

oxidación, $[pPy^*]=Q_{ox}:\rho/(m:F)$; ρ es la densidad de la película de polipirrol ($\rho=1.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y m es la masa de la película polimérica. La carga se obtiene de la corriente que fluye por el electrodo, Ec (3):

$$Q=\int i \cdot dt \quad (3)$$

La concentración de aniones, $[A^-]$, y la de centros activos de las cadenas poliméricas, $[pPy^*]$, están elevadas a los órdenes de reacción α y β .

Con el fin de conocer cual será el procedimiento experimental a seguir para confirmar la existencia de un control químico, se toman logaritmos en la ecuación 2:

$$\ln r = \ln A - E_a/RT + \alpha \ln [A^-] + \beta \ln [pPy^*] \quad (4)$$

La velocidad de reacción, ecuación 4, depende de tres variables experimentales que se encuentran en sumandos separados: temperatura, concentración de sal en disolución, $[A^-]$, y concentración de centros activos, $[pPy^*]$, en la película. Experimentalmente se puede comprobar si se sigue (Ec. 4) modificando una sola variable cada vez.

La oxidación del material se estudia por saltos de potencial. La película es reducida a un potencial catódico constante por un tiempo constante para conseguir el mismo estado inicial. Tras esto, la película fue oxidada, modificando una variable en cada experimento, por un salto de potencial, hasta el potencial anódico de estudio. La evolución de la carga consumida con el tiempo está relacionada con la velocidad de reacción.

E_a , α , β y coeficiente cinético son obtenidos de los resultados experimentales y de la Ec 4.

El procedimiento se repite para distintos estados iniciales de reducción-compactación y para diferentes disolventes y sales.

3.1 Obtención del coeficiente cinético, k:

A partir de la ecuación 4 manteniendo constantes la temperatura de trabajo (25 °C) y el espesor de la película generada 1.28 μm , es posible obtener los valores de α y β como se explica a continuación, y a partir de ellos los valores de k para cada uno de los disolventes y electrolitos estudiados.

Obtención de α : Para un mismo estado inicial, se realizan saltos de potencial para distintas concentraciones del electrolito (0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M) hasta oxidar a 0.2 V, manteniendo así la concentración de centros activos constante, $[pPy^*]$. La corriente registrada presenta un máximo a partir del cual se obtiene la velocidad. La representación del logaritmo de esta velocidad frente al logaritmo de la concentración de aniones, proporciona una línea recta de cuya pendiente se obtiene el valor de α (Figura 1a).

El hecho de que los datos obtenidos se ajusten a una recta, indica la posible existencia de un control químico de la reacción.

Obtención de β : Para un mismo estado inicial, se oxida el material hasta distintos potenciales anódicos (50, 100, 150, 200 y 250 mV) obteniéndose la evolución de la carga con el tiempo. Hallándose a partir de estos valores de carga, la concentración de

centros activos para cada potencial. Se trabajó con una concentración de LiClO_4 de 0.1 M, manteniéndose así constante la concentración de iones en la disolución. Se confirma (Fig 1.b) la dependencia doble logarítmica entre la velocidad de reacción y la concentración de centros activos, reforzando la existencia de control químico del proceso. El valor de β se obtiene de la pendiente (Figura 1b).

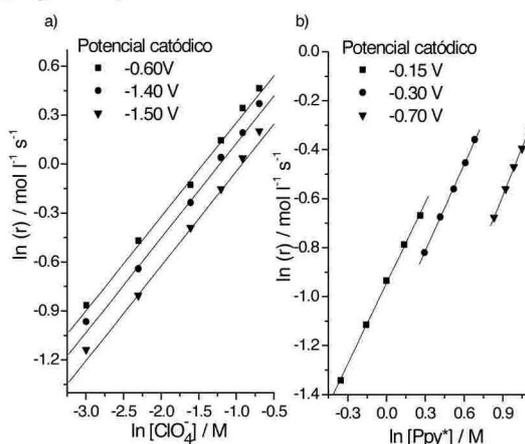


Figura 1: (a) Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción de películas de polipirrol en diferentes disoluciones de LiClO_4 (0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 M) en acetonitrilo. La película fue sometida a saltos de potencial desde distintos potenciales catódicos aplicados durante 15 s (indicados en la Figura 1.a) hasta 200 mV, los saltos se muestran en la Figura 2. (b) Representación doble logarítmica de la velocidad de reacción de películas de polipirrol en disoluciones 0.1M de LiClO_4 en acetonitrilo. La película fue sometida a saltos de potencial desde un potencial catódicos cada vez (indicados en la Figura 1.b) y mantenidos durante 15 s hasta distintos potenciales anódicos (50, 100, 150, 200 y 250 mV).

3.2 Obtención de la energía de activación, E_a :

Trabajando a diferentes temperaturas (-10, -3, 4, 11, 18, 25 y 32 °C), manteniendo constante la concentración de aniones en la disolución 0.1 M y la concentración de centros activos $2\pm 0.7 \text{ mM cm}^{-3}$ se confirma el seguimiento de la ecuación 4 (Figura 2). De la pendiente de la recta que esperamos obtener (y que se obtiene), será posible obtener el valor de la energía de activación de la reacción.

