

Application Note AN-EC-043

Studio di rivestimenti in PEDOT:PSS mediante EQCM-D e spettroscopia Raman

EQCM-D con 3T analytik e Metrohm Autolab

Il PEDOT:PSS è un rivestimento di rilevanza industriale utilizzato in diversi settori, quali l'energia, la sensoristica, l'illuminazione, gli elettrodi trasparenti e la bioelettronica indossabile [1]. Le proprietà del rivestimento sono altamente modulabili in funzione di fattori quali il controione, il drogaggio secondario e il metodo di polimerizzazione.

La presente Application Note descrive l'impiego della tecnica EQCM-D (microbilancia a cristallo di quarzo elettrochimica con monitoraggio della dissipazione), della spettroscopia Raman e di misure elettrochimiche per studiare la sintesi del rivestimento in PEDOT:PSS. Le risposte di frequenza e dissipazione vengono registrate simultaneamente su più armoniche e correlate in tempo reale con i segnali elettrochimici e Raman.

INTRODUZIONE

Al momento della sua prima sintesi, il PEDOT è stato considerato un materiale rivoluzionario, poiché può essere facilmente elettropolimerizzato a partire da una soluzione del monomero EDOT, formando un polimero ad alta conducibilità (fino a 200 S cm^{-1}, un valore mai raggiunto in precedenza). Modificando il processo di polimerizzazione in presenza di PSSNa si ottiene un polimero conduttivo ed estremamente stabile, che appare trasparente o blu scuro a seconda dello spessore. Il PEDOT:PSS è oggi disponibile in commercio e continua a essere oggetto di studi per le sue proprietà uniche.

CAMPIONE E DETTAGLI SULL'ANALISI

Il potenziostato/galvanostato utilizzato è stato un Metrohm Autolab AUT204 dotato di modulo FRA32M. Il sistema EQCM-D impiegato è stato un 3T analytik eSorptionProbe OS. Con questo sistema è possibile misurare sia la frequenza fondamentale che diverse frequenze armoniche superiori. I pacchetti software utilizzati sono stati NOVA, qGraph e qGraph Viewer, per correlare i dati QCM-D con quelli elettrochimici.

Parte 1 – Elettropolimerizzazione

Nella prima parte di questo esperimento, un rivestimento di PEDOT è stato depositato sulla sonda EQCM mediante deposizione a corrente costante. I parametri sono riportati nella Tabella 1. In tali condizioni, l'EDOT viene polimerizzato in PEDOT e il PSS viene incorporato sotto forma di controione PSS^- per il bilanciamento della carica.

Tabella 1. Parametri utilizzati nella prima parte di questo esperimento.

Componente	Dettagli
Tecnica	Cronopotenziometria
Parametro tecnico	80 µA, 150 secondi
Cella	A tre elettrodi
Elettrodo di lavoro	QCM Au crystal
Contro-elettrodo	Pt
Elettrodo di riferimento	Ag/AgCl
Elettrolita	0.01 mol/L EDOT, 0.1 mol/L $PSSNa^*$

In letteratura, per il PEDOT:PSS non sono state riscontrate differenze morfologiche significative tra la deposizione a corrente costante, a potenziale costante o potentiodinamica; pertanto, è stata scelta la deposizione a corrente costante per la sua praticità d'uso [2]. Nel presente studio sono state sperimentate entrambe le modalità, senza osservare differenze sostanziali nei segnali di frequenza o di smorzamento. Tali segnali sono stati modellizzati utilizzando il software qGraph Viewer.

Parte 2 – Valutazione del rivestimento

Nella seconda parte di questo esperimento, la presenza di PEDOT è stata confermata mediante spettroscopia Raman ed è stata misurata la capacità del rivestimento polimerico. Il rivestimento è stato lavato con acqua ultrapura e successivamente lasciato asciugare per 24 ore. La sonda rivestita è stata quindi trasferita nella cella DRP-RAMANCELL-M, la quale è stata riempita con una soluzione di KCl 0,1 mol/L.
La spettroscopia Raman è stata eseguita utilizzando un sistema i-Raman Plus 532H con potenza laser al 100%, tempo di integrazione di 20 secondi e media su 3 acquisizioni. La capacità del rivestimento è stata valutata mediante due diverse tecniche: voltammetria ciclica (CV) ed EIS (spettroscopia di impedenza elettrochimica). Per tali misure, l'elettrodo di lavoro (WE) era costituito dalla sonda EQCM, il controelettrodo (CE) da un filo di platino e l'elettrodo di riferimento (RE) da un elettrodo Ag/AgCl.
La voltammetria ciclica è stata condotta nella regione non faradica compresa tra 0 e 0,4 V, a velocità di scansione variabili pari a 0,1; 0,05; 0,02; 0,005 e 0,001 V/s. Le correnti anodica e catodica a 0,2 V sono state ricavate e riportate in grafico in funzione della velocità di scansione, secondo la seguente equazione. La pendenza risultante di tale grafico corrisponde alla capacità dell'elettrodo.

