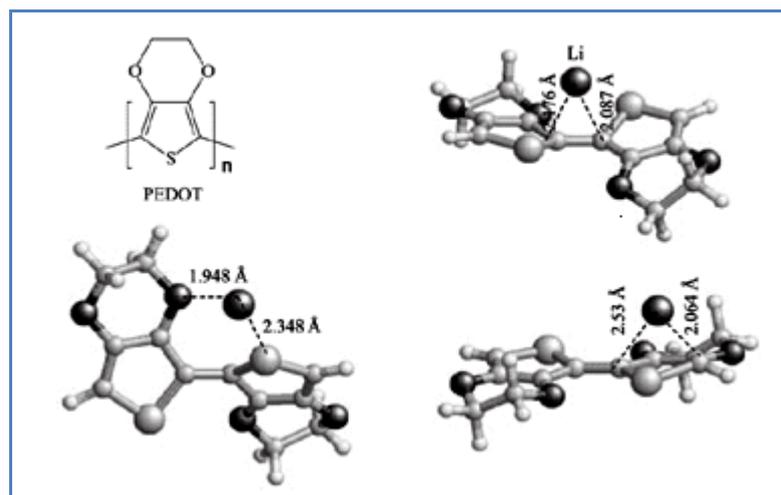




Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

Campus  
de Excelencia  
Internacional

*CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE  
POLÍMEROS CONDUCTORES:  
POLI-3,4-ETILENDIOXITIOFENO*



Programa Doctorado en Electroquímica.  
Ciencia y Tecnología

*Autora: María Caballero Romero.  
Director: Toribio Fernández Otero.*

2017



**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE  
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D/D<sup>a</sup>. Toribio Fernández Otero Director/a de la Tesis doctoral "*Cinética de oxidación de polímeros conductores: poli-3,4-etilendioxitiofeno*".

**INFORMA:**

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D/D<sup>a</sup>. María Caballero Romero, dentro del Programa de Doctorado *Electroquímica. Ciencia y Tecnología*, dando mi conformidad para que sea presentada ante el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- X Ciencias**
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 29 de Marzo de 2017

EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS

Fdo.: Toribio Fernández Otero

**COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**



**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL**  
**POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D/D<sup>a</sup>. Enrique Herrero Rodríguez,  
Presidente/a de la Comisión Académica del Programa Electroquímica. Ciencia Y  
Tecnología.

**INFORMA:**

Que la Tesis Doctoral titulada, “*Cinética de oxidación de polímeros conductores: poli-3,4-etilendioxitiofeno*”, ha sido realizada, dentro del mencionado Programa de Doctorado, por D<sup>a</sup>. María Caballero Romero, bajo la dirección y supervisión del Dr. Toribio Fernández Otero.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 11/04/2017, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director/a de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por el Comité de Dirección de la Escuela Internacional de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- X Ciencias**
- Ciencias Sociales y Jurídicas
- Ingeniería y Arquitectura

En Alicante, a 18 de abril de 2017

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA

Fdo: \_Enrique Herrero Rodríguez

**COMITÉ DE DIRECCIÓN ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**

*Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la  
Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), en los  
laboratorios del Centro de Electroquímica y Materiales  
Inteligentes (CEMI), bajo la asesoría y directrices del  
Dr. Toribio Fernández Otero,  
Catedrático de la UPCT.*

### *Agradecimientos:*

*Quisiera incluir aquí a todas las personas que han participado, colaborado y se han esforzado por y para que el tiempo, las ganas y el desarrollo de este trabajo fuese siempre lo primero y principal...*

*....A mi madre, seguidora fiel y animadora oficial, ejemplo de perseverancia en este camino de la vida, en el que nunca se ha rendido y siempre me ha transmitido esas ganas de alcanzarlo todo...y gracias por prepararme comida rica y con tanto cariño.*

*....A mi padre, que desde su forma de ver la vida no ha desalentado en ningún momento en transmitirme la importancia del esfuerzo y la constancia para alcanzar todo aquello que uno se propone... gracias por hacerme el camino más fácil y ayudarme en todo momento.*

*....A mis padres, los dos, que han sabido respetarse y quererse a lo largo de toda una vida, son ejemplo en sus 50 años de matrimonio, de comprensión y educación entre ellos y para con los demás...los grandes valores recibidos por su parte, en ningún caso podrían haber sido mejores.*

*....A mi hermana, trabajadora incansable y fan número uno de mis pequeños progresos desde pequeña, ha sabido ayudarme a crecer, aconsejarme y calmar mi gran impaciencia...sigues y seguirás siendo mi gran ejemplo.*

*....A mis hermanos, inteligentes y trabajadores incansables, con un corazón gigante, entregados y preocupados de que todo salga bien, siempre protectores...perseverantes y luchadores desde muy jóvenes, dos grandes ejemplos, dos grandes hombres.*

*....A nuestra bonita familia: mis dos cuñadas y cuñado, cuatro sobrinas y dos sobrinos que desde la lejanía hicisteis que viendo vuestras fotos y escuchando a vuestros bebés al teléfono, me sintiera más cerca de todos vosotros...tengo la sensación de haberme perdido menos.*

*....A mis amigos Gemma P., Rocío, Susana, Camino y Sergio, que durante mi estancia en Cartagena fueron mis amigos y mi familia...y que aún con tantos kilómetros de por medio lo son...simplemente gracias por estar y hacerme crecer y creer, os adoro.*

*....A mis grandes amigos, ellos ya saben quiénes son, durante muchos años han estado, están y estarán, apoyando, comprendiendo, acompañando, calmando e incluso preparando algo de comer para que no dejase de escribir...gracias Juan. También a los nuevos amigos y compañeros, que se han preocupado de ayudarme en estos últimos momentos...gracias por ser y estar Kurro.*

*....A mis compañer@s de piso que durante los cuatro años vividos en Cartagena y mientras desarrollaban sus tesis doctorales, también me apoyaron y ayudaron, contribuyendo a que me formara como persona en una etapa de mi vida inolvidable, con un maravilloso intercambio de culturas...siempre me hicisteis sentir como en casa, compartiendo productos o platos típicos de Bolivia, Kenia, Venezuela, Costa Rica, Chile, Uruguay, Brasil, Irán, Polonia, Italia, ...gracias por todo, repetiría sin dudar si fuese posible...todos sabéis quiénes sois y cómo de importantes habéis sido y seguís siendo para mí, espero que el destino nos vuelva a reunir...gracias Abi, AnaC, Anto, ...*

*....Al departamento de Química-Física de la Universidad de Córdoba, por haberme aceptado como alumna colaboradora, contribuir a despertar mi curiosidad y ayudarme a bucear en este mundo de la investigación...gracias José Miguel R. Mellado.*

*....A todos mis compañeros de laboratorio en el CEMI: Gemma, Laura, Javier Padilla, Juana M<sup>a</sup>, Antonio, ..., gracias por vuestra ayuda desinteresada, vuestro acogimiento, vuestras risas y sobre todo por escucharme tanto...gracias también a otros compañer@s que pasaron por el laboratorio y que fueron muchos, pues de alguna u otra forma compartieron conmigo esta andadura.*

*....A Toribio en especial, mi director de tesis, que siempre ha tenido una palabra de aliento y positivismo, más aún desde la distancia, y siempre ha creído en mi capacidad para desarrollar este trabajo. Gracias por confiar en mí para trabajar en el laboratorio, así como para participar en tantos proyectos y congresos y por permitirme embarcarme en esta aventura científica. Todas las experiencias vividas en el laboratorio, me han enseñado grandes lecciones de vida. Muchas gracias Toribio.*

*....A la Universidad Politécnica de Cartagena por permitirme formar parte de ella.*

*...Al apoyo económico recibido del proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia MAT2008-06702MAT y del proyecto de la Fundación Séneca 00483/PI/04*

*...Al Ministerio de Educación y Ciencia que me permitió gracias a una beca predoctoral (FPI) dentro del proyecto CTQ2005-00908, desarrollar mis estudios de doctorado, así como este trabajo.*

*El verdadero viaje del descubrimiento no consiste en buscar nuevos paisajes,  
sino en tener nuevos ojos.*

*Marcel Proust (1871-1922)*

## *ABSTRACT*

Films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) perchlorate used as electrodes in liquid electrolytes incorporate anions and solvent during oxidation for charge and osmotic balance: the film swells. During reduction the film shrinks, closes its structure trapping counterions getting then rising conformational packed states by expulsion of counterions and solvent. Here by potential step from the same reduced initial state to the same oxidized final state the rate coefficient, the activation energy and reaction orders related to the counterion concentration in solution and to the concentration of active centers in the polymer film, were attained following the usual methodology used for chemical and electrochemical kinetics.

Now the full methodology was repeated using different reduced-shrunk or reduced-conformational compacted initial states every time. Those initial states were attained by reduction of the oxidized film at rising cathodic potentials for the same reduction time each. Rising reduced and conformational compacted states give slower subsequent oxidation rates by potential step to the same anodic potential every time. The activation energy, the reaction coefficient and reaction orders change for rising conformational compacted initial states. Decreasing rate constants and increasing activation energies are obtained for the PEDOT oxidation from increasing conformational compacted initial states.

The experimental activation energy presents two linear ranges as a function of the initial reduced-compacted state. Using as initial states for the oxidation open structures attained by reduction at low cathodic potentials, activation energies attained were constant: namely the chemical activation energy. Using as initial states for the oxidation deeper reduced, closed and packed conformational structures, the activation energy includes two components: the constant chemical energy plus the conformational energy required to relax the conformational structure generating free volume which allows the entrance of the balancing counterions required for the reaction. The conformational energy increases linearly as a function of the reduction-compaction potential. The kinetic magnitudes include conformational and structural information. The Chemical Kinetics becomes Structural (or conformational) Chemical Kinetics.

## *RESUMEN*

Las películas de poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) dopadas con perclorato, utilizadas como electrodos en electrolitos líquidos incorporan aniones y disolvente durante la oxidación para los balances de carga y osmótico: la película se hincha. Durante la reducción la película se encoge, se cierra su estructura atrapando contra iones y generando estados de empaquetamiento conformacional creciente, con la expulsión de contraiones y disolvente. En esta tesis, mediante saltos de potencial desde un mismo estado inicial reducido hasta el mismo estado final oxidado y siguiendo la metodología clásica para la cinética química y electroquímica, se obtuvieron el coeficiente de velocidad, la energía de activación y los órdenes de reacción relacionados con la concentración de contra iones en la disolución y con la concentración de centros activos en la película de polímero.

Ahora, la metodología completa se repitió utilizando cada vez, diferentes estados iniciales de reducción-contracción o de reducción-empaquetamiento conformacional. Esos estados iniciales se alcanzaron mediante la reducción de la película oxidada a potenciales catódicos crecientes, manteniendo un tiempo de reducción constante. Partiendo de estados iniciales de reducción-compactación crecientes, las velocidades de oxidación para saltos de potencial al mismo potencial anódico son cada vez más lentas. La energía de activación, el coeficiente de velocidad de la reacción y los órdenes de reacción cambian con los estados iniciales de reducción-compactación conformacional. Se obtienen coeficientes de velocidad decrecientes y energías de activación crecientes para la oxidación de PEDOT, a partir de estados iniciales de compactación conformacional crecientes.

La energía de activación experimental presenta dos rangos lineales en función del estado inicial de reducción. Usando como estados iniciales para la oxidación las estructuras abiertas del polímero obtenidas por reducción a potenciales catódicos bajos, las energías de activación obtenidas son constantes: la energía de activación química. Usando estructuras reducidas y compactadas, la energía de activación tiene dos componentes: la energía química, constante, más la energía conformacional requerida para relajar la estructura conformacional y generar volumen libre que permite la entrada de los contraiones necesarios para equilibrar la reacción. La energía conformacional aumenta

linealmente en función del potencial de reducción-compactación. Las magnitudes cinéticas incluyen información conformacional y estructural. La Cinética Química se convierte en Cinética Química Estructural (o Conformacional).

*Índice*



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>27</b>
1.1 La serendipia y los polímeros conductores.....	28
1.2 Estructura y propiedades de los polímeros conductores: conductividad, enlaces, orbitales. ....	29
1.3 Síntesis electroquímica de polímeros conductores.....	35
1.4 EDOT y PEDOT: estructura, síntesis, versatilidad y propiedades.....	39
1.5 Mecanismo de dopado y conductividad.....	43
1.6 Modelos cinéticos e interpretaciones del comportamiento electroquímico de polímeros conductores.....	49
1.7 Objetivos principales de este trabajo.....	53
<b>2. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS</b> .....	<b>57</b>
2.1 Reactivos, celda, electrodos y fuente de corriente.....	57
2.1.1 Reactivos Utilizados .....	57
2.1.2 Celda Electroquímica.....	58
2.1.3 Electrodos y contraelectrodo .....	59
2.1.4 Equipos Utilizados.....	59
2.2 Técnicas electroquímicas empleadas.....	63
2.2.1. Electrogenación de las películas .....	63
2.2.2. Voltamperometría cíclica.....	65
2.2.3. Cronoamperometría: Estudio electroquímico de las películas generadas.....	66



<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>75</b>
3.1 Generación de las películas. ....	75
3.2 Control voltamperométrico de las películas de PEDOT. ....	79
3.3. Influencia del límite catódico de potencial en las respuestas voltamperométricas: voltamperometría estructural. ....	81
3.4 Influencia del potencial de reducción-compactación en la oxidación: Respuestas cronoamperométricas estructurales. ....	87
3.5 Influencia del potencial de oxidación .....	91
3.6 Nuevas posibilidades para la cinética química. ....	93
3.6.1 Oxidación de PEDOT: Cinética de reacción con tiempo de inducción .....	97
3.6.2 Control cinético químico y órdenes de reacción. ....	103
3.6.3 Coeficientes de velocidad. ....	113
3.6.4 Energía de activación y energía conformacional .....	123
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	<b>133</b>
<b>5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>139</b>
<b>6. ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>151</b>
<b>7. ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>161</b>



# *Introducción*



### 1. INTRODUCCIÓN

La Naturaleza ha sido y es fuente de inspiración para muchos investigadores. La observación, explicación, reproducción o imitación de procesos naturales aparentemente sencillos, son la base fundamental de la Ciencia. El desarrollo de modelos y teorías que emulen a la Naturaleza, justifiquen sus comportamientos, cíclicos o no, y permitan dar explicación a los distintos fenómenos que se suceden en nuestro entorno, son prioridad en un gran número de trabajos científicos. Para el análisis de los procesos y funciones vitales se hace imprescindible estudiar las reacciones químicas en las que intervienen macromoléculas y biopolímeros como reactivos, así como sus modificaciones estructurales o cambios conformacionales.

En cada momento de la historia, la sociedad ha reflejado diferentes intereses y necesidades, y con la evolución de ésta, se producen los múltiples avances y hallazgos que han hecho que Ciencia y Tecnología progresen a la par. Como consecuencia, el ser humano ha sido espectador de distintas revoluciones tanto sociales como industriales. En la actualidad, nuestra sociedad asiste a un acontecimiento que podría suponer una nueva revolución, en la que los nuevos materiales y sus propiedades que les confieren una amplia versatilidad, son el centro de todas las miradas de muchos investigadores. Vivimos una nueva era que permitirá lograr una sociedad con mayor calidad de vida, más justa y global, para todos.

La amplia cantidad de materiales, sus variadas aplicaciones, un bajo coste, etc. generan sobre todo al campo de la Ingeniería, una fuente de nuevas posibilidades. Son de gran interés los polímeros conductores, pues estos materiales tienen múltiples propiedades y permiten además, que éstas puedan ser estudiadas y modificadas simultáneamente.

En muchas ocasiones la Ciencia nos sorprende y nos invita a descubrir algunos secretos inesperados...para los polímeros conductores, todo comenzó como una “*serendipity*”...

### **1.1 La serendipia y los polímeros conductores**

*Serendipia: 'Hallazgo valioso que se produce de manera accidental o casual', según RAE.*

En la segunda mitad del siglo XX, los polímeros conductores comienzan a ver la luz, es a finales del siglo cuando experimentan una gran revolución y se convierten en objeto de estudio de múltiples investigadores de todo el mundo.

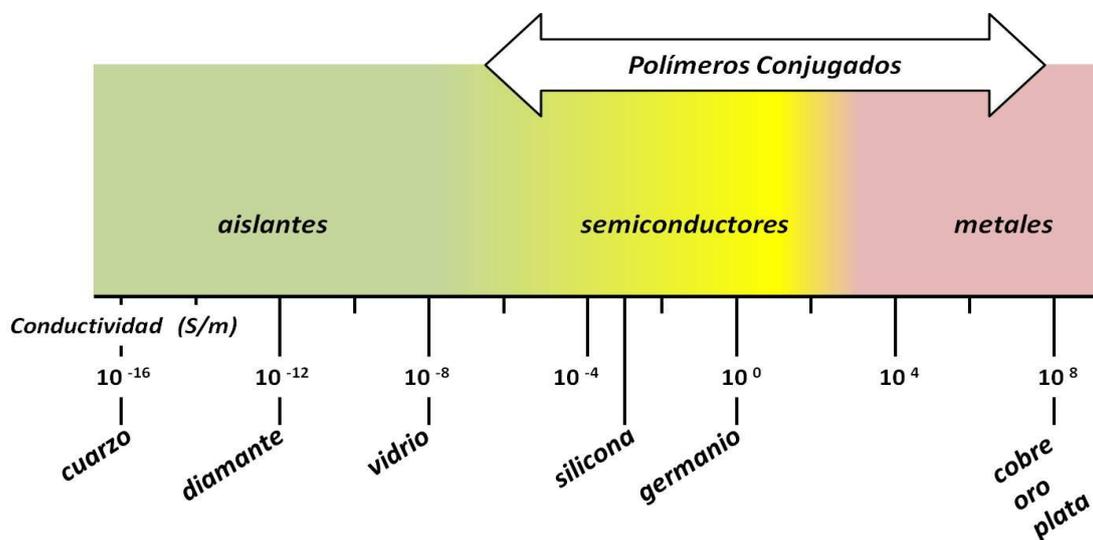
Una de las propiedades que se aprovecha de los polímeros es su carácter dieléctrico, ya que han sido utilizados como aislantes, cuando no conducen la electricidad. Por contraposición, la característica más importante de los polímeros conductores es que conducen la electricidad debido a la formación de estructuras de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena polimérica. Esta propiedad se consigue mediante dopado, según la terminología física, o mediante oxidación/reducción, según la terminología química del polímero lo que supone la incorporación de diferentes partículas, como por ejemplo iones, requeridos para balancear las cargas generadas sobre las cadenas y la transformación de los dobles enlaces para formar estructuras conjugadas conductoras.

Hasta el descubrimiento de los polímeros conductores electrónicos intrínsecos la única forma que hubo para conseguir el paso de corriente eléctrica a través de los plásticos era añadiendo al plástico fundido partículas conductoras, como negro de carbón o polvo y fibras metálicas para dar, por encima del punto de percolación un polímero conductor electrónico extrínseco.

Al final de la década de los 70 y por casualidad, los profesores MacDiarmid, Heeger y Shirakawa (1-3) descubren estos polímeros, cuando observan que una película de poliacetileno, podía cambiar su conductividad electrónica varios órdenes de magnitud al doparla con vapores de yodo y comportarse como conductor, alcanzando un amplio rango de conductividades que dependía del grado de dopado. En el año 2000, recibieron el Premio Nobel de Química gracias a este descubrimiento. Los polímeros conductores ya habían sido descubiertos años atrás (4-6), pero no se había estudiado la variación de su conductividad con el proceso reversible oxidación/reducción.

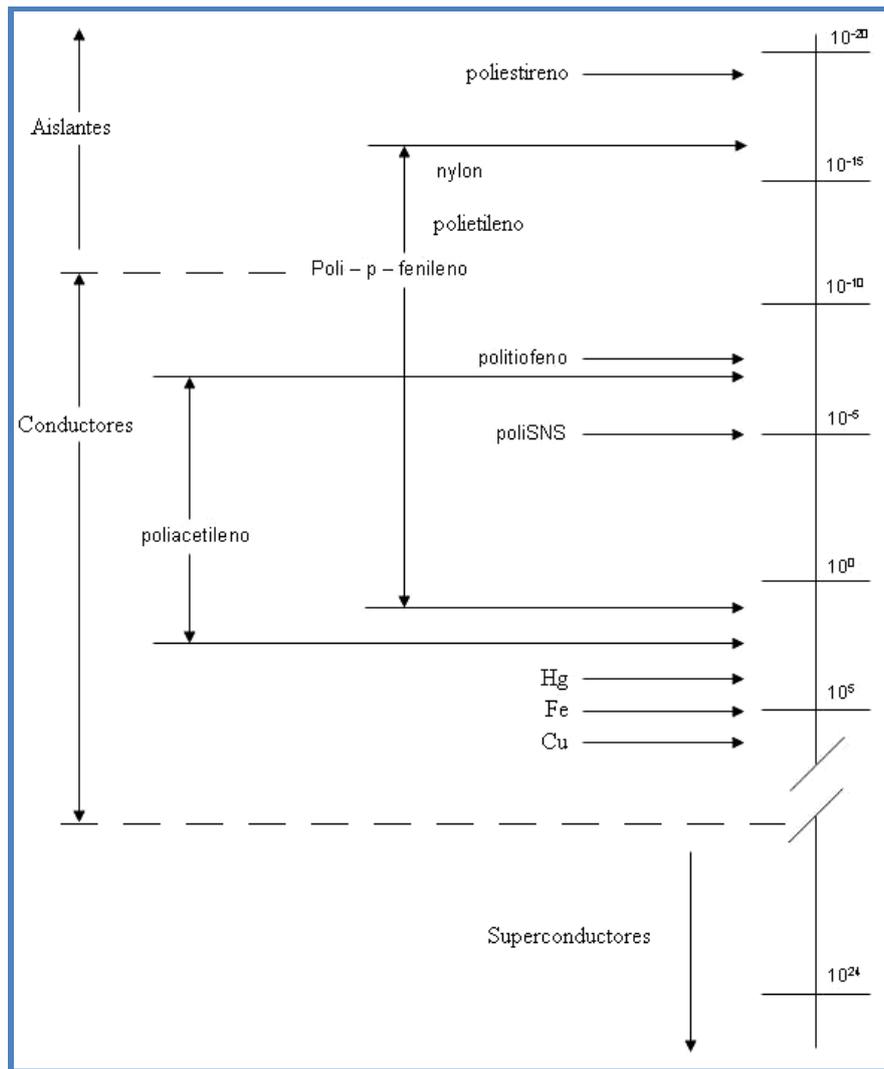
**1.2 Estructura y propiedades de los polímeros conductores: conductividad, enlaces, orbitales.**

La gran oportunidad que presentan estos materiales se debe a que combinan conductividad eléctrica de los metales y semiconductores, con las propiedades intrínsecas de los polímeros. La *Figura 1.1* muestra los rangos de conductividades de los materiales y los clasifica como aislantes, semiconductores y conductores. También muestra el intervalo de conductividades, en el que se puede modificar la conductividad de un polímero conductor con el grado de dopado, llegando a ser tan amplio que hace a estos materiales considerablemente versátiles.



*Figura 1.1 Rango de conductividades de materiales aislantes, semiconductores y conductores. Representación aproximada del rango de conductividades de los polímeros conductores durante el dopado/desdopado y las posibilidades que presentan como materiales conductores.*

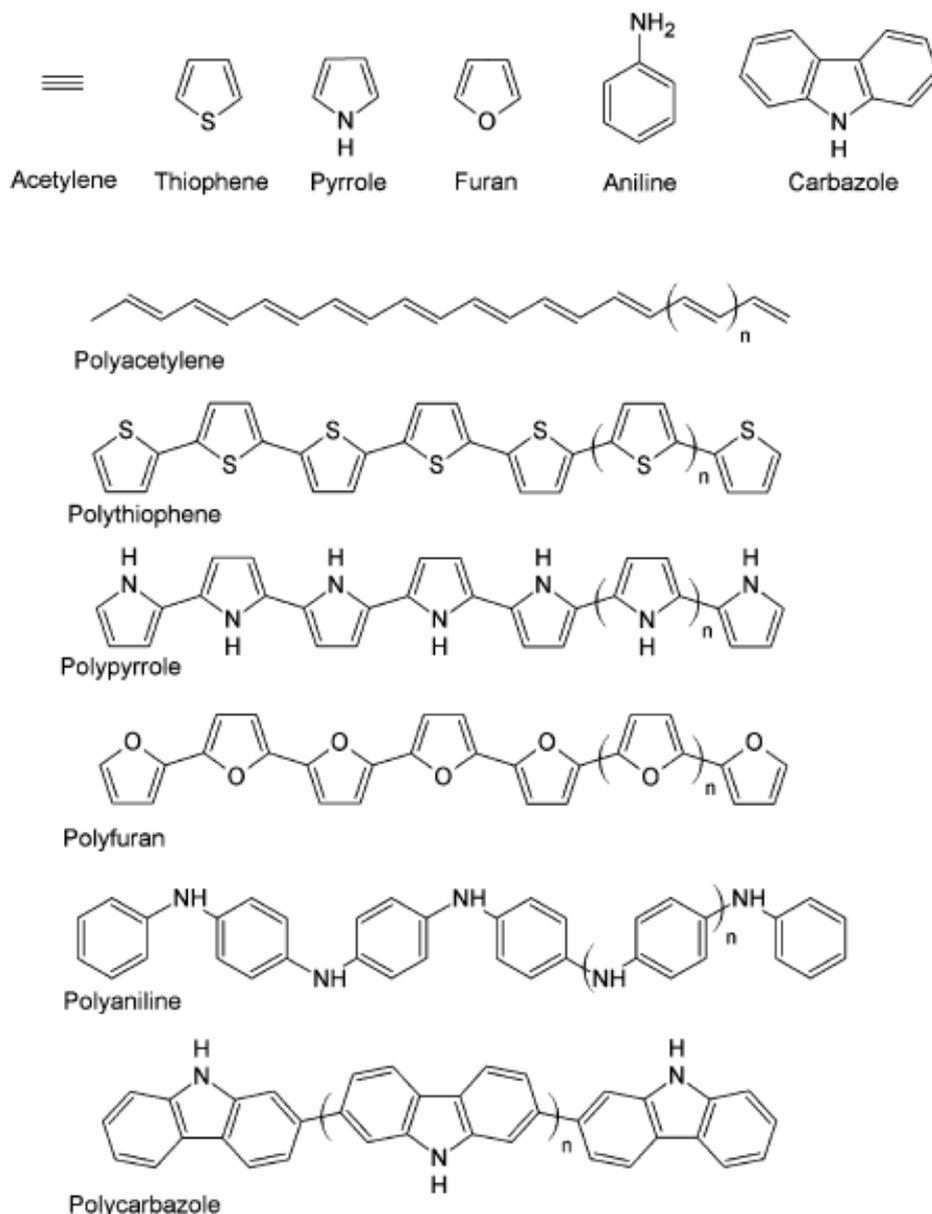
Esta misma propiedad, la conductividad, puede compararse entre algunos de los polímeros más importantes y representativos de las distintas familias de polímeros conductores, aportando información de en torno a qué valores de conductividad se encuentran los polímeros que podemos plantearnos estudiar y sus posibles aplicaciones. En la *Figura 1.2* se representa la escala de conductividades de algunos polímeros conductores con respecto a conductores metálicos.



**Figura 1.2** Escala de conductividades en que se pueden mover algunos polímeros conductores mediante oxidación/reducción reversible y su comparación con algunos metales.

Materiales como poliacetileno, pueden variar su conductividad con el dopado en un rango de hasta 13 órdenes de magnitud, desde  $10^3$  S/cm en estado oxidado (cargas positivas) (7), hasta  $10^{-10}$  S/cm en estado neutro, no conociéndose ningún otro material con una propiedad física (eléctrica, óptica, magnética, electroóptica,...) capaz de variar su conductividad, bajo control, en tal rango. Esto se debe a que el poliacetileno (3) es un material cuyas cadenas poliméricas están formadas por elementos repetitivos  $(-CH=)_n$  por lo que la cadena principal, está formada por enlaces de carbono simples y dobles alternados. Al doparse se forman polarones o bipolarones (estructuras conjugadas) que permiten la conductividad.

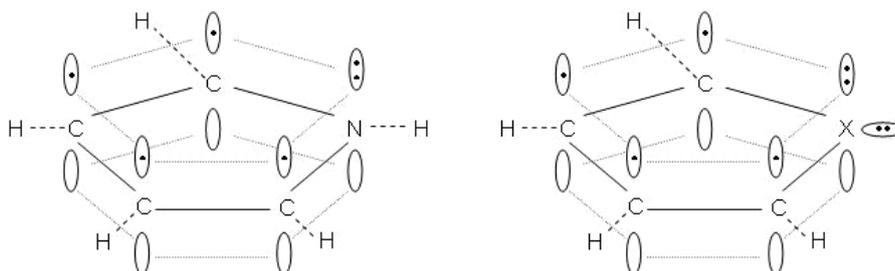
En la *Figura 1.3* se presentan las principales familias de monómeros y sus correspondientes polímeros conductores (7-9).



***Figura 1.3 Estructuras químicas de monómeros y sus polímeros, pertenecientes a las principales familias de polímeros conductores: poliacetileno, politiofeno, polipirrol, polifuranos, polianilina y polycarbazol.***

A continuación del poliacetileno se sintetizaron, tanto por vía química, como por métodos electroquímicos, otros polímeros conductores como el polipirrol (10), el politiofeno (11), el poli-p-fenileno (12), etc. (*Figura 1.3*), que incluían unidades aromáticas (*Figura 1.4*)

que aseguran mayor protección de los dobles enlaces y así una menor degradación y por tanto, una mayor durabilidad.



**Figura 1.4 Orbitales de los heterociclopentadienos**

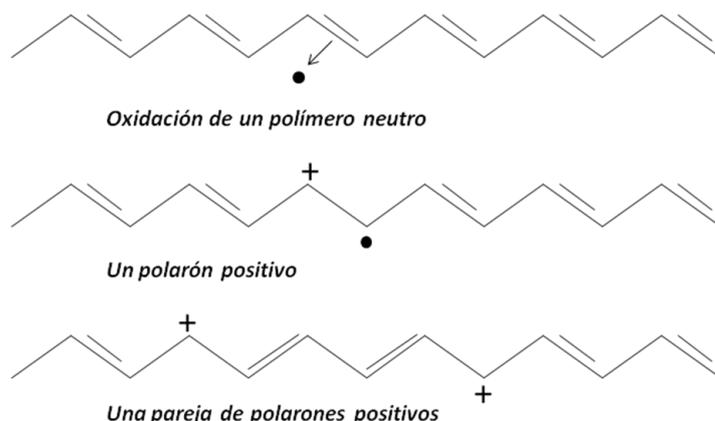
En cada anillo se produce un efecto de estabilización por aromaticidad, donde los electrones se encuentran deslocalizados en un anillo por encima y otro por debajo de la molécula. Debido a la presencia de un heteroátomo más electronegativo que los átomos de carbono, la densidad electrónica se desplaza hacia éste, de forma que se produce un pequeño momento dipolar en el anillo. Los heterociclos son aromáticos, tienen una mayor reactividad que el benceno, y esto se debe principalmente a dos factores:

- a) La **energía de resonancia** de los heterociclos es **inferior a la del benceno**.
- b) Los heterociclos poseen **orbitales p excedentes**, es decir, el número de electrones en resonancia respecto al número de átomos del anillo es más grande, mientras que en el benceno, por cada átomo del anillo hay un electrón en resonancia.

Observando las estructuras de resonancia de los heterociclos en relación a una sustitución electrofílica aromática, la posición  $\alpha$  es la más favorecida, con lo cual se espera que la polimerización se produzca preferentemente en esta posición.

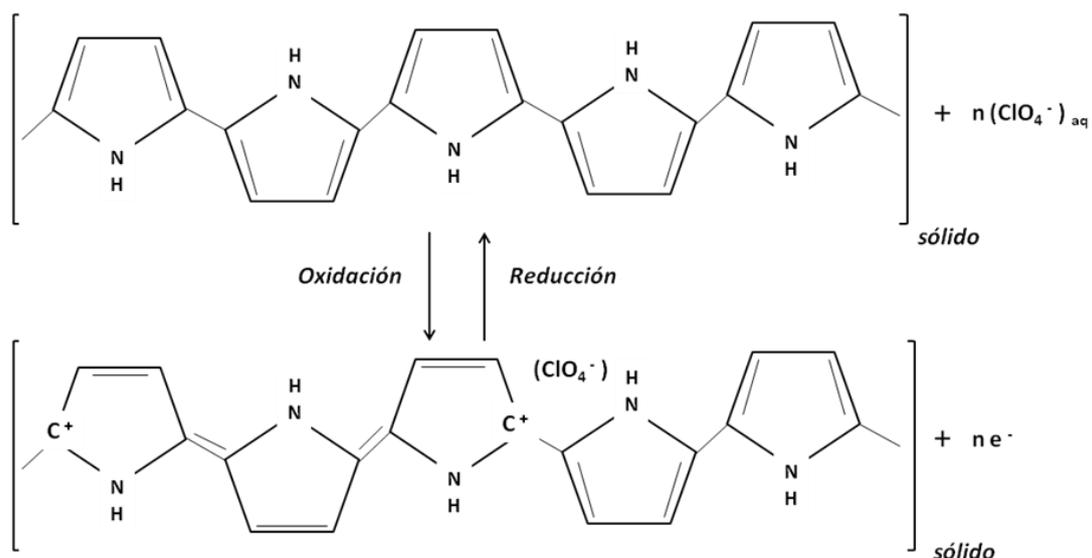
Los polímeros conductores son electrónicos intrínsecos (1), los cuales viabilizan la conducción cuando son oxidados (13, 14), lo que admite que sin afectar a los enlaces  $\sigma$  que mantienen la unidad de las cadenas, se expulsan electrones de los enlaces  $\pi$ . Todo ello induce una reordenación de enlaces y la consecuente aparición de estructuras garantes de la conducción denominadas solitones (electrones desapareados), polarones (radicales

cationes) y bipolarones (dicationes) a lo largo de toda la cadena. En esto consiste el *dopado de polímeros conductores*.



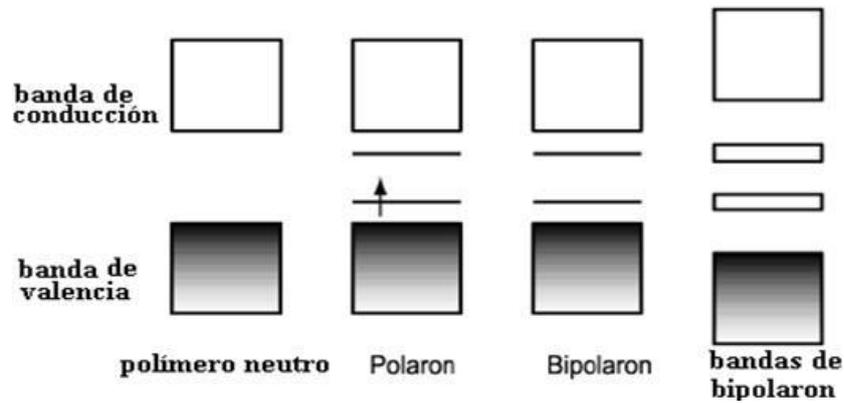
**Figura 1.5 Mecanismo de dopado de poliacetileno, ejemplo de polímero lineal. Formación de polarón y bipolarón.**

En las Figuras 1.5 y 1.6, se representan el dopado de películas de poliacetileno y de polipirrol, respectivamente, en el proceso de oxidación-reducción de la película. Como consecuencia, se ha de producir simultáneamente la migración del contraión disuelto en el medio para mantener la electroneutralidad del material. La formación de las bandas polarónicas con electrones deslocalizados, contribuye a aumentar la conductividad eléctrica.



**Figura 1.6 Formación/destrucción de un polarón en la cadena polimérica de una película de polipirrol por oxidación/reducción de la misma.**

La *Figura 1.7*, representa las bandas de conducción y de valencia de un polímero en estado neutro, así como la modificación que sufren dichas bandas, cuando en la oxidación del polímero se generan polarones y bipolarones en la estructura.



*Figura 1.7 Bandas de valencia y de conducción en un polímero neutro y formación de las bandas polarónicas y bipolarónicas durante su oxidación.*

Los electrones se deslocalizan a lo largo del esqueleto conjugado de los polímeros conductores, usualmente a través de la superposición de los orbitales dentro del monómero. Al eliminar electrones ("*p-doping*"), o al añadir electrones ("*n-doping*"), se forma una unidad cargada con electrones deslocalizados a lo largo de varias unidades monoméricas llamada bipolarón.

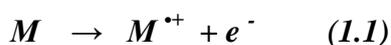
### **1.3 Síntesis electroquímica de polímeros conductores.**

La polimerización de los monómeros presentes en disoluciones se puede realizar mediante reacciones de polimerización química (15-18) o electroquímica (19-21), presentando la segunda ventajas frente a la primera. Ambas empiezan por la pérdida de un electrón de la molécula de monómero con generación de radicales cationes ( $M^{\bullet+}$ ), para lo que se necesita un oxidante, un compuesto químico o una estimulación electroquímica anódica. Electroquímicamente, el polímero se puede sintetizar en distintos tipos de celda y con dos, tres o cuatro electrodos, mediante las conexiones convencionales entre un potencióstato-galvanostato y una celda electroquímica. Se consigue la polimerización electroquímica, utilizando diferentes técnicas: voltamperometría, cronoamperometría, potenciometría, etc. El polímero se deposita como una película sobre el electrodo de trabajo.

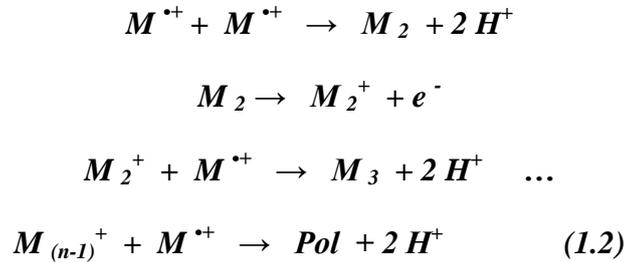
Pueden controlarse las condiciones de síntesis, las cuales tienen gran influencia en las propiedades del polímero, y permite generar y dopar a la vez el polímero (22) como se detalla más adelante (*Figura 1.8* y *ecuaciones 1.2* y *1.3*) logrando polímeros más homogéneos y mayores conductividades eléctricas (23, 24). Se deposita una película sobre la superficie del electrodo metálico y simultáneamente a su generación, se origina la oxidación del polímero cuya conductividad permite el paso de electrones para la formación de las siguientes capas de polímero (25). El proceso no necesita un iniciador químico, sólo se necesitan los electrones del electrodo metálico, el monómero, el disolvente y el electrolito adecuados.

Los procesos de polimerización y electropolimerización son rápidos y suceden a través de complejos mecanismos o reacciones paralelas, formando materiales compuestos, con fracciones electroactivas y no electroactivas (7, 9, 26, 27). Se puede diferenciar entre varias **etapas que coexisten** (*Figura 1.8*), en el mecanismo de la **síntesis electroquímica de los polímeros conductores (PCs)** (28):

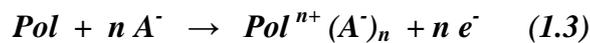
***Iniciación:*** las unidades monoméricas se inician a la polimerización por la generación electroquímica, de radicales cationes monoméricos.



**Polimerización:** se produce por policondensación de radicales cationes seguida de una nueva etapa de iniciación.



**Oxidación polimérica:** el potencial de oxidación de las cadenas de polímero generadas (*Pol*) es menor que el del monómero original, por lo que la cadena creada es inmediatamente oxidada para generar polarones y bipolarones y, con la entrada de contraiones ( $A^-$ ), una sal polimérica [ $Pol^{n+}(A^-)_n$ ] según la reacción:

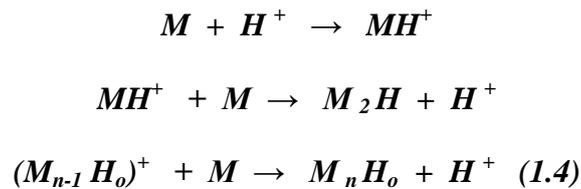


**Ramificación (Branching):** las posiciones donde el H permanece sin sustituir, pueden ser un punto de iniciación de una nueva cadena lateral. Este proceso disminuye la conductividad y electroactividad del material (es decir, la carga que se puede almacenar por oxidación de la película y por unidad de masa), se considera un proceso de degradación, pues modifica las propiedades más significativas del polímero.

**Reticulación (Cross-linking):** del mismo modo que la ramificación es considerada desde el punto de vista electroquímico como una reacción de degradación, también lo es la reticulación, que produce la unión de distintas ramas vecinas.

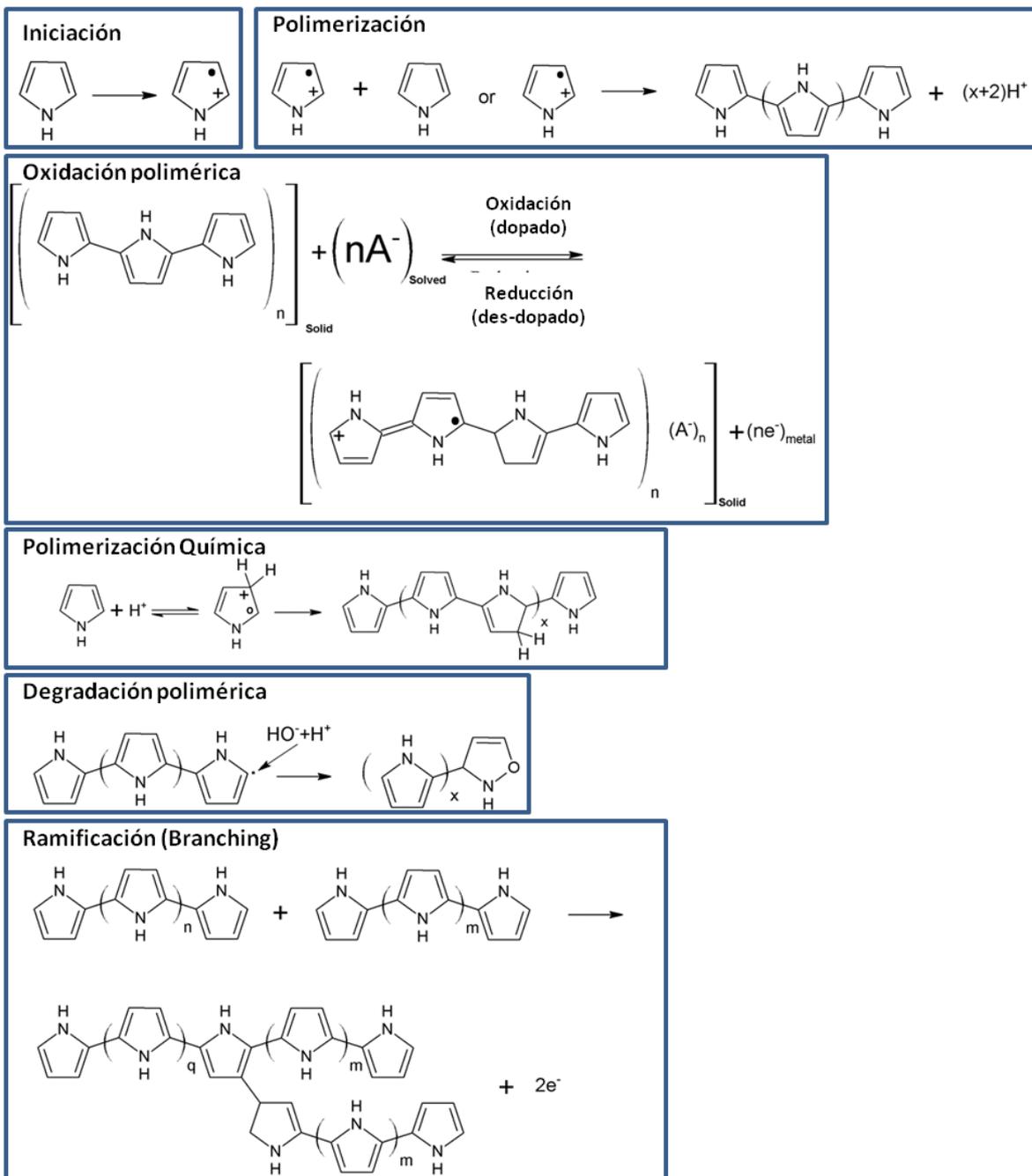
**Polimerización química paralela:** en ausencia de especies profílicas, los protones generados sobre el electrodo durante el proceso de polimerización (ecuación 1.2), se

mueven hacia la disolución por difusión en contracorriente, se encuentran al monómero que se mueve hacia el electrodo en un medio orgánico, donde el monómero es la única especie protofílica y los protones pueden atacar al monómero (cambiando la hibridación de uno de los carbonos del monómero, de  $sp^2$  a  $sp^3$ ) para iniciar la polimerización química dando cadenas de polímero protonado (con baja conjugación y, por lo tanto baja conductividad).



Cuando las unidades de monómero o polímero se incorporan al polímero, la pérdida de la conjugación del polímero protonado, genera películas más resistentes (29-31)

**Degradación:** si durante la polimerización se alcanzan altos sobrepotenciales por presencia de agua o agua residual, los cationes radicales o polarones del polímero oxidado pueden ser atacados por un radical orgánico o acuoso, formando un nuevo grupo químico  $sp^3$ , perdiendo la conjugación del átomo de C que forma la cadena y originando una degradación progresiva (sobreoxidación) de las propiedades eléctricas y electroquímicas del polímero (32-35).

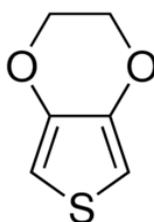


*Figura 1.8 Etapas en la electropolimerización de polímeros conductores. Se representan las principales etapas en la síntesis electroquímica de pirrol. Algunas etapas coexisten durante la síntesis de los polímeros conductores (28).*

#### **1.4 EDOT y PEDOT: estructura, síntesis, versatilidad y propiedades.**

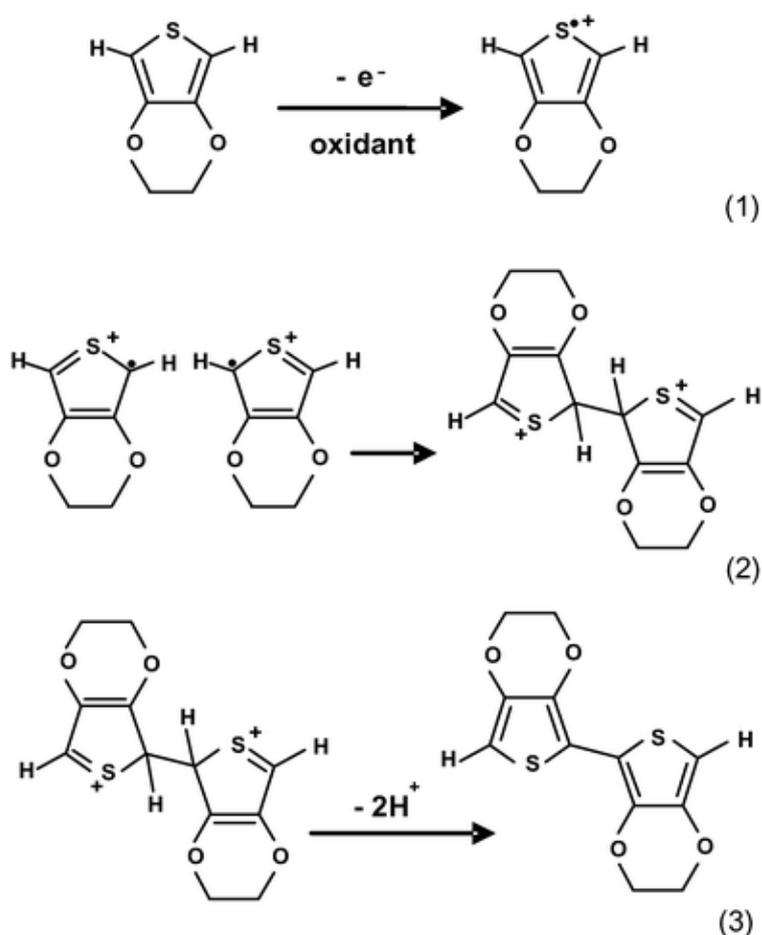
Dentro de los polímeros conductores, la familia de los politiofenos es una de las más estudiadas. Desde 1981 se han publicado diferentes trabajos sobre politiofenos (PTs) (36), entre los derivados del tiofeno que dan lugar a polímeros conductores se incluye el poli (3,4- etilendioxitiofeno) (PEDOT).

Schopf y Koßmehl (37) presentaron un review recopilatorio de los trabajos realizados entre 1990 y 1994. Roncali llevó a cabo la síntesis electroquímica de PTs en 1992 (38) y estudió las propiedades electrónicas de PTs sustituidos en 1997 (39). McCullough en 1998 profundizó en la síntesis química de los PTs conductores (40). Reddinger y Reynolds en 1999, ofrecieron una revisión general de los polímeros conjugados desde 1990 (41). Por último, Swager y colaboradores en 2000, examinaron los polímeros conjugados y sus aplicaciones en sensores químicos (42). Dentro de la familia de los politiofenos, este trabajo se fundamenta en el estudio del monómero sustituido 3,4- etilendioxitiofeno (EDOT) (*Figura 1.9*).



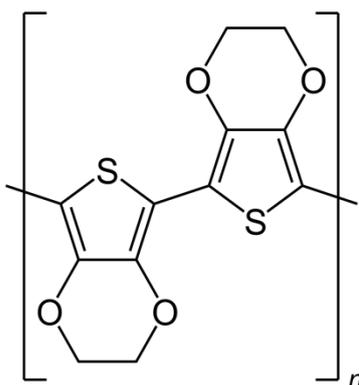
***Figura 1.9 3,4- etilendioxitiofeno (EDOT), monómero empleado en esta tesis***

El mecanismo para la oxidación electroquímica del EDOT sobre electrodos de Pt y en disoluciones orgánicas con electrolito inorgánico disuelto y la obtención de poli-3,4- etilendioxitiofeno (PEDOT), consta de varias etapas como propone la *ecuación 1.2* y se muestra, eligiendo de forma simplificada sólo la policondensación de radicales cationes como en la mayoría de la literatura, en la *Figura 1.10*.



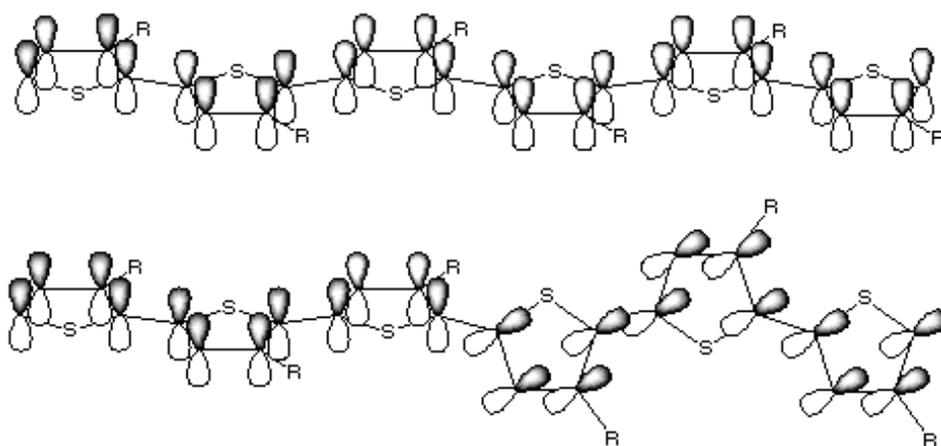
**Figura 1.10** Polimerización de PEDOT, tal como se establece de forma general para PCs en las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3, respectivamente. Las etapas son: iniciación/oxidación (1), condensación de radicales cationes (2) y oxidación polimérica (3).

El PEDOT (Figura 1.11) es un polímero que tiene estructura y propiedades conductoras (43, 44). Su generación electroquímica origina películas oxidadas, adheridas al electrodo de Pt y constituidas por cadenas poliméricas entrelazadas y reticuladas, que no son solubles (en ningún disolvente, mezcla de disolventes o líquidos iónicos). Las películas oxidadas son conductoras electrónicas y electroactivas, donde el término electroactivo significa aquí que, en presencia de electrolitos líquidos o sólidos, o de iones líquidos, una película (autosoportada o recubriendo un electrodo metálico) de polímero, puede ser reversiblemente oxidada y reducida (45, 46), mediante el paso de cargas anódicas o catódicas, respectivamente.



**Figura 1.11** Polímero PEDOT para el estudio de las cinéticas de oxidación

La conductividad no es la única propiedad de los polímeros que cambia con la composición durante la oxidación y como resultado de la deslocalización electrónica en los anillos aromáticos en los polarones y bipolarones. En el caso de PEDOT las propiedades ópticas (47-54) también cambian con el estado de oxidación cambiando el color. Tanto conductividad como cambios de color, son inducidos por el mismo mecanismo: la torsión (cambio conformacional) del esqueleto del polímero (*Figura 1.12*) durante su oxidación, alterando su conjugación y creando polímeros conjugados que pueden actuar como sensores (55-57).

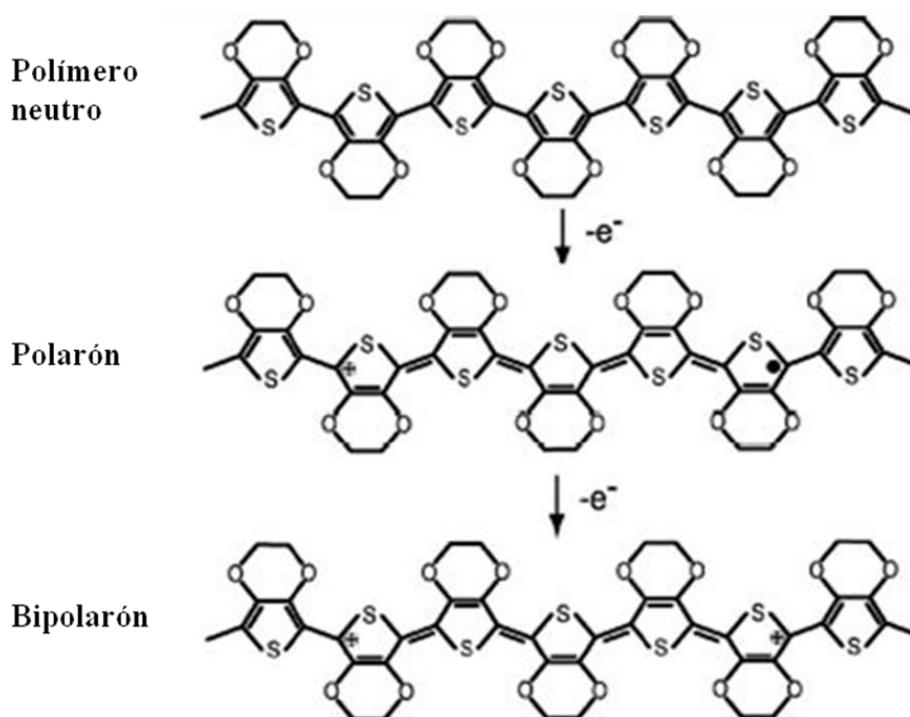


**Figura 1.12** Estructura coplanar de un polímero de la familia de los PTs y el cambio conformacional (torsión).

Desafortunadamente el término electroactivo también se emplea en la literatura para designar fenómenos físicos provocados en los materiales poliméricos al someterlos a un campo eléctrico: piezoeléctricos, electrostrictivos, ferroeléctricos, electrosmóticos, electroforéticos, etc. y que dan lugar a un conjunto de aplicaciones tecnológicas. La magnitud de estas propiedades físicas es una función del campo eléctrico (o el potencial) aplicado, no incluyendo ninguna reacción química. En nuestro caso los polímeros electroactivos si incluyen reacciones químicas. Las propiedades cuya magnitud cambie con el estado de oxidación vendrán cuantificadas (leyes de Faraday) por la carga eléctrica consumida durante dicha oxidación/reducción.

### 1.5 Mecanismo de dopado y conductividad.

La *Figura 1.13* explica el proceso de dopado de una cadena de PEDOT mediante oxidación. En la cadena de muestra, todas las unidades monoméricas están unidas por un enlace sigma: no hay conjugación y la conductividad electrónica es baja. Al arrancarle un electrón a la cadena neutra se forma un radical-catión (*polarón* en la terminología física), cambia la distribución de los dobles enlaces y se forma una estructura conjugada conductora que incluye varias unidades monoméricas. Por el polarón pasan los electrones. Cuantos más electrones se arranquen de cada cadena del polímero mayor será la concentración de polarones y, por lo tanto mayor la conductividad de la película polimérica. Las cargas positivas generadas se distribuyen homogéneamente a lo largo de la cadena. Cuando la concentración de polarones en una cadena es alta, al arrancar el siguiente electrón dos polarones se recombinan para dar un dicatión (*bipolarón* en la terminología física). El dopado/desdopado se puede hacer de forma reversible por métodos electroquímicos (voltamperometría, ondas cuadradas de potencial, ondas cuadradas de corriente,...).



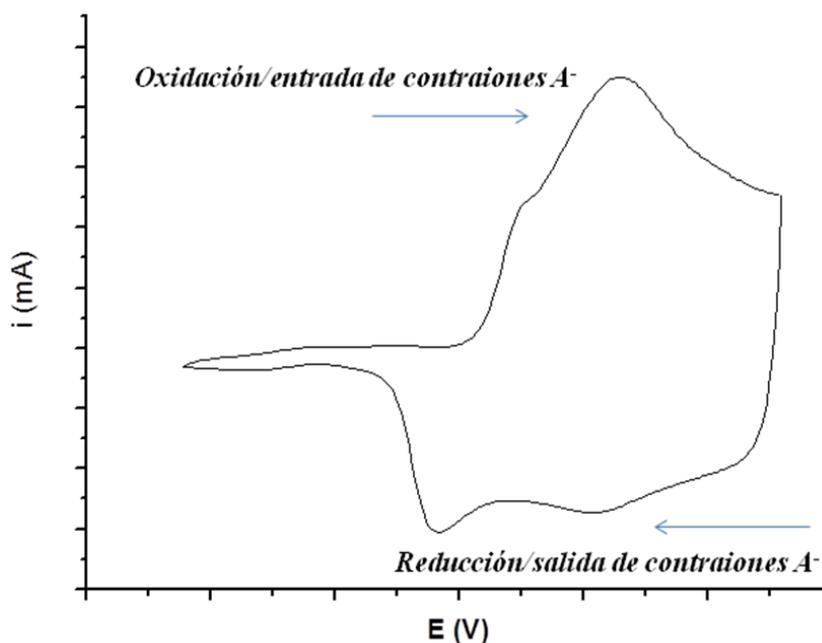
*Figura 1.13 Producción de polarones y bipolarones en una cadena de PEDOT que se originan durante el dopado (oxidación) del polímero.*

El grado de dopado (entendido como porcentaje de contraiones intercambiado con el electrolito) que se alcanza en los polímeros conductores es mayor (20-40%), que en los semiconductores inorgánicos (1%). Los electrones se mueven saltando entre las unidades conductoras (polarones o bipolarones) presentes para cada estado de oxidación en las cadenas del polímero y son responsables de la conductividad macroscópica observada en los polímeros (58).

Durante la síntesis electroquímica de PTs, los contraiones disueltos en el disolvente pueden asociarse con el polímero, cuando se depositan sobre el electrodo en su forma oxidada. Se obtiene un polímero formado por segmentos lineales y cadenas entrelazadas (59), algunas generadas químicamente son poco conductoras (23, 29, 60) y cadenas degradadas (61). Según sea el grado de oxidación o dopado (62, 63), el polímero almacenará una cantidad de carga. La oxidación de los polímeros conductores con generación de radicales-cación o dicaciones en las cadenas poliméricas requiere, para mantener el balance de cargas necesario dentro de la película polimérica, la entrada de contraiones (aniones) desde la disolución, que puede ser realizada química o electroquímicamente. La entrada de aniones solvatados hasta los *centros oxidados* (64-66) o *centros activos* (CA: *son aquellos lugares a lo largo de las cadenas capaces de almacenar carga positiva ( $PC^{n+}$ ) después de la oxidación*), permite mantener la electroneutralidad del conjunto.

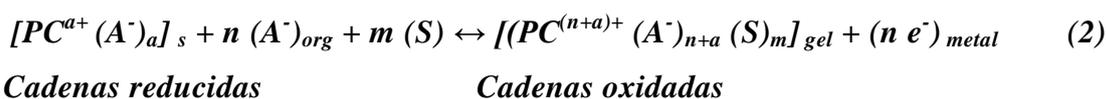
Mediante dopaje del polímero una película gruesa crece sobre el electrodo y es el polímero el que conduce electrones desde el sustrato metálico hasta la interfase película/disolución.

Podemos invertir el proceso de dopado mediante reducción y transferir electrones desde el electrodo metálico a las cadenas de polímero, lo que implica la salida de los aniones a la disolución, con lo que éste es un proceso reversible, como muestra el voltamperograma de la *Figura 1.14*.



**Figura 1.14** Voltamperograma mostrando los procesos de oxidación-reducción (dopado/desdopado reversible) de una película de PEDOT.

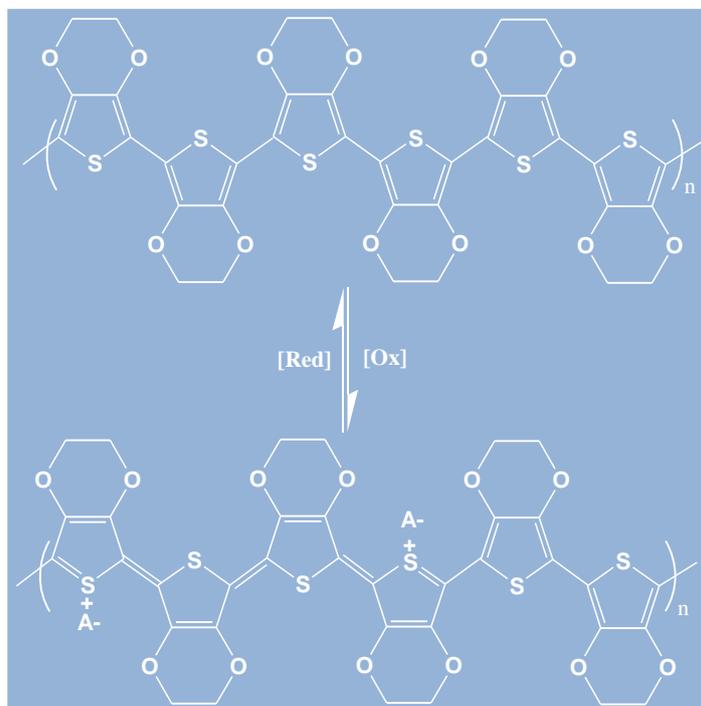
La ecuación 2 de modo general describe la reacción electroquímica reversible de oxidación-reducción de polímeros conductores:



**Ecuación 2.** Oxidación / reducción de un polímero conductor en presencia de iones. Los subíndices *a*, *s*, *org*, *gel* y *metal* hacen referencia a: el número de cargas positivas de las cadenas parcialmente reducidas (“*a*” es menor cuanto mayor sea el potencial de reducción o bien cuanto mayor es el tiempo que se aplica el potencial de reducción), sólido, orgánico, gel y metal, respectivamente. Las abreviaturas *PC*, *A<sup>-</sup>*, *m*, *S* y *n* hacen referencia a: polímero conductor, anión, moles de disolvente, disolvente y moles de electrones, respectivamente.

El polímero oxidado es un compuesto iónico (polielectrolito) no estequiométrico, cuya composición polímero-contraión podemos variar de forma controlada a través del

potencial aplicado (reducción/oxidación) y el tiempo durante el que aplicamos ese potencial. En el siguiente esquema (*Figura 1.15*), puede verse la salida/entrada de aniones ( $A^-$ ) solvatados (contraiones), durante los procesos de oxidación/reducción.

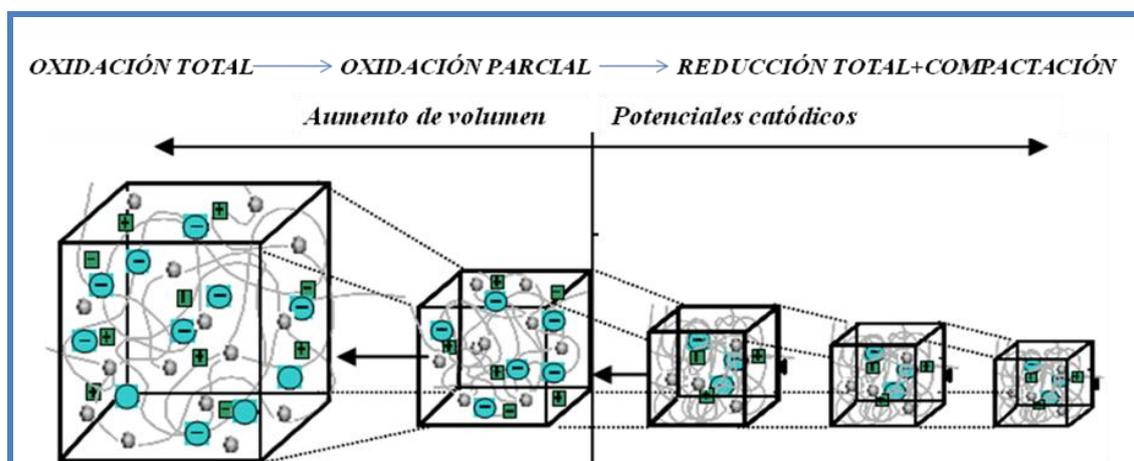


**Figura 1.15** Entrada/salida de contraiones  $A^-$  en la estructura del polímero PEDOT durante los procesos de Oxidación-Reducción en las cadenas del polímero.

La **reacción 2** (ecuación 2) implica que los cambios conformacionales provocados en las cadenas al arrancarles los electrones crearán dentro de la película el volumen necesario para que entren los contraiones y el disolvente. Si no entran los contraiones para balancear la carga no habrá reacción: la película de polímero se hinchará durante la oxidación con la entrada de iones y disolvente. La reacción genera cambios conformacionales dando lugar a **motores moleculares\* electroquímicos**, moléculas con movimientos controlables que pueden llevar a cabo tareas cuando se les proporciona energía, que constituyen uno de los nuevos frentes de la Química en nuestros días (\* *Sauvage, Feringa y Stoddart han recibido el Premio Nobel de Química 2016, 67-69*). La actuación cooperativa de estos **motores moleculares** en la película durante su oxidación/reducción es la que provoca los

cambios de volumen. El cambio de volumen estará controlado por la reacción electroquímica (*ecuación 2*), esto es por las cargas que pasen.

