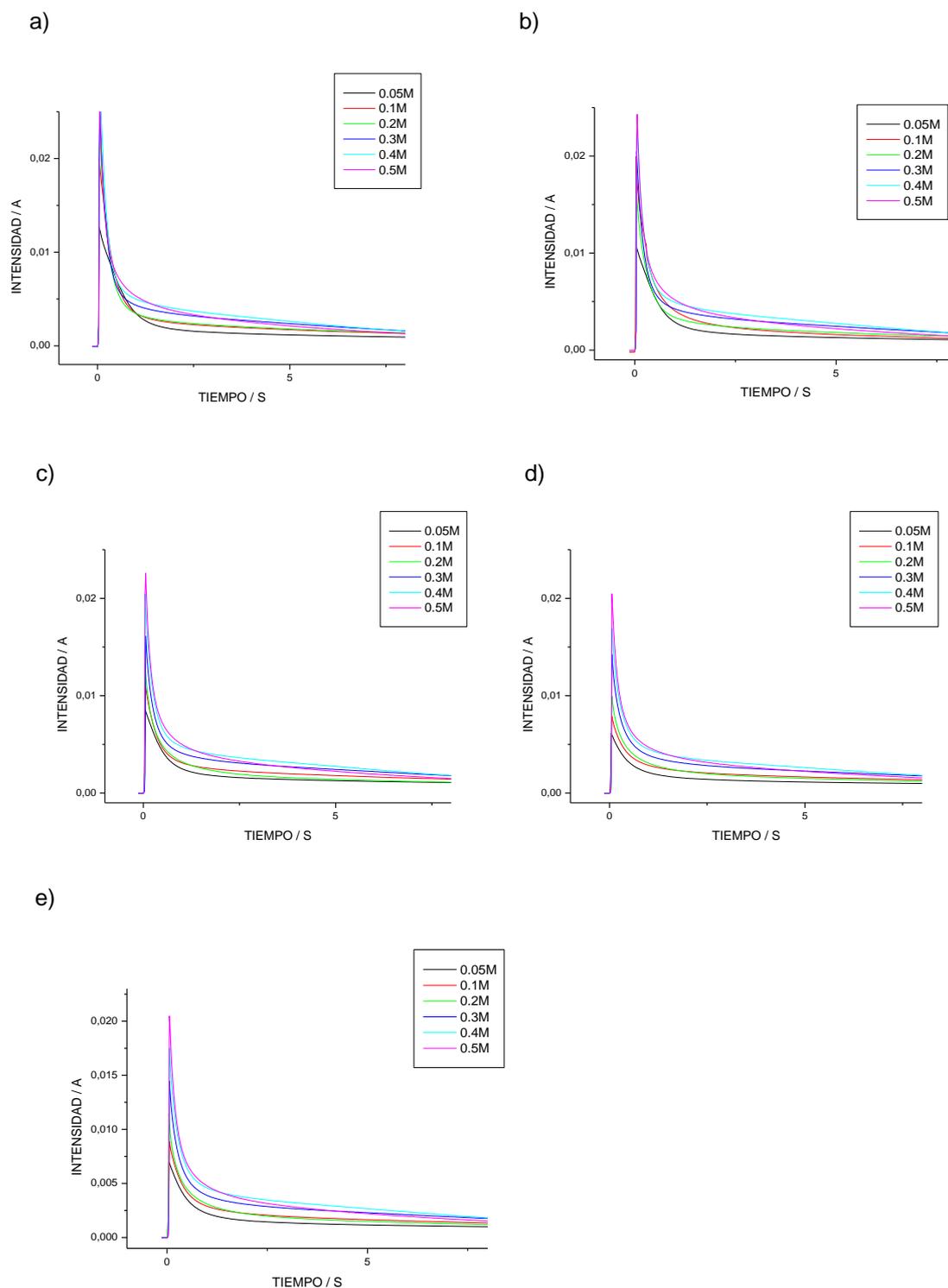
voltamperograma para caracterizarla. En la figura 4.19 podemos ver cómo van variando los voltamperogramas con la concentración de electrolito.