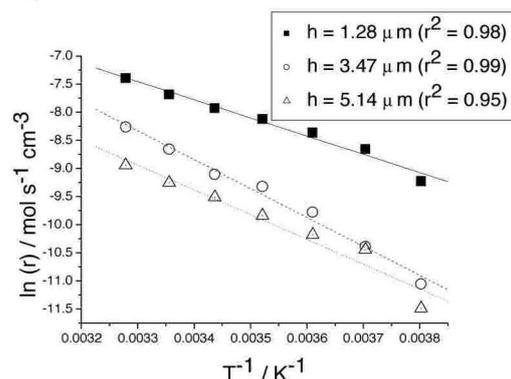


Figura 2: Representación de Arrhenius para la oxidación de películas de polipirrol algunos de los diferentes espesores

estudiados, mostrados en la figura, en disolución 0.1 M LiClO_4 en acetonitrilo, a -10, -3, 4, 11, 18, 25 y 32 °C.

3.3 Efecto de los parámetros en k y E_a

Efecto del electrolito en k

Para obtener las distintas cinéticas se emplearon electrolitos de aniones monovalentes, LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiBr , LiCF_3SO_3 y acetonitrilo como disolvente. Los valores de coeficiente cinético obtenidos, Tabla 1, no presentan una relación directa con el tamaño del anión. Esto puede indicar que el tamaño de los aniones en disolución está modificado por algún efecto de solvatación del disolvente.

Tabla 1: Valores de k obtenidos para los distintos electrolitos al compactar durante 15 s a -700 mV.

Electrolito	k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Radio cristalográfico ³
LiPF_6	2.4	0.254
LiClO_4	0.7	0.236
LiBr	0.4	0.196
LiBF_4	0.3	0.227
LiCF_3SO_3	0.2	0.267

Efecto del disolvente en k

Para estudiar el efecto del disolvente se obtuvieron los valores de los coeficientes cinéticos para distintos disolventes orgánicos que pueden clasificarse atendiendo a su naturaleza en tres grupos⁴:

- Prótico polar: metanol.
- Aprótico dipolar protofóbico: acetona.
- Aprótico dipolar protofilico: dimetilsulfóxido, DMS

La Fig. 3 muestra que los valores de k obtenidos dependen del tipo de disolvente empleado.

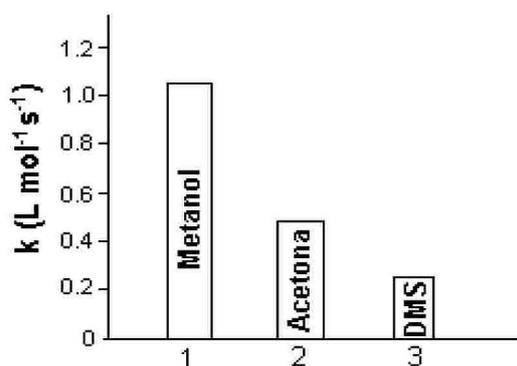


Figura 3. Valores de k obtenidos para la aplicación durante 15 s de un potencial catódico de -0.7V a películas de polipirrol en cada uno de los disolventes estudiados: 1) metanol, 2) acetona y 3) DMS, empleando como electrolito LiClO_4 .

Efecto del espesor en E_a

Como bien indica la ecuación 3 es posible obtener la energía de activación para distintos espesores a partir de cada una de las rectas que se representan en la Figura 2, ya que la E_a es proporcional a la pendiente. Los valores obtenidos varían con el espesor

empleado, demostrando así que la E_a depende del grosor del material.

4. Conclusiones

A partir de los máximos de corriente obtenidos con la técnica electroquímica de cronoamperometría, cuando películas de polipirrol son oxidadas, es posible obtener la velocidad de la reacción a la que se produce dicha oxidación. Se ha demostrado que existe control químico para cada una de las variables estudiadas.

De los valores del coeficiente cinético k obtenidos se deduce que:

- El radio del anión no presenta una relación directa con el mismo.
- El disolvente pese a no ser un reactivo, interfiere en la reacción electroquímica pudiendo controlar la velocidad en función del mismo.

Además los valores de la energía de activación de la reacción, E_a , dependen del espesor de la película estudiada.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida del Gobierno de España (MCI) Proyecto MAT2008-06702, Fundación Séneca Proyecto 08684/PI/08, Consejería de Educación de Murcia, Plan Regional de Ciencia y Tecnología 2007-2010. J.A.P. agradece al MCI un contrato Juan de la Cierva.

Referencias

- [1] T. F. Otero, J. Mater. Chem., 19 (2009) 681.
- [2]. Aldissi, M.(Ed.) Intrinsicly Conducting Polymers: An Emerging Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [3]. David R.Lide, Handbook of Chemistry and Physics 83 RD Edition, 2002-2003.
- [4]. J.M.G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects, Springer, Darmstat, 1998.