Durante la reducción se inyectan electrones, se anulan las cargas positivas y se expulsan los contraiones y el disolvente: la película polimérica se contrae. De nuevo el cambio de volumen estará controlado por la carga invertida. La película se contrae por reducción y se expande por oxidación (70, 71). Sin embargo, al contraerse, la estructura del polímero se cierra (distancia media entre cadenas es menor que el diámetro de los contraiones) atrapando gran cantidad de contraiones. El proceso de reducción sigue, de forma más lenta, con expulsión de más contraiones alcanzando mayor empaquetamiento del polímero reducido: **reducción-compactación**. Dispondremos de *diferentes empaquetamientos conformacionales* (Figura 1.16) mediante reducción hasta diferentes potenciales catódicos. La velocidad de las reacciones electroquímicas en las que intervienen estas conformaciones, está relacionada con la concentración de reactivos en la reacción electroquímica de oxidación-reducción de una película de polímero conductor.



*Figura 1.16 Representación del cambio reversible de volumen asociado al proceso de dopado-desdopado (apertura-cierre) de la estructura conformacional de un polímero conductor. La estructura reducida es una estructura cerrada, compacta y de baja conductividad, en la que el polímero se comporta como un electrodo bidimensional. La estructura oxidada es una estructura abierta y conductora donde el polímero se comporta como un electrodo tridimensional.*

Estos materiales son de gran versatilidad, con la concentración de iones dentro del polímero, esto es con el estado de oxidación cambian, a la vez, distintas propiedades del material, tal y como se muestra en la *Tabla 1.1*. Cada una de las propiedades imita la función de un órgano en los seres vivos: son propiedades biomiméticas. Cada una de estas propiedades se puede utilizar para desarrollar una familia de dispositivos biomiméticos. Una gran ventaja, es el sencillo control de las condiciones de oxidación/reducción lo que permite optimizarlos para la producción en un área tecnológica determinada.

**Tabla 1.1. Cambios, propiedades y aplicaciones de los polímeros conductores.**

<b><i>EVOLUCIÓN (neutro / oxidado)</i></b>	<b><i>PROPIEDAD</i></b>	<b><i>APLICACIÓN</i></b>
<i>Contraído / expandido</i>	<i>Electroquímico-mecánica</i>	<i>Músculos artificiales</i>
<i>Transparente / opaco</i>	<i>Electro-cromismo</i>	<i>Ventanas inteligentes</i>
<i>Descargado / cargado</i>	<i>Almacenamiento de carga</i>	<i>Baterías avanzadas</i>
<i>Compactado / expandido</i>	<i>Electro-porosidad</i>	<i>Membranas adaptables</i>
<i>Iones libres/ electrones libres</i>	<i>Transducción iónica</i>	<i>Membranas adaptables</i>
<i>Iones libres / compuesto</i>	<i>Modulación iónica</i>	<i>Moduladores iónicos</i>
<i>Cadena ovillada/extendida</i>	<i>Motores moleculares</i>	<i>Unidad Muscular</i>

## **1.6 Modelos cinéticos e interpretaciones del comportamiento electroquímico de polímeros conductores.**

Los modelos cinético-químicos han sufrido pocas modificaciones desde mediados del siglo XX cuando fue propuesta la teoría de Marcus (72, 73). Se espera de los siglos XXI y XXII, sean para la Bioquímica, como el siglo XX fue para la Física. Sería un gran logro describir en estos términos cinéticos, distintas funciones biológicas e incluso llegar a predecir posibles disfunciones biológicas.

Todos los dispositivos electroquímicos de la *Tabla 1.1* actúan, como los órganos biológicos de las funciones que imitan por reacciones de las macromoléculas que los constituyen. Las células de los órganos biológicos están constituidas por geles densos y reactivos. En las reacciones que se originan como consecuencia de sus funciones, actúan como reactivos las macromoléculas biológicas (ácidos nucleicos, proteínas, enzimas,...). Las reacciones provocan ***cambios conformacionales*** en dichas macromoléculas (que actúan como *máquinas moleculares o motores moleculares biológicos*). Los actuales modelos de cinética química no incluyen los cambios energéticos originados por dichos cambios conformacionales. Como consecuencia, no existe ningún modelo químico que pueda permitir avanzar hacia la descripción cuantitativa de funciones como los músculos ópticos (motores-sensores), el almacenamiento de información genética, el pensamiento, la consciencia u otras funciones cerebrales.

Los ***modelos de la Cinética Química y Bioquímica*** actuales han sido desarrollados a partir de reacciones que tienen lugar en estado gaseoso o entre moléculas o iones pequeños presentes en disoluciones diluidas. La ***reacción 2*** (*ecuación 2*) nos ofrece, por primera vez en la historia de la química, la formación de un ***gel denso*** (*el polímero oxidado*) que replica, en su forma más sencilla, los geles densos que constituyen los diversos componentes de la ***matriz intracelular (MIC)*** de las células que constituyen los órganos de los seres vivos donde se originan las funciones biológicas. Al igual que en las células, las reacciones de las cadenas poliméricas originan cambios conformacionales y contienen iones y disolvente. Estamos, por lo tanto, en condiciones de comprobar, mediante las metodologías habituales de la cinética química, si la reacción de un polímero conductor sumergido en un disolvente que contenga una sal disuelta, como es de esperar de los textos actuales de cinética química y bioquímica, se caracteriza por tener un valor del coeficiente

cinético  $k$  (constante de reacción), un valor del orden de reacción  $\alpha$  respecto a la concentración de la sal en disolución, un valor del orden de reacción  $\beta$  respecto a la concentración de centros activos en la película polimérica y un valor constante de la energía de activación. La otra alternativa es que los distintos estados de contracción o compactación iniciales puedan dar resultados inesperados para estas magnitudes cinéticas. Esta aproximación a los polímeros conductores como geles densos y reactivos no es trivial, de hecho contradice muchas de las aproximaciones teóricas que se han realizado para intentar simular las respuestas electroquímicas de los polímeros conductores. Dado el enorme potencial de los polímeros conductores, se han desarrollado distintos trabajos teóricos para describir y predecir su comportamiento, así pueden estudiarse las propiedades electroquímicas de las películas de polímero e incluso, describiendo las cinéticas de oxidación de diversos materiales llegar a intuir qué polímero es el más adecuado para el desarrollo de un dispositivo concreto.

A lo largo de las últimas décadas, se han realizado grandes esfuerzos por *unificar la interpretación de los comportamientos electroquímicos de los polímeros conductores en un modelo único*. Se resumen los estudios más conocidos en la *Tabla 1.2*.

*Tabla 1.2. Principales aproximaciones para tratar de describir cualitativa o cuantitativamente el comportamiento de polímeros conductores. Se recogen en la tabla las principales conclusiones, así como se precisan las referencias bibliográficas recogidas al final de este documento.*

<b>AUTORES</b>	<b>CONCLUSIONES PRINCIPALES</b>	<b>REF.</b>
<i>Cottrell, 1902</i>	<i>Ecuaciones de difusión</i>	<i>(74)</i>
<i>Posey y Morozumi, 1966</i>	<i>Estudian la migración: polímeros conductores (PCs) iónicos porosos con centros redox. Suponía una estructura porosa en todo momento abierta al paso de los iones, sin ninguna relación entre estado de oxidación del material y su estructura</i>	<i>(75)</i>
<i>Reiss y col., 1988</i>	<i>Apoyan modelo de Posey y Morozumi</i>	<i>(76, 77)</i>
<i>Pickup y col., 1989</i>	<i>Apoyan modelo de Posey y Morozumi</i>	<i>(78)</i>

<b>Bard y Peerce, 1989</b>	<i>Inician la electroquímica de PCs considerando centros redox. Suponen que la oxidación de un polímero reducido origina una transición aislante/conductor que se propaga desde la interfase metal-polímero hasta la interfase polímero-disolución, suponía toda la corriente de tipo faradaico. Explican la existencia de diferentes "sitios", no equivalentes, tanto oxidados como reducidos</i>	(79)
<b>Heinze, 1984-87</b>	<i>Teoría de diferentes "sitios" aplicada a PCs, con resultados más acertados. Pero predecía máximos de intensidad de igual valor para la oxidación como reducción, en desacuerdo con datos experimentales</i>	(80,81)
<b>Feldberg, 1984</b>	<i>Introduce corrientes capacitiva (corrientes no asociadas a procesos faradaicos sino a la creación de interfaces electrizadas) que no podrían ser deducidas a partir de medidas puramente faradaicas</i>	(82)
<b>Tanguy y col., 1987</b>	<i>Uso de la espectroscopía de impedancias para separar las dos componentes: la capacitiva (fenómenos de histéresis) y la faradaica (no da lugar a estos fenómenos)</i>	(83, 84)
<b>Popkirov y Barsukov, 1995</b>	<i>Estudio de la capacitancia, mediante el uso de la espectroscopía de impedancias. Mejoraron el modelo de Tanguy y col.</i>	(85)
<b>White y col., 1988-90</b>	<i>Aplican el principio de conservación de la masa y la carga en las regiones del sistema electrodo (electrodo metálico, polímero y disolución)</i>	(86, 87)
<b>Buttler-Volmer, 1924-1930</b>	<i>Basado en transferencia de carga, da lugar a las ecuaciones de Buttler-Volmer modificadas</i>	(88, 89)
<b>Micka y col. 1990-91</b>	<i>Estudian películas de poliacetileno gruesas. Los resultados sólo valían para la parte anódica del voltamperograma</i>	(90, 91)
<b>Kaplin y Qutubuddin, 1993-95</b>	<i>También trataron esta idea de transferencia de carga, en un modelo que integraba seis parámetros</i>	(92, 93)
<b>Schlenoff, 1995</b>	<i>Experiencias en microbalanza de cuarzo sobre la oxidación de PCs, se basó en los estudios de los anteriores para mejorar el modelo logrando valores aceptables</i>	(94)
<b>Albert y Mount, 1995</b>	<i>Desarrollaron circuitos eléctricos y líneas de transmisión para simular movimientos de cargas en PCs</i>	(95, 96)
<b>Aoki y col. 1989-94</b>	<i>Intenta modelizar las curvas en CA y VA de oxidación y supone que la oxidación de un polímero reducido origina una transición aislante/conductor que se propaga desde la interfase, metal-polímero hasta la interfase polímero-disolución</i>	(97-100)

Ciertamente todos los autores y sus trabajos, apoyan suficientemente los comportamientos electroquímicos de polímeros conductores e incluyen diferentes parámetros ajustables, sin embargo, no abarcan comportamientos más complejos. Explican, simulan y/o modelizan en la gran mayoría, las respuestas electroquímicas, suponiendo al polímero un comportamiento como el de un electrodo de platino. Esto supone que sólo reaccionan las cadenas de polímero en contacto con la disolución y no las cadenas interiores, pues no contemplan que exista variación de volumen en la reacción de oxidación/reducción. Como así ocurre por ejemplo, con las variaciones de volumen que permiten el funcionamiento de músculos artificiales (57, 101, 102), membranas selectivas regulables a través del potencial aplicado, y en general con aquellos dispositivos en los que hay variación del volumen en los procesos de dopado y desdopado. Ello se debe, a que los trabajos mencionados olvidan que los polímeros conductores, además de sufrir procesos electroquímicos de oxidación y reducción, son también polímeros que experimentan variaciones estructurales asociadas a los procesos electroquímicos, las cuales deben de estar incluidas en los desarrollos teóricos que describan los resultados experimentales.

### **1.7 Objetivos principales de este trabajo.**

El principal objetivo de este trabajo es *estudiar la cinética empírica de la oxidación electroquímica de películas de polímero conductor PEDOT en presencia de disoluciones electrolíticas*, utilizando como disolvente acetonitrilo y electrolito  $\text{LiClO}_4$ . Se realizará a través de distintas etapas:

- Sintetizar electroquímicamente a partir de disoluciones monoméricas y de forma reproducible películas poliméricas delgadas de 3,4-polientilendioxitiofeno (PEDOT) sobre electrodos metálicos.
- Estudiar y caracterizar el comportamiento electroquímico en disoluciones electrolíticas, mediante voltamperometría y cronoamperometría, de las películas poliméricas sintetizadas.
- Determinar la energía de activación, el coeficiente de reacción y los órdenes de reacción correspondientes a la cinética empírica de oxidación electroquímica de las películas de PEDOT partiendo siempre del mismo estado inicial de reducción y variando: la concentración del electrolito, la temperatura y el potencial de oxidación (es decir, la concentración de centros activos en la película de polímero).
- Repetir todo el procedimiento descrito en el apartado anterior empleando cada vez como estado inicial para la oxidación distintos estados de reducción-contracción y distintos estados de reducción-compactación del polímero.
- Analizar si las magnitudes cinéticas (energía de activación, coeficiente cinético y órdenes de reacción) obtenidas evolucionan, o no, con el estado inicial de reducción-compactación conformacional utilizado para obtenerlas.

Para resolver estos procesos, son varios los aspectos que corresponde esclarecer para quizás implementar el desarrollo del modelo *RCEE* (de *Relajación Conformacional Estimulada Electroquímicamente*). Establecer y describir los diferentes parámetros cinéticos, examinar la existencia de procesos de nucleación y utilizar los polímeros

parcialmente degradados podrá ser la base para pronosticar la cinética y el comportamiento de polímeros conductores.

*Materiales, Reactivos y  
Equipos*



## 2. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

Se concretan a continuación las características de los materiales y reactivos empleados, así como el tratamiento llevado a cabo para garantizar la pureza de cada uno de los reactivos. Se enumeran los equipos utilizados, algunas de sus especificaciones y las técnicas electroquímicas que permiten desarrollar las experiencias en este estudio. También se definen de modo general, cada una de las etapas del procedimiento experimental seguido en este trabajo, que serán pormenorizadas para cada caso en el apartado “Resultados y Discusión”.

### **2.1 Reactivos, celda, electrodos y fuente de corriente**

#### **2.1.1 Reactivos Utilizados**

Poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT): monómero 3,4- etilendioxitiofeno (Merck) se destiló a vacío antes de ser usado, bajo atmósfera inerte de Nitrógeno. Y posteriormente se conservó en recipiente cerrado y cubierto con parafilm y refrigerado a 4°C.

Perclorato de Litio ( $LiClO_4$ ): se ha usado como electrolito en la electrogeneración de las películas de PEDOT y en el control electroquímico del polímero. Fue suministrado por la casa Sigma-Aldrich (95%).

Agua Bidestilada: se ha empleado para enjuagar las celdas y los electrodos y en la preparación de las disoluciones de limpieza. Ha sido obtenida de un equipo Milli Q Reagent Water alimentado por un destilador Milli Ro Water Purification Sistem.

Mezcla Nitrocrómica: se ha utilizado para la limpieza del material de vidrio y para eliminar los posibles restos de materia orgánica. Para su preparación se parte de una disolución saturada de dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) en agua. Esta disolución se ha preparado previamente por agitación y calentando a 50°C. A esta disolución acuosa saturada de dicromato potásico se le añade ácido nítrico ( $HNO_3$ ) en una proporción de 50/50 en volumen y se obtiene la mezcla nitrocrómica.

Acetona: se ha empleado para eliminar los restos de monómero y de agua, suministrado por la casa Sigma-Aldrich (99%).

Acetonitrilo: se ha utilizado como disolvente para la electrogeneración de las películas de PEDOT, para las disoluciones portadoras de electrolito y además, para el posterior lavado de éstas antes de proceder a secarlas al aire. Ha sido proporcionado por la marca Panreac, con riqueza superior al 99,6%.

### **2.1.2 Celda Electroquímica**

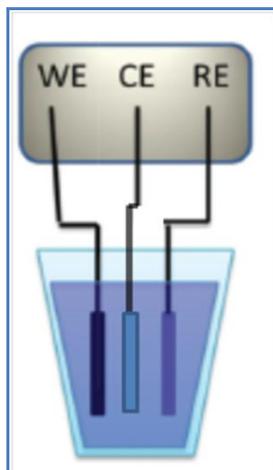
Se usó una celda electroquímica convencional de un solo compartimento, suministrada por Metrohm y los experimentos fueron reproducidos en atmósfera de nitrógeno y a temperatura controlada por un criostato.

Se empleó el mismo modelo de celda tanto para la electropolimerización, como para la caracterización electroquímica de las películas. Aunque se contaba con distintas celdas y se procuró diferenciarlas en los dos procesos, se siguió una metodología de limpieza para todas ellas. Una vez enjuagadas con acetonitrilo para disolver restos de monómero, fueron lavadas con agua y detergente universal. Entonces se llenaron de mezcla crómica que se mantuvo durante 4 horas, después fueron enjuagadas primero con agua destilada, luego con acetona y se dejaron secar al horno durante al menos 1 hora.

La celda electroquímica se cerró herméticamente durante el transcurso de las experiencias, con una tapa de plástico provista de cinco orificios a través de los cuales se hubieron encajado: el electrodo de trabajo (W.E.), el contraelectrodo (C.E.), un electrodo de referencia (R.E.), termómetro y un borboteador de nitrógeno.

Las disoluciones de trabajo fueron previamente desoxigenadas mediante el borboteo de nitrógeno durante 15 minutos. Durante la realización de las experiencias el borboteador fue extraído de la disolución, manteniéndose la atmósfera inerte en la celda por flujo de

nitrógeno por encima de la disolución. En la *Figura 2.1*, se observa un esquema de la celda electrolytica.



*Figura 2.1 Celda electroquímica para la electrogeneración de polímero conductor. Consta de un electrodo de trabajo (W.E.), un electrodo de referencia (R.E.) Ag/AgCl (3M CI Crison Instruments) y un contraelectrodo (C.E.).*

### 2.1.3 Electrodos y contraelectrodo

El electrodo de trabajo ha sido una lámina de Pt de  $1 \text{ cm}^2$  de área superficial, los contraelectrodos hojas de acero inoxidable SS316 de  $2 \text{ cm}^2$  de área superficial y un Ag/AgCl (3M CI Crison Instruments) se usó como referencia.

Cada contraelectrodo de acero inoxidable fue lijado para eliminar restos de monómero tras las electropolimerizaciones, después se lavó con detergente común y se enjuagó con agua destilada, para terminar se mantuvo sumergido en acetona 15 minutos, mientras se aplicaban ultrasonidos.

### 2.1.4 Equipos Utilizados

Los equipos que se han utilizado durante el desarrollo experimental de esta tesis, han sido los siguientes:

**Potenciostato-galvanostato ECO CHEMISTRY AUTOLAB**: se emplea para aplicar las condiciones eléctricas elegidas al polímero, fue conectado a un PC-Pentium para registrar las medidas electroquímicas y controlado por un software de la misma casa.



***Figura 2.2 Potenciostato-galvanostato ECO CHEMISTRY AUTOLAB***

**Baño Criostático JULABO F25**: trabaja en un rango entre -30 y 100°C, fue conectada una celda de flujo continuo y como líquido refrigerante se utilizó una mezcla 50/50 de agua y etilenglicol.



***Figura 2.3 Baño Criostático JULABO F25***

**Balanza Sartorius SC2:** de precisión de  $10^{-7}$  g, en la que se pesaron las películas electrogeneradas de PEDOT.



***Figura 2.4 Balanza Sartorius SC2***

**Ultrasonidos:** en un baño de ultrasonidos de acero inoxidable y sin calefacción, de 20 litros suministrado por la casa Selecta, se eliminaron los posibles restos de monómero de los contraelectrodos.



***Figura 2.5 Ultrasonidos Selecta***



## 2.2 Técnicas electroquímicas empleadas

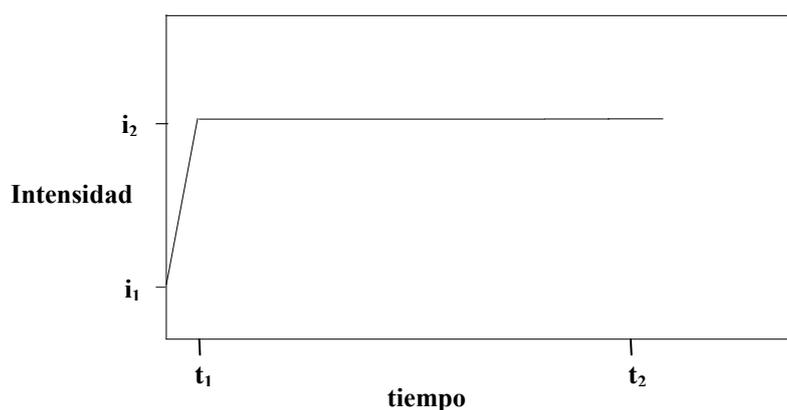
Dentro de las técnicas electroquímicas, se distingue entre:

- A) *Las empleadas en la síntesis de las películas de polímero PEDOT*
- B) *Las que se usaron con la finalidad de sustentar: el control electroquímico, el propio proceso de oxidación y el estudio de la cinética de oxidación de las películas sintetizadas*

- A) *Las empleadas en la síntesis de las películas de polímero PEDOT*

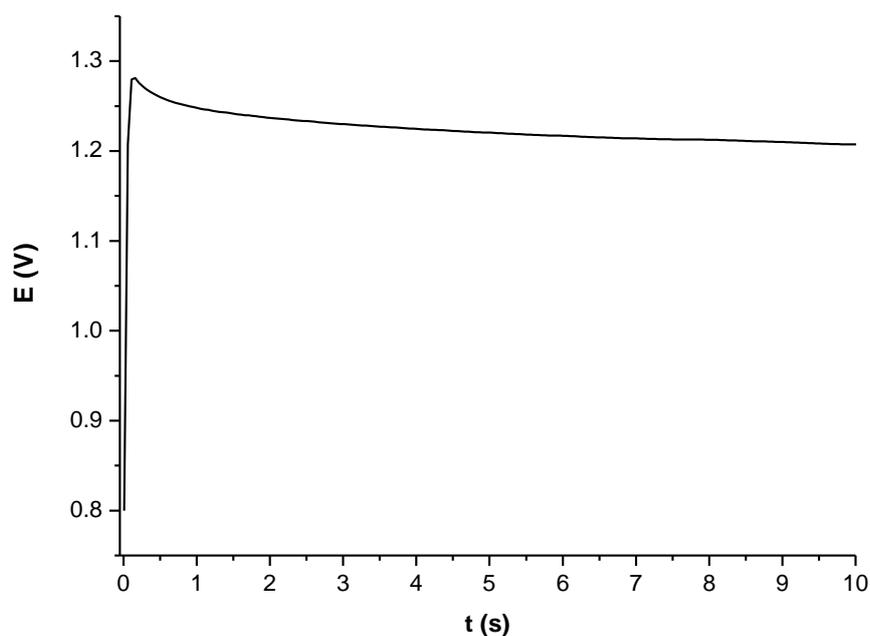
### 2.2.1. Electrogenación de las películas

Las películas de PEDOT se generaron en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M como electrolito y 10 mM de 3,4-etilendioxitiofeno en acetonitrilo como disolvente, a temperatura ambiente (25°C). El monómero de alta pureza (Merck) fue previamente destilado para eliminar las posibles impurezas. Se pasó un flujo constante de corriente (*Figura 2.6*) de 2 mA por el electrodo de Pt, que se mantuvo durante un tiempo de 150 s para las películas de 300 mC.



*Figura 2.6 Esquema de un salto cronopotenciométrico, en el que se fija un flujo de corriente constante  $i$ , durante un tiempo ( $Q=i t$ ) y recoge la variación del potencial con el tiempo. El polímero se deposita a un potencial concreto.*

El potencial alcanza 1.33 V en el comienzo de la electrodeposición, después cae hasta 1.2 V durante el tiempo restante mientras el monómero va reaccionando en la superficie del electrodo y se mantiene el potencial hasta que se complete el flujo de carga de polimerización que se había establecido antes de comenzar la polimerización (150 s). En ese punto se detiene la reacción, consiguiendo las películas con las que más tarde se trabajará.

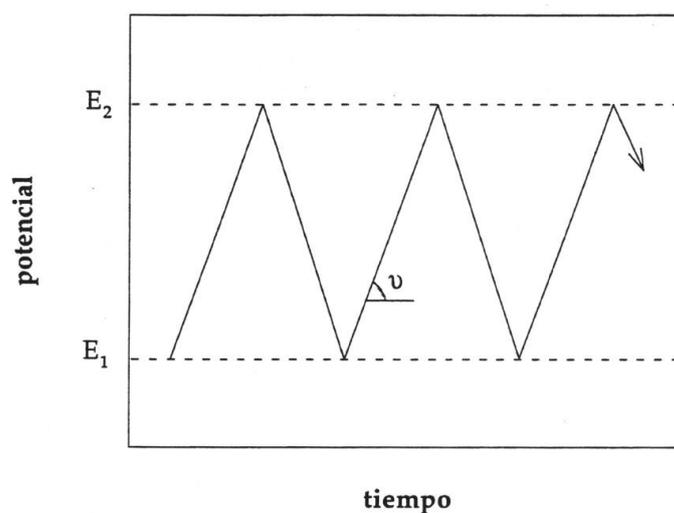


***Figura 2.7 Cronopotenciograma de la electrogeneración de una película de PEDOT sobre un electrodo de Pt, mediante flujo de corriente constante de 2 mA.***

**B) Las que se usaron con la finalidad de sustentar: el control electroquímico, el propio proceso de oxidación y el estudio de la cinética de oxidación de las películas sintetizadas**

### 2.2.2. Voltamperometría cíclica

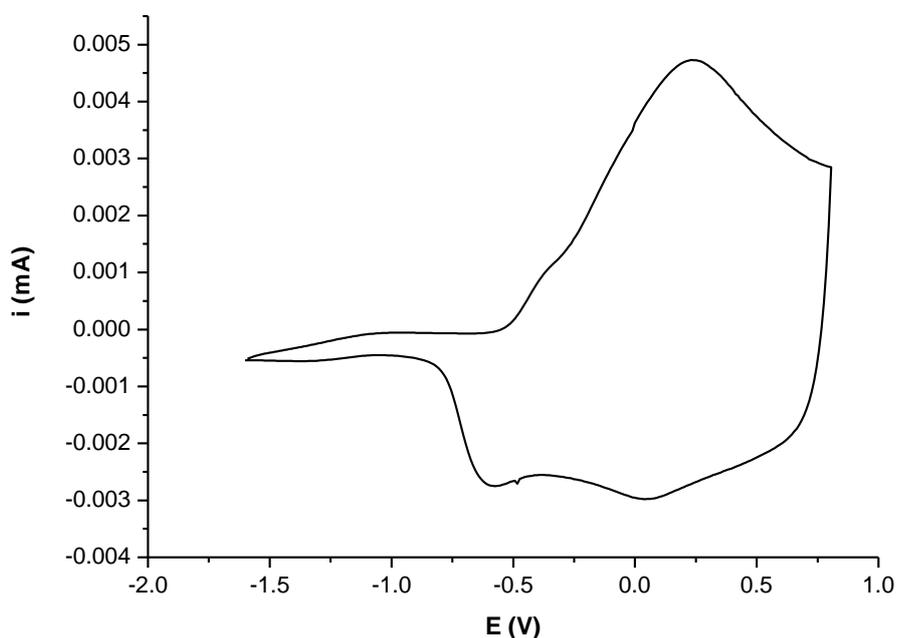
Se aplicó para la electrogeneración de las películas de PEDOT. La voltamperometría cíclica es posiblemente la técnica que más información proporciona acerca del comportamiento de un sistema electroquímico. Se aplica al electrodo de trabajo una variación lineal del potencial eléctrico (*Figura 2.8*), en forma de ciclos consecutivos, entre un potencial catódico  $E_1$  (mV) y otro anódico  $E_2$  (mV), que ha de ser superior al inicio de la oxidación monomérica, a una velocidad de barrido  $v$  ( $\text{mVs}^{-1}$ ) determinada.



***Figura 2.8 Variación cíclica de potenciales triangulares eléctricos aplicados sobre el electrodo, en función del tiempo en una experiencia de voltamperometría cíclica.***

El comportamiento electroquímico del polímero conductor se registra en una curva intensidad-potencial (*Figura 2.9*). Se empleó voltamperometría cíclica para el control de la carga de oxidación de las películas, justo tras ser polimerizadas y también entre los distintos saltos de potencial de las series experimentales, sirviendo en este último caso, para cuantificar la degradación de las películas. Los voltamperogramas de control de la

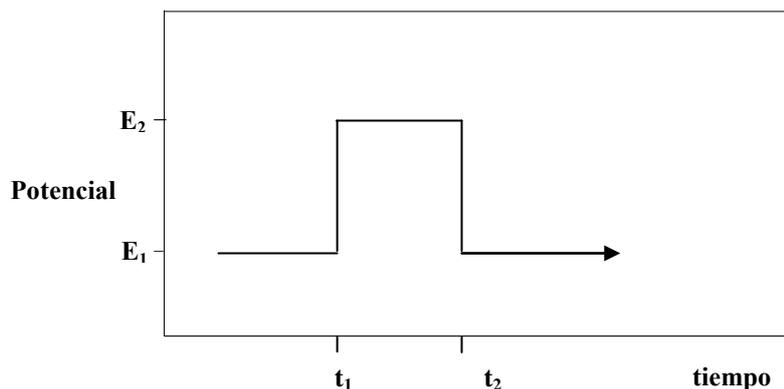
degradación, se realizaron entre los límites de potencial catódico y anódico -1.6 y 0.8 V, respectivamente y a una velocidad de barrido constante de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .



*Figura 2.9 Ejemplo de una respuesta voltamperométrica obtenida para una película de PEDOT de 300mC de carga de polimerización. Los límites de potencial catódico y anódico fueron -1.6 y 0.8 V, respectivamente. Manteniendo una velocidad de barrido constante de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$*

### 2.2.3. Cronoamperometría: Estudio electroquímico de las películas generadas

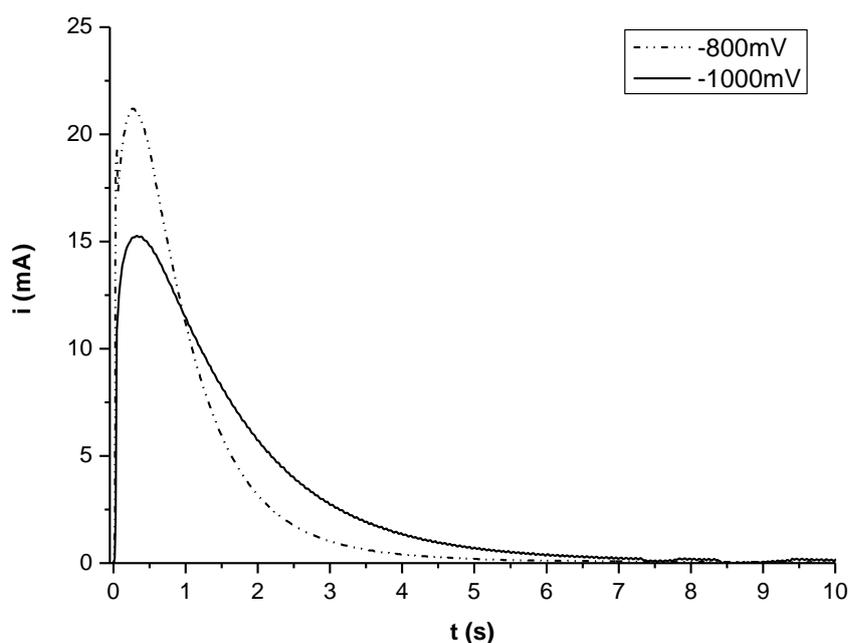
La cronoamperometría es una técnica electroquímica sencilla, en la que se aplica al electrodo un salto de potencial instantáneo, desde un potencial inicial ( $E_1$ ) a un potencial final ( $E_2$ ), ambos respecto a un electrodo de referencia, el cual se mantendrá durante un tiempo determinado. Cada control de oxidación/reducción consiste en una onda cuadrada de potencial que se le aplica a la película polimérica.