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

Qui, i è la corrente, EDLC è la capacità a doppio strato elettrico e dV/dt è la velocità di scansione.
Un metodo alternativo per determinare la capacità è la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Con questo metodo, la capacità è stata ricavata effettuando misure al potenziale di circuito aperto (OCP) nell'intervallo di frequenza compreso tra 10 kHz e 0,1 Hz, con un'ampiezza di 10 mV. I dati relativi a frequenze superiori a 1000 Hz sono stati scartati a causa della presenza dell'elettrodo di riferimento e di artefatti induttivi.
I dati rimanenti sono stati interpolati utilizzando un semplice circuito equivalente costituito da un resistore e un elemento a fase costante, e la capacità efficace è stata calcolata mediante la seguente equazione:

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

Qui, Y_0 è il coefficiente CPE, n è l'esponente CPE e R_S è la resistenza in serie.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Figura 1, mostra l'andamento nel tempo del potenziale, della frequenza Δf e del segnale di smorzamento ΔΓ All'applicazione della corrente, il potenziale (in viola) aumenta rapidamente fino a circa 0.85 V—valore che, in base alla voltammetria ciclica (CV), è associato all'ossidazione del monomero EDOT in oligomeri a catena corta [3]. Il potenziale subisce una lieve flessione ma raggiunge poi uno stato stazionario, in linea con il comportamento osservato nella maggior parte delle misure a corrente costante. Contemporaneamente, il segnale di frequenza diminuisce, indicando un aumento di massa sull'elettrodo di lavoro. Nell'arco dell'intero esperimento, si registra una variazione Δf = -11,000 Hz,corrispondente a una variazione di massa per unità di superficie di circa 48,000 ng/cm^2.

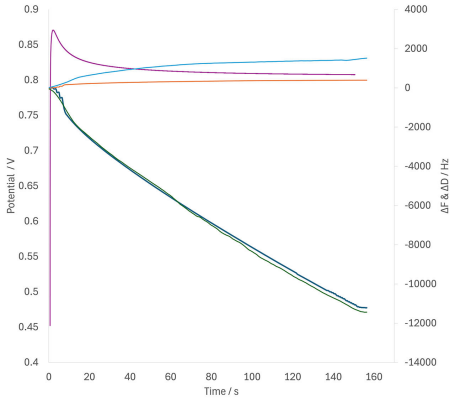


Figure 1. Segnali di potenziale (viola), frequenza (verde scuro – fondamentale, verde chiaro – armonico F3) e smorzamento (arancione – fondamentale, blu – armonico F3) registrati nel corso della deposizione.

È possibile individuare due regioni in questa risposta del segnale: una relativa ai primi 10–20 secondi della deposizione, fase in cui la reazione è verosimilmente associata all'ossidazione del monomero e alla sua conversione in oligomeri a catena corta [3]. In questa fase, la diminuzione della frequenza e l'aumento dello smorzamento avvengono più rapidamente. La seconda regione si osserva nel momento in cui gli oligomeri iniziano a polimerizzare e la massa aumenta successivamente a una velocità costante, mantenendosi tale per il resto della deposizione. Parallelamente, l'aumento dello smorzamento rallenta nel corso del tempo.

Per indagare le variazioni dinamiche delle proprietà meccaniche dello strato depositato, nella Figura 2 è stato riportato l'andamento del rapporto tra la variazione di smorzamento e la variazione di frequenza (rapporto ΔΓ/Δf) in funzione del tempo. Tale rapporto aumenta rapidamente fino a un valore di circa 0,25 all'inizio dell'ossidazione del monomero in oligomeri a catena corta, indicando la natura viscoelastica dello strato oligomerico. Subito dopo, in concomitanza con la polimerizzazione degli oligomeri, il rapporto ΔΓ/Δf scende rapidamente a valori inferiori a 0,1, continuando a diminