

Application Note AN-EC-043

Estudio de recubrimientos de PEDOT:PSS mediante EQCM-D y espectroscopia Raman.

EQCM-D con 3T analytik y Metrohm Autolab

PEDOT:PSS es un recubrimiento de relevancia industrial utilizado en diversos campos, como la energía, los sensores, la iluminación, los electrodos transparentes y la bioelectrónica portátil [1].

Las propiedades de este recubrimiento pueden ajustarse ampliamente en función de factores como el contraión, el dopaje secundario y el método de polimerización.

En esta Nota de Aplicación se describe el uso de **EQCM-D** (microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo con monitoreo de disipación), la **espectroscopía Raman** y las **mediciones electroquímicas** para investigar la síntesis de recubrimientos de PEDOT:PSS.

Las respuestas de frecuencia y disipación se registran simultáneamente en múltiples armónicos y se correlacionan en tiempo real con las senales electroquímicas y Raman.

INTRODUCCIÓN

Cuando se sintetizó por primera vez, el PEDOT fue considerado un material revolucionario, ya que puede electropolimerizarse fácilmente a partir de una solución del monómero EDOT, formando un polímero de alta conductividad (hasta 200 S cm–1, un valor nunca antes observado). Al adaptar el proceso de polimerización en presencia de PSSNa, se obtiene un polímero conductor y altamente estable, que puede presentarse transparente o de color azul oscuro dependiendo de su espesor. Actualmente, el PEDOT:PSS está disponible comercialmente y continúa siendo objeto de estudio debido a sus propiedades únicas.

MUESTRA Y DETALLES EXPERIMENTALES

El potenciostato/galvanostato utilizado fue un Metrohm Autolab AUT204 equipado con un módulo FRA32M. El sistema EQCM-D empleado fue un eSorptionProbe OS de 3T analytik. Con este sistema es posible medir tanto la frecuencia fundamental como varias frecuencias armónicas (overtone). Los paquetes de software utilizados fueron NOVA, qGraph y qGraph Viewer para asociar los datos de QCM-D con los datos electroquímicos.

Parte 1 – Electropolimerización

En la primera parte de este experimento, se depositó un recubrimiento de PEDOT sobre la sonda EQCM mediante deposición a corriente constante. Los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 1.

Bajo estas condiciones, el EDOT se polimeriza para formar PEDOT, mientras que el PSS se incorpora en forma del contraión de balance de carga PSS–.

Tabla 1. Parámetros utilizados en la primera parte de este experimento.

Componente	Detalles
Técnica	Cronopotenciometría
Parámetro de la técnica	80 µA, 150 segundos
Celda	Tres electrodos
Electrodo de trabajo	Cristal de Au para QCM
Contraelectrodo	Pt
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Electrolito	0.01 mol/L de EDOT, 0.1 mol/L de PSSNa*

En la bibliografía disponible, no se han observado diferencias morfológicas significativas en los recubrimientos de PEDOT:PSS obtenidos mediante deposición a corriente constante, potencial constante o métodos potenciodinámicos. Por este motivo, se seleccionó la deposición a corriente constante debido a su mayor simplicidad operativa [2].

En este estudio se evaluaron distintos métodos de deposición y no se observaron diferencias significativas en las senales de frecuencia ni de disipación. Las senales de frecuencia y disipación se modelaron utilizando el software qGraph Viewer.

Parte 2 – Evaluación del recubrimiento

En la segunda parte de este experimento, la presencia de PEDOT se confirmó mediante espectroscopía Raman y se determinó la capacitancia del recubrimiento polimérico.

El recubrimiento se lavó con agua ultrapura y posteriormente se dejó secar durante 24 horas. A continuación, la sonda recubierta se transfirió a la celda DRP-RAMANCELL-M, la cual se llenó con una solución de KCl 0,1 mol/L.

La espectroscopía Raman se llevó a cabo utilizando un sistema i-Raman Plus 532H, con una potencia láser del 100 %, un tiempo de integración de 20 segundos y un promedio de tres adquisiciones.

La capacitancia del recubrimiento se evaluó mediante dos técnicas diferentes: voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Para estas mediciones, el electrodo de trabajo (WE) fue la sonda EQCM, el electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) fue un electrodo de alambre de platino (Pt) y el electrodo de referencia (RE) fue un electrodo de Ag/AgCl.

La voltametría cíclica se realizó en la región no faradaica entre 0 y 0,4 V, utilizando velocidades de barrido de 0,1; 0,05; 0,02; 0,005 y 0,001 V/s.

Las corrientes anódica y catódica a 0,2 V se extrajeron y representaron gráficamente en función de la velocidad de barrido de acuerdo con la ecuación mostrada a continuación.

La pendiente obtenida a partir de esta representación corresponde a la capacitancia del electrodo.

$$i = EDLC \frac{dV}{dt}$$

Aquí, *i* es la corriente, *EDLC* es la capacitancia de la doble capa eléctrica y *dV/dt* es la velocidad de barrido.

Un método alternativo para obtener la capacitancia es la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Mediante este método, la capacitancia se determinó realizando mediciones al potencial de circuito abierto (OCP) en el rango de frecuencias de 10 kHz a 0.1 Hz, con una amplitud de 10 mV. Los datos por encima de 1000 Hz fueron descartados debido a la presencia de artefactos asociados al electrodo de referencia y a efectos de inductancia.

Los datos restantes se ajustaron a un circuito equivalente simple compuesto por una resistencia y un elemento de fase constante (CPE), y la capacitancia efectiva se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$C_{eff}\,(F) = Y_0{}^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

Donde *Y0* es el coeficiente del CPE, *n* es el exponente del CPE y *Rs* es la resistencia en serie.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran el potencial, la variación de frecuencia (Δf) y la senal de amortiguamiento (ΔΓ) en función del tiempo. Cuando se aplica la corriente, el potencial (en color púrpura) aumenta rápidamente hasta aproximadamente 0,85 V, un potencial que, según los estudios de voltametría cíclica (CV), está asociado con la oxidación del monómero EDOT para formar oligómeros de cadena corta [3]. Posteriormente, el potencial disminuye ligeramente, pero alcanza un estado estacionario, en concordancia con el comportamiento observado en la mayoría de las mediciones a corriente constante. Al mismo tiempo, la senal de frecuencia disminuye, indicando un aumento de masa sobre el electrodo de trabajo. A lo largo de todo el experimento se observó un Δf de -11.000 Hz, correspondiente a un cambio de masa superficial de aproximadamente 48.000 ng/cm2.

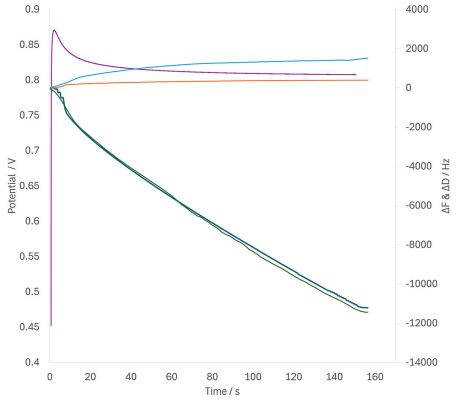


Figure 1. Potential (purple), frequency (dark green – fundamental, light green – F3 overtone), and damping (orange – fundamental, blue – F3 overtone) signals recorded during the course of the deposition.

Pueden identificarse dos regiones en esta respuesta de senal. La primera corresponde a los primeros 10 a 20 segundos de deposición, donde la reacción está más asociada con la oxidación del monómero y su conversión en oligómeros de cadena corta [3]. En esta etapa, la disminución de la frecuencia y el aumento del amortiguamiento ocurren más rápidamente. La segunda región se observa cuando los oligómeros comienzan a polimerizarse. A partir de ese momento, la masa aumenta a una velocidad estable, que permanece constante durante el resto de la deposición. Simultáneamente, el incremento del amortiguamiento se vuelve más lento con el transcurso del tiempo.

Para investigar los cambios dinámicos en las propiedades mecánicas de la capa depositada, se representó la variación del cociente entre amortiguamiento y frecuencia (relación ΔΓ/Δf) en función del tiempo en la Figura 2. La relación ΔΓ/Δf aumenta rápidamente hasta un valor cercano a 0,25 al inicio de la oxidación del monómero para formar oligómeros de cadena corta. Esto indica que la capa de oligómeros presenta un comportamiento viscoelástico. Poco después, coincidiendo con la polimerización de los oligómeros, la relación ΔΓ/Δf disminuye rápidamente a valores inferiores a 0,1 y continúa disminuyendo posteriormente.

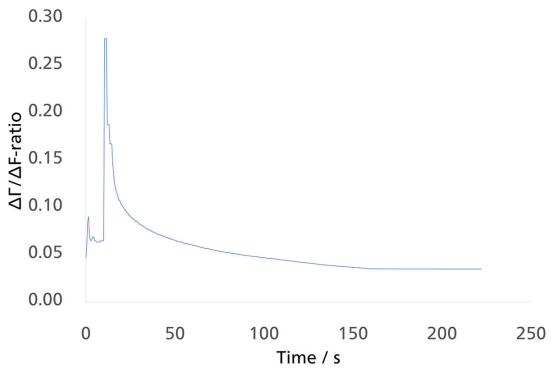


Figure 2. ΔΓ/Δf-ratio of the fundamental frequency over the course of the experiments. The initial rapid increase to ratios of 0.25 followed by a rapid but gradual drop over time indicates that the layer stiffens as polymerization occurs.