**Figura 4.18.** Cronoamperogramas de generación de la película de polipirrol en una disolución 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo al mantener el potencial de polimerización de 900 mV vs Ag/AgCl durante el tiempo adecuado para que se consuman 300 mC durante la electropolimerización.



**Figura 4.19.** Voltamperogramas realizados a la película de polipirrol, desde un potencial catódico de -0.600V a un potencial anódico de 0.200V en una disolución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en la cual va variando la concentración, según la leyenda. La velocidad de barrido es de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

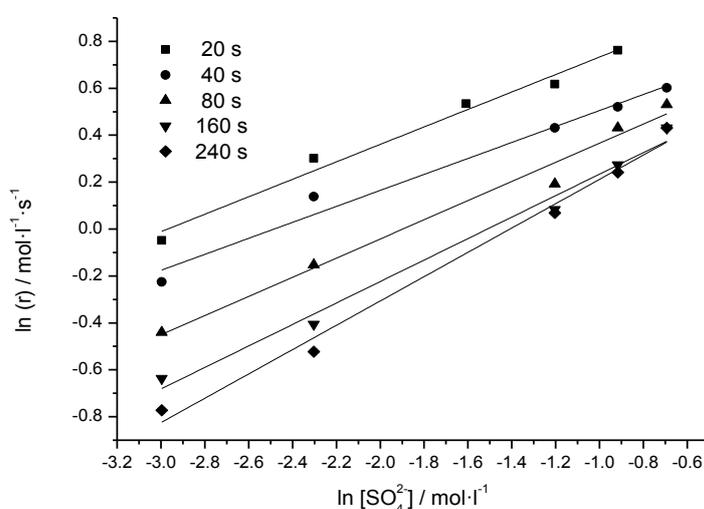


**Figura 4.20.** Cronoamperogramas realizado a una película de polipirrol desde un potencial catódico de  $-0.600V$  a un potencial anódico de  $0.200V$  en una disolución de  $Li_2SO_4$  cuya composición va variando como indica la leyenda. Cada una de las gráficas es a un tiempo de compactación distinto; para a) 10s, b) 20s, c) 40s, d) 80s, e) 160s, f) 240s

### 4.3.2 Obtención del orden de reacción $\alpha$ .

Para obtener el valor de  $\alpha$  se seguirá el mismo procedimiento utilizado anteriormente tanto en el perclorato de litio como en el oxalato de litio, solo que esta vez el electrolito utilizado será el sulfato de litio. El nuevo anión de la disolución tiene carga -2 al igual que el anión oxalato. Se realizarán los distintos saltos de potencial y el valor de  $\alpha$  lo obtendremos de la pendiente de la recta que se obtiene al representar el  $\ln(r)$  frente a  $\ln[\text{SO}_4^{2-}]$ . Para obtener estos máximos de corriente y posteriormente  $\alpha$  seguiremos el método experimental descrito en el capítulo 3.

Los cronoamperogramas obtenidos durante los experimentos realizados se muestran en la figura 4.20. Como se puede observar conforme va aumentando la concentración de sulfato van aumentando los valores de corriente en los máximos. Mientras que conforme aumenta el tiempo de compactación disminuye la intensidad. El valor máximo de corriente observado en la figura 4.20.a se encuentra alrededor de 40 mA mientras que en la figura 4.20.d el valor máximo de intensidad está en torno a 20mA.



