

Cuantificación de parámetros cinéticos de polímeros conductores: poli-3, 4-etilendioxitiofeno (PEDOT).

M. Caballero Romero, T. F. Otero.

Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes (CEMI). Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

Paseo Alfonso XIII, 48. 30203 Cartagena (Murcia)

Teléfono: 968 32 5591 Fax: 968 32 5931

E-mail: maria.caballero@upct.es

Resumen. Las líneas de trabajo del grupo de investigación, que desarrolla síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas de polímeros conductores son: ventanas electrocrómicas, músculos artificiales, membranas inteligentes e interfases nerviosas. Los materiales poliméricos conductores se sintetizan electroquímicamente a partir de diferentes monómeros como son pirrol, tiofenos y sus derivados y anilinas. A partir de estudios cinéticos de éstos materiales, pueden cuantificarse los parámetros cinéticos empíricos que definen las reacciones químicas de oxidación-reducción.

1 Introducción

Durante los últimos años se desarrollan varias líneas de investigación en nuestro grupo, como son membranas inteligentes, músculos artificiales y ventanas electrocrómicas, entre otros. Para ello se sintetizan polímeros conductores cuyas propiedades permiten el desarrollo de estas aplicaciones, como son: polipirrol (PPY), polianilina (PANI), politiofeno (PTHY), poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) y poli-3-metiltiofeno (P-3-MTHY). La estructura de los polímeros está basada en dobles enlaces conjugados de cadenas de carbono, la formación de cadenas poliméricas y la deslocalización electrónica favorecen la conducción electrónica a través de estos materiales (Figura 1).

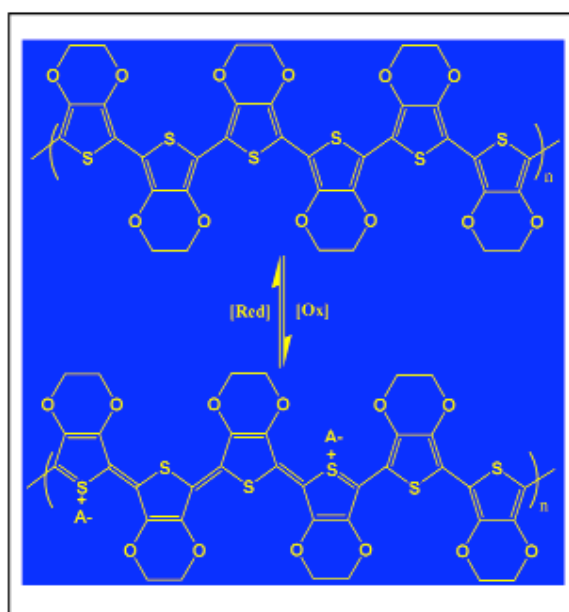
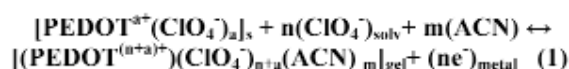


Figura 1. Estructura de PEDOT, polímero conductor y derivado tiofénico.

Los polímeros conductores son de gran importancia en la construcción de dispositivos electroquímicos. Algunas propiedades de estos materiales son

químicas: reacción química redox e intercambio iónico, otras, consecuencia de las anteriores son físicas: cambios de volumen y de color, de carga almacenada o de porosidad. La mayor parte de las aplicaciones se basan en estas propiedades y en su cambio controlado durante la reacción.

La reacción redox general planteada para el PEDOT, parcialmente oxidado, en disolución de acetonitrilo con LiClO_4 0.1 M, es la siguiente:



La reacción se inicia mediante aplicación de una serie de perturbaciones eléctricas a los materiales, como aplicar un sobrepotencial a la película de polímero conductor. Estas experiencias están basadas en estudios realizados anteriormente y teniendo en cuenta el modelo de Relajación Conformacional^{1,2}. A partir de la reacción planteada (1) se establece la ecuación cinética empírica y se propone el método experimental con el que se obtienen parámetros cinéticos cuantitativos:

$$R = i = dQ/dt = k [\text{ClO}_4]^\alpha [\text{AC}]^\beta \quad (2)$$

Tomando logaritmos se tiene la siguiente ecuación: $\log i = \log k + \alpha \log [\text{ClO}_4] + \beta \log [\text{CA}]$ (3). Esta ecuación incluye tres variables experimentales: concentración de electrolito, temperatura de la celda ($k = A \exp(-E_a/RT)$, donde E_a es la energía de activación de la reacción (1)) y los estudios cinéticos se pueden repetir para distintos potenciales catódicos de prepolarización.

2 Experimental

El disolvente acetonitrilo (ACN) (Lab Scan) y la sal perclorato de litio (LiClO_4) (Fluka) de alta pureza se usaron sin ningún tratamiento, sin embargo el

monómero 3,4- etilendioxitiofeno (Merck) se destiló a vacío antes de ser usado. El electrodo de trabajo fue una hoja de Pt de 1 cm² de área superficial, los contraelectrodos dos hojas de acero de 3.75 cm² de área superficial y un Ag/AgCl (3M Cl Crison Instruments) se usó como referencia. La celda electroquímica constaba de un solo compartimento y los experimentos se desarrollaron en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Las técnicas electroquímicas fueron implementadas por un potenciostato-galvanostato (Eco Chemistry Autolab).