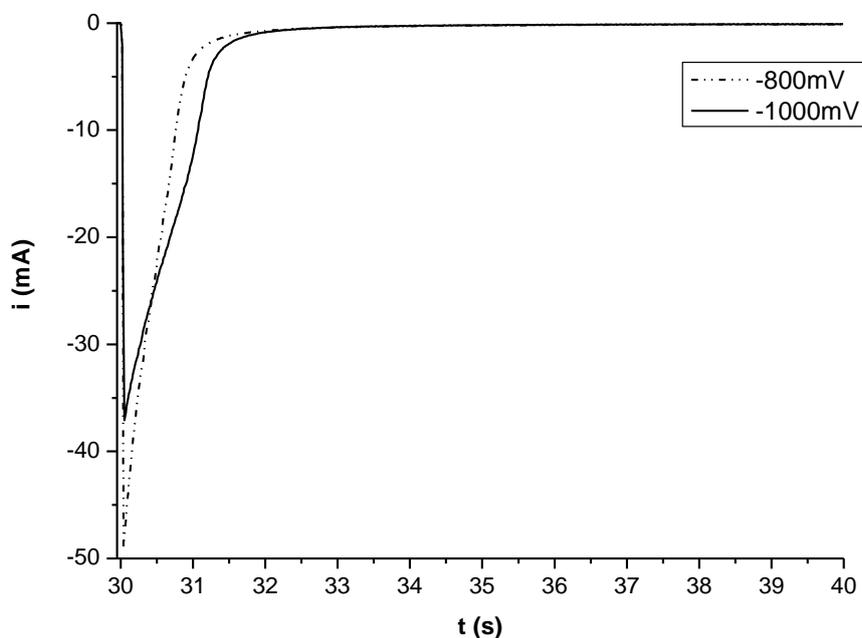
*Figura 2.10 Esquema de un salto de potencial de una onda cuadrada. Representa un salto de potencial de  $E_1$  a  $E_2$  en un proceso de polarización anódica (oxidación) y un salto de potencial de  $E_2$  a  $E_1$  para la polarización catódica (reducción). Los tiempos durante los cuales se mantiene la polarización en las experiencias, son variables.*

Se aplican varios (tres o cuatro) ondas cuadradas consecutivas hasta conseguir una respuesta reproducible borrando cualquier memoria estructural del material. Se aplica un único salto para la polarización de la película, que puede ser *anódica* cuando  $E_2 > E_1$  y permite estudiar procesos de oxidación, o *catódica* cuando  $E_1 > E_2$  para procesos de reducción. En la *Figura 2.10*, se muestra un esquema potencial-tiempo correspondiente a procesos de polarización anódica (oxidación) y catódica alternas.

Se registra en forma de cronoamperograma (intensidad-tiempo). La forma general de los cronoamperogramas después de un salto de potencial (oxidación), se muestra en la *Figura 2.11*, primero aparece un máximo de intensidad para tiempos cortos, y después una caída prácticamente exponencial con el tiempo, para tiempos largos la intensidad cae hasta alcanzar valores próximos a cero. Y en la *Figura 2.12*, se muestra el proceso de reducción posterior a la oxidación, que se registró en los cronoamperogramas.



**Figura 2.11** Ejemplos de respuestas cronoamperométricas (oxidación) correspondientes a dos saltos de potencial, desde dos potenciales catódicos -800 y -1000mV a un mismo potencial anódico de 500mV.



**Figura 2.12** Ejemplos de respuestas cronoamperométricas (reducción) correspondientes a dos saltos de potencial, desde un mismo potencial anódico 500mV a dos potenciales catódicos de -800 y -1000mV.

Con esta técnica se estudia la cinética de oxidación o electroactividad cinética, reduciendo la película a un potencial catódico para un tiempo constante y obtener así, el estado inicial para la oxidación. Después un salto de potencial anódico promueve la oxidación de la película de PEDOT y se obtiene la respuesta cronoamperométrica. El procedimiento fue aplicado para el mismo potencial catódico y el mismo tiempo de reducción, para las distintas variables experimentales en estudio (concentración de electrolito  $\text{LiClO}_4$ , concentración de centros activos CA y temperatura).

El proceso se repitió para diferentes estados de oxidación inicial obtenidos por reducción previa a diferentes potenciales catódicos. Así el estudio cinético fue repetido para diferentes estados iniciales de empaquetamiento conformacional, con la finalidad de conocer la influencia del estado inicial en la cinética de oxidación de PEDOT.



**Para el control de las películas, se repitieron metódicamente varias etapas:**

- ✓ El electrodo de trabajo (Pt) recubierto con una película de polímero (PEDOT), una vez enjuagado con acetonitrilo, secado y pesado, fue transferido a una celda que contenía la disolución de electrolito, en este caso perclorato de litio (Sigma-Aldrich 95%) en acetonitrilo (Panreac, con riqueza superior al 99,6%). Se evitó el uso de agua como disolvente, debido a que los potenciales catódicos de trabajo son muy altos y podría producirse descarga de hidrógeno en la superficie del electrodo de Pt y por tanto, la degradación del polímero. Es por esto, que se usa acetonitrilo como disolvente, que además es un disolvente estable con perclorato de litio en un intervalo de potencial máximo entre  $-3$  y  $1,3$  V.
  
- ✓ Las disoluciones de trabajo se borbotearon durante 15 minutos con nitrógeno, para eliminar las posibles burbujas de oxígeno. Más tarde, mientras se realizaron todas las experiencias electroquímicas, el borboteador fue extraído de la disolución, manteniendo la atmósfera inerte de nitrógeno en la celda por encima de la disolución.
  
- ✓ Antes del estudio cronoamperométrico, para todas las películas se realizó un voltamperograma de control tras generar la película, en disolución  $0.1\text{M}$  de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, entre los potenciales catódico y anódico  $-1.6$  y  $0.8$  V, respectivamente. Lo que permitió comprobar la electroactividad de la película previamente, así como tomar una referencia para chequear más tarde la posible degradación de la misma.
  
- ✓ En cada serie de saltos cronoamperométricos se estudia la variación de una única magnitud experimental, manteniéndose constantes las demás. La reducción del polímero (pre-polarización) se llevó a cabo durante 30 segundos, excepto cuando se estudió la influencia del propio tiempo de pre-polarización sobre la oxidación del polímero conductor.
  
- ✓ Se trabajó a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), excepto cuando se realizó el estudio de esta variable, que se utilizó un baño criostático modelo JULABO F25, para mantener la temperatura en el valor requerido ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ).



# *Resultados y Discusión*



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### **3.1 Generación de las películas.**

La preparación de los electrodos, previa a la electrogeneración de la película, fue la siguiente:

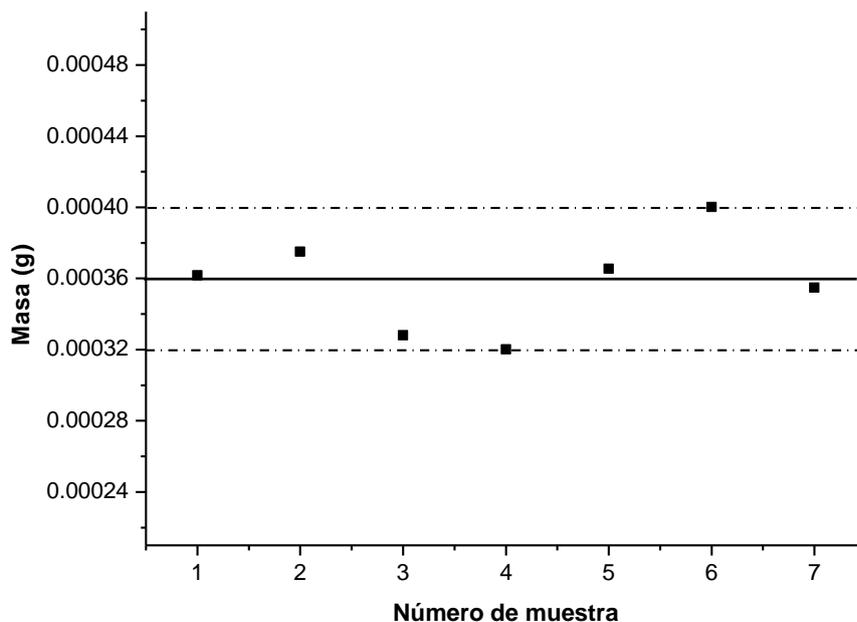
- el *electrodo de trabajo (Pt)*, fue quemado en una llama reductora para eliminar los posibles restos de materia orgánica que hubiesen quedado adheridos a su superficie y se introdujo en permanganato potásico alcalino un mínimo de 4 horas para disolver los restos salinos. Posteriormente fue enjuagado con agua bidestilada y secado.
- el *contraelectrodo* fue una lámina de *acero inoxidable* de 2 cm<sup>2</sup> de área superficial y una vez lavado con agua y detergente universal sin fosfatos, se enjuagó con agua destilada. Después fue lijado en seco, lavado con agua y detergente universal, enjuagado con agua bidestilada y finalmente se mantuvo en ultrasonidos con acetona durante 15 minutos.

Las películas de PEDOT se generaron a partir de 50 mL de una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> y 10 mM de 3,4-etilendioxitiofeno en acetonitrilo como disolvente, que fue borboteada con nitrógeno, durante 15 minutos. Fueron obtenidas galvanostáticamente pasando una densidad de corriente constante (2 mA) a través del electrodo de Pt durante un tiempo constante de 150 segundos, consumiéndose una carga constante de 300mC. La evolución del potencial del electrodo de trabajo se siguió frente a Ag/AgCl.

Después de cada electropolimerización las películas obtenidas fueron lavadas con acetonitrilo, para eliminar los restos de monómero, y secadas antes de ser pesadas.

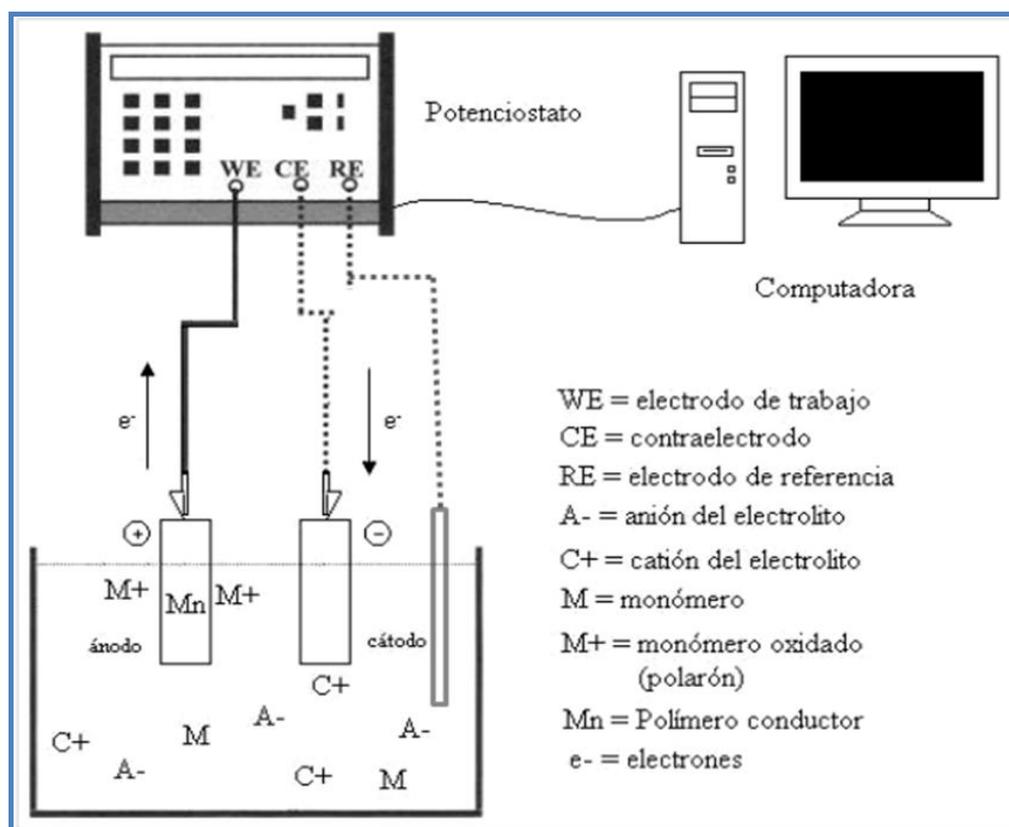
El peso de cada película se obtuvo en una balanza de precisión de 10<sup>-7</sup> g (Sartorius SC2). La reproducibilidad de la electropolimerización se estudió mediante la generación de

distintas películas empleando las mismas condiciones experimentales, así como celda y electrodos limpios y una disolución monomérica fresca cada vez (*Figura 3.1*). Se calcularon tanto la media, como la desviación estándar para el conjunto de las películas en cada serie, sin que en ningún caso se superase un 2.5% de error. El peso de las películas fue  $0.36 \pm 0.05$  mg.



***Figura 3.1 Representación de las pesadas de una serie de películas de 300mC de carga, valor medio (línea continua) y desviación estándar del conjunto (líneas discontinuas).***

Para realizar todas las experiencias electroquímicas se conectó la celda, una vez montados todos los electrodos, al potencióstato (AUTOLAB) y al ordenador siguiendo un esquema como el que aparece en la *Figura 3.2*.

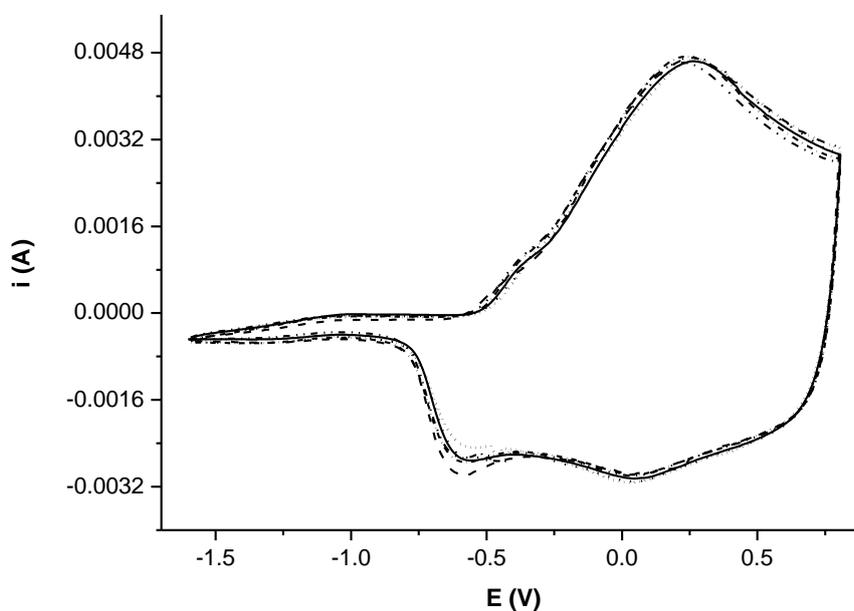


*Figura 3.2. Esquema de la conexión entre potenciostato (AUTOLAB), el ordenador y la celda electroquímica utilizada para la síntesis de las películas y su caracterización electroquímica.*



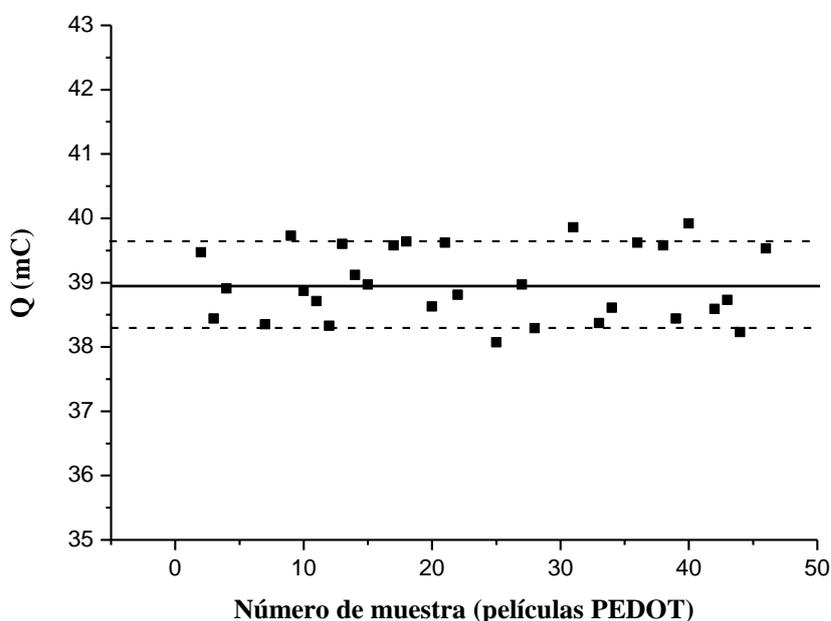
### **3.2 Control voltamperométrico de las películas de PEDOT.**

Cada una de las películas fue controlada por voltamperometría cíclica en acetonitrilo con  $\text{LiClO}_4$  0.1 M, utilizando como referencia los límites de potencial catódico y anódico, respectivamente -1.6 V y 0.8 V, y con una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Las disoluciones fueron previamente borboteadas con nitrógeno 20 minutos y se mantuvo atmósfera de nitrógeno, durante las experiencias. Los resultados del control voltamperométrico para distintas películas sintetizadas siempre en las mismas condiciones se muestran en la *Figura 3.3*. Ello permite corroborar la reproducibilidad del comportamiento electroquímico de las películas electrogeneradas en las mismas condiciones.



*Figura 3.3 Voltamperometría cíclica para el control de la electroactividad de cinco películas después de la electropolimerización. Cada película de PEDOT fue electrogenerada en una disolución de 10 mM 3,4-etilendioxitiofeno, 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, el depósito de carga fue de  $300 \text{ mC cm}^{-2}$ , sobre electrodo de trabajo de Pt y bajo una densidad de corriente constante de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . La velocidad de barrido empleada fue  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , el límite de potencial catódico -1.6 V, el límite de potencial anódico 0.8 V en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$ .*

Por integración de las ramas anódicas y catódicas de los voltamperogramas de control en distintos momentos de cada serie experimental, determinamos la carga total de oxidación almacenada en la película antes, durante y después, de cada serie experimental. Cuando la carga de oxidación en el voltamperograma de control después de una experiencia electroquímica, disminuya entre un 6-10% de la observada en la película recién sintetizada, se genera una nueva película para continuar la serie experimental. La *Figura 3.4* muestra el resultado del estudio estadístico de las medidas de la carga de oxidación voltamperométrica almacenada en 30 películas electrogeneradas del polímero PEDOT y su desviación estándar.



*Figura 3.4 Cargas de oxidación medidas en películas de varias series experimentales mediante Voltamperometría: carga de oxidación media (línea continua) y desviación estándar (línea discontinua). Cada película de PEDOT fue electrogenerada en una disolución de 10 mM 3,4-etilendioxitiofeno, 0.1M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, el depósito de carga fue de 300 mC cm<sup>-2</sup>, sobre electrodo de trabajo de Pt y bajo una densidad de corriente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup>. Las voltamperometrías fueron reproducidas con una velocidad de barrido de 0.1 V.s<sup>-1</sup> y entre límites de potencial catódico y anódico, -1.6 y 0.8 V, respectivamente.*

### **3.3. Influencia del límite catódico de potencial en las respuestas voltamperométricas: voltamperometría estructural.**

Para estudiar el límite catódico, se aplicó voltamperometría cíclica a la película de PEDOT obtenida, que fue sometida a un barrido de potencial en una disolución de 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, desde un potencial catódico de pre-polarización que fue diferente para cada voltamperometría (-800, -1000, -1200, -1400, -1600, -1800, -2000, -2500 y -3000mV) y mantenido durante 120s para conseguir así una mejor reducción del material, hasta el mismo potencial anódico, 800mV vs. Ag/AgCl. La velocidad de barrido es 0.1 Vs<sup>-1</sup> y a temperatura constante 25°C. La disolución de acetonitrilo fue previamente borboteada con nitrógeno 20 minutos y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno durante las experiencias. La *Figura 3.5* muestra, superpuestas, las respuestas voltamperométricas obtenidas.

En las voltamperometrías cíclicas que se representan pueden observarse tres estados bien diferenciados en el barrido de oxidación de las películas de PEDOT: polímero compactado, relajación e hinchamiento. Y en el barrido de reducción: reducción parcial, compactación y reducción. El modelo *ESCR* (*Electrochemically Stimulated Conformational Relaxation*), o *RCEE* (de *Relajación Conformacional Estimulada Electroquímicamente*) (8, 103-106), nos permite explicar los resultados obtenidos. Expone los aspectos físicos de la reacción electroquímica (107) con el propósito de dar explicación a los resultados aquí obtenidos.

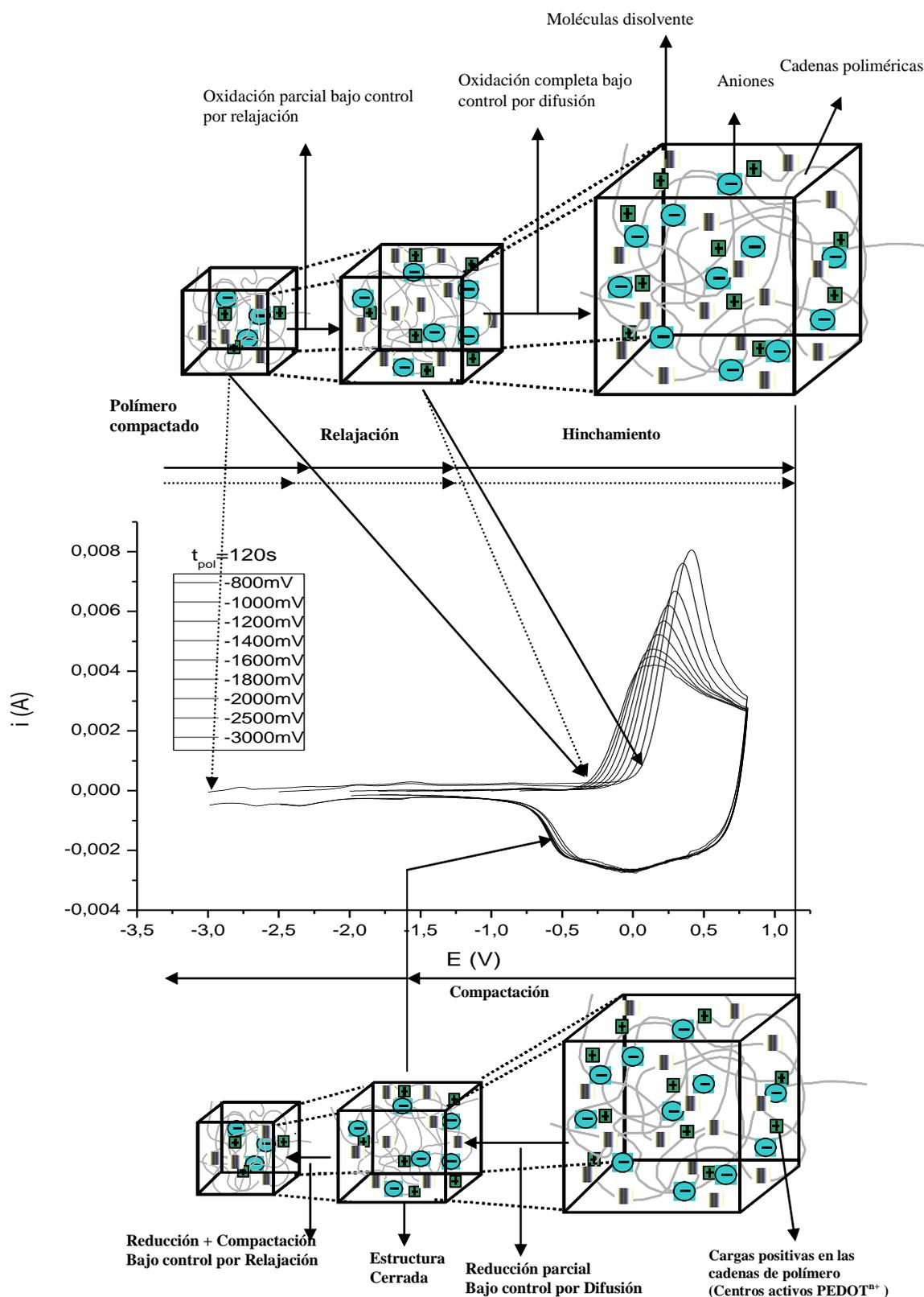
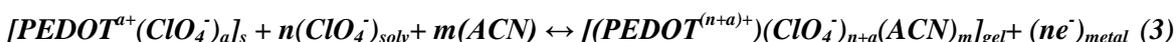


Figura 3.5 Voltamperometría cíclica obtenida de una película de PEDOT en una disolución de 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, entre diferentes potenciales catódicos (-800, -1000, -1200, -1400, -1600, -1800, -2000, -2500 y -3000 mV), mantenidos durante 120 s ( $t_{pol}$ , que significa tiempo de polarización), hasta un mismo potencial anódico, 800 mV

vs. Ag/AgCl, a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  y  $25^\circ\text{C}$ . Se muestran los procesos de relajación/hinchamiento/aumento de volumen y reducción/compactación.

Considerando los polímeros conductores como materiales electroactivos que sí incluyen reacciones químicas, las cuales pueden ser cuantificadas por la carga consumida, según las leyes de Faraday, las reacciones electroquímicas de oxidación-reducción reversible de películas delgadas de PEDOT (autosoportadas o recubriendo un electrodo metálico) en disoluciones de acetonitrilo (ACN), donde se disolvió  $\text{LiClO}_4$  (anión  $\text{ClO}_4^-$ ) se pueden escribir de forma simplificada:



*Cadenas reducidas*

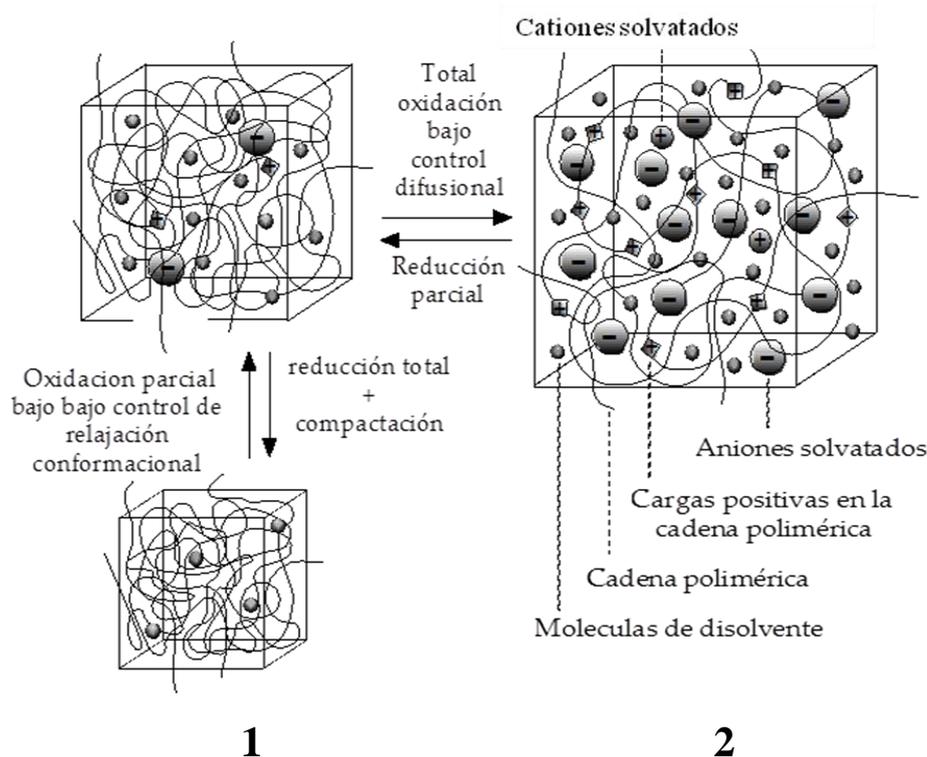
*Cadenas oxidadas*

**Ecuación 3. Reacción electroquímica de oxidación-reducción reversible de películas delgadas de PEDOT.** Donde los superíndices y subíndices  $a$ ,  $s$ ,  $\text{solv}$ ,  $\text{gel}$  y  $\text{metal}$  hacen referencia a: el número de cargas positivas de las cadenas parcialmente reducidas (“ $a$ ” es menor cuanto mayor sea el potencial de reducción o bien cuanto mayor es el tiempo que se aplica el potencial de reducción), sólido, anión solvatado, gel y metal, respectivamente. Las abreviaturas PEDOT,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $m$ , ACN y  $n$  hacen referencia a: poli-3,4-etilendioxitiofeno, anión perclorato ( $\text{LiClO}_4$ ), moles de disolvente, disolvente acetonitrilo y número de centros activos [denominados CA, o  $\text{PEDOT}^{n+}$ , son aquellos lugares a lo largo de las cadenas capaces de almacenar carga positiva y transformarse en  $(\text{PEDOT}^{(n+a)+})$  después de la oxidación], respectivamente. El número de centros activos “ $n$ ” en la cadena reducida, es igual al número de electrones extraídos de cada cadena polimérica y al número de iones perclorato que entran de la disolución para compensar las cargas de los centros activos durante la oxidación.

Los reactivos de la reacción de oxidación (reacción 3 directa) son los aniones de la disolución ( $A^- = \text{ClO}_4^-$ ) y los centros activos ( $\text{CA} = \text{PEDOT}^{n+}$ ) de todas y cada una de las cadenas poliméricas que constituyen la película. Y los reactivos de la reacción de reducción (reacción 3 inversa) son los electrones inyectados desde el metal “ $n$ ” y las cadenas de polímero oxidadas en el gel  $[(\text{PEDOT}^{(n+a)+})(\text{ClO}_4^-)_{n+a}(\text{ACN})_m]$ .

La electroquímica de los polímeros conductores incluye, por lo tanto, intercambios electrónicos e iónicos. La presencia de cargas positivas en las cadenas y de los aniones necesarios para compensar dichas cargas,  $[(PEDOT^{(n+a)+})(ClO_4^-)_{n+a}]$  dentro de la película polimérica genera un desequilibrio osmótico que fuerza el intercambio de moléculas de disolvente para compensarlo. El disolvente no puede ser considerado, en sentido estricto, un reactivo de la *reacción 3*: es un fenómeno físico que sigue a la reacción electroquímica. Sin embargo, no siendo un reactivo jugará un papel fundamental en la cinética de las reacciones.

La *reacción 3* provoca cambios reversibles de volumen (cambios estructurales) del material electrodo, necesarios para alojar (durante la oxidación) o expulsar (durante la reducción) los contra-iones y las moléculas del disolvente (45, 46). Estos cambios de volumen reversibles, pueden representarse en la *Figura 3.6*, en varias etapas, considerando los estados reducido y oxidado como 1 y 2, respectivamente.



**Figura 3.6** Representación del cambio reversible de volumen asociado al proceso de dopado-desdopado (apertura-cierre) de la estructura conformacional de un polímero conductor. La estructura 1 es una estructura cerrada, compacta y de baja conductividad, el polímero se comporta como un electrodo bidimensional. La estructura

***2 es una estructura abierta y conductora, el polímero se comporta como un electrodo tridimensional.***

Los cambios de volumen ligados a las reacciones electroquímicas (108-112), indican una progresiva y reversible variación de fuerzas intermoleculares (atracción/repulsión) durante las reacciones electroquímicas (entre polímero, disolvente, cationes, aniones):

- **Transición 2 → 1:** Cuando una película de PEDOT se reduce, aparecen interacciones atractivas del tipo van der Waals entre cadenas vecinas de polímero, destruyendo volumen al expulsar a los contraiones y el disolvente hacia la disolución: el volumen del polímero se reduce, se cierra la estructura atrapando una gran cantidad de contraiones y si la reducción sigue, la estructura se compacta.
- **Transición 1 → 2:** Durante el barrido de potencial anódico por encima del potencial de oxidación del polímero (-0.33 V), los electrones son extraídos de las cadenas y se generan cargas positivas (polarones) que se almacenan en los centros activos a lo largo de las cadenas ( $PEDOT^{(n+a)+}$ ). Como consecuencia, se produce una transformación progresiva de la distribución de los dobles enlaces de la estructura del polímero. Con la acumulación de carga positiva en las cadenas, aparecen fuerzas de repulsión entre las cadenas vecinas, lo que induce movimientos conformacionales y un cambio de volumen debido a los espacios vacíos que aparecen entre cadenas, necesario para que se alojen los contraiones ( $ClO_4^-$ ) y las moléculas de disolvente (ACN), procedentes de la disolución (8, 65, 103, 104-106, 113-115). La entrada de contraiones y disolvente produce el hinchamiento del polímero (*Figura 3.6*).

Si no hubiese generación de volumen, o este no fuese suficiente para alojar a contraiones muy grandes, la reacción de oxidación no ocurriría.

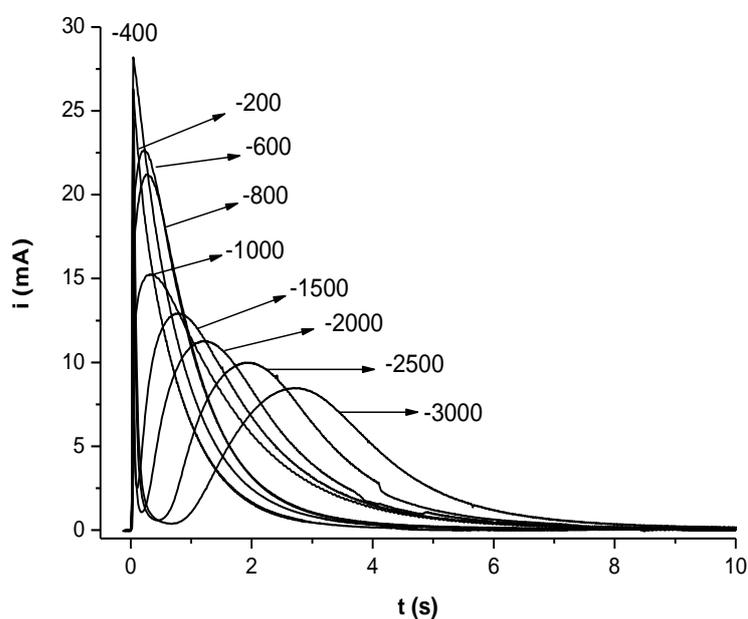
Volviendo ahora a los voltamperogramas de la *Figura 3.5*, la película de PEDOT está hinchada cuando se encuentra en estado oxidado (alrededor del límite anódico de potencial). **Durante el barrido catódico** se inyectan electrones a las cadenas y se expulsan contraiones y disolvente: la película se encoge. Más allá de -0.7 V la corriente cae porque ***la estructura de la película se cierra*** atrapando gran cantidad de aniones, es decir, las

distancias entre cadenas comienzan a ser más cortas que los diámetros de los contraiones cuando todavía el polímero está parcialmente reducido (8, 105, 111, 112). La corriente no cae a cero después del máximo de reducción: la reducción sigue a potenciales más catódicos expulsando, más lentamente, aniones y con lo que el volumen sigue disminuyendo *compactando* la estructura de *las cadenas poliméricas*. Cuanto más catódico sea el potencial de reducción, mayor será el grado de compactación conformacional alcanzado. Pero ahora, en el barrido anódico de vuelta el polímero no se oxida al llegar al potencial estándar de oxidación (-0.33 V): se necesita una *energía extra para relajar la estructura compactada* y que los contraiones puedan penetrar dentro del material. Trabajando a temperatura constante y concentración de electrolito constante la única fuente de energía disponible es el potencial electroquímico: el inicio de la oxidación de la película se desplaza a potenciales tanto más anódicos (*Figura 3.5*) cuanto mayor fue el límite catódico de potencial de reducción en el que se inició el barrido.