**Figura 4.21.** Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción frente a la concentración de iones  $\text{SO}_4^{2-}$

Con los valores de intensidad obtenidos del máximo calculamos la velocidad de reacción y hacemos la representación doble logarítmica de dicha velocidad de reacción frente a la concentración de sulfato en la disolución, obteniendo la figura 4.21. Como se puede observar obtenemos un buen ajuste lineal lo que indica el control

cinético de la velocidad de reacción. Los valores de  $\alpha$  obtenidos de las pendientes de las rectas anteriores y sus ordenadas en el origen los podemos ver en la tabla 4.9:

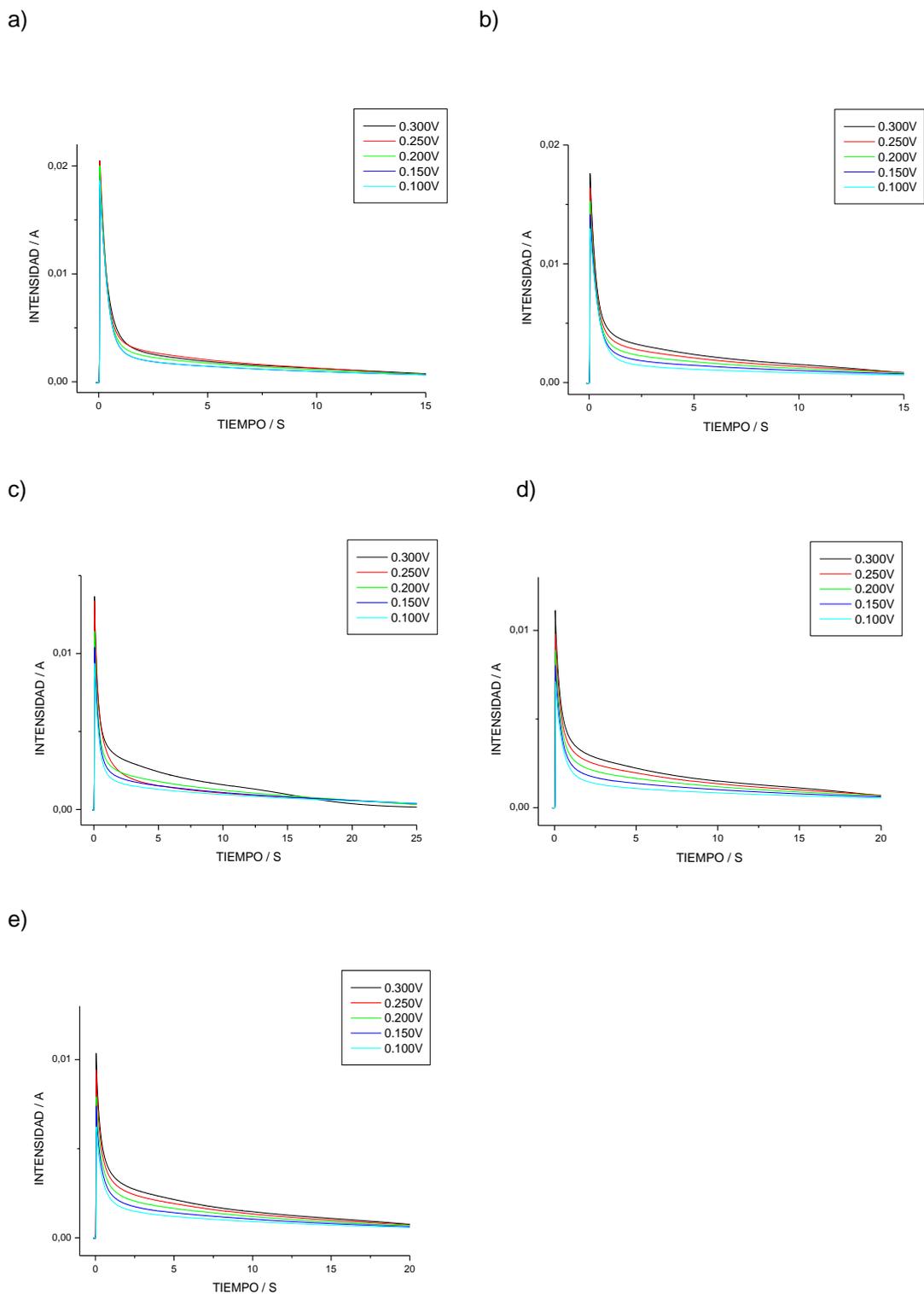
Tiempo	20s	40s	80s	160s	240
$\alpha$	0.34	0.34	0.41	0.46	0.52
O. orig. (mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1.03	0.83	0.75	0.67	0.70
R <sup>2</sup>	0.96	0.96	0.97	0.98	0.96

**Tabla 4.9.** Valores del orden de reacción  $\alpha$ , de la ordenada en el origen y del coeficiente de regresión lineal a los distintos tiempos de compactación.