Las películas de PEDOT se generaron electroquímicamente en una disolución de LiClO₄ 0.1 M y 10 mM de 3, 4- etilendioxitiofeno en acetonitrilo como disolvente. Fueron obtenidas por cronopotenciometría y a densidad de corriente constante (2 mA/cm²) a través del electrodo de Pt durante un tiempo constante de 150 s., consumiéndose una carga constante de 300mC. La evolución del potencial se siguió frente a Ag/AgCl. Después de cada polimerización las películas obtenidas fueron lavadas con acetonitrilo, para eliminar los restos de monómero, y secadas antes de ser usadas. El peso de cada película se obtuvo en una balanza de precisión de 10⁻⁷ g (Sartorius SC2).

300 mC cm⁻² a través de un electrodo de trabajo de Pt y a un potencial constante de 1200 mV respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

Cada una de las películas fue controlada por voltametría cíclica en acetonitrilo con LiClO₄ 0.1 M, entre límites de potencial constante (figura 2A). Ello permite conocer la carga total almacenada en la película antes y después de cada serie experimental (consistiendo una serie experimental en varios saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos, durante 30 segundos, a un mismo potencial anódico). Cuando la carga disminuía cerca de un 10% de la observada en la película recién sintetizada, una nueva película se obtenía y se chequeaba para someterla al estudio cinético.

3 Resultados

Como consecuencia de establecer distintos potenciales catódicos de prepolarización durante 30s. sobre las películas y registrar las experiencias con una técnica electroanalítica, se obtienen cronoamperogramas. De ellos se extraen los datos, de los máximos cronoamperométricos (intensidad y tiempo) y de integrar el área bajo la curva (carga Q del salto de potencial catódico a distintos potenciales anódicos). El tratamiento de datos permite el cálculo de los parámetros cinéticos. Pueden verse en la tabla 1, los potenciales de prepolarización catódicos usados, así como los distintos parámetros cuantificables a partir de las experiencias: la ordenada en el origen de las rectas (R₀) que se obtienen para un rango de potenciales anódicos elegido, la pendiente (β) de las mismas y la constante de velocidad (k). Todos ellos son obtenidos a partir de las representaciones gráficas de las rectas semilogarítmicas y doblemente logarítmicas³, que el tratamiento de datos genera considerando la ecuación (3).

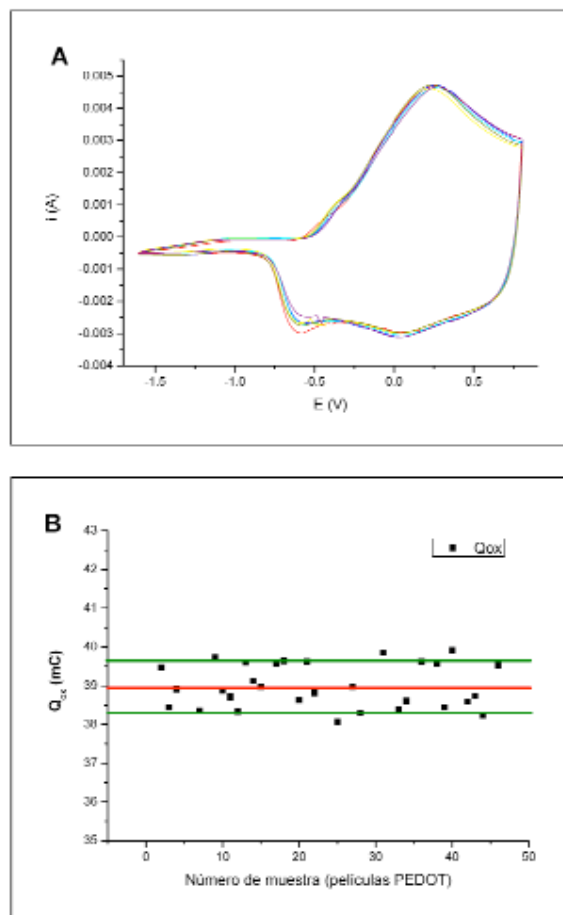


Fig.2. A. Voltametrías cíclicas de control de películas de PEDOT recién sintetizadas. B. Desviación estándar de la carga de oxidación media obtenida por voltametría cíclica de control de las películas al ser sintetizadas (alrededor de 30 películas distintas) Cada una de ellas fue electrosintetizada en 0.1M LiClO₄ y 10 mM 3, 4-etilendioxitiofeno, en ambas soluciones se usó acetonitrilo como disolvente. Fueron electrogeneradas por el paso de