Una vez que se ha iniciado la relajación estructural el sobrepotencial anódico en el polímero es muy alto: se tiene que recuperar la oxidación del material, retrasada por su compactación inicial, mediante corrientes de pico tanto más altas cuanto mayor fue la reducción-compactación inicial (*Figura 3.5*). Sobrepasado el máximo anódico la película recupera el estado de oxidación-hinchado: cualquier memoria de la compactación estructural del material reducido inicial fue borrada, como lo muestra la total superposición de las ramas catódicas de la figura. Ahora se puede reproducir cualquiera de los voltamperogramas de la *Figura 3.5*, sin más que reproducir las condiciones iniciales (el límite catódico para el barrido y el tiempo de reducción a ese potencial) que se emplearon para el mismo.

### **3.4 Influencia del potencial de reducción-compactación en la oxidación: Respuestas cronoamperométricas estructurales.**

Como conclusión parcial del apartado anterior, al reducir la película a potenciales catódicos crecientes conseguimos estados de reducción-compactación cada vez mayores. Veamos cuál es la influencia del grado de reducción-compactación inicial en la oxidación de la película de polímero, al someterla a un salto de potencial. Las respuestas cronoamperométricas son empleadas en electroquímica para estudiar la cinética de las reacciones que tienen lugar en las películas.



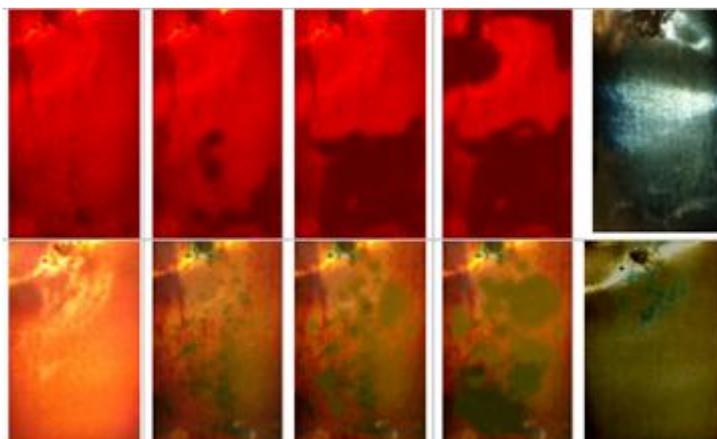
*Figura 3.7 Respuestas cronoamperométricas para un electrodo de Pt recubierto de PEDOT, en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, sometido a saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos reseñados en la figura y mantenidos durante 30s, hasta 500 mV, en atmósfera de nitrógeno y temperatura 25°C.*

En la *Figura 3.7* se presentan las respuestas cronoamperométricas obtenidas cuando se sometió a la película de PEDOT, soportada sobre electrodo de Pt y en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, a diferentes potenciales catódicos de pre-polarización que fueron mantenidos durante 30 s (-200, -400, -600, -800, -1000, -1500, -2000, -2500 y -3000 mV), para posteriormente oxidarla mediante un salto de potencial anódico hasta 500 mV. Las

experiencias se realizaron en atmósfera de nitrógeno, previo borboteo con nitrógeno durante 20 minutos de la disolución y temperatura 25°C (*Figura 3.7*). Se aprecia cómo la intensidad de pico en los cronoamperogramas decae y se desplaza a tiempos mayores, cuanto más catódico fue el potencial de reducción-compactación aplicado a las películas.

Después de ser reducida la película a potenciales menos catódicos que -600 mV la respuesta cronoamperométrica corresponde a la descrita en los libros de texto de electroquímica bajo control difusional de Cotrell (74). Sin embargo, después de ser reducida a potenciales más catódicos (-600 y hasta -3000 mV), los cronoamperogramas de oxidación muestran un mínimo y un máximo característicos de procesos de nucleación electroquímica.

Empleando películas delgadas y *electrocromicas* (aquellas en las que, el estado oxidado y el reducido tienen distintos colores) de distintos polímeros conductores [*polianilina*, *polimetilanilina*, *polimetilpirrol*, *politiofeno*, *poli-3-metiltiofeno* y *polipirrol*, (104-106, 116-118)], generadas sobre electrodos metálicos pulidos a espejo, fue posible registrar en video y en fotografías (*Figura 3.8*) la formación, crecimiento y coalescencia de los núcleos de polímero oxidado (105, 106).

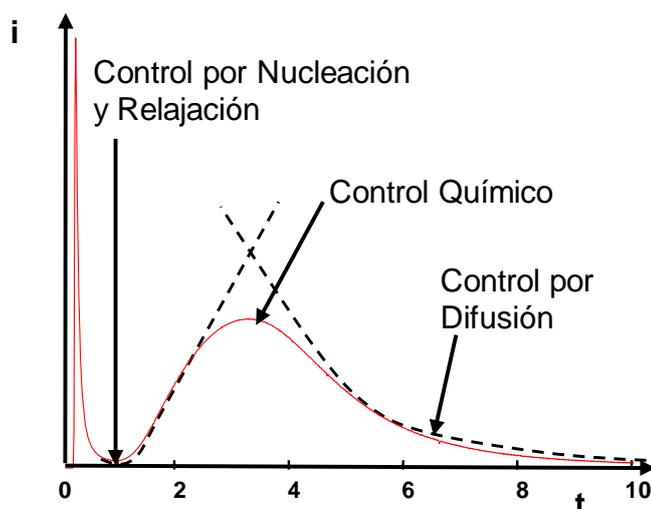


**Figura 3.8** Fotografías tomadas de la oxidación de dos películas de la familia de PEDOT (tiofenos): *poli-3-metiltiofeno* y *politiofeno*, respectivamente. La oxidación de *poli-3-metiltiofeno* se realizó mediante un salto de potencial desde -900 mV mantenido durante 60s, hasta un potencial de 900mV. La oxidación de *politiofeno* se realizó mediante un salto de potencial desde -600 mV mantenido durante 60s, hasta un

*potencial de 800mV. La temperatura y la concentración de electrolito fueron mantenidas constantes (temperatura ambiente y disolución de 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo). Las fotografías muestran la creación y crecimiento de los núcleos de oxidación (105, 106).*

Cuando partimos de un estado inicial de reducción-compactación, al saltar al potencial anódico, la oxidación (*reacción 3 directa*) con entrada de aniones desde la disolución, empieza en aquellos puntos (núcleos) de la interfase polímero/disolución en los que la movilidad de las cadenas poliméricas es mayor. Cuanto más reducido-compactado está el estado inicial, más lento es el proceso de oxidación-nucleación-relajación: el máximo de oxidación-coalescencia se desplaza a tiempos cada vez mayores (*Figura 3.7*). Resultados similares con otros polímeros conductores fueron considerados, antes del modelo *RCEE*, como *respuestas anómalas*: de acuerdo con los libros de electroquímica desde estados más reducidos (lo que significa, mayor concentración de reactivos para la oxidación), se esperan mayores velocidades de oxidación. Sin embargo en la *Figura 3.7* lo que observamos es que desde estados más reducidos del polímero, se obtienen menores velocidades de oxidación.

El modelo *RCEE*, explica cómo una película delgada de polímero sometida a reducción electroquímica a distintos potenciales catódicos, se contrae y compacta. El posterior proceso de oxidación, al aplicar un salto de potencial anódico (8, 104), se inicia por nucleación bajo control cinético de la relajación conformacional de las cadenas poliméricas. Al crecer el diámetro de los núcleos, se produce un aumento de la corriente hasta llegar al máximo, donde se produce la coalescencia de los núcleos, así como se muestra en los cronoamperogramas de la *Figura 3.7*. Una vez la estructura está abierta y relajada la oxidación del material se completa, más allá del máximo, bajo control cinético de difusión de los contraiones ( $A^-$ ) y se observa una disminución de la corriente después del máximo. La forma más representativa de los cronoamperogramas en los procesos de oxidación de polímeros conductores (*Figura 3.9*), presenta tres tipos de control: nucleación-relajación, químico y difusional.



**Figura 3.9** Tres tipos de control en la oxidación de los polímeros conductores, obtenidos en los cronoamperogramas experimentales: control por nucleación-relajación (al inicio del salto de potencial), control químico (oxidación del material en el máximo del cronoamperograma) y control por difusión (salida de los contraiones a la disolución).

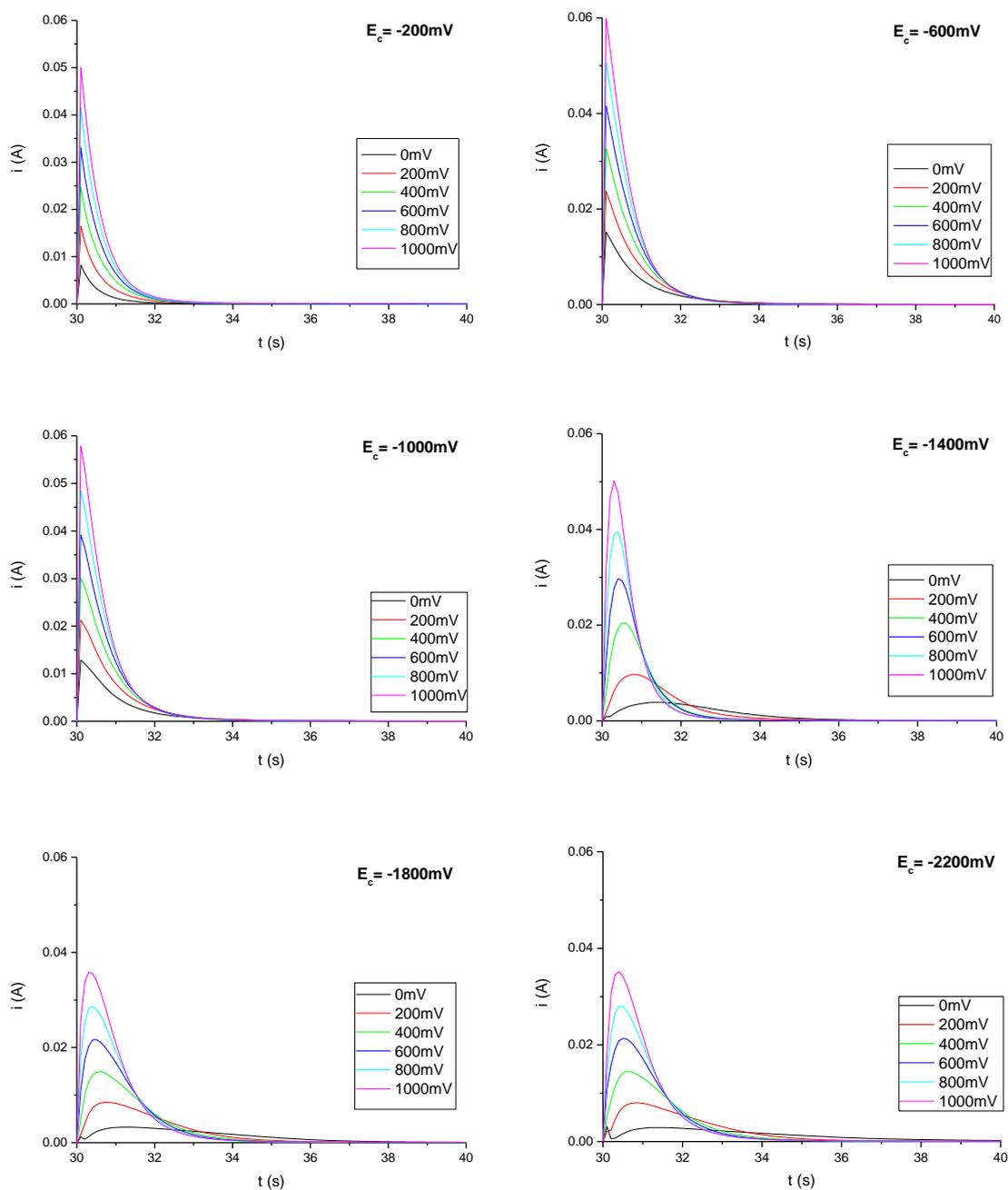
Hechos similares a los presentados en la *Figura 3.7* (distintos potenciales de reducción) en los que estados iniciales más reducidos dan velocidades de oxidación decrecientes son bastante usuales en bioquímica. En los sistemas biológicos se observan mecanismos en las moléculas que dirigen las funciones biológicas y que se conocen como *efectos alostéricos* o *cooperativos* (119-121).

### **3.5 Influencia del potencial de oxidación**

Podemos reproducir distintos estados de reducción-contracción o de reducción-compactación inicial y oxidar las películas de PEDOT hasta distintos potenciales de oxidación en cada caso. *Para el mismo estado inicial de reducción*, la oxidación a distintos potenciales anódicos arrancará (*reacción 3*) más electrones de cada cadena polimérica, generando más cargas positivas por cadena: con el potencial anódico controlamos, a través de la carga de oxidación, la concentración de centros activos que participarán en la reacción.

Los resultados obtenidos ilustrarán la influencia del estado inicial de reducción-contracción, o de reducción-compactación en la cinética de oxidación del polímero. Se presentan en la *Figura 3.10*, los cronoamperogramas experimentales obtenidos para la oxidación de la película a distintos potenciales anódicos (0, 200, 400, 600 y 800 mV). En cada serie experimental se parte de un estado de reducción-compactación diferente, conseguido al reducir la película durante 30 s, cada vez a un potencial catódico de pre-polarización: -200, -600, -1000, -1400, -1800 y -2200 mV.

En la evolución de los cronoamperogramas de la *Figura 3.10*, puede verse como la intensidad y forma del pico de oxidación del polímero cambia tras la reducción-compactación a potenciales de pre-polarización catódicos por encima de -600mV. Después de potenciales de reducción menores la corriente salta bruscamente formando un pico muy agudo y luego cae progresivamente. Después de reducción a potenciales más catódicos se forma el máximo de oxidación-nucleación-coalescencia (122-127). Además, se observa un desplazamiento del máximo de oxidación hacia tiempos menores e intensidades mayores (es decir, mayores cargas de oxidación en la *reacción 3*) cuando, para la misma reducción-compactación, el potencial anódico de oxidación es mayor.



**Figura 3.10** Respuestas cronoamperométricas para un electrodo de Pt recubierto de PEDOT, en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, sometido a saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos mantenido durante 30 s, hasta los diferentes potenciales anódicos, reseñados en la figura.

### **3.6 Nuevas posibilidades para la cinética química.**

La *reacción 3* supone el intercambio de iones y disolvente con el medio, originando un gel denso. Fijándonos en la oxidación, *reacción 3 directa*, su ecuación cinética (energía de activación, coeficiente de reacción y órdenes de reacción) se puede obtener siguiendo una metodología cinética tradicional. Empleando el mismo estado de reducción inicial, se puede obtener la ecuación cinética de la reacción de oxidación cambiando una de las variables experimentales cada vez: concentración de electrolito, temperatura o potencial de oxidación (concentración de centros activos en la película). Obtendremos de esa forma un valor de la energía de activación, del coeficiente de reacción y de cada uno de los órdenes de reacción de los reactivos de la *reacción 3*.

Pero ahora la *Figura 3.5* indica que la oxidación provoca la actuación cooperativa de las cadenas poliméricas (*máquinas moleculares o motores moleculares*) generando volumen libre para almacenar contraiones y disolvente provocando cambios estructurales (oxidación-relajación e hinchado) en el material. La reducción del material produce su reducción-contracción, cierre de la estructura y de nuevo, reducción-compactación. Por lo tanto, con nuestro material podremos repetir la metodología que acabamos de describir para la cinética de oxidación, pero empezando desde un estado de reducción-compactación diferente cada vez. De acuerdo con los libros de texto actuales de química o bioquímica el procedimiento sería absurdo: una reacción tiene un valor constante de la energía de activación, de la constante cinética y de los órdenes de reacción. Sin embargo, esto es así cuando los reactivos son moléculas pequeñas (o iones) y reaccionan en estado gaseoso o en disoluciones diluidas. Hasta ahora no habíamos dispuesto de geles reactivos, similares a la matriz intracelular donde se originan las funciones biológicas, para comprobar ***qué le ocurre a la cinética química:***

- cuando uno de los **reactivos son cadenas poliméricas** que forman parte de un gel denso,
- cuando la reacción provoca **movimientos conformacionales** de las cadenas poliméricas
- y la actuación cooperativa de esos cambios conformacionales origina **cambios estructurales** (hinchado, contracción, compactación y relajación) del gel reactivo.

Este es el **objetivo** de los siguientes apartados: **obtener la ecuación cinética empírica de la oxidación de PEDOT (reacción 3 directa)** y ver **cómo influyen** cada uno de los **estados de reducción-compactación inicial** empleados para el estudio, **sobre el valor de: la energía de activación, del coeficiente cinético y de los órdenes de reacción.**

Ahora nos vamos a centrar en las respuestas cronoamperométricas, como las de la *Figura 3.10*. Un cronoamperograma representa la cinética de oxidación de la película. De acuerdo con la *reacción 3* y la ley de Faraday la carga consumida en cada salto de potencial por cronoamperometría ( $Q_{ox}$ ) determinará el número ( $n$ ) de aniones monovalentes intercambiados,

$$n = \frac{Q_{ox}}{e} \quad (4)$$

donde  $e$  es la carga del electrón.

Por lo tanto el número de moles ( $n'$ ) de aniones monovalentes intercambiados será:

$$n' = \frac{Q_{ox}}{Fe} \quad (5)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday (carga de un mol de electrones).

En general el número de aniones intercambiados de electrolito en los que la valencia del anión sea ( $z$ ) vendrá definido por  $n'$ :

$$n' = \frac{Q_{ox}}{zFe} \quad (6)$$

La velocidad de la oxidación vendrá definida por la variación de la concentración de iones (número de moles) en la película por unidad de tiempo. Como el volumen de la película cambia durante la reacción definiremos la concentración específica  $\left(\frac{n'}{w}\right)$ : por unidad de masa de la película reducida y seca que está reaccionando dentro del electrolito. Con ella la velocidad de oxidación específica ( $R_{ox}$ ) será, en cualquier punto del cronoamperograma, el número de moles ( $n'$ ) intercambiados por unidad de tiempo ( $t$ ) y por unidad de masa ( $w$ ) del polímero (reducido y seco). Teniendo en cuenta la *ecuación 6* y que la carga en un punto es la corriente ( $I$ ) que fluye por el tiempo ( $t$ ) que está fluyendo:

$$R_{ox} = \frac{n'}{wt} = \frac{Q_{ox}}{twzFe} = \frac{It}{twzFe} = \frac{I}{wzFe} = \frac{i}{zFe} \quad (7)$$

La última igualdad indica que la corriente específica,  $i$  (corriente por unidad de masa del polímero seco  $\left(\frac{I}{w}\right)$ , que reacciona dentro del electrolito al pasar la corriente) en cada punto del cronoamperograma de oxidación nos permite definir la velocidad de la reacción ( $R_{ox}$ ) en ese punto. Cualquier **respuesta cronoamperométrica representa**, por lo tanto la evolución de la velocidad de oxidación con el tiempo, es decir, **la cinética de la reacción**.

Por otro lado, siendo la *reacción 3* una reacción electroquímica, su velocidad, definida a través de la corriente específica ( $i$ ) que pasa será función de la sobretensión anódica ( $\eta$ ) aplicada y de las concentraciones de los reactivos ( $A^-$  y  $CA$ , ya definidos anteriormente), descrita por la ecuación básica de la cinética electroquímica, la Ec. De Butler-Volmer (ecuación 8):

$$i = k' \prod c_j^{\beta,j} \exp\left(\frac{\alpha' z F \eta}{RT}\right) \quad (8)$$

donde  $i$  indica la corriente específica (A/g), [o densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>) cuando se necesite],  $k'$  es el coeficiente de velocidad,  $\Pi$  es el producto de las concentraciones ( $c$ ) de los distintos reactivos ( $j$ ), siendo  $\beta$  el correspondiente orden de reacción relacionado con cada reactivo,  $\alpha'$  es el coeficiente de transferencia electrónica,  $\eta$  es el sobrepotencial de oxidación,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura.

Que es equivalente a la cinética empírica de cualquier reacción expresada de forma más general como:

$$R_{ox} \approx i = k' \prod c_j^{\beta,j} \exp\left(\frac{\alpha' z F \eta}{RT}\right) = k [A^-]^\alpha [CA]^\beta \quad (9)$$

Que nos recuerda que la velocidad de reacción  $R_{ox}$  es función del producto de concentraciones ( $c$ ) de los distintos reactantes ( $j$ ), siendo  $\alpha$  y  $\beta$  los correspondientes órdenes de reacción relacionados con cada reactivo,  $[A^-]$  es la concentración de la sal del contraión en disolución,  $[CA]$  es la concentración de centros activos en la película de

polímero y la expresión  $k = k' \exp\left(\frac{\alpha' z F \eta}{RT}\right)$ , relaciona las velocidades de reacción química y electroquímica,  $k$  y  $k'$ , respectivamente.

Tomando logaritmos de la *ecuación 9*:

$$\log R_{ox} \approx \log i = \log k + \alpha \log [A^-] + \beta \log [CA] \quad (10)$$

La *ecuación 10*, define la metodología cinética experimental que consiste en aplicar varios potenciales catódicos de reducción durante un tiempo (30 s) y una vez reducido el polímero, aplicar saltos de potencial a diferentes potenciales anódicos (lo que significa modificar la concentración del reactivo,  $PEDOT^{n+}$ ), para las distintas concentraciones de electrolito y temperatura. La relación entre  $R_{ox}$  y las variables estudiadas, permite obtener parámetros como  $\alpha$  (orden de reacción respecto a la concentración de centros activos,  $CA$ , en el polímero),  $\beta$  (orden de reacción respecto a la concentración de  $A^-$  en disolución),  $k$  (la constante de velocidad de la reacción) y  $E_a$  (la energía de activación), pues consideramos que la constante  $k$  sigue la Ley de Arrhenius, como la cinética química clásica prevé.

### **3.6.1 Oxidación de PEDOT: Cinética de reacción con tiempo de inducción**

Después de la reducción del polímero por pre-polarización de la película delgada de PEDOT durante 30 s a potenciales catódicos crecientes en LiClO<sub>4</sub> 0.1 M en acetonitrilo como disolvente, la oxidación posterior por saltos de potencial, produce las respuestas cronoamperométricas mostradas en las *Figuras 3.7 y 3.10*. Estos cronoamperogramas muestran máximos a tiempos de oxidación tanto mayores, cuanto mayor fue el potencial de reducción-compactación aplicado. Veremos ahora que la corriente de cada máximo permite obtener la velocidad inicial de oxidación ( $R_{ox}$  de la *ecuación 10*) del polímero.

Los cronoamperogramas son una representación indirecta de la cinética de la reacción de oxidación de PEDOT porque, como indica la *ecuación 7*,

$$R_{ox} = \frac{i}{zFe} \quad (11)$$

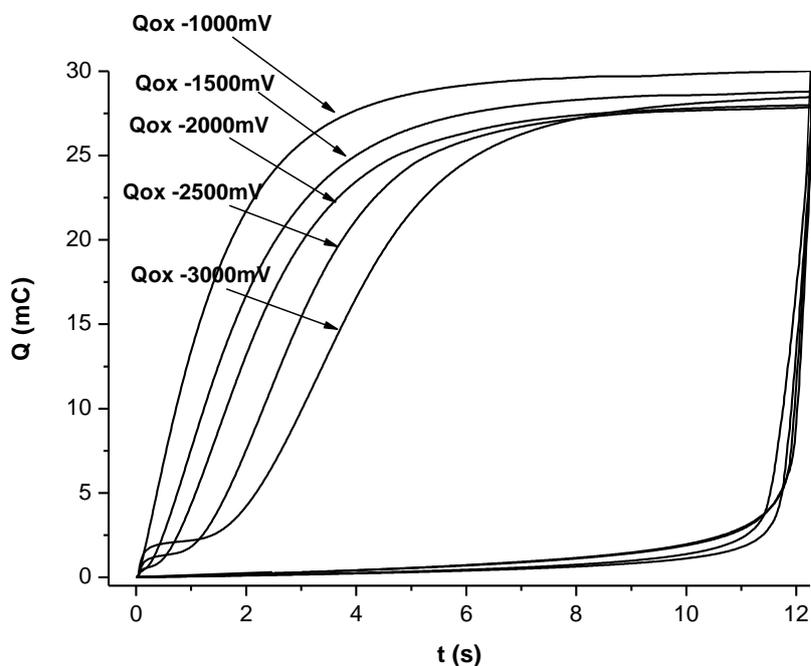
existe una relación directamente proporcional entre  $R_{ox}$  e  $i$  ( $R_{ox} \approx i$ ). Por integración de los cronoamperogramas se obtiene para cada valor de la corriente y en cada tiempo, la carga consumida, originando las respuestas cronocoulométricas, carga-tiempo (*Figura 3.11*). De acuerdo con la *ecuación 7*,

$$R_{ox} = \frac{Q_{ox}}{twzFe} \quad (12)$$

por lo que cada punto ( $t$ ) del cronocoulograma permite obtener la velocidad de la reacción en ese punto: la forma del cronocoulograma coincide con la forma típica de la cinética de la reacción. Para ello necesitaremos conocer la masa ( $w$ ) del polímero seco que está reaccionando dentro de la disolución y la carga,  $z$ , del contraión que se intercambia en la *reacción 3*.

La mayoría de las cinéticas de la *Figura 3.11* presentan un **tiempo de inducción**: al principio del salto de potencial pasa un poco de carga para ***cargar la doble capa eléctrica*** (DCE) y se ***detiene el flujo de carga*** por un tiempo (el tiempo de inducción) transcurrido el cual empieza la reacción (comienza a incrementarse el consumo de carga) de ***oxidación del polímero de forma acelerada*** (la pendiente de la curva aumenta con el tiempo de

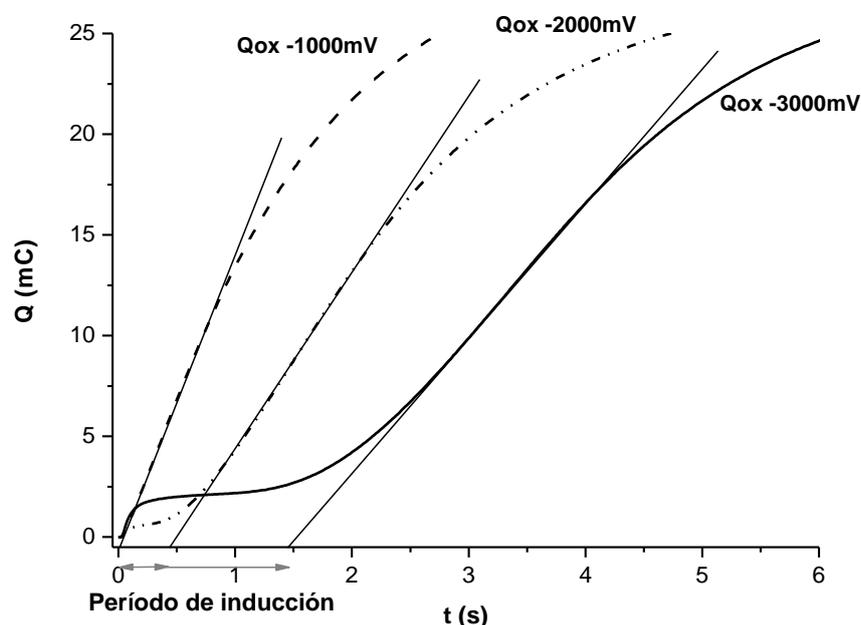
reacción) pasando por un *punto de inflexión* donde la *velocidad de reacción* (la pendiente de la curva) *empieza a disminuir*.



**Figura 3.11** Cronocoulogramas obtenidos por integración de las respuestas cronoamperométricas experimentales representadas en la figura 3.7. Saltos de potencial desde varios potenciales catódicos -1000, -1500, -2000, -2500 y -3000 mV, a un mismo potencial anódico: 500mV. El ciclo (loop) de relajación conformacional se obtiene dibujando/representando la evolución de la carga de reducción respecto de una escala a tiempo invertido.

El tiempo, o período, de inducción (Figura 3.12) se obtiene, para cada cinética, por intersección entre la tangente a la curva en el punto de inflexión y el eje de abscisas. De acuerdo con el *método cinético de las velocidades iniciales* la pendiente de dicha tangente será la *velocidad inicial de oxidación del polímero* que necesitamos en la *ecuación 10*, para poder llegar a obtener las energías de activación, los coeficientes cinéticos y los órdenes de reacción. La velocidad inicial para cada proceso de oxidación se obtendrá, por lo tanto, de la pendiente en los puntos de inflexión de los cronocoulogramas y dicha pendiente es:  $\left(\frac{dQ}{dt} = i\right)$  la corriente en el correspondiente máximo cronoamperométrico

de las Figuras 3.7 y 3.10. Esta corriente permite obtener la velocidad inicial de la reacción de oxidación mediante la ecuación 11.



**Figura 3.12** Los cronocoulogramas experimentales presentan una cinética de reacción con tiempos de inducción. Se representan los saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos: -1000, -2000 y -3000 mV, hasta un mismo potencial anódico: 500mV.

La reacción de oxidación, representada en ecuación 3 directa, tiene lugar entre los *centros activos*,  $CA = PEDOT^{n+}$ , generados después de la oxidación en las cadenas de polímero neutro y los *contraiones* ( $A^- = ClO_4^-$ ), que entran en el polímero procedentes de la *disolución*. La cinética empírica para la reacción de oxidación de PEDOT (ecuación 3) la podremos explicar, desde las ecuaciones 7 y 10, como la variación de la concentración de centros activos en la película con el tiempo de reacción:

$$R_{ox} (mol L^{-1} s^{-1}) = - \frac{d[PEDOT^{n+}]}{dt} = \frac{1}{wF} \frac{dQ_{ox}}{dt} = \frac{i}{wF} = k [ClO_4^-]^\alpha [PEDOT^{n+}]^\beta \quad (13)$$

**Ecuación 13.** La ecuación cinética empírica para la oxidación de PEDOT, donde:

$\frac{dQ_{ox}}{dt} (C s^{-1}) = i(A)$ ,  $F$  es la constante de Faraday ( $F = 96500 C mol^{-1}$ ),  $w$  se obtuvo de las

*pesadas experimentales del polímero,  $k$  es la constante de velocidad química o coeficiente de velocidad químico,  $[ClO_4^-]$  y  $[PEDOT^{n+}]$  son las concentraciones del electrolito y de centros activos en la oxidación, respectivamente y  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción respecto a contraiones ( $ClO_4^-$ ) y centros activos ( $PEDOT^{n+}$ ) creados en las cadenas de polímero oxidadas, respectivamente. Las ecuaciones 9 y 13 son equivalentes, donde  $k$  y  $k'$  se relacionan:  $k = k' \exp\left(\frac{\alpha'zF\eta}{RT}\right)$ .*

Por otro lado, a partir del peso de las películas de PEDOT sintetizadas en el laboratorio y la carga de oxidación medida en los cronoamperogramas de cada experiencia, pueden obtenerse varios parámetros de la reacción de oxidación.