### 4.3.3 Obtención del orden de reacción $\beta$

Como ya se ha indicado anteriormente, según la ecuación 3.1 la velocidad de reacción depende de la concentración de centros activos. A su vez según la ecuación 3.3 la concentración de centros activos depende directamente del potencial de oxidación. Por lo tanto para poder calcular el valor de  $\beta$  haremos distintos saltos de potencial variando, en este caso; los potenciales de oxidación, utilizando los mismos potenciales que en los casos anteriores (0.100 V, 0.150 V, 0.200V, 0.250 V y 0.300 V) , mismas condiciones de concentración de electrolito (0.1M), mismo potencial anódico (-0.6 V) y tiempos de compactación (20, 40, 80, 160 y 240 s)

Los cronoamperogramas obtenidos durante los experimentos se muestran en la figura 4.22. Como se puede observar para un mismo tiempo de compactación el valor del máximo de corriente aumenta conforme aumentamos el potencial anódico, mientras que conforme aumenta el tiempo de compactación el valor de ese máximo de corriente va disminuyendo. De dichos cronoamperogramas obtenemos los valores de corriente de los máximos y de ahí la velocidad de reacción según la ecuación 3.2 y hacemos la representación frente al logaritmo de la concentración de centros activos, calculada a partir de la carga máxima consumida en la oxidación siguiendo la ecuación 3.3, obteniendo la figura 4.23.



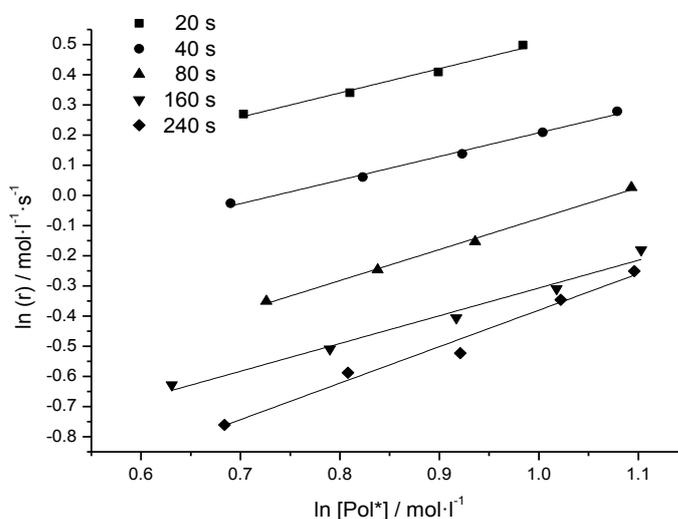
**Figura 4.22:** Cronoamperogramas realizados a una película de polipirrol en una disolución 0.1M de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua variando los potenciales de oxidación como indica la leyenda. El tiempo de compactación va variando, para a)20s, b)40s, c)80s, d)160s,e)240s.

Los valores de  $[\text{Pol}^*]$  para los diferentes potenciales anódicos utilizados; los podemos ver en la tabla 4.10.

