

¿Influye el movimiento de las cadenas poliméricas de PEDOT en su cinética de oxidación?

T. F. Otero, M. Caballero Romero.

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

Paseo Alfonso XIII, 48. 30203 Cartagena (Murcia)

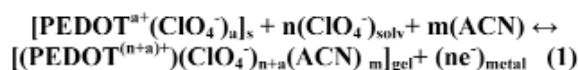
Teléfono: 968 32 5591 Fax: 968 32 5931

E-mail: maria.caballero@upct.es

Resumen. Este estudio se enmarca dentro de las líneas de trabajo del grupo de investigación que desarrolla síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas de polímeros conductores siendo estas aplicaciones dispositivos electrocrómicos, músculos artificiales, membranas inteligentes e interfaces nerviosas. Se propone el planteamiento de modelos cinéticos de reacción en sistemas densos, es decir en sólidos y geles, como por ejemplo son los polímeros conductores y las células vivas. Se ensayan por tanto parámetros cinéticos de un polímero conductor PEDOT (poli-3,4-etilendioxitiofeno), a partir de tres variables que influyen en su comportamiento electroquímico: potencial, concentración y temperatura. Se consigue caracterizar electroquímicamente el material conductor cuantificando parámetros cinéticos y se pueden predecir cualitativamente posibles estructuras conformacionales.

1 Introducción

Se han estudiado sistemas simples como disoluciones diluidas de gases, para encontrar las cinéticas de reacción, pero ¿qué ocurre con los sistemas complejos? Y ¿cómo puede estudiarse la cinética en sólidos densos o en células vivas? A partir de polímeros conductores, compuestos por cadenas de carbono que pueden compactarse por reducción y expandirse por oxidación^{1, 2}, disponemos de diferentes empaquetamientos conformacionales debido a las diferentes interacciones moleculares que ocurren en el seno de estos sólidos-geles. La velocidad de las reacciones electroquímicas en que intervienen estas conformaciones esta relacionada con la concentración de reactivos en la reacción electroquímica de oxidación-reducción de una película de PEDOT en acetonitrilo con LiClO₄ como electrolito:



Podemos pues promover cambios conformacionales sobre la estructura del polímero por varias perturbaciones sobre la película, como son potencial, concentración y temperatura que actúan como variables cinéticas y electroquímicas.

Mediante la estimulación del material por aplicación de un potencial catódico, pueden observarse máximos cronoamperométricos que se desplazan en el tiempo en función del potencial catódico aplicado. Se han demostrado y reconocido procesos físicos de nucleación y crecimiento y de difusión, pero ¿qué ocurre en el máximo?, ¿se trata de un proceso químico? (Fig. 1). Si así es, deberá cumplirse la ecuación:

$$i = k' \prod c_j^{\beta_j} \exp(\alpha z F \eta / RT) \quad (2)$$

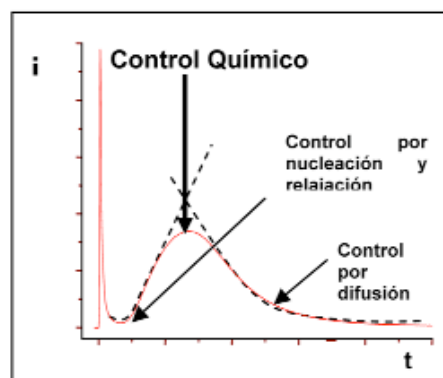


Figura 1. Diferentes procesos en la oxidación de películas de polímero conductor.

2 Experimental

El disolvente acetonitrilo (ACN) (Lab Scan) y la sal perclorato de litio (LiClO₄) (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 ha sido una hoja de Pt de 1 cm² de área superficial, el contraelectrodo una hoja de acero de 3.75 cm² de área superficial y un Ag/AgCl (3M Cl⁻ Crison Instruments) se usó como referencia. Se usó una celda electroquímica de un solo compartimento y los experimentos fueron reproducidos en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. En el estudio de temperaturas cada una de ellas fue mantenida por un criostato (Julabo F25) mediante una celda conectada de flujo continuo. Las técnicas electroquímicas fueron implementadas por un potencióstato-galvanostato (Eco Chemistry Autolab).

Las películas de PEDOT se generaron electroquímicamente en una disolución de LiClO_4 0.1 M y 10 mM de 3, 4- etilendioxitiofeno en acetonitrilo como disolvente. Fueron obtenidas por cronopotenciometría, pasando una densidad de corriente constante (2 mA) a través del electrodo de Pt frente a Ag/AgCl durante un tiempo constante de 150 segundos, consumiéndose una carga constante de 300mC. 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).