Considerando el peso del polímero ( $w$ ) y la densidad de PEDOT,  $\rho = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$  (102), pueden obtenerse mediante cálculos sencillos el volumen medio de la película ( $V$ ) y su espesor medio ( $h$ ):

$$\rho = \frac{w}{V} \rightarrow V = \frac{w}{\rho} = \frac{0.3582 \times 10^{-3} \text{ g}}{1.49 \text{ g cm}^{-3}} = 2.4040 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad (14)$$

y conocida la relación entre volumen  $V$  y área  $A$ :  $V = A \cdot h$ , donde  $h$  es el espesor y  $A$  el área superficial del electrodo de platino (conocida,  $A = 1 \text{ cm}^2$ ), el espesor medio durante la reacción de la película puede obtenerse:

$$h = \frac{V}{A} = \frac{2.4040 \times 10^{-4} \text{ cm}^3}{1 \text{ cm}^2} = 2.4040 \times 10^{-4} \text{ cm} = 2.4 \text{ } \mu\text{m} \quad (15)$$

La concentración de centros activos  $[PEDOT^{n+}]$ , ya definidos anteriormente como *aquellos lugares a lo largo de las cadenas de polímero susceptibles de almacenar carga positiva después de la oxidación electroquímica*, puede calcularse a partir de la carga consumida en la oxidación cronoamperométrica ( $Q_{ox}$ , mC), el peso de la película de polímero ( $0.36 \pm 0.05 \text{ mg}$ ) y la densidad media del polímero ( $\rho$ ):

$$[PEDOT^{n+}] (\text{mol } e^- \text{ L}^{-1}) = [CA] (\text{mol } e^- \text{ L}^{-1}) = \frac{Q_{ox}(\text{C})}{96485(\text{C mol}^{-1})} \times \frac{\rho(\text{g L}^{-1})}{w(\text{g})} \quad (16)$$

En la *Figura 3.11*, también se muestran los cronocoulogramas correspondientes a la reacción de reducción, *ecuación 3 inversa*. Se obtuvieron por un salto de potencial inverso y hacia el potencial inicial. Como resultado de las reacciones de oxidación-reducción se obtiene un bucle de relajación, similar a las relajaciones magnéticas, mecánicas o dieléctricas, que insinúa la presencia de una relajación conformacional estimulada por la reacción electroquímica. En contraste con los bucles de relajación magnéticos, mecánicos o dieléctricos, la anchura/extensión de la zona de relajación electroactiva y los tiempos de relajación que se observan, están bajo control de la pre-polarización catódica. Este hecho puede abrir nuevas posibilidades para estudiar la memoria de relajación. Ambas formas de mostrar los resultados experimentales (*Figuras 3.7 y 3.11*) se han denominado a lo largo de la historia como “resultados electroquímicos anómalos”, “efecto memoria”, “efecto de relajación” o “efecto asimétrico” (128-133).



### **3.6.2 Control cinético químico y órdenes de reacción**

Retomando la *ecuación 10* y aplicando logaritmos obtenemos:

$$\log R_{ox} = \log k + \alpha \log [ClO_4^-] + \beta \log [PEDOT^{n+}] \quad (17)$$

Esta ecuación define la dependencia de la velocidad de oxidación de PEDOT con la temperatura ( $k$ , definida según la *Ley de Arrhenius* como:  $k = A \exp(-E_a / RT)$ ), y las concentraciones de reactivos,  $[ClO_4^-]$  y  $[PEDOT^{n+}]$ . Nos va a permitir comprobar, a partir de determinaciones experimentales de  $R_{ox}$ , si la oxidación sucede bajo control químico, y si es así, obtener  $k$ ,  $E_a$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ .

El polímero se oxida mediante saltos de potencial desde un mismo potencial catódico de reducción que mantenido durante un tiempo constante de reducción de 30 s, nos permite empezar la reacción, cada vez, desde un mismo estado inicial reducción. Entonces el potencial salta hasta un mismo potencial anódico cada vez (lo que implica una concentración constante de centros activos  $[PEDOT^{n+}]$ ). El proceso se repite para distintas concentraciones de la sal  $[ClO_4^-]$  manteniendo constante la temperatura y en atmósfera de nitrógeno.

En estas condiciones la *ecuación 17* quedará:

$$\log R_{ox} = \log R_0 + \alpha \log [ClO_4^-] \quad (18)$$

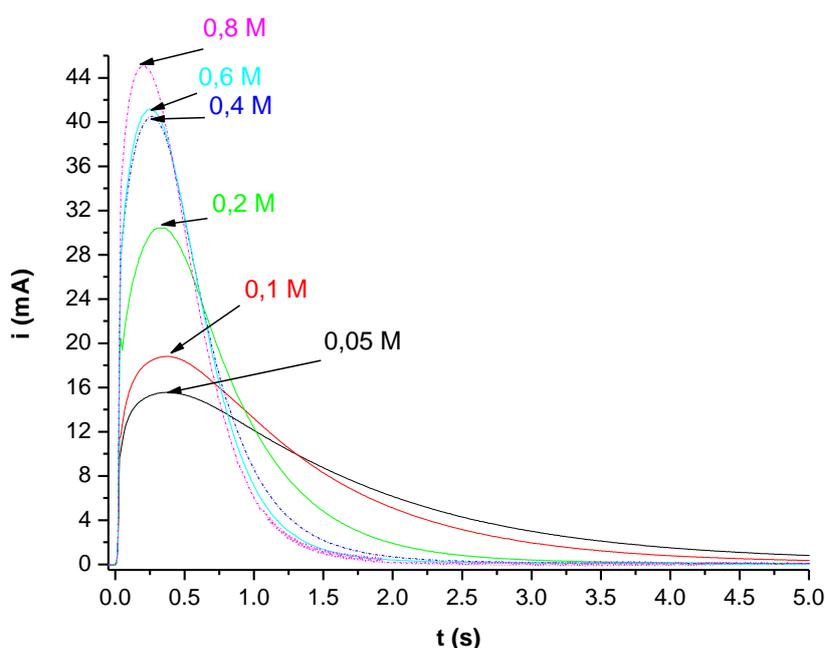
donde todas los valores constantes se han reagrupado en  $R_0$ :

$$\log R_0 = \log k + \beta \log [PEDOT^{n+}] \quad (19)$$

La *ecuación 18* indica que si la reacción ocurre bajo control químico existirá una dependencia doble logarítmica de la velocidad de oxidación inicial ( $R_{ox}$ ) del polímero con la concentración de  $[ClO_4^-]$  en la disolución. La pendiente de la recta es  $\alpha$ , la ordenada en el origen es  $R_0$  y a partir de la misma, conocida  $\beta$ , se determinará el valor del coeficiente cinético,  $k$ . La concentración de centros activos se obtiene (*ecuación 16*) de la carga

consumida en la oxidación, que es medida en cada uno de los cronoamperogramas experimentales, utilizando el software del potenciostato Autolab.

Un ejemplo de los resultados experimentales (respuestas cronoamperométricas) obtenidos por saltos de potencial desde  $-1000\text{ mV}$ , mantenido por 30 segundos, hasta  $600\text{ mV}$  para distintas concentraciones de sal, se muestran en la *Figura 3.13*. Son similares a las mostradas en la *Figura 3.10*.

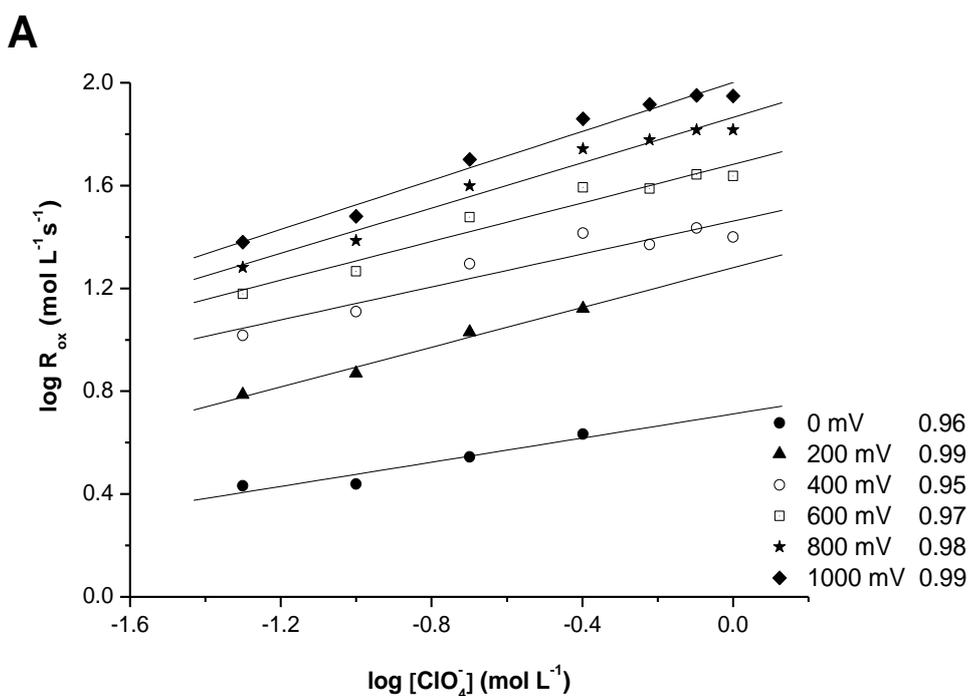


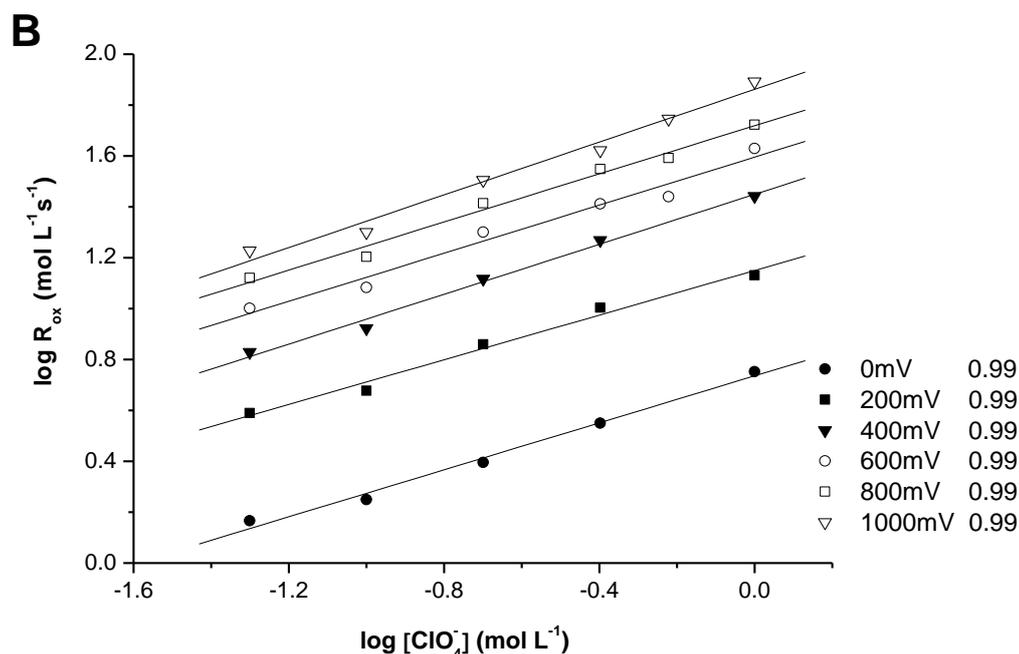
*Figura 3.13 Cronoamperogramas experimentales para distintas concentraciones de electrolito en acetonitrilo,  $[\text{ClO}_4^-] = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  y  $0.8\text{ M}$ , cuando el salto de potencial aplicado fue desde un potencial catódico de pre-polarización de  $-1000\text{ mV}$ , mantenido  $30\text{ s}$ , hasta un potencial anódico de  $600\text{ mV}$ . Las experiencias se desarrollaron en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.*

La corriente específica en cada uno de los máximos nos permite determinar, según se describió en la *Figura 3.12* y mediante la *ecuación 7*, la velocidad de oxidación inicial  $R_0$  en la correspondiente concentración de electrolito.

El procedimiento completo puede ser repetido ahora para un estado final de oxidación de la película de PEDOT distinto. La *Figura 3.14 (A)* muestra los resultados experimentales alcanzados para las concentraciones: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, cuando el potencial de reducción-compactación fue -1000 mV. Los resultados se repitieron para varios potenciales de oxidación: 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV así como para el potencial de reducción-compactación de -2000 mV, *Figura 3.14 (B)*.

En la *Figura 3.14 (A y B)*, se muestra la relación doblemente logarítmica entre los valores de  $R_{ox}$  y  $[\text{ClO}_4^-]$ , expresada en *ecuación 18*, que indica el control químico del proceso.





*Figura 3.14 Representación doble logarítmica, ecuación 18, de la velocidad de oxidación ( $R_{ox}$ ) obtenida de los máximos cronoamperométricos, respecto a la concentración de electrolito  $[ClO_4^-]$ . Los saltos de potencial se realizaron desde dos potenciales catódicos de reducción de la película:  $-1000mV$  (A) y  $-2000mV$  (B) durante 30s, hasta un potencial anódico de 0 mV, en disoluciones: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M de  $LiClO_4$  en acetonitrilo. El mismo procedimiento se repitió completo cambiando cada vez el potencial de oxidación: 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV. Se indican los coeficientes de correlación en la figura.*

De las pendientes de la *Figura 3.14*, se obtienen valores para el orden de reacción  $\alpha$ , *Tabla 3.1* ( $0.32 \leq \alpha \leq 0.52$ ) valores que son independientes del estado inicial de compactación y del potencial de oxidación, es decir, independientes de la concentración de centros activos ( $[PEDOT^{n+}]$ ).

**Tabla 3.1** A partir de los resultados de la Figura 3.14 y de la ecuación 18, se obtienen los datos más relevantes para el cálculo de  $\alpha$  y concentraciones de centros activos:  $R_0$  es la ordenada en el origen,  $\alpha$  es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del electrolito. Para cada pre-polarización inicial constante sobre la película y cada potencial anódico ( $E$ ), variando la concentración de electrolito  $\text{LiClO}_4$  (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M) en acetonitrilo como disolvente.

$E_c = -1000\text{mV}$			
$E$ (mV)	$R_0$ ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$	$[\text{PEDOT}^{n+}]$ ( $\text{mol e}^- \text{L}^{-1}$ )
<b>200</b>	1.28	<b>0.39</b>	0.93
<b>400</b>	1.46	<b>0.32</b>	1.27
<b>600</b>	1.68	<b>0.38</b>	1.58
<b>800</b>	1.87	<b>0.44</b>	1.91
<b>1000</b>	2.00	<b>0.48</b>	2.28

$E_c = -2000\text{mV}$			
$E$ (mV)	$R_0$ ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\alpha$	$[\text{PEDOT}^{n+}]$ ( $\text{mol e}^- \text{L}^{-1}$ )
<b>0</b>	0.74	<b>0.46</b>	0.92
<b>200</b>	1.15	<b>0.44</b>	1.27
<b>400</b>	1.45	<b>0.49</b>	1.63
<b>600</b>	1.60	<b>0.47</b>	1.99
<b>800</b>	1.72	<b>0.47</b>	2.39
<b>1000</b>	1.86	<b>0.52</b>	2.92

**Influencia del estado inicial de reducción compactación**

La *ecuación 17*, también indica que  $k$  y  $\beta$  pueden obtenerse por saltos de potencial hasta diferentes potenciales anódicos (lo que supone distinta concentración de centros activos [ $PEDOT^{n+}$ ]), desde cada estado inicial de reducción-compactación, para una concentración de sal constante [ $ClO_4^-$ ] y temperatura constante. Lo que implica:

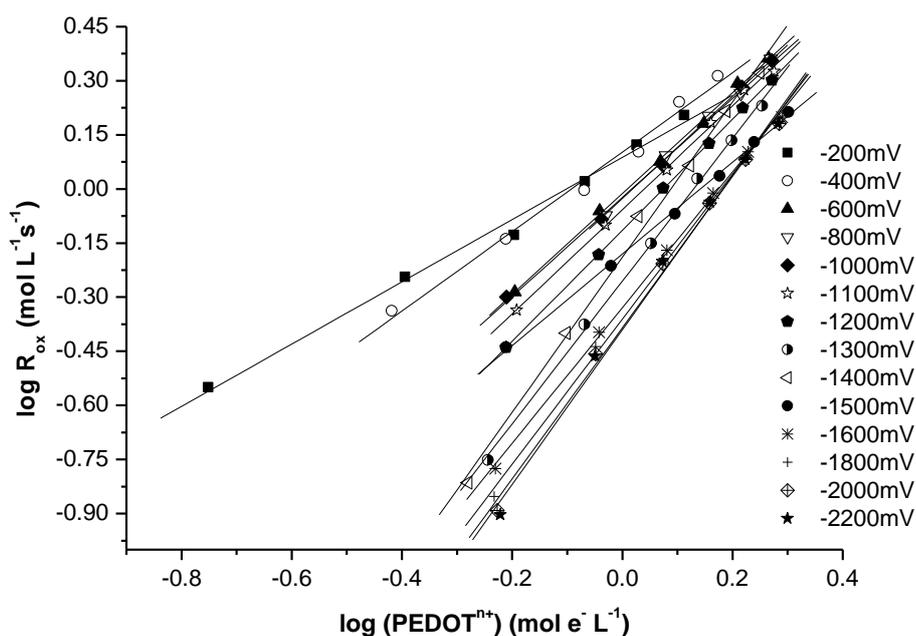
$$\log R_{ox} = \log R_o + \beta \log [PEDOT^{n+}] \quad (20)$$

siendo  $R_o$  la ordenada en el origen y  $\beta$  la pendiente de la recta, se muestra la representación doblemente logarítmica en la *Figura 3.15*. Ahora todos los valores constantes se han reagrupado en  $R_o$ :

$$\log R_o = \log k + \alpha \log [ClO_4^-] \quad (21)$$

Para poder representar la *ecuación 20* se hicieron saltos de potencial desde un potencial de reducción, mantenido por 30 s, hasta un potencial anódico distinto cada vez: 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV. De la carga consumida durante la oxidación, extraída de la integración de cada cronoamperograma, se obtuvo (*ecuación 16*) la concentración de centros activos para cada experimento. El procedimiento se repitió empezando cada vez desde un estado de reducción-compactación, conseguido al reducir el polímero a los siguientes potenciales catódicos: -200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400, -1500, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV, durante 30 segundos. Los resultados experimentales se muestran en la *Figura 3.15*.

La intensidad de los máximos cronoamperométricos experimentales, permite obtener la velocidad de la reacción ( $R_{ox}$ ), a partir de la *ecuación 13*. En *Figura 3.15*, se muestra la relación doblemente logarítmica esperada entre  $R_{ox}$  y [ $PEDOT^{n+}$ ], según la *ecuación 17*.



**Figura 3.15** Representación gráfica de la doble relación logarítmica, expresada en la ecuación 17, de la velocidad de oxidación ( $R_{ox}$ ) extraída de los máximos cronoamperométricos, respecto a la concentración de centros activos [ $PEDOT^{n+}$ ]. Las cronoamperometrías fueron obtenidas por saltos de potencial desde un potencial catódico de reducción aplicado durante 30 s, hasta diferentes potenciales anódicos (0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV), en disolución 0.1 M  $LiClO_4$  en acetonitrilo. Cada valor de [ $PEDOT^{n+}$ ], se obtuvo de la carga cronoamperométrica ( $Q_{ox}$ ) en cada salto. Se repitió este mismo procedimiento para los diferentes potenciales catódicos de pre-polarización (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400, -1500, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV). Los coeficientes de correlación  $>0.99$ .

Los resultados en las Figuras 3.14 y 3.15, nos permiten confirmar que: **la cinética de oxidación electroquímica de PEDOT se produce en torno al máximo cronoamperométrico bajo control químico.**

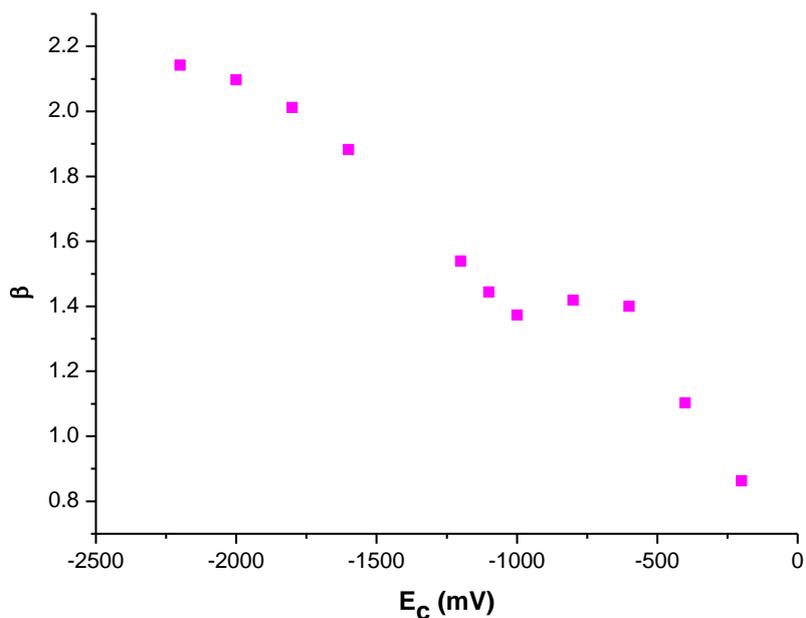
Observando la Figura 3.15, se ve cómo las pendientes de las rectas, que son el orden de reacción  $\beta$ , se incrementan con los estados de reducción-compactación iniciales conseguidos a potenciales de reducción crecientes. Teniendo en cuenta la ecuación 17, las

pendientes de las rectas indican los órdenes de reacción crecientes  $\beta$  (Tabla 3.2), cuando la oxidación comienza desde estados iniciales de reducción-compactación crecientes.

*Tabla 3.2 A partir de los resultados de la Figura 3.15, se ordenan en tablas, los datos más relevantes para el cálculo de  $\beta$  y coeficientes de velocidad:  $R_0$  es la ordenada en el origen,  $\beta$  es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del potencial catódico ecuación 20.*

$E_c$ (mV)	$R_0$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\beta$
<b>-200</b>	0.0922	<b>0.86</b>
<b>-400</b>	0.0940	<b>1.10</b>
<b>-600</b>	-0.0452	<b>1.40</b>
<b>-800</b>	-0.0420	<b>1.41</b>
<b>-1000</b>	-0.0595	<b>1.37</b>
<b>-1100</b>	-0.0940	<b>1.44</b>
<b>-1200</b>	-0.1589	<b>1.54</b>
<b>-1400</b>	-0.2844	<b>1.80</b>
<b>-1600</b>	-0.4019	<b>1.88</b>
<b>-1800</b>	-0.4444	<b>2.01</b>
<b>-2000</b>	-0.4751	<b>2.09</b>
<b>-2200</b>	-0.4849	<b>2.14</b>

Los valores del orden de reacción  $\beta$ , se representan en la Figura 3.16. Se observa cómo el orden de reacción respecto a los centros activos, [PEDOT<sup>n+</sup>], deja de ser constante (tal y como se describe en los libros de cinética química y bioquímica) dependiendo del estado inicial de reducción-compactación estructural del polímero. Dicho de otro modo, el orden de reacción  $\beta$  contiene información relacionada con los cambios estructurales (relajación-nucleación e hinchado) que origina la reacción de oxidación en el material. Es un orden de reacción estructural dependiente del estado de compactación conformacional inicial del polímero PEDOT.



**Figura 3.16** Evolución de  $\beta$ , orden de reacción de centros activos, respecto del potencial catódico (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV), mantenidos 30 s antes de la oxidación.

Esta variación, desde un punto de vista mecanístico, podría indicar que cada contraíón que, procedente de la disolución, se acerca a la película de polímero interacciona con un número creciente de cadenas poliméricas (de 0.8 a 2.2), cuanto mayor es el estado de compactación conformacional. La interacción con las cargas positivas que emergen en la oxidación sobre las cadenas de polímero, contribuye a la generación del volumen necesario para alojar a los contraíones, al final del proceso de oxidación, por difusión dentro del polímero.



### **3.6.3 Coeficientes de velocidad**

Conocidos los valores de  $R_0$  y  $\alpha$  que se obtienen de la *Figura 3.14* y se presentan en *Tabla 3.1* y los valores experimentales de las concentraciones de  $[ClO_4^-]$ , el coeficiente de velocidad  $k$  puede ser calculado a partir de la *ecuación 18*:

$$\log k = \log R_0 - \alpha \log [ClO_4^-]$$

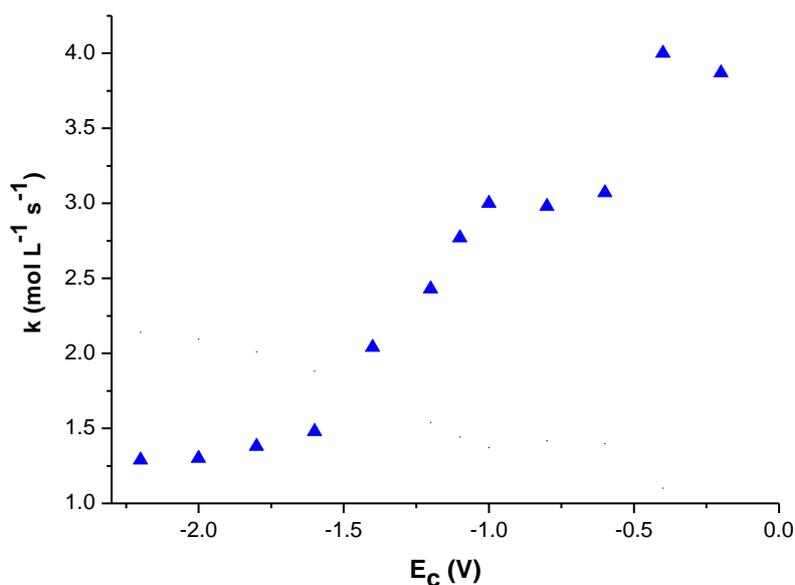
Para proceder a los cálculos de  $k$ , suponemos un valor de  $\alpha$  constante e igual a 0.5. Este es el valor más representativo en las experiencias, además ese orden de reacción ( $0.32 \leq \alpha \leq 0.52$ ), se considera independiente de los estados iniciales de reducción-compactación de PEDOT. La *Tabla 3.3* presenta los valores calculados para el coeficiente de velocidad  $k$ , para cada uno de los estados de reducción-compactación estudiados (conseguidos por reducción a distintos potenciales catódicos aplicados durante 30s).

*Tabla 3.3 A partir de los resultados de los órdenes de reacción  $\alpha$  y  $\beta$  (Figuras 3.14 y 3.15), se obtiene  $k$ , es el coeficiente de velocidad para diferentes condiciones de prepolarización iniciales de la película. El coeficiente de velocidad  $k$ , se extrae de la ecuación 17.*

$E_c$ (mV)	$R_o$ ( $mol L^{-1}s^{-1}$ )	$\alpha$	$\beta$	$k$ ( $mol L^{-1}s^{-1}$ )
<b>-200</b>	0.0922	0.5	0.86	<b>3.87</b>
<b>-400</b>	0.0940	0.5	1.10	<b>4.00</b>
<b>-600</b>	-0.0452	0.5	1.40	<b>3.07</b>
<b>-800</b>	-0.0420	0.5	1.41	<b>2.98</b>
<b>-1000</b>	-0.0595	0.5	1.37	<b>3.00</b>
<b>-1100</b>	-0.0940	0.5	1.44	<b>2.77</b>
<b>-1200</b>	-0.1589	0.5	1.54	<b>2.43</b>
<b>-1400</b>	-0.2844	0.5	1.80	<b>2.04</b>
<b>-1600</b>	-0.4019	0.5	1.88	<b>1.48</b>
<b>-1800</b>	-0.4444	0.5	2.01	<b>1.38</b>
<b>-2000</b>	-0.4751	0.5	2.09	<b>1.30</b>
<b>-2200</b>	-0.4849	0.5	2.14	<b>1.29</b>

De nuevo vemos que ahora los valores de  $k$  (denominada constante cinética en los libros de texto) han dejado de ser constantes. Cuando los valores de  $k$  son representados respecto a los potenciales catódicos de reducción-compactación, se observa en la *Figura 3.17* dos rangos para estos coeficientes de velocidad:

- uno en el que  $k$  es *independiente del estado inicial* después de la reducción a potenciales comprendidos entre -0.2 y -0.4 V
- y otro rango en el que  $k$  *disminuye cuanto mayor es el estado de reducción-compactación conformacional inicial alcanzado* por reducción a potenciales catódicos crecientes.



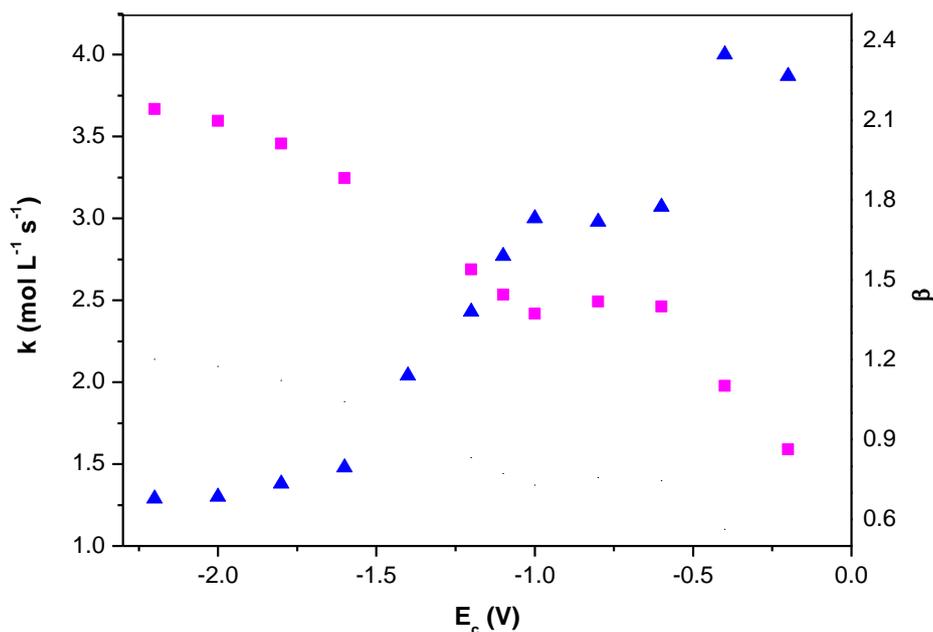
*Figura 3.17 Evolución de  $k$ , coeficiente cinético de velocidad de la reacción de oxidación de PEDOT, respecto de los potenciales catódicos de pre-polarización aplicados (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV), mantenidos 30 s, antes de la oxidación.*

Para reducciones electroquímicas por polarizaciones menos catódicas que  $-0.4\text{ V}$ , se obtiene un estado de reducción inicial con la estructura parcialmente contraída, pero todavía abierta. Por tanto el proceso siguiente de oxidación-hinchamiento-apertura ocurre bajo control difusional de los contraiones a través del polímero. El coeficiente de velocidad  $k$  para la reacción de oxidación es constante, como se espera para cualquier reacción química o electroquímica, e independiente del potencial catódico de prepolarización. A este potencial ( $-0.4\text{ V}$ ) se le denomina **potencial de cierre** ( $E_s$ ) del polímero, bajo las condiciones experimentales aplicadas.

En el potencial de cierre, que es el *potencial experimental mínimo que hace imposible el cierre y la compactación total del polímero*, el polímero está todavía parcialmente reducido atrapando dentro del mismo un gran porcentaje de los contraiones, y los correspondientes centros activos. Aparecen dos comportamientos diferentes cuando:

- las reducciones se realizan **para potenciales más anódicos que el potencial de cierre**, no permite que la estructura, **parcialmente abierta**, se cierre.
- las reducciones se realizan **para potenciales más catódicos que el potencial de cierre**, expulsan parte de estos contraiones originando **estados de compactación conformacional creciente**.

Es por ello que después de la reducción a potenciales catódicos altos, el coeficiente de velocidad ( $k$ ) de la oxidación de PEDOT, está influenciado por el grado de compactación de la estructura reducida del polímero. Así, cualquier reducción a potenciales catódicos mayores que el potencial de cierre  $E_s = -0.4\text{ V}$ , genera rápidos procesos conformacionales de reducción-compactación-cierre en la estructura. Se obtienen estructuras más empaquetadas por reducción para mayores potenciales catódicos y la velocidad de la oxidación posterior es más lenta cuanto mayor es el potencial catódico aplicado, es decir, cuanto más compactado es el estado inicial para la oxidación.



**Figura 3.18** Evolución de  $k$  (▲) y  $\beta$  (■), coeficiente de velocidad y orden de reacción respecto de  $[\text{PEDOT}^{n+}]$ , respectivamente, en función del potencial catódico de pre-polarización.

### Orden de reacción y coeficiente cinético estructurales

Puede observarse la evolución de los valores de  $\beta$  y  $k$  en la Figura 3.18. El orden de reacción de centros activos  $\beta$  aumenta con el estado de reducción-compactación inicial, mientras que  $k$  disminuye cuanto mayor es el potencial catódico aplicado  $E_c$ . Ante estos resultados podemos afirmar, que los coeficientes de velocidad deben incluir información estructural cuantitativa, relativa al estado inicial de compactación de la estructura conformacional de las cadenas en las películas del polímero PEDOT.

A modo de conclusión parcial, la oxidación de las películas de PEDOT ocurre, en el máximo cronoamperométrico, bajo control químico (Figuras 3.14 y 3.15), el coeficiente de velocidad y el orden de la reacción respecto a los centros activos cambian con el grado de reducción-compactación conformacional del estado inicial con el potencial catódico de pre-polarización. Con la finalidad de obtener una explicación cuantitativa para estos cambios, retomemos el modelo RCEE (103).