Pot <sub>anod</sub> (mV)	20s	40s	80s	160s	240s
0.100	-0.353	-0.371	-0.320	-0.460	-0.380
0.150	-0.211	-0.195	-0.177	-0.235	-0.213
0.200	-0.106	-0.081	-0.066	-0.086	-0.082
0.250	-0.024	0.004	-0.115	0.018	0.022
0.300	-0.016	0.076	0.089	0.098	0.092

**Tabla 4.10.** Valores de la concentración de sitios activos para los distintos potenciales anódicos utilizados, en la película de polipirrol en disolución de  $Li_2SO_4$

Como se puede observar en la figura 4.23 se obtiene un buen ajuste lineal, por lo que se puede concluir que hay control químico sobre la cinética, como en el caso de los otros dos aniones estudiados. Las pendientes de estas rectas serán el valor  $\beta$  buscado y junto con la ordenada en el origen se muestran en la tabla 4.11. Como se puede observar el valor de  $\beta$  va aumentando conforme aumenta el tiempo de compactación al que sometemos a la película.



**Figura 4.23.** Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción, frente a las concentraciones de sitios activos para los tiempos de compactación indicados en la leyenda, en la concentración 0.1 M de  $Li_2SO_4$  en agua.

Tiempo (s)	20	40	80	160	240
<b>B</b>	0.80	0.78	1.03	0.92	1.21
<b>O. orig.</b>	-0.303	-0.576	-1.103	-1.229	-1.588
<b>R<sup>2</sup></b>	0.988	0.994	0.997	0.981	0.981

Tabla 4.11. Valores del orden de reacción  $\beta$  obtenidos de los experimentos

#### 4.3.4 Obtención del coeficiente cinético

Como ya hemos obtenido el valor de  $\alpha$  y  $\beta$  y sus ordenadas en el origen ahora ya estamos en condiciones de calcular el valor del coeficiente cinético  $k$ , para ello nos basamos en la ecuación 3.1.

Los valores del coeficiente cinético están recogidos en la tabla 4.12, observándose que siguen una tendencia de descenso conforme va aumentando el tiempo de compactación al que sometemos a la película. A su vez los valores de  $k$  obtenidos a partir de  $\alpha$  y  $\beta$  son muy similares, como se puede observar mejor en la figura 4.23.

<b>Tiempo</b>	20	40	80	160	240
<b>K<sub>1</sub></b>	0.74	0.56	0.33	0.29	0.20
<b><math>\alpha</math></b>	0.34	0.34	0.41	0.46	0.52
<b>K</b>	1.61	1.23	0.85	0.84	0.67
<b>Tiempo</b>	20	40	80	160	240
<b>k<sub>2</sub></b>	2.79	2.29	2.13	1.96	2.01
<b><math>\beta</math></b>	0.80	0.78	1.03	0.92	1.21
<b>[Pol*]</b>	2.24	2.28	2.31	2.21	2.24
<b>K</b>	1.46	1.20	0.90	0.95	0.76

Tabla 4.12. Valores de la constante cinética a partir de los órdenes de reacción  $\alpha$  y  $\beta$ .

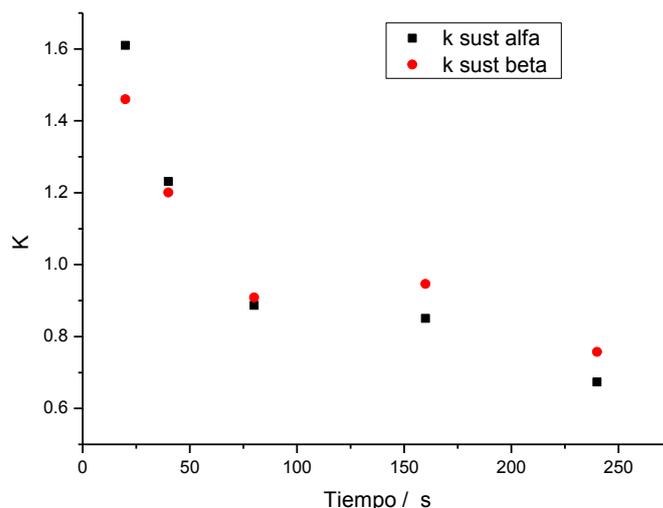


Figura 4.24. Variación de los Valores de  $k$  obtenidos a partir de  $\alpha$  y de  $\beta$  con respecto al tiempo de compactación para el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

En el caso del sulfato la variación del  $\ln k$  frente a  $\ln t_w$  no seguía una variación lineal, luego no cumple la ecuación 3.17.