E _{cat} (mV)	R ₀ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	β	k (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
-200	0.0922	0.86	3.91
-400	0.0940	1.10	3.93
-600	-0.0452	1.40	3.90
-800	-0.0420	1.41	3.83
-1000	-0.0595	1.37	2.86
-1100	-0.0940	1.44	2.55
-1200	-0.1589	1.54	2.19
-1400	-0.2844	1.80	1.64
-1600	-0.4019	1.88	1.25
-1800	-0.4444	2.01	1.14
-2000	-0.4751	2.09	1.06
-2200	-0.4849	2.14	1.04

Tabla 1. R₀ es la ordenada en el origen, β es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del potencial catódico y k es el coeficiente de velocidad para diferentes condiciones de prepolarización iniciales sobre la película. El coeficiente de velocidad k, fue obtenido de la ecuación (3).

Como se observa en esta tabla, hay un determinado potencial, entorno a $-0.8V$ al que k deja de ser constante como sería de esperar para esta magnitud. Este potencial catódico se denomina potencial de cierre de la estructura (F_s) y es a partir del cual la estructura se cierra y compacta con la reducción. Así la siguiente oxidación ocurre con menor velocidad debido a este cierre de la estructura, los valores de k disminuyen para mayores potenciales catódicos de polarización inicial, debido a la reducción y compactación de la estructura.

Al variar la concentración de electrolito $LiClO_4$ (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1M) en acetonitrilo como disolvente, se obtuvieron distintas cinéticas a partir de la ecuación (3) para los diferentes potenciales catódicos de pretratamiento. De las pendientes de éstas se obtuvieron los valores de α , indicado en las ecuaciones (2) y (3) y que son reflejados en la Tabla 2, junto con las ordenadas de las rectas y las concentraciones de centros activos ($[PEDOT^*]$, siendo el cálculo del número de lugares activos o zonas susceptibles de almacenar carga positiva, en las cadenas de polímero conductor y que participan en la reacción química para cada salto de potencial aplicado).

$E_{cat} = -1000mV$			
E_{ox} (mV)	R_0 (mol $L^{-1}s^{-1}$)	α	$[PEDOT^*]$ (mol $e^- L^{-1}$)
200	1.28	0.39	0.93
400	1.46	0.32	1.27
600	1.68	0.38	1.58
800	1.87	0.44	1.91
1000	2.00	0.48	2.28

$E_{cat} = -2000mV$			
E_{ox} (mV)	R_0 (mol $L^{-1}s^{-1}$)	α	$[PEDOT^*]$ (mol $e^- L^{-1}$)
0	0.74	0.46	0.92
200	1.15	0.44	1.27
400	1.45	0.49	1.63
600	1.60	0.47	1.99
800	1.72	0.47	2.39
1000	1.86	0.52	2.92

Tabla 2. R_0 es la ordenada en el origen y β es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del potencial catódico, para prepolarización inicial constante sobre la película, para cada potencial anódico y variando la concentración de electrolito $LiClO_4$ (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1M) en acetonitrilo como disolvente. Estos resultados provienen de saltos de potencial desde dos potenciales catódicos: -1000 y $-2000mV$ hasta varios potenciales anódicos.

Los valores de α se muestran similares a ambos potenciales -1000 y $-2000mV$, lo cual implica que la concentración de electrolito $LiClO_4$ no influye sobre la cinética química de la reacción de PEDOT en la película de estudio. Así los valores similares de α obtenidos provienen de rectas prácticamente paralelas y esto indica que existe control químico^{3, 4} en la oxidación de PEDOT.

4 Conclusiones

El control de las variables químicas cinéticas queda definido y cuantificado, con la obtención de valores numéricos para los coeficientes α , β y k . Su evolución predice que la cinética de estos materiales se hace más lenta cuando sometemos a la película a sobrepotenciales catódicos mayores. El valor constante esperado para el parámetro k , sólo se mantiene invariable a potenciales bajos de prepolarización, así la explicación a que la cinética se haga más lenta es un cambio en la estructura del material, cuando la estructura se reduce, cierra y compacta no favoreciéndose la libre oxidación del material.

La constancia del parámetro α , implica la no influencia de la concentración del electrolito $LiClO_4$ para distintos potenciales de oxidación de PEDOT y el control químico sobre la cinética de oxidación de los polímeros conductores, en este caso PEDOT.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICCIN) (MAT2008-06702/MAT), Fundación Séneca (08684/PI/08).

Referencias

- [1] T. F. Otero and E. Angulo. "Solid State Ionics", pp. 803-809, vol. 63-65 (1993).
- [2] T. F. Otero, H-J Grande and J. Rodríguez. "J. Phys. Chem. B" pp. 3688-3697, vol. 101 (1997).
- [3] T. F. Otero, M. Caballero Romero. "I Jornadas de Introducción a la Investigación" pp. 32-34, vol. 1 (2008).
- [4] T. F. Otero, M. Caballero Romero. "Journal of Physics: Conference Series" vol. 127 (2008). Doi: 10.1088/1742-6596/127/1/012016.