Las senales de amortiguamiento superiores al 10 % del desplazamiento de frecuencia son un indicador clave de que una capa presenta propiedades viscoelásticas [4]. Estas capas requieren herramientas de modelado viscoelástico (también disponibles en qGraph Viewer) para calcular con precisión el espesor de la capa.

Sin embargo, en este caso el amortiguamiento disminuye muy por debajo del 10 % del desplazamiento de frecuencia durante la polimerización de PEDOT:PSS. Esto indica que la capa polimérica final es rígida y que puede aplicarse la ecuación de Sauerbrey:

$\Delta\phi = -Cf \cdot \Delta f$

donde Cf = 4,3 ng·cm−2·Hz−1 es el coeficiente de sensibilidad de este cristal y $\Delta\phi = \Delta m/Aq$ representa la densidad superficial de masa.

El espesor de la capa puede calcularse posteriormente dividiendo Δϕ por la densidad del material ρ.

qGraph Viewer dispone de una herramienta específica para realizar este cálculo. Para determinar el espesor de capa se utilizó una densidad de 1,011 g/cm3, correspondiente a la densidad informada para recubrimientos secos de PEDOT:PSS comercializados por Sigma-Aldrich.

El software qGraph Viewer estimó un espesor total de capa de entre 474 y 486 nm utilizando Δf1 y Δf3, respectivamente.

En la segunda parte del experimento, después del lavado, el montaje en una celda Raman y la inmersión de la sonda EQCM en KCl, se obtuvo el espectro Raman mostrado en la Figura 3.

El espectro Raman confirma de manera inequívoca la presencia de PEDOT en la superficie del electrodo, siendo particularmente relevantes las bandas situadas por encima de 1000 cm–1. El pico de mayor intensidad, ubicado aproximadamente en 1430 cm–1, se ha utilizado históricamente para monitorear el dopaje de la película polimérica, ya que los desplazamientos hacia el rojo y hacia el azul de esta banda se correlacionan adecuadamente con cambios en la estructura electrónica del polímero [5]. La lista completa de los desplazamientos Raman de cada banda y su correspondiente asignación se presenta en la Tabla 2.

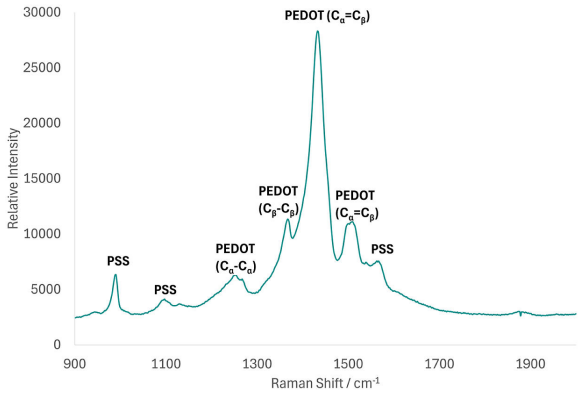


Figure 3. Raman spectrum of the coated electrode, confirming presence of PEDOT:PSS.

Tabla 2. Asignación de bandas Raman y desplazamiento Raman [5].

Asignación	Número de onda / cm–1
PSS	990
PSS	1097
PEDOT (C_α-C_α)	1255
PEDOT (C_β-C_β)	1369
PEDOT (C_α=C_β)	1430
PEDOT (C_α=C_β)	1502
PSS	1568

La capacitancia del electrodo recubierto también se calculó mediante dos métodos diferentes y se comparó con la del electrodo sin recubrir. En la Figura 4 se muestra el voltamperograma cíclico (CV) en la región no faradaica. A partir de estos datos, se extrajeron las corrientes anódica y catódica a 0,2 V para cada velocidad de barrido y se representaron en función de dicha velocidad. Las pendientes de estas rectas proporcionan directamente el valor de la capacitancia y, en ambos casos, se obtuvo un valor aproximado de 700 µF.

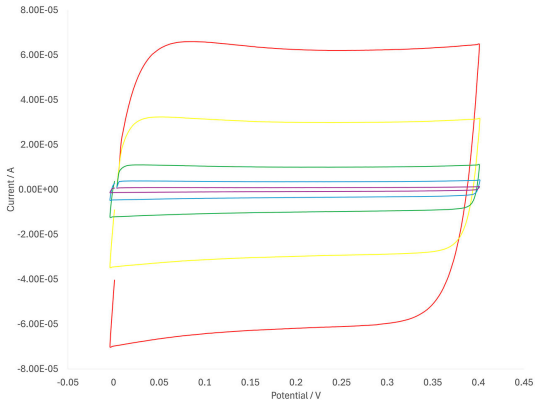


Figure 4. CV in the non-faradaic region shown for the coated electrode at various scan rates.