#### 4.4 Comparación de los valores de coeficiente cinético obtenidos con los distintos electrolitos

Para cada electrolito estudiado se ha obtenido un par de valores para el coeficiente cinético para cada tiempo de compactación. Para comparar los valores de coeficiente cinético obtenidos para los distintos electrolitos se utilizará un valor promedio obtenido a partir esta pareja de valores, que en cualquier caso no suelen ser muy distintos entre ellos. Los valores promediados se muestran en la tabla 4.13.

Electrolito	Tiempo compactación / s				
	20	40	80	160	240
$\text{LiClO}_4$	0.51	0.45	0.34	0.27	0.23
$\text{LiC}_2\text{O}_4$	2.85	1.88	1.45	1.02	1.20
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	1.60	1.18	0.84	0.85	0.68

Tabla 4.13. Valores promedio del coeficiente cinético para cada electrolito y tiempo de compactación estudiados.

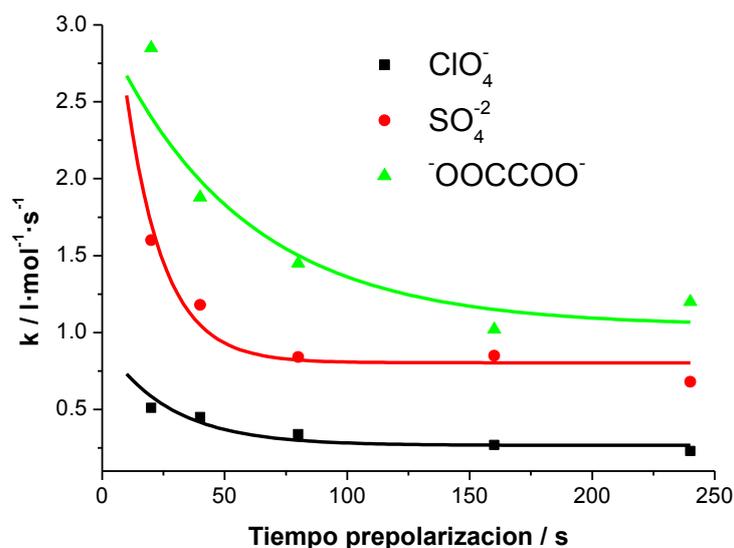


Figura 4.25. Representación de los valores promedio del coeficiente cinético de los diferentes electrolito frente al tiempo de pre-polarización.

Como se observa en la figura 4.25, los valores del coeficiente cinético disminuyen según una tendencia exponencial conforme aumentamos el tiempo de pre-polarización manteniendo el mismo potencial de oxidación para los distintos electrolitos. La variación en los aniones estudiados es la siguiente: se obtienen mayores valores de  $k$  para el oxalato, seguido del sulfato y perclorato. Esto nos indica un primer resultado de este trabajo y es que los aniones de dos cargas proporcionan valores del coeficiente cinético mayores que el anión con sólo una carga. Esto puede tener sentido puesto que en caso de estos aniones de doble carga cada anión que penetra en el interior de la película de polímero es capaz de compensar dos cargas positivas generadas en el interior de la película.

Anión	Volumen de Van der Waals / $\text{Å}^3$
$ClO_4^-$	55
$C_2O_4^{2-}$	60
$SO_4^{2-}$	71

Tabla 4.14. Valores del volumen de Van der Waals de los distintos aniones empleados.

En bibliografía podemos encontrar distintos parámetros que describen el tamaño de los aniones, como el radio cristalográfico o el volumen de Van der Waals. En nuestro caso se ha optado por utilizar por utilizar el volumen de Van der Waals, que es un valor que representa efectivamente el volumen que ocupa el ión. Los valores para los aniones utilizados se muestran en la tabla 4.14. Al observar los valores de la tabla,

se concluye que en el caso de los aniones doblemente cargados, los valores del coeficiente cinético disminuyen conforme lo hace tamaño del anión. De todas maneras y trabajando en medio acuoso no hay que descartar que el tamaño o volumen de los aniones esté modificado debido a la solvatación que suele producir en este medio.