**Explicación teórica de las magnitudes cinéticas estructurales: modelo RCEE**

Para cualquier reacción electroquímica de polímeros conductores, el coeficiente de velocidad varía con la temperatura, mediante una relación de Arrhenius que puede expresarse como:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (22)$$

donde  $\Delta H$  es la entalpía molar parcial necesaria para oxidar un mol de segmentos poliméricos con las modificaciones conformacionales del polímero reactivo necesarias para generar el volumen indispensable para alojar los contraiones y el disolvente. Se compone de tres términos,  $\Delta H = \Delta H^* - z_r \eta + z_c \eta_c$ , siendo:

- $\Delta H^*$  la entalpía molar parcial del sistema polímero-disolvente-iones en ausencia de cualquier campo eléctrico y reacción química,
- $z_c \eta_c$  es la energía necesaria para compactar un mol de segmentos poliméricos por reducción mediante polarización catódica, a una sobretensión  $\eta_c$  y
- $z_r \eta$  es la energía necesaria para relajar, por oxidación a una sobretensión  $\eta$ , un mol de segmentos poliméricos compactados: es la componente electroquímica de la polarización anódica,
- $z_c$  y  $z_r$  son constantes: las cargas requeridas para compactar (por reducción/empaquetamiento) o relajar (por oxidación/relajación) un mol de segmentos poliméricos, respectivamente,
- $\eta_c$  es el sobrepotencial de compactación (que puede obtenerse a partir del potencial de cierre  $E_s$ :  $\eta_c = E_s - E_c$ , donde  $E_c$  es el potencial catódico aplicado durante 30s),
- y  $\eta$  es el sobrepotencial de oxidación-relajación.

Por lo tanto, la expresión anterior queda:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^* - z_r \eta + z_c \eta_c}{RT}\right) \quad (23)$$

Para un potencial de oxidación constante (es decir,  $\eta$  constante) y a temperatura constante, existe una dependencia semilogarítmica entre el coeficiente de velocidad y el potencial catódico de reducción compactación,  $\eta_c$ :

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{z_r \eta - \Delta H^*}{RT} - \frac{z_c \eta_c}{RT} = \ln k_1 - \frac{z_c \eta_c}{RT} \quad (24)$$

donde:  $\ln k_1 = \ln k_0 + \frac{z_r \eta - \Delta H^*}{RT}$

La *ecuación 24* describe los resultados experimentales obtenidos y presentados en la *Figura 3.18*: para estados iniciales obtenidos por reducción a potenciales superiores al de cierre, el coeficiente cinético disminuye exponencialmente con la energía de compactación inicial.

Para reducciones a cualquier potencial catódico por encima del potencial de cierre  $E_s$  (cuando  $E_s = E_c$  se anula el término  $\eta_c = 0$ ), se cumple:  $\ln k = \ln k_1$  y por tanto:

$$k = k_1 \quad (25)$$

El coeficiente cinético para estados iniciales abiertos alcanzados por reducción a potenciales inferiores al de cierre el coeficiente cinético toma valores constantes (*Figura 3.18*), como así lo definen los libros de texto actuales.

El coeficiente de velocidad de la oxidación electroquímica de PEDOT a temperatura constante, concentración de electrolito constante y sobrepotencial de oxidación constante, tiene **dos dominios o rangos diferentes** (*Figura 3.18*) **en función del potencial catódico de pre-polarización:**

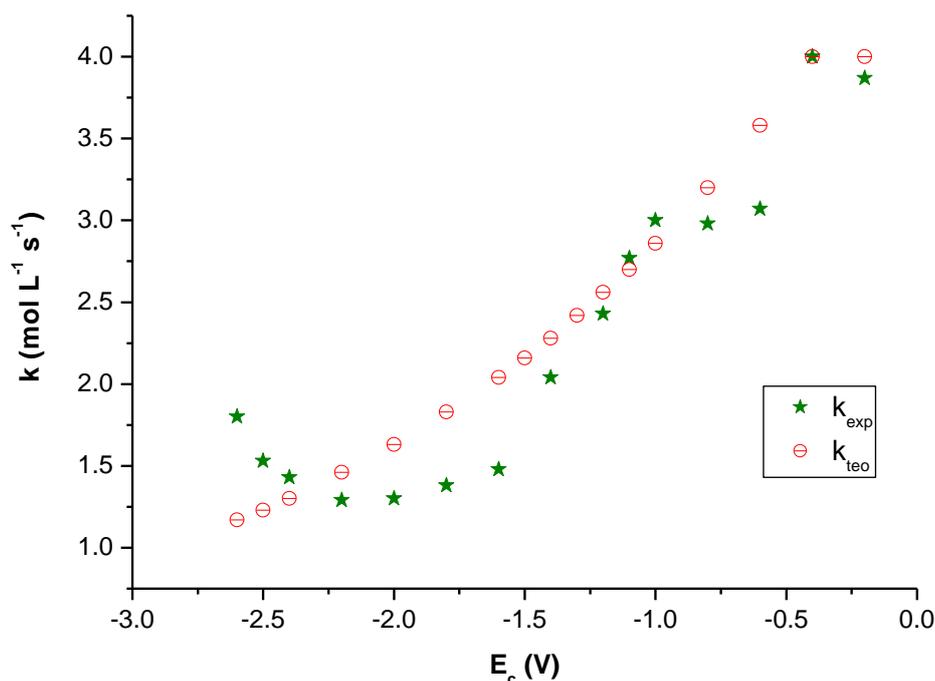
- $k$  conserva un valor **constante** cuando el sobrepotencial de compactación (o potencial de empaquetamiento conformacional),  $\eta_c$ , es cero (*ecuación 25*)
- y  $k$  sigue una **disminución o decaimiento exponencial** para potenciales catódicos de pre-polarización,  $\eta_c$ , crecientes (*ecuación 24*).

El *límite de potencial* entre ambas regiones, es el denominado anteriormente potencial de cierre de compactación-contracción del polímero,  $E_s$ .

A partir de los resultados experimentales obtenidos por los diferentes saltos catódicos de potencial y teniendo en cuenta la metodología del modelo *RCEE* (101), se puede calcular el valor de  $z_c = 1388.52 \text{Cmol}^{-1}$ . Sustituyendo dicho valor en la *ecuación 24* y dando valores a  $\eta_c$ , podemos observar una evolución de  $k$ , a la que denominaremos teórica y que compararemos con los valores de  $k$  experimentales en la *Figura 3.19*, donde se muestran los dos rangos de evolución en función del potencial catódico de pre-polarización.

**Tabla 3.4 Resultados experimentales y cálculo teórico del coeficiente de velocidad  $k$ , para películas de PEDOT. Se incluyen los potenciales catódicos de pre-polarización aplicados, mantenidos durante 30 s.**

$E_c$ (mV)	$k_{exp}$ ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_{teo}$ ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
-200	3.87	4.00
-400	4.00	4.00
-600	3.07	3.58
-800	2.98	3.20
-1000	3.00	2.86
-1100	2.77	2.70
-1200	2.43	2.56
-1400	2.04	2.28
-1600	1.48	2.04
-1800	1.38	1.83
-2000	1.30	1.63
-2200	1.29	1.46
-2400	1.43	1.30
-2500	1.53	1.23
-2600	1.80	1.17



**Figura 3.19** Evolución del coeficiente de velocidad de la oxidación de PEDOT a partir de los datos experimentales,  $k_{exp}$ , respecto al potencial catódico de pre-polarización mantenido por 30s y la evolución del coeficiente de velocidad teórico calculado,  $k_{teo}$ , de acuerdo con la ecuación 25, siendo  $z_c$  obtenido de resultados experimentales.

La evolución media de  $k$  está bien descrita por la evolución teórica. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que se pueden considerar *cuatro dominios o rangos* principales para la variación de  $k$ :

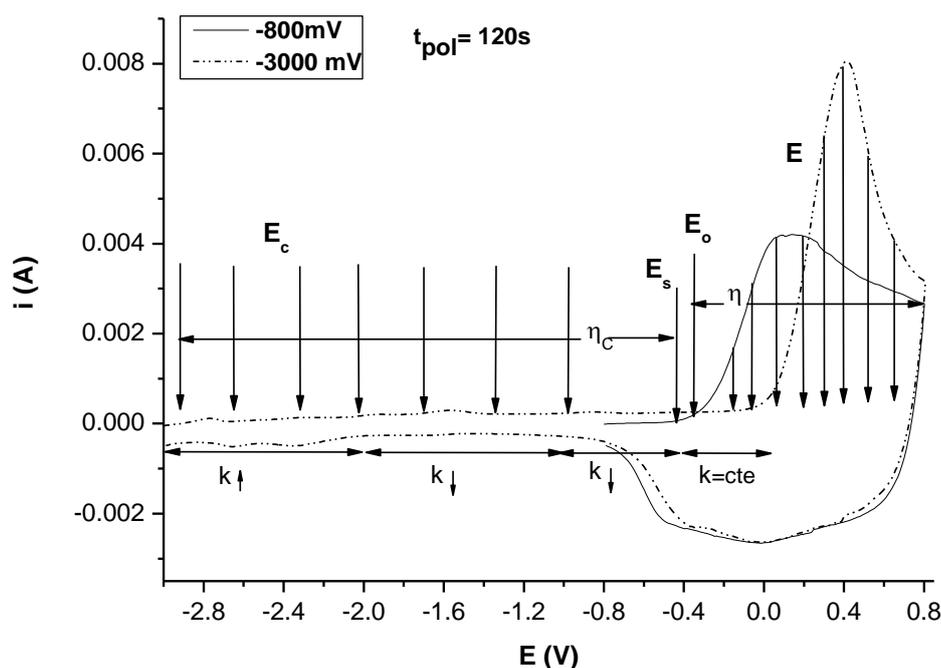
- cuando el estado inicial de la oxidación se obtiene por reducción a **potenciales catódicos mayores de -0.4 V** ( $E_c > -0.4$  V), los coeficientes de velocidad cinéticos son constantes,
- para potenciales catódicos de reducción, **entre -0.4 y -1.0 V** ( $-0.4 < E_c < -1.0$  V), se observa un decaimiento exponencial de  $k$ ,
- después otro decaimiento exponencial se observa entre estados iniciales de reducción **entre los valores -1.0 y -2.0 V** ( $-1.0 < E_c < -2.0$  V),

- y el tramo final, cuando los potenciales catódicos toman **valores mayores de -2.0 V** ( $E_c > -2.0 V$ ),  $k$  aumenta cuando el potencial catódico aumenta.

Este incremento final se atribuye a la presencia simultánea de un nuevo proceso, relacionado con la reducción de algún contaminante en el electrolito (por ejemplo, agua presente en concentraciones inferiores al 0.3 %, que generaría cierta descarga de hidrógeno en la interfaz metal-polímero, empujando y expandiendo la estructura del polímero). Los otros tres dominios, son atribuidos a la presencia simultánea de nuevos procesos que se correlacionan con los resultados voltamperométricos *Figura 3.3: dos procesos de oxidación* (se observan hombro y máximo) *y dos procesos de reducción* (se observan dos máximos), cada uno de ellos puede ser la etapa determinante de la velocidad para cada uno de los dos rangos, después de la reducción en los que  $k$  disminuye.

Los resultados de voltamperometría también indican que por reducción a potenciales anódicos mayores que 0.4 V, el material no está compactado. En la *Figura 3.20*, se presentan los cuatro dominios de  $k$ , junto con los potenciales de cierre  $E_s$ , y de oxidación  $E_o$ .

Estos hechos constituyen una paradoja electroquímica: cuanto más reducido es el estado inicial, menor es la velocidad de la oxidación subsiguiente. Según los textos de cinética química esperaríamos todo lo contrario: cuanto mayor es la concentración del reactivo (los centros activos en el polímero reducido) mayor sería la velocidad de reacción. Muchos de los sistemas biológicos estudiados presentan mecanismos en las funciones biológicas, que siguen esta misma paradoja. Por ejemplo, la molécula de hemoglobina tiene cuatro centros hemo (con un átomo de Fe). Si los cuatro grupos están reducidos, la velocidad de reacción con el oxígeno del primer grupo hemo tiene un coeficiente cinético muy bajo, la reacción del oxígeno con el segundo grupo hemo es más rápida, la del tercero aún más, siendo el coeficiente más elevado el de la reacción del cuarto grupo hemo con el oxígeno (*efecto cooperativo o alostérico*).



**Figura 3.20** Voltamperogramas de PEDOT aplicando potenciales catódicos:  $-3000\text{ mV}$  (línea discontinua, película reducida y compactada) y  $-800\text{ mV}$  (línea continua, película reducida y no compactada), mantenidos  $120\text{ s}$ , hasta un potencial anódico de  $800\text{ mV}$ . Siendo:  $E_s$  el potencial mínimo de cierre,  $E_c$  el potencial de compactación,  $\eta_c$  el sobrepotencial de cierre,  $E_o$  el potencial mínimo de apertura,  $E$  el potencial al que se oxida la película. La reducción para potenciales más catódicos que  $E_s$ , genera un sobrepotencial de oxidación  $\eta$ .

En los resultados cronoamperométricos de las Figuras 3.7 y 3.10 se aprecia cómo el proceso de oxidación para potenciales mayores de  $-0.4\text{ V}$ , presenta una caída difusional pura, pues al reducir la película a dicho potencial, la estructura no se compacta y en la posterior oxidación los contraiones no tienen impedimento para entrar y la oxidación ocurre por control difusional. Cuando el potencial de polarización aplicado es más catódico que el potencial de cierre ( $E_s$ ) los cronoamperogramas presentan un máximo (Figuras 3.7 y 3.10). Como ya se ha explicado anteriormente, este máximo se debe a procesos estructurales, la película se compacta impidiendo que los contraiones penetren en la red polimérica, en la oxidación posterior por relajación-nucleación.

### **3.6.4 Energía de activación y energía conformacional**

Siguiendo la cinética clásica y aplicando su metodología, según la Ley de Arrhenius  $k = A \exp(-E_a / RT)$ , retomando las expresiones previas a la *ecuación 10* y a partir de la *ecuación 17*, podemos obtener la energía de activación,  $E_a$ , realizando experiencias para diferentes temperaturas. En este caso la concentración de centros activos [ $PEDOT^{n+}$ ] permanece constante y la concentración de electrolito [ $ClO_4^-$ ] también, mientras que la temperatura varía.

$$\ln R_{ox} = cte + \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (26)$$

$$\ln R_{ox} = cte - \frac{E_a}{RT} \quad (27)$$

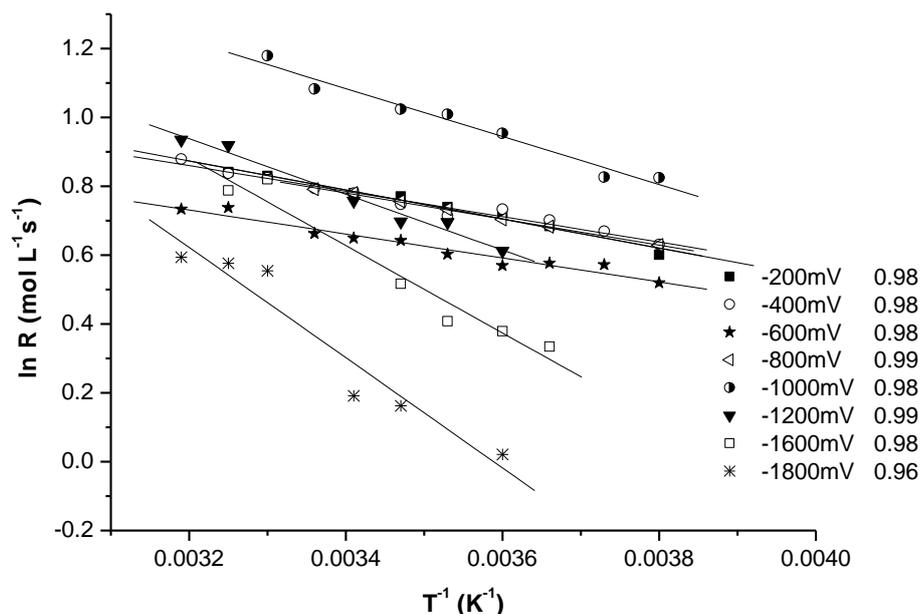
Esta expresión (*ecuación 27*) es la que permite relacionar los máximos cronoamperométricos ( $\ln R_{ox}$ ) con la temperatura en cada experiencia ( $1/T$ ).

Las películas de PEDOT, fueron electrogeneradas siguiendo la misma metodología ya explicada; pasando una corriente constante de 2 mA durante 150 s. Durante los experimentos a distintas temperaturas se realizaron los voltamperogramas de control de la carga de oxidación de las películas, en acetonitrilo con  $LiClO_4$  0.1 M. Los límites de potencial catódico y anódico fueron -1.6 V y 0.8 V, respectivamente, y a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Cuando la carga de oxidación en el voltamperograma de control después de una experiencia a una temperatura, disminuye por encima de un 6 % respecto a la observada en la película recién sintetizada, se genera otra nueva película.

Se emplearon dos celdas electroquímicas iguales, que contenían la disolución de trabajo. Una de las celdas, usada como referencia, se mantuvo a la temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ . En la segunda celda se ajustó la temperatura de la disolución a cada uno de los diferentes valores estudiados: -10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y  $40^\circ\text{C}$ , para cada una de las series experimentales. En ambas celdas se controló la temperatura de la solución de trabajo, dentro de la celda, con un termómetro y se mantuvieron ambas celdas en atmósfera de nitrógeno después de borbotear nitrógeno durante 20 minutos.

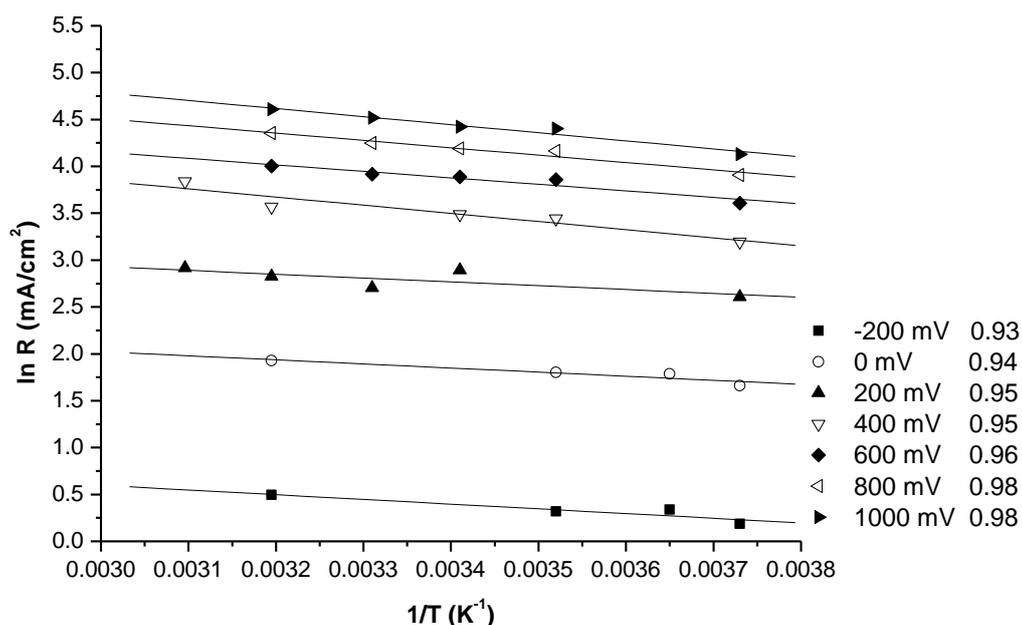
El electrodo de platino recubierto de PEDOT fue reducido y compactado cada vez a una temperatura constante de 25°C en la primera celda. Se estudiaron distintos estados iniciales de reducción-compactación alcanzados aplicando un potencial catódico de pre-polarización (-200, -400, -600, -800, -1000, -1200, -1600 o -1800 mV), durante 30 s en cada experiencia. Inmediatamente después el electrodo se trasladó a la segunda celda inmersa en un criostato y ya equilibrada a la temperatura de trabajo. En la segunda celda, se aplicó por 1 s el potencial de pre-polarización de nuevo, para asegurar el estado inicial de compactación, y después se realizó el salto de potencial a 800 mV para la oxidación de la película. Se parte de un estado inicial de reducción-compactación en el polímero cada vez y se salta hasta un mismo potencial anódico, lo que implica una concentración de centros activos constante [ $PEDOT^{n+}$ ]. También permanece constante así la concentración de contraiones en la disolución: 0.1 M de [ $ClO_4^-$ ] en acetonitrilo. Sólo la temperatura, la variable de estudio, se modifica entre dos experimentos.

La velocidad de oxidación, obtenida a partir de la corriente de los máximos cronoamperométricos para cada potencial de reducción-compactación, se incrementa con el aumento del potencial de reducción (*Figura 3.21*). Cuanto mayor es la temperatura los movimientos conformacionales de las cadenas de polímero y por tanto su reacción de oxidación, son más rápidos. Como se esperaba según *ecuación 27*, se encuentran evoluciones lineales de  $\ln R$  respecto de  $1/T$ . La pendiente de cada recta,  $E_a/R$ , permite calcular la energía de activación.



**Figura 3.21** Influencia de la temperatura en la oxidación de PEDOT, obtenida a partir de la ecuación 27. La reducción a cada potencial de pre-polarización, se realizó a 25°C en la primera celda, durante 30s en una disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo como disolvente, en atmósfera de nitrógeno y con electrodo Ag/AgCl como referencia. En la segunda, equilibrada a cada una de las temperaturas de trabajo y en atmósfera de nitrógeno, se aplicó la oxidación a 800 mV durante 30s con el mismo electrodo de referencia. El procedimiento se repitió para los diferentes potenciales catódicos de pre-polarización,  $E_c$ , mostrados en la figura y para las temperaturas. -10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C. Se indican los coeficientes de correlación en la figura.

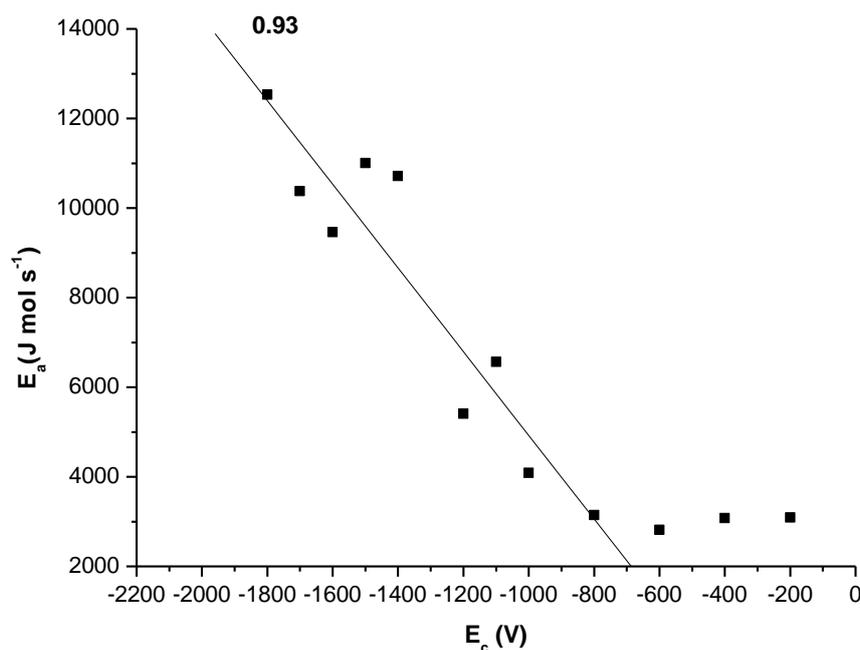
Cuando se realizan experiencias para un mismo potencial de pre-polarización (por ejemplo, -1000 mV) hasta diferentes potenciales anódicos (-200, 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV), lo que implica una concentración de centros activos variable [ $PEDOT^{n+}$ ], la pendiente de las rectas que relacionan  $\ln R$  vs  $1/T$  son prácticamente constantes, lo que indica que la  $E_a$  no varía cuando el estado inicial de compactación es el mismo (Figura 3.22).



**Figura 3.22** Influencia de la temperatura en la oxidación de PEDOT, obtenida a partir de la ecuación 27. La película fue reducida al potencial de prepolarización  $-1000\text{mV}$ , a  $25^\circ\text{C}$  en la primera celda, durante 30 s en una disolución  $0.1\text{ M LiClO}_4$  en acetonitrilo como disolvente, en atmósfera de nitrógeno y con electrodo  $\text{Ag/AgCl}$  como referencia. En la segunda, equilibrada a cada una de las temperaturas de trabajo y en atmósfera de nitrógeno, se aplicó el mismo potencial de pre-polarización durante 1 s ( $-1000\text{ mV}$ ) antes de someter a la película a la oxidación a diferentes potenciales anódicos ( $-200, 0, 200, 400, 600, 800$  y  $1000\text{ mV}$ ), durante 30 s con el mismo electrodo de referencia. El procedimiento se repitió para los diferentes potenciales anódicos,  $E$ , mostrados en la figura y para las temperaturas.  $-10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  y  $40^\circ\text{C}$ .

Que la energía de activación de una reacción sea constante, es lo esperado según la cinética clásica que estudiamos en cualquier libro de texto.

La Figura 3.23 muestra la evolución de la energía de activación de la reacción 3 en función del potencial de reducción-compactación.



**Figura 3.23** Evolución de la energía de activación ( $E_a$ ) como función del potencial catódico de pre-polarización,  $E_c$ , aplicado por 30 s. El potencial anódico de oxidación fue 800 mV. Se indica coeficiente de correlación en la figura.

En la *Figura 3.23*, se distinguen dos dominios para los valores de  $E_a$ :

- Cuando el estado inicial se obtiene por reducción-compactación a **potenciales menores que el potencial de cierre** ( $E_s = -0.4$  V), la **energía de activación es constante** e independiente del potencial de pre-polarización,
- sin embargo, para pre-polarizaciones **por encima del potencial de cierre**,  $E_s$ , se observa un **incremento de la energía de activación cuanto mayor es  $E_c$** .

Los resultados experimentales para las películas de PEDOT, tienen una mayor dispersión que para otros polímeros estudiados en el laboratorio, como son politiofeno (117) o polipirrol (118).

Los modelos electroquímicos explican la influencia del sobrepotencial anódico sobre la energía de activación de reacciones sencillas implicando una o dos transferencias electrónicas a través de la constante de velocidad, tal y como se extrae de la expresión:

$$k = k' \exp\left(\frac{\alpha' z F \eta}{RT}\right), \text{ que procede de la ecuación 9.}$$

Retomando las expresiones para la energía de activación en Termoquímica,  $E_a = RT + \Delta H$  y considerando el modelo de relajación (RCEE) ya presentado, según el cual:

$$\Delta H = \Delta H^* - z_r \eta + z_c \eta_c \quad (28)$$

cuyos sumandos han sido definidos previamente, se obtiene:

$$E_a = RT + \Delta H = RT + \Delta H^* - z_r \eta + z_c \eta_c \quad (29)$$

Y la ecuación 29, indica que la energía de activación cambia, para saltos de potencial al mismo potencial anódico (lo que implica que  $\eta$  es constante), como función del sobrepotencial catódico ( $\eta_c$ ) mantenido para el mismo tiempo de polarización de 30 s, así:

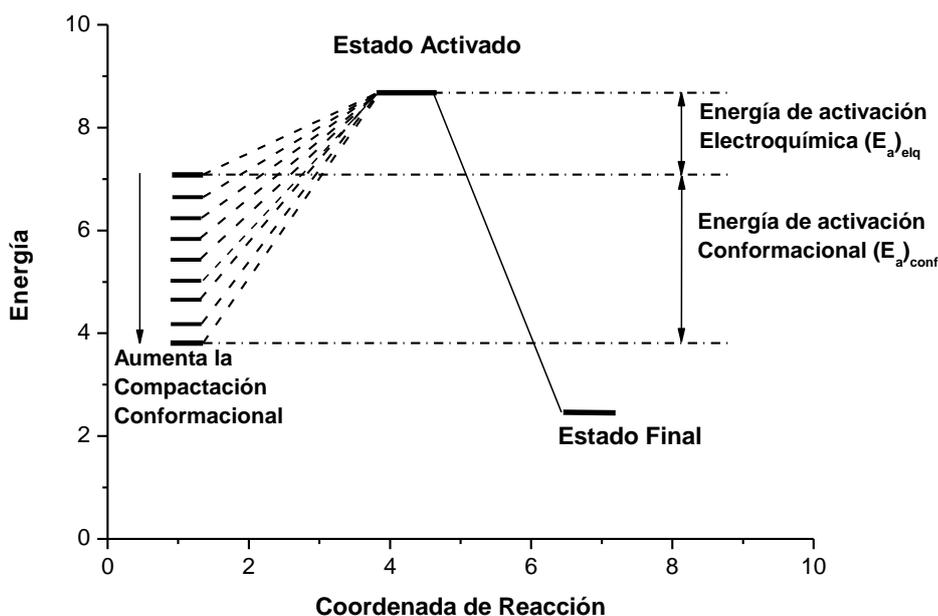
$$E_a = B + z_c \eta_c \quad (30)$$

donde,  $B = RT + \Delta H^* - z_r \eta$  es una constante, que denominamos '**energía de activación electroquímica**' de la reacción y  $z_c \eta_c$  es la energía molar de compactación conformacional o '**energía conformacional**'. La ecuación 31, por tanto, define dos rangos de energías de activación:

- podemos distinguir uno en el que la **energía de activación es constante**, para potenciales de pre-polarización anódicos,  $E_c$ , **que no alcanzan el potencial de cierre**,  $E_s$ , ( $E_c > E_s$ ,  $\eta_c = 0$  y la  $E_a = B$ ), es la energía de activación electroquímica ( $E_a$ )<sub>elq</sub>.
- por otro lado, para pre-polarizaciones a **potenciales catódicos mayores que el potencial de cierre** ( $E_c < E_s$  y  $\eta_c < 0$ ), la **energía de activación de la reacción de oxidación aumenta** linealmente con la energía de compactación ( $z_c \eta_c$ ) del estado inicial.

El significado físico de estos resultados, es que la energía conformacional de los estados iniciales de reducción-compactación aumenta con el incremento del potencial catódico de reducción. La oxidación electroquímica sólo puede iniciarse, después del salto de potencial anódico, por movimientos de relajación conformacional (oxidación-nucleación-relajación) generando el volumen requerido entre cadenas de polímero, para acomodar los contraiones que entran desde la disolución. La reacción sólo se inicia si se proporciona al sistema la energía de activación electroquímica  $(E_a)_{elq}$  y la energía conformacional  $(E_a)_{conf}$ , requerida para relajar las conformaciones adquiridas por el polímero compactado (Figura 3.24). Por tanto, cualquiera que sea el estado inicial de compactación la energía de activación de la reacción de oxidación tiene estas dos componentes:

$$E_a = (E_a)_{elq} + (E_a)_{conf} \quad (31)$$



**Figura 3.24** La energía de activación experimental para la oxidación de PEDOT mediante saltos de potencial desde diferentes pre-polarizaciones catódicas, está compuesta por: la energía de activación electroquímica,  $(E_a)_{elq}$ , y la energía de activación conformacional  $(E_a)_{conf}$ .

Los músculos artificiales son motores electroquímicos poliméricos macroscópicos que resultan de la energía conformacional de las máquinas moleculares constitutivas: las cadenas poliméricas. La energía conformacional que pueden almacenar y utilizar estas máquinas puede llegar a ser, *Figura 3.23*, muy superior a la energía de activación electroquímica. Este hecho predice grandes posibilidades de futuro para los músculos artificiales poliméricos. Se abre también la posibilidad para iniciar una cuantificación de las propiedades actuadoras, mecánicas y táctiles (45, 46, 134-138) de materiales densos.

# *Conclusiones*



#### 4. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron, de forma reproducible, tanto por los valores del peso de las películas de polímero obtenido, como por la carga almacenada en el mismo que fue medida mediante voltamperogramas de control, películas reproducibles de PEDOT a partir de disoluciones monoméricas de 3,4-etilendioxitiofeno.

- La oxidación/reducción de una película de PEDOT en disoluciones de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, provoca el intercambio de aniones y disolvente con la disolución para balancear la carga y mantener la presión osmótica.

- Para alojar o expulsar estas especies (aniones y disolvente) la reacción provoca cambios estructurales: el polímero se hincha durante la oxidación, mientras que durante la reducción se contrae, pasa por el potencial de cierre atrapando gran cantidad de contraiones y se compacta su estructura por reducción más allá del potencial de cierre.

- La cinética de oxidación del polímero se puede hacer siguiendo el método tradicional de las velocidades iniciales. Partiendo del mismo estado inicial de reducción conseguido al aplicar un potencial catódico por 30 s. Cada vez el polímero se oxida por un salto de potencial catódico hasta un potencial anódico. Las evoluciones tanto de la corriente, como de la carga, permiten seguir la cinética del proceso y obtener la velocidad inicial.

- Repitiendo el experimento a distintas temperaturas, en distintas concentraciones de electrolito o mediante saltos de potencial hasta distintos potenciales anódicos (distintas concentraciones de centros activos poliméricos) se obtienen los valores de la energía de activación ( $E_a$ ), el coeficiente cinético ( $k$ ) y los órdenes de reacción,  $\alpha$  y  $\beta$ .