Los diagramas de Nyquist y Bode del electrodo recubierto se muestran en las Figuras 5a y 5b. Estos diagramas indican un comportamiento del tipo R-C en serie (resistencia-capacitancia) y, por lo tanto, son consistentes con la presencia de un recubrimiento íntegro. En realidad, se utilizó un elemento de fase constante (CPE) para modelar el comportamiento no ideal de la capacitancia. La capacitancia efectiva se obtuvo utilizando la ecuación mostrada anteriormente y se calculó en aproximadamente 710 µF.

La concordancia entre los valores obtenidos mediante ambos métodos aporta confianza en la validez de las mediciones. El método de EIS también se utilizó para determinar la capacitancia del electrodo sin recubrir, obteniéndose un valor de 80 µF. El aumento de la capacitancia en casi ocho veces después del recubrimiento del electrodo es coherente con la naturaleza pseudocapacitiva de este polímero, así como con el incremento general en el área superficial electroquímicamente activa (rugosidad) que se produce al recubrir un electrodo [1].

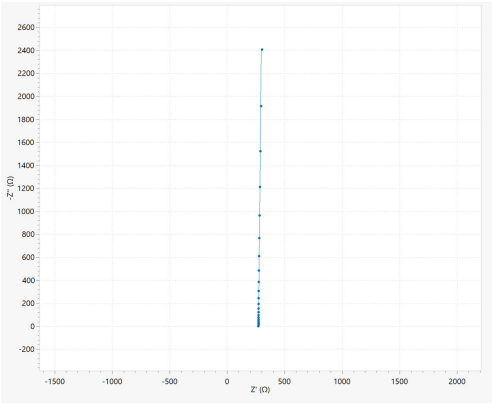


Figure 5a. Nyquist plot of the coated electrode in the frequency range of 1000 to 0.1 Hz.

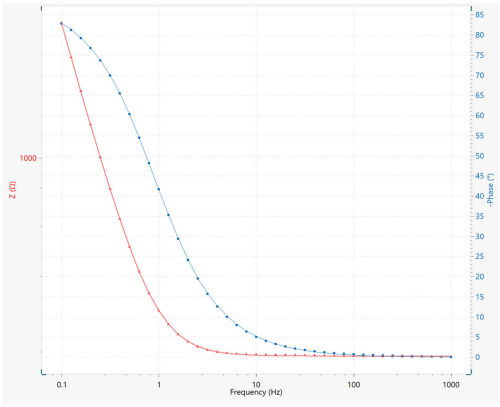


Figure 5b. Bode plot of the coated electrode in the frequency range of 1000 to 0.1 Hz.

CONCLUSIONES

En esta Nota de Aplicación se presentó un novedoso sistema de análisis EQCM-D basado en sondas para el estudio de un recubrimiento polimérico de relevancia industrial (PEDOT:PSS). Se ha demostrado que la técnica EQCM-D es altamente eficaz para asistir en el diseno y la optimización de este tipo de recubrimientos. Además, este sistema basado en sondas ofrece la posibilidad adicional de adquirir espectros Raman in situ. Por lo tanto, esta plataforma constituye una herramienta de gran utilidad para los investigadores que trabajan en este campo.

REFERENCIAS

1. Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; et al. Progress in Understanding Structure and Transport Properties of PEDOT-Based Materials: A Critical Review. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616. DOI:10.1016/j.pmatsci.2019.100616
2. Boz, E. B.; Fritz, M.; Forner-Cuenca, A. Electropolymerized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Coatings on Porous Carbon Electrodes for Electrochemical Separation of Metals. *Advanced Materials Interfaces* **2023**, *10* (9), 2202497. DOI:10.1002/admi.202202497
3. Pigani, L.; Heras, A.; Colina, Á.; et al Electropolymerisation of 3,4-Ethylenedioxythiophene in Aqueous Solutions. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (11), 1192–1198. DOI:10.1016/j.elecom.2004.09.021
4. Easley, A. D.; Ma, T.; Eneh, C. I.; et al. A Practical Guide to Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring of Thin Polymer Films. *Journal of Polymer Science* **2022**, *60* (7), 1090–1107. DOI:10.1002/pol.20210324
5. Culebras, M.; Gómez, C. M.; Cantarero, A. Enhanced Thermoelectric Performance of PEDOT with Different Counter-Ions Optimized by Chemical Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (26), 10109–10115. DOI:10.1039/C4TA01012D

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid
mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeno tamano con un diseno modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

EL PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 532H

El i-Raman® Plus 532H forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las senales Raman débiles.

El i-Raman Plus 532H ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 3400 cm^{-1}. El pequeno tamano del sistema, su diseno ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ® y el software de identificación BWID®. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.