## 5. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados del presente proyecto:

- El coeficiente cinético de una reacción de oxidación no depende únicamente del potencial anódico aplicado, como indica la Electroquímica clásica, es también función del estado inicial de compactación de la estructura, conseguido en este trabajo por reducción a un potencial catódico fijo y tiempos crecientes, desde el que se oxida el material.
- Para la misma concentración de electrolito y temperatura, el coeficiente cinético disminuye cuando la oxidación comienza a partir de estructuras poliméricas más compactas.
- En los tres aniones estudiados, el coeficiente cinético disminuye al aumentar el tiempo de prepolarización para obtener el estado inicial. Se obtiene una variación de tipo exponencial del valor del coeficiente cinético.
- Los valores de coeficiente cinético obtenidos para aniones con dos cargas negativas (oxalato y sulfato) son mayores que en el caso del anión monovalente (perclorato).
- Para los aniones de la misma carga, los coeficiente cinéticos son mayores conforme aumenta el tamaño del ión, aunque no se han tenido en cuenta los efectos de solvatación que puede producir el agua.
- El orden de reacción respecto a los electrolitos ( $\alpha$ ) presenta diferencias en los aniones estudiados. Mientras que en el caso del perclorato se mantiene constante, en el caso del oxalato disminuye ligeramente y en el caso del sulfato aumenta. En el caso de los aniones de doble carga el valor de  $\alpha$  depende de la compactación inicial del que parte la oxidación de la película.
- El orden de reacción respecto a los centros activos ( $\beta$ ), aumenta con la compactación del estado inicial para la oxidación en todos los casos. La estructura de partida tiene gran influencia en el orden de reacción respecto a los centros activos del polímero.

## 6. Bibliografía

- [1] Dennstedt, M., and Zimmermann, J. (1888). *Ber. Dtsch. Chem., Ges.*, 21: 1478; Grossauer, A. (1974). *Die Chemie der Pyrrole*, Springer-Verlag, Berlin, p. 149.
- [2] Lund, H. (1957). *Acta Chem. Scand.*, 11: 1323; Stanienda, A. (1967). *Z. Naturforsch.*, 228: 1107.
- [3] Naarman, H., and Beck, F.: *Neuartige Polymerisate aus aromatischen und heterocyclischen Verbindungen und ihre elektrophysikalischen Eigenschaften*, GDCh, Meeting, Munich Oct. 12, 1964; Naarman, H., Beck, F., and Kastning, E. G. (1964). *De 1178529 to Basf AG, C.A.* (1964), 62: 19664; Naarman, H. (1969). *Naturwissenschaften* 56: 308.
- [4] V. V. Walatka Jr, M. M. Labes and J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 1139
- [5] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [6] E.M. Genies, G.Bidain, A.F.Díaz J. *Electroanal. Chem.*, 149, 101 (1983).
- [7] M.Satoh, K.Caneto, K.Yoshino, *Synth. Met.*, 14,289 (1986).
- [8] J.P.Ferraris, J.P. Skiles, *Polymer*, 28, 179 (1987).
- [9] Burgmayer, P.; Murray, R.W. An Ion Gate Membrane - Electrochemical Control of Ion Permeability Through A Membrane with An Embedded Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6139-6140.
- [10] K. Okabayashi, F.Goto, K. Abe, T. Yoshida, *Synth. Met.*, 18, 365 (1987).
- [11] T.F. Otero, *Eur. Patentes* 9200095 y 9202628 (1992).
- [12] M. Slama, J. Tanguy, *Synth. Met.*, 28, C171 (1989).
- [13] T.F. Otero, J. Rodríguez, *Intrinsically Conducting Polymers: An emerging Technology*, edited by Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 179, 1992.
- [14] T.F. Otero, J.Rodríguez, C.Santamaría, *Materials Research Society Symp. Proc.*1994, 330, 333.
- [15] T.F. Otero, *Electrochemical devices based on conducting polymers"*, *Polymer Sensors and Actuators*, edited by Y. Osada, D. De Rossi, Springer-Verlag, Lausanne,1998.
- [16] H. Akanosi, S. Toshima, K. Itaya, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 765 (1982).
- [17] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 148, 299 (1983).
- [18] T. Nagatomo, C. Ichikawa and O. Omoto. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 305 (1987).
- [19] P.g. Pickup and R.A Osteryoung. *J. Electroanal. Soc.*, 195, 271 (1985).
- [20] S. Dong, *J. Ding Synth. Met.*, 24, 273 (1988).