- El orden de reacción respecto a los centros activos aumenta linealmente con la energía de compactación conformacional del estado inicial.
- El coeficiente cinético disminuye exponencialmente para estados iniciales de reducción-compactación crecientes. Este hecho, reproduce otros similares que ocurren con frecuencia en las reacciones biológicas funcionales y que allí se llaman fenómenos alostéricos o cooperativos.
- Se obtienen tantos valores de  $E_a$ ,  $k$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  como estados iniciales de reducción o reducción-compactación han sido estudiados: ni energías de activación, ni coeficientes cinéticos, ni órdenes de reacción, son constantes como describen los libros de texto.
- La energía de activación tiene dos componentes: la energía de activación electroquímica (constante) y la energía de compactación conformacional, que aumenta linealmente con la sobretensión de reducción-compactación. La energía de compactación conformacional llega a ser muy superior a la energía de activación electroquímica.
- Ahora con PEDOT y otros polímeros conductores, grafenos o nanotubos de carbono, el procedimiento completo se puede repetir desde un estado de reducción o reducción-compactación distinto, cada vez.
- El modelo de estimulación electroquímica de las relajaciones conformacionales explica teóricamente los resultados experimentales encontrados.



*Referencias  
Bibliográficas*



**5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Shirakawa H., MacDiarmid A.G., Heeger A.J., Louis E.J., Chiang C.K., *J Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578
2. C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S. Gau and A. MacDiarmid, *Phys. Rev. Letter*, 1977, 39, 1098-1101
3. P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 594, 1979.
4. H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 1862, 15, 161–163.
5. A. Dallolio, G. Dascola, V. Varacca and V. Bocchi, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1968, 267, 433–435.
6. T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11–20.
7. T. F. Otero, *Conducting Polymers: Bioinspired Intelligent Materials and Devices*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, 2016, vol. 19.
8. T. F. Otero, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. R. E. White, J. O. Bockris and B. E. Conway, Springer US, New York, 1999, pp. 307–434.
9. T. F. Otero, *Polym. Rev.*, 2013, 53, 311–351.
10. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa y G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 635 (1983)
11. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* 130, 2042 (1983)
12. M.R. Bryce. *Annu. Rep. Prog. Chem.* 82B, 377 (1985)
13. J.L Brédas, B. Thémans y J.M André, *Phys. Rev. B* 27.7827 (1984)
14. J.L Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* 18, 309 (1985)
15. G.P. Gardini, *Adv, Heterocycl. Chem.* 15, 67 (1973)
16. P. Kovacic, M.B. Jones, *Chem. Rev.* 87, 357 (1987)

17. Y. Cao., Q. Wu, K. Guo. R. Qian. *Makromol. Chem.* 185, 389 (1984)
18. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*: 87, 2289 (1983)
19. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* 135, 173 (1982)
20. M.R. Bryce. *Annu. Rep. Polym. Chem.* 23, 2441 (1985)
21. A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, *Chem. Scr.* 17, 145 (1981)
22. M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Kroumbi, J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 83, 1297 (1983)
23. T.F Otero, J. Rodríguez, *Synth. Met.* 26, 79 (1988)
24. J.M. Ko, H.W. Rhee, S.M. Park, C.Y. Kin, *J. Electrochem. Soc.* 137, 905 (1990)
25. A.F. Díaz, J. Castillo, J.A. Logan, W. Y. Lee. *J. Electroanal. Chem.* 129, 115 (1981)
26. *Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, ed. L. C. P. Almeida, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2013.
27. J. D. Morris, K. M. Wong, C. D. Penaherrera and C. K. Payne, *Biomater. Sci.*, 2016, 4, 331–337
28. T. F. Otero\* and J. G. Martinez. *J. Mater. Chem. B*, 2016, 4, 2069
29. T. Otero and J. Rodriguez, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379, 513–516.
30. I. Boyano, M. Bengoechea, I. de Meazza, O. Miguel, I. Cantero, E. Ochoteco, H. Grande, M. Lira-Cantu and P. Gomez-Romero, *J. Power Sources*, 2007, 174, 1206–1211.
31. Y. Lei, N. Sheng, A. Hyono, M. Ueda and T. Ohtsuka, *Prog. Org. Coat.*, 2014, 77, 774-784.
32. P. Christensen and A. Hamnett, *Electrochim. Acta*, 1991, 36, 1263–1286.
33. B. Krische and M. Zagorska, *Synth. Met.*, 1989, 28, C257–C262.

34. T. F. Otero, M. Marquez and I. J. Suarez, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 15429–15433.
35. I. Rodriguez, B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 491, 117–125.
36. Street, G. B.; Clarke, T. C. (1981). "Conducting Polymers: A Review of Recent Work". *IBM J. Res. Dev.* 25: 51–57. [doi:10.1147/rd.251.0051](https://doi.org/10.1147/rd.251.0051).
37. Schopf, G.; Koßmehl, G. (1997). "Polythiophenes-Electrically Conducting Polymers". *Adv. Polym. Sci. Advances in Polymer Science*. 129: 1–166. [doi:10.1007/BFb0008700](https://doi.org/10.1007/BFb0008700). ISBN 3-540-61857-0.
38. Roncali, Jean (1992). "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications". *Chemical Reviews*. 92 (4): 711. [doi:10.1021/cr00012a009](https://doi.org/10.1021/cr00012a009).
39. Roncali, Jean (1997). "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems". *Chemical Reviews*. 97 (1): 173–206. [doi:10.1021/cr950257t](https://doi.org/10.1021/cr950257t). [PMID 11848868](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11848868/).
40. McCullough, Richard D. (1998). "The Chemistry of Conducting Polythiophenes". *Advanced Materials*. 10 (2): 93. [doi:10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:293::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:293::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F).
41. Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R. (1999). "Molecular Engineering of p-Conjugated Polymers". *Adv. Polym. Sci. Advances in Polymer Science*. 145: 57–122. [doi:10.1007/3-540-70733-6\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-70733-6_2). ISBN 978-3-540-65210-6.
42. McQuade, D. Tyler; Pullen, Anthony E.; Swager, Timothy M. (2000). "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors". *Chemical Reviews*. 100 (7): 2537–74. [doi:10.1021/cr9801014](https://doi.org/10.1021/cr9801014). [PMID 11749295](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11749295/).
43. Mark C. Morvant, John R. Reynolds, *Synthetic Metals* 92 (1998) 57-61
44. Roland Hass, Jorge García-Cañadas, Germá García-Belmonte, *J. of Electroanal. Chem.* 577 (2005) 99–105
45. Skotheim AT, Elsenbaumer RL and Reynolds JR (eds), *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd edition. Marcel Dekker, New York (1998).

46. De Rossi D and Osada Y (eds), *Polymer Sensors and Actuators*. Springer- Verlag, Berlin (2000).
47. P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 268–320.
48. W. M. Kline, R. G. Lorenzini and G. A. Sotzing, *Color. Technol.*, 2014, 130, 73-80.
49. P. Camurlu, *RSC Adv.*, 2014, 4, 55832–55845.
50. J. Padilla, V. Seshadri, G. A. Sotzing and T. F. Otero, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 1931–1935.
51. V. Seshadri, J. Padilla, H. Bircan, B. Radmard, R. Draper, M. Wood, T. F. Otero and G. A. Sotzing, *Org. Electron.*, 2007, 8, 367–381.
52. C.R. Fincher, M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebels, L. Lauchlan, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmind, *Phys. Rev. B*20, 1589 (1979)
53. S. Kuwabata, H. Yoneyama, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 2247 (1984)
54. J. Carrasco, A. Figueras, T.F. Otero, E. Brillas, *Synth. Met.* 61, 253 (1993)
55. G. Abellán, J. G. Martínez, T. F. Otero, A. Ribera and E. Coronado, *Electrochem. Commun.*, 2014, 39, 15–18.
56. T. Otero, I. Boyano, M. Cortes and G. Vazquez, *Electrochim. Acta*, 2004, 49, 3719-3726.
57. L. Valero Conzuelo, J. Arias-Pardilla, J. V. Cauich-Rodriguez, M. Afra Smit and T. Fernandez Otero, *Sensors*, 2010, 10, 2638–2674. *Acta*, 2004, 49, 3719–3726.
58. McCullough, Richard D.; Tristram-Nagle, Stephanie; Williams, Shawn P.; Lowe, Renae D.; Jayaraman, Manikandan (1993). "Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers". *Journal of the American Chemical Society*. 115 (11): 4910. [doi:10.1021/ja00064a070](https://doi.org/10.1021/ja00064a070).
59. F.P. Bradner, J.S. Shapiro. H.J. Browley, D.L. Gerrard, W.F. Maddams, *Polymer*
60. T.F. Otero, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta* 39, 245 (1994)

61. A.A. Pud, *Synth. Met.* 66,1 (1994)
62. A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi. *C.R. Hebd. Seaces, Acad. Sci. Ser. C267*, 433 (1968)
63. B.J. Feldman, P. Buorgmayer, R. W. Murray, *J. Am, Chem. Soc.* 107. 872. (1985)
64. T. F. Otero, J. Rodríguez, "Electrochemomechanical and electro-chemopositioning devices: artificial muscles" en "Intrinsically conducting polymers: an emerging technology" Ed. por M. Aldissi, *Kluwer Academic Publishers* 179 (1993)
65. P. Marque, J. Roncali, *J. Phys. Chem.* 94, 8614 (1990)
66. Y. Qiu, J.R. Reynolds, *Pol. Eng. Sci.* 31, 6 (1991)
67. *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*, ed. J. P. Sauvage and P. Gaspard, *John Wiley & Sons, Weinheim*, 2011.
68. B. L. Feringa and W. R. Browne, *Molecular Switches: Volume 1 + 2*, *Wiley Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany*, 2011, 2nd Edn, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage.
69. R. Bissell, E. Cordova, A. Kaifer and J. Stoddart, *Nature*, 1994, 369, 133–137.
70. T.F.Otero, E. Angulo, *Solid State Ionics* 63-65, 803 (1993)
71. T.F. Otero, H.Grande and J.Rodríguez: *J.Phys.Chem.B*, 101, 8525-8433 (1997)
72. R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 966–978.
73. R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 679.
74. F.G. Cottrel, *Z. Phys. Chem.* 42, 385 (1902)
75. F.A. Posey, T. Morozumi, *J. Electrochm. Soc.* 113, 176
76. D. Kim, H. Reiss, H.M. Rabeony, *J. Phys. Chem.* 92, 2673 (1988)
77. W.D. Murphy, H. Reiss, H.M. Rabeony, *J. Phys. Chem.* 92, 7007 (1988)

78. H.Mao, J. Ochmanska, C.D. Paulse, P.G. Pickup, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 165 (1989)
79. P.J. Peerce, a.j. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 114, 89 (1989)
80. J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.* 165, 61 (1984)
81. J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91, 960 (1987)
82. S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4671 (1984)
83. J. Tanguy, M. Mermilliod, M. Hoclet, *J Electrochem. Soc.* 134, 795 (1987)
84. J. Tanguy, M. Slama, M. Hoclet, J.L Baudouin, *Synth. Met.* 28, C145 /1989)
85. G.S. Popkirov y E. Barsoukov, *J. Electroanal. Chem.* 383, 155 (1995)
86. T. Yeu, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1327 (1990)
87. T. Yeu, T.V. Nguyen R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1971 (1988)
88. J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* (1924)
89. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* 150 A, 203 (1930)
90. K. Micka, I. Rousar, V. Papez. *Electrochim. Acta* 35, 467 (1990)
91. K. Micka, I. Rousar, V. Papez. *Electrochim. Acta* 36, 2025 (1991)
92. D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, *Electrochim. Acta* 40, 1149 (1995)
93. D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, *J.Electrochem. Soc* 140, 3185 (1993)
94. E. Deus, O. Haas, J.B. Schlenoff, *J. Electrochem. Soc.* 142, 3256 (1995)
95. W.J. Albery, A.R Mount, *J. Electroanal. Chem.* 388, 1 (1995)
96. W.J. Albery, A.R Mount en “ *Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 1: Fundamentals*” M.E.G Lyons (ed.), Plenum Press 1994.
97. K. Aoki, Y. Tezuka, *J. Electroanal. Chem.*, 267, 55 (1989)

98. K. Aoki, Y. Tezuka, K. Shinozaki, H. Sato, *J. Electrochem. Soc. Jpn* 57, 397 (1989)
99. K. Aoki, J. Cao; Y. Hoshino. *Electrochim. Acta* 39, 2291 (1994)
100. K. Aoki. *J. Electroanal. Chem.*67, 373 (1994)
101. T.F. Otero, J. Carrasco, A. Figueras, E. Brillas, *J. Electroanal. Chem.* 370, 231 (1994)
102. Q. Pei, O. Inganas, *J. Phys. Chem.*, 96, 10507 (1993).
103. Otero TF, Grande H and Rodríguez J, *J Electroanal Chem* 394:211 (1995).
104. Otero TF and Ariza MJ, *J Phys Chem B* 107:13954 (2003).
105. Otero TF and Boyano I, *J Phys Chem B* 107:6730 (2003).
106. Otero TF and Boyano I, *Chem Phys Chem* 4:868 (2003).
107. T.F. Otero, H. Grande, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta*, Vol 41, N° 11/12, 1863 (1996).
108. Otero TF, *Artificial muscles, sensing and multifunctionality from the electrochemical properties of conductive polymers, in Intelligent Materials, ed. By Shahinpoor M and Schneider H-J. RSC, Oxford, pp. 142–190 (2008).*
109. Otero TF, *J Mater Chem* 19:681 (2009).
110. Smela E., *Adv Mater* 15:481 (2003).
111. Burgmayer P and Murray RW, *J Am Chem Soc* 104:6139 (1982).
112. Ehrenbeck K and Juttner K, *Electrochim Acta* 41:511 (1996).
113. Ariza MJ and Otero TF, *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp* 270:226 (2005).
114. Hillman AR, Swann MJ and Bruckenstein S, *J Electroanal Chem* 291:147 (2003).
115. Pigani L, Seeber R, Terzi F, Cerri O, Innocenti M, Udisti R, et al, *J Phys Chem* 51:2698 (2006).

116. Otero TF and Abadias R, *J Electroanal Chem* 610:96 (2007).
117. Otero TF and Santos F, *Electrochim Acta*, 53:3166 (2008).
118. Otero TF and García de Otaño JM, *Synth Met* 159:681 (2009).
119. A. Huxley and R. Simmons, *Nature*, 1971, 233, 533.
120. J. L. Vinkenborg, N. Karnowski and M. Famulok, *Nat. Chem. Biol.*, 2011, 7, 519–527.
121. B. Ma and R. Nussinov, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, 14, 652–659.
122. P.C. Bruce, C.A. Vincent, *Faraday, Discuss. Chem. Soc.* 88, 43 (1989)
123. Southampton Electrochemistry Group, “Instrumental Methods in electrochemistry, John Wiley & Sons Inc. 1985.
124. P.G. Pickup, R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem:* 195, 271 (1985).
125. C.D Paulse, P.G. Pickup, *J. Phys. Chem.* 92, 7002 (1988).
126. J.B Schlenoff, J.C. W Chien, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6269 (1987).
127. M.D. Levi, C. Lopez, E. Vielí, M.A. Vorotyntsev, *Electrochem. Acta.* 42, 757, (1997)
128. Odin C and Nechtschein M, *Synth Met* 41:2943 (1991).
129. Kalaji M, Peter L M, Abrantes L M and Mesquita JC, *J Electroanal Chem* 274:289 (1989).
130. Odin C and Nechtschein M, *Synth Met* 44:177 (1991).
131. Makoto U, *J Electrochem Soc* 14:3336 (1994).
132. Tezuka Y and Aoki K, *J Electroanal Chem* 273:168 (1989).
133. Tezuka Y, Ohyama S, Ishii T and Aoki K, *Bull Chem Soc Jpn* 64:2045 (1991).
134. Kaneto K, Kaneko M, Min Y and MacDiarmid AG, *Synth Met* 71:2211 (1995).

135. Otero TF, Angulo E, Rodriguez J and Santamaria C, *J Electroanal Chem* 341:369 (1992).
136. Otero TF and Cortes MT, *Sens Actuators B* 96:152 (2003).
137. Otero TF and Cortes MT, *AdvMater* 15:279 (2003).
138. Otero TF and Broschart M, *J Appl Electrochem* 36:205 (2006)



# *Índice de Figuras*



6. ÍNDICE DE FIGURAS

*Figura 1.1 Rango de conductividades de materiales aislantes, semiconductores y conductores. Representación aproximada del rango de conductividades de los polímeros conductores durante el dopado/desdopado y las posibilidades que presentan como materiales conductores.....29*

*Figura 1.2 Escala de conductividades en que se pueden mover algunos polímeros conductores mediante oxidación/reducción reversible y su comparación con algunos metales.....30*

*Figura 1.3 Estructuras químicas de monómeros y sus polímeros, pertenecientes a las principales familias de polímeros conductores: poliacetileno, politiofeno, polipirrol, polifuranos, polianilina y polycarbazol.....31*

*Figura 1.4 Orbitales de los heterociclopentadienos.....32*

*Figura 1.5 Mecanismo de dopado de poliacetileno, ejemplo de polímero lineal. Formación de polarón y bipolarón.....33*

*Figura 1.6 Formación/destrucción de un polarón en la cadena polimérica de una película de polipirrol por oxidación/reducción de la misma.....33*

*Figura 1.7 Bandas de valencia y de conducción en un polímero neutro y formación de las bandas polarónicas y bipolarónicas durante su oxidación.....34*

*Figura 1.8 Etapas en la electropolimerización de polímeros conductores. Se representan las principales etapas en la síntesis electroquímica de pirrol. Algunas etapas coexisten durante la síntesis de los polímeros conductores (28).....38*

*Figura 1.9 3,4- etilendioxitiofeno (EDOT), monómero empleado en esta tesis.....39*

*Figura 1.10 Polimerización de PEDOT, tal como se establece de forma general para PCs en las ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3, respectivamente. Las etapas son: iniciación/oxidación (1), condensación de radicales cationes (2) y oxidación polimérica (3).....40*

*Figura 1.11 Polímero PEDOT para el estudio de las cinéticas de oxidación.....41*

*Figura 1.12 Estructura coplanar de un polímero de la familia de los PTs y el cambio conformacional (torsión).....41*

*Figura 1.13 Producción de polarones y bipolarones en una cadena de PEDOT que se originan durante el dopado (oxidación) del polímero.....43*

*Figura 1.14 Voltamperograma mostrando los procesos de oxidación-reducción (dopado/desdopado reversible) de una película de PEDOT.....45*

*Figura 1.15 Entrada/salida de contraiones A<sup>-</sup> en la estructura del polímero PEDOT durante los procesos de Oxidación-Reducción en las cadenas del polímero.....46*

*Figura 1.16 Representación del cambio reversible de volumen asociado al proceso de dopado-desdopado (apertura-cierre) de la estructura conformacional de un polímero conductor. La estructura reducida es una estructura cerrada, compacta y de baja conductividad, en la que el polímero se comporta como un electrodo bidimensional. La estructura oxidada es una estructura abierta y conductora donde el polímero se comporta como un electrodo tridimensional.....47*

*Figura 2.1 Celda electroquímica para la electrogeneración de polímero conductor. Consta de un electrodo de trabajo (W.E.), un electrodo de referencia (R.E.) Ag/AgCl (3M Cl Crison Instruments) y un contraelectrodo (C.E.).....59*

*Figura 2.2 Potenciostato-galvanostato ECO CHEMISTRY AUTOLAB.....60*

[Figura 2.3 Baño Criostático JULABO F25.....60](#)

[Figura 2.4 Balanza Sartorius SC2.....61](#)

[Figura 2.5 Ultrasonidos Selecta.....61](#)

[Figura 2.6 Esquema de un salto cronopotenciométrico, en el que se fija un flujo de corriente constante  \$i\$ , durante un tiempo \( \$Q=i t\$ \) y se recoge la variación del potencial con el tiempo. El polímero se deposita a un potencial concreto.....63](#)

[Figura 2.7 Cronopotenciograma de la electrogeneración de una película de PEDOT sobre un electrodo de Pt, mediante flujo de corriente constante de 2 mA.....64](#)

[Figura 2.8 Variación cíclica de potenciales triangulares eléctricos aplicados sobre el electrodo, en función del tiempo en una experiencia de voltamperometría cíclica.....65](#)

[Figura 2.9 Ejemplo de una respuesta voltamperométrica obtenida para una película de PEDOT de 300mC de carga de polimerización. Los límites de potencial catódico y anódico fueron -1.6 y 0.8 V, respectivamente. Manteniendo una velocidad de barrido constante de 0.1 Vs<sup>-1</sup>.....66](#)

[Figura 2.10 Esquema salto de potencial de una onda cuadrada. Representa un salto de potencial de  \$E\_1\$  a  \$E\_2\$  en un proceso de polarización anódica \(oxidación\) y un salto de potencial de  \$E\_2\$  a  \$E\_1\$  para la polarización catódica \(reducción\). Los tiempos durante los cuales se mantiene la polarización en las experiencias, son variables.....67](#)

[Figura 2.11 Ejemplos de respuestas cronoamperométricas \(oxidación\) correspondientes a dos saltos de potencial, desde dos potenciales catódicos -800 y -1000mV a un mismo potencial anódico de 500mV.....68](#)

[Figura 2.12 Ejemplos de respuestas cronoamperométricas \(reducción\) correspondientes a dos saltos de potencial, desde un mismo potencial anódico 500mV a dos potenciales catódicos de -800 y -1000mV.....68](#)

*Figura 3.1 Representación de las pesadas de una serie de películas de 300mC de carga, valor medio (línea continua) y desviación estándar del conjunto (líneas discontinuas).76*

*Figura 3.2. Esquema de la conexión entre potencioestado (AUTOLAB), el ordenador y la celda electroquímica utilizada para la síntesis de las películas y su caracterización electroquímica.....77*

*Figura 3.3 Voltamperometría cíclica para el control de la electroactividad de cinco películas después de la electropolimerización. Cada película de PEDOT fue electrogenerada en una disolución de 10 mM 3,4-etilendioxitiofeno, 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, el depósito de carga fue de 300 mC cm<sup>-2</sup>, sobre electrodo de trabajo de Pt y bajo una densidad de corriente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup>. La velocidad de barrido empleada fue 0.1 V.s<sup>-1</sup>, el límite de potencial catódico -1.6 V, el límite de potencial anódico 0.8 V en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub>.....79*

*Figura 3.4 Cargas de oxidación medidas en películas de varias series experimentales mediante Voltamperometría: carga de oxidación media (línea continua) y desviación estándar (línea discontinua). Cada película de PEDOT fue electrogenerada en una disolución de 10 mM 3,4-etilendioxitiofeno, 0.1M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, el depósito de carga fue de 300 mC cm<sup>-2</sup>, sobre electrodo de trabajo de Pt y bajo una densidad de corriente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup>. Las voltamperometrías fueron reproducidas con una velocidad de barrido de 0.1 V.s<sup>-1</sup> y entre límites de potencial catódico y anódico, -1.6 y 0.8 V, respectivamente.....80*

*Figura 3.5 Voltamperometría cíclica obtenida de una película de PEDOT en una disolución de 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, entre diferentes potenciales catódicos (-800, -1000, -1200, -1400, -1600, -1800, -2000, -2500 y -3000 mV), mantenidos durante 120 s (t<sub>pol</sub>, que significa tiempo de polarización), hasta un mismo potencial anódico, 800 mV vs. Ag/AgCl, a una velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup> y 25°C. Se muestran los procesos de relajación/hinchamiento/aumento de volumen y reducción/compactación.....82*

*Figura 3.6 Representación del cambio reversible de volumen asociado al proceso de dopado-desdopado (apertura-cierre) de la estructura conformacional de un polímero*

conductor. La estructura 1 es una estructura cerrada, compacta y de baja conductividad, el polímero se comporta como un electrodo bidimensional. La estructura 2 es una estructura abierta y conductora, el polímero se comporta como un electrodo tridimensional.....84

Figura 3.7 Respuestas cronoamperométricas para un electrodo de Pt recubierto de PEDOT, en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, sometido a saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos reseñados en la figura y mantenidos durante 30s, hasta 500 mV, en atmósfera de nitrógeno y temperatura 25°C.....87

Figura 3.8 Fotografías tomadas de la oxidación de dos películas de la familia de PEDOT (tiofenos): poli-3-metiltiofeno y politiofeno, respectivamente. La oxidación de poli-3-metiltiofeno se realizó mediante un salto de potencial desde -900 mV mantenido durante 60s, hasta un potencial de 900mV. La oxidación de politiofeno se realizó mediante un salto de potencial desde -600 mV mantenido durante 60s, hasta un potencial de 800mV. La temperatura y la concentración de electrolito fueron mantenidas constantes (temperatura ambiente y disolución de 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo). Las fotografías muestran la creación y crecimiento de los núcleos de oxidación (105, 106).....88

Figura 3.9 Tres tipos de control en la oxidación de los polímeros conductores, obtenidos en los cronoamperogramas experimentales: control por nucleación-relajación (al inicio del salto de potencial), control químico (oxidación del material en el máximo del cronoamperograma) y control por difusión (salida de los contraiones a la disolución).90

Figura 3.10 Respuestas cronoamperométricas para un electrodo de Pt recubierto de PEDOT, en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, sometido a saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos mantenido durante 30 s, hasta los diferentes potenciales anódicos, reseñados en la figura.....92

Figura 3.11 Cronocoulogramas obtenidos por integración de las respuestas cronoamperométricas experimentales representadas en la figura 3.7. Saltos de potencial desde varios potenciales catódicos -1000, -1500, -2000, -2500 y -3000 mV, a un mismo potencial anódico: 500mV. El ciclo (loop) de relajación conformacional se obtiene

*dibujando/representando la evolución de la carga de reducción respecto de una escala a tiempo invertido.....98*

*Figura 3.12 Los cronocoulogramas experimentales presentan una cinética de reacción con tiempos de inducción. Se representan los saltos de potencial desde diferentes potenciales catódicos: -1000, -2000 y -3000 mV, hasta un mismo potencial anódico: 500mV.....99*

*Figura 3.13 Cronoamperogramas experimentales para distintas concentraciones de electrolito en acetonitrilo,  $[\text{ClO}_4^-]$ = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M, cuando el salto de potencial aplicado fue desde un potencial catódico de pre-polarización de -1000mV, mantenido 30 s, hasta un potencial anódico de 600mV. Las experiencias se desarrollaron en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente .....104*

*Figura 3.14 Representación doble logarítmica, ecuación 18, de la velocidad de oxidación ( $R_{ox}$ ) obtenida de los máximos cronoamperométricos, respecto a la concentración de electrolito  $[\text{ClO}_4^-]$ . Los saltos de potencial se realizaron desde dos potenciales catódicos de reducción de la película: -1000mV (A) y -2000mV (B) durante 30s, hasta un potencial anódico de 0 mV, en disoluciones: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo. El mismo procedimiento se repitió completo cambiando cada vez el potencial de oxidación: 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV. Se indican los coeficientes de correlación en la figura .....106*

*Figura 3.15 Representación gráfica de la doble relación logarítmica, expresada en la ecuación 17, de la velocidad de oxidación ( $R_{ox}$ ) extraída de los máximos cronoamperométricos, respecto a la concentración de centros activos  $[\text{PEDOT}^{n+}]$ . Las cronoamperometrías fueron obtenidas por saltos de potencial desde un potencial catódico de reducción aplicado durante 30 s, hasta diferentes potenciales anódicos (0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV), en disolución 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo. Cada valor de  $[\text{PEDOT}^{n+}]$ , se obtuvo de la carga cronoamperométrica ( $Q_{ox}$ ) en cada salto. Se repitió este mismo procedimiento para los diferentes potenciales catódicos de pre-polarización (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400, -1500, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV). Los coeficientes de correlación  $>0.99$ .....109*

*Figura 3.16 Evolución de  $\beta$ , orden de reacción de centros activos, respecto del potencial catódico (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV), mantenidos 30 s antes de la oxidación.....111*

*Figura 3.17 Evolución de  $k$ , coeficiente cinético de velocidad de la reacción de oxidación de PEDOT, respecto de los potenciales catódicos de pre-polarización aplicados (-200, -400, -600, -800, -1000, -1100, -1200, -1600, -1800, -2000 y -2200 mV), mantenidos 30 s, antes de la oxidación.....114*

*Figura 3.18 Evolución de  $k$  ( $\blacktriangle$ ) y  $\beta$  ( $\blacksquare$ ), coeficiente de velocidad y orden de reacción respecto de  $[\text{PEDOT}^{n+}]$ , respectivamente, en función del potencial catódico de pre-polarización.....116*

*Figura 3.19 Evolución del coeficiente de velocidad de la oxidación de PEDOT a partir de los datos experimentales,  $k_{exp}$ , respecto al potencial catódico de pre-polarización mantenido por 30s y la evolución del coeficiente de velocidad teórico calculado,  $k_{teo}$ , de acuerdo con la ecuación 25, siendo  $z_c$  obtenido de resultados experimentales.....120*

*Figura 3.20 Voltamperogramas de PEDOT aplicando potenciales catódicos: -3000 mV (línea discontinua) y -800 mV (línea continua), mantenidos 120 s, hasta un potencial anódico de 800 mV. Siendo:  $E_s$  el potencial mínimo de cierre,  $E_c$  el potencial de compactación,  $\eta_c$  el sobrepotencial de cierre,  $E_o$  el potencial mínimo de apertura,  $E$  el potencial al que se oxida la película. La reducción para potenciales más catódicos que  $E_s$ , genera un sobrepotencial de oxidación  $\eta$ .....122*

*Figura 3.21 Influencia de la temperatura en la oxidación de PEDOT, obtenida a partir de la ecuación 27. La reducción a cada potencial de prepolarización, se realizó a 25°C en la primera celda, durante 30s en una disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo como disolvente, en atmósfera de nitrógeno y con electrodo Ag/AgCl como referencia. En la segunda, equilibrada a cada una de las temperaturas de trabajo y en atmósfera de nitrógeno, se aplicó la oxidación a 800 mV durante 30s con el mismo electrodo de referencia. El procedimiento se repitió para los diferentes potenciales catódicos de pre-*

polarización,  $E_c$ , mostrados en la figura y para las temperaturas. -10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C. Se indican los coeficientes de correlación en la figura.....125

Figura 3.22 Influencia de la temperatura en la oxidación de PEDOT, obtenida a partir de la ecuación 27. La película fue reducida al potencial de prepolarización -1000mV, a 25°C en la primera celda, durante 30 s en una disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo como disolvente, en atmósfera de nitrógeno y con electrodo Ag/AgCl como referencia. En la segunda, equilibrada a cada una de las temperaturas de trabajo y en atmósfera de nitrógeno, se aplicó el mismo potencial de pre-polarización durante 1 s (-1000 mV) antes de someter a la película a la oxidación a diferentes potenciales anódicos (-200, 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mV), durante 30 s con el mismo electrodo de referencia. El procedimiento se repitió para los diferentes potenciales anódicos,  $E$ , mostrados en la figura y para las temperaturas. -10, -5, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C.....126

Figura 3.23 Evolución de la energía de activación ( $E_a$ ) como función del potencial catódico de pre-polarización,  $E_c$ , aplicado por 30 s. El potencial anódico de oxidación fue 800 mV. Se indica coeficiente de correlación en la figura.....127

Figura 3.24 La energía de activación experimental para la oxidación de PEDOT mediante saltos de potencial desde diferentes pre-polarizaciones catódicas, está compuesta por: la energía de activación electroquímica, ( $E_a$ )<sub>elq</sub>, y la energía de activación conformacional ( $E_a$ )<sub>conf</sub>.....129

# *Índice de Tablas*

7. ÍNDICE DE TABLAS

*Tabla 1.1. Cambios, propiedades y aplicaciones de los polímeros conductores.....48*

*Tabla 1.2. Principales aproximaciones para tratar de describir cualitativa o cuantitativamente el comportamiento de polímeros conductores. Se recogen en la tabla las principales conclusiones, así como se precisan las referencias bibliográficas recogidas al final de este documento.....52*

*Tabla 3.1 A partir de los resultados de la Figura 3.14 y de la ecuación 18, se obtienen los datos más relevantes para el cálculo de  $\alpha$  y concentraciones de centros activos:  $R_0$  es la ordenada en el origen,  $\alpha$  es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del electrolito. Para cada pre-polarización inicial constante sobre la película y cada potencial anódico ( $E$ ), variando la concentración de electrolito  $\text{LiClO}_4$  (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 M) en acetonitrilo como disolvente.....107*

*Tabla 3.2 A partir de los resultados de la Figura 3.15, se ordenan en tablas, los datos más relevantes para el cálculo de  $\beta$  y coeficientes de velocidad:  $R_0$  es la ordenada en el origen,  $\beta$  es la pendiente de la recta y el orden de reacción respecto del potencial catódico ecuación 20.....110*

*Tabla 3.3 A partir de los resultados de los órdenes de reacción  $\alpha$  y  $\beta$  (Figuras 3.14 y 3.15), se obtiene  $k$ , es el coeficiente de velocidad para diferentes condiciones de prepolarización iniciales de la película. El coeficiente de velocidad  $k$ , se extrae de la ecuación 17.....113*

*Tabla 3.4 Resultados experimentales y cálculo teórico del coeficiente de velocidad  $k$ , para películas de PEDOT. Se incluyen los potenciales catódicos de pre-polarización aplicados, mantenidos durante 30 s.....119*