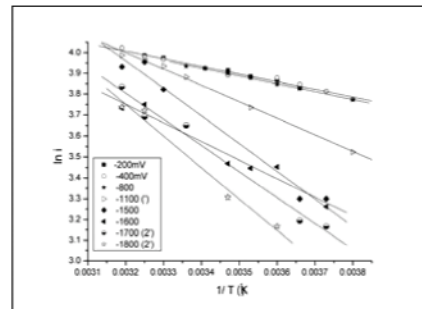
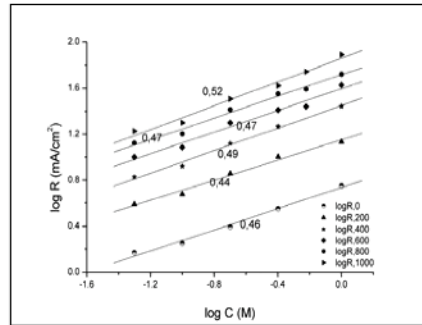
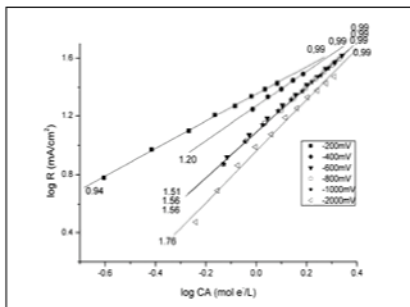
Cada una de las películas fue controlada por voltametría cíclica en acetonitrilo con LiClO_4 0.1 M, entre límites de potencial constante. Ello permite conocer la carga total almacenada en la película antes y después de cada serie experimental (consistiendo una serie experimental en varios saltos de potencial 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

La cinética empírica de la reacción (1) será:

$$R = i = \frac{dQ}{dt} = k [\text{ClO}_4^-]^\alpha [\text{AC}]^\beta \quad (3)$$

que resulta muy útil para desarrollar el método experimental. Tomando logaritmos se tiene la siguiente ecuación: $\log i = \log k + \alpha \log [\text{ClO}_4^-] + \beta \log [\text{CA}]$ (4). Esta ecuación incluye tres variables experimentales: potencial catódico aplicado, concentración de electrolito y temperatura de la celda ($k = A \exp(-E_a/RT)$), donde E_a es la energía de activación de la reacción (1). Cuando cada una de ellas es modificada, se observan unas tendencias lineales en las representaciones gráficas de $\log i$ vs. a variable, como muestran las figuras 2.



Figuras 2. Representaciones gráficas doblemente logarítmicas, según ecuación (4), de la intensidad de los máximos cronoamperométricos vs. a las variables, en las distintas experiencias en las que fueron modificados potencial, concentración de electrolito y temperatura, respectivamente.

Las tendencias lineales que se observan permiten deducir la existencia de un control químico sobre la cinética de oxidación de PEDOT, tal y como precedía la ecuación (2).

Una vez que se obtienen α , β y E_a directamente de las pendientes de las gráficas anteriores, puede calcularse k y seguir su evolución con el potencial catódico aplicado (Figura 3). Se observa un rango de potenciales en los que k es constante y otro rango en el que depende de la prepolarización catódica.

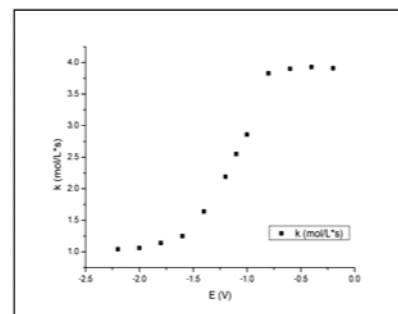


Figura 3. Evolución del coeficiente cinético k para distintos estados de empaquetamiento conformacional inicial, obtenidos mediante prepolarización, durante 30 segundos, a los potenciales catódicos indicados.

Del mismo modo puede representarse la energía de activación en función del potencial catódico aplicado (Figura 4). Se obtiene una tendencia similar a la anterior, en la que se observa cómo la energía de activación es constante a bajos potenciales y aumenta linealmente para prepolarizaciones más catódicas.

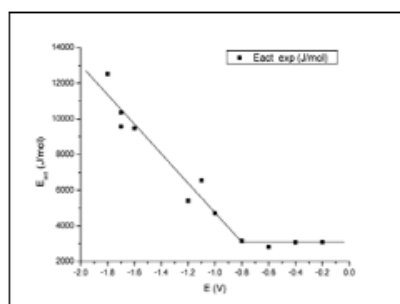


Figura 4. Evolución de la energía de activación experimental de la reacción (1), para distintos estados de empaquetamiento conformacional inicial obtenidos mediante prepolarización, durante 30 segundos, a los potenciales catódicos indicados.

Hay un determinado potencial, entorno a -1V al que tanto k como la E_a dejan de ser constantes, lo cual sorprende pues de ambas magnitudes se esperaría que fuesen constantes. Este potencial catódico se denomina potencial de cierre de la estructura (E_c) y es a partir del cual la estructura se cierra y compacta con la reducción.

4 Conclusiones

Los modelos empleados hasta ahora para el estudio cinético han abarcado sistemas gaseosos (disoluciones diluidas), sin embargo las reacciones en sistemas sólidos densos no han sido estudiadas desde el punto de vista cinético-químico. Los materiales poliméricos conductores son sistemas sólidos en los que existe intercambio de iones y moléculas de disolvente, siendo la reacción química la etapa determinante de la velocidad como se demuestra en este trabajo.

Se observa cómo la velocidad de reacción se hace más lenta (constante de velocidad más pequeña) en función del potencial catódico de prepolarización, de ahí el desplazamiento del máximo a tiempos mayores cuando se aplican potenciales catódicos más altos. Como consecuencia, a potenciales catódicos superiores al potencial de cierre, el coeficiente cinético k disminuye y la energía de activación aumenta. La energía de activación incluye dos componentes, la química, que es constante, y la conformacional, que aumenta linealmente con el empaquetamiento inicial de la película.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), proyecto CTQ2005-00908/PPQ, así como a la Fundación Séneca, proyecto 00483/PI/04.

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).