- [21] J. Carraso, A. Figueras, T.F. Otero, E. Brillas. Anodic electrosynthesis and cathodic electrodisolution of poly(2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole). A new way of processibility. *Synth. Met.*, 61, 253-258 (1993)
- [22] T.F. Otero, J. Carrasco, A. Figueras and E. Brillas. Electrochemical oxidation of 2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole in acetonitrile. Cathodic stripping of the electrogenerated conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.*, 370, 231-239 (1994).
- [23] E. Brillas, J. Carrasco, A. Figueras, F. Urpi and T.F. Otero. Oxidized and reduced poly(2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole). Solubilities Electrodisolution and Molar mass. *J. of Electroanal. Chem.* 392, 55-61 (1995)
- [24] P.Li., T.C. Tan, J.Y.Lee, *Synth. Met.*, 83, 273 (1988).
- [25] S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, S.K. Dhawan, D.C. Triveli, *Electrochim. Acta*, 39, 831 (1994).
- [26] V. Haase, F. Beck, *Electrochim. Acta*, 39, 1195 (1994).
- [27] Otero, T.F.; Santos, F. Polythiophene oxidation: Rate coefficients, activation energy and conformational energies. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 3166-3174.
- [28] Otero, T.F.; Abadias, R. Poly(3-methylthiophene) oxidation under chemical control. Rate coefficients change with prepolarization potentials of reduction. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 610, 96-101.
- [29] Otero, T.F.; Abadias, R. Potentiostatic oxidation of poly(3-methylthiophene): Influence of the prepolarization time at cathodic potentials on the kinetics. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 618, 39-44.
- [30] Otero, T.F.; de Otazo, J.M.G. Polypyrrole oxidation: Kinetic coefficients, activation energy and conformational energy. *Synth. Met.* **2009**, 159, 681-688.
- [31] West, B.J.; Otero, T.F.; Shapiro, B.; Smela, E. Chronoamperometric Study of Conformational Relaxation in PPy(DBS). *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1277-1293.
- [32] Otero, T.F.; Arias-Pardilla, J.; Chermak, E. Reactive polymer films. Polypyrrole oxidation kinetics in aqueous solution. *Synth. Met.* **2009**, *Accepted*.
- [33] Otero, T.F.; Romero, M.C. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) oxidation: activation energy and conformational energy. *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, 127, 012016-.
- [34] T. F. Otero, J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 513.
- [35] M. Pingarrón, P. Sánchez. Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. Ed. Síntesis 2000. p 137-146
- [36] Oliver R., Muñoz A., Ocampo C., Alemán C., Armelin E., Estrany F. Electrochemical characteristics of copolymers electrochemically synthesized from N-methylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on steel electrodes: Comparison with homopolymers. *Chemical Physics*, Vol 328, Issues 1-3, p 299-306

[37] Otero, T.F.; Grande, H.; Rodriguez, J. A New Model for Electrochemical Oxidation of Polypyrrole Under Conformational Relaxation Control. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 211-216.

[38] Otero, T.F.; Grande, H.J.; Rodriguez, J. Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry after consideration of conformational relaxation processes. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3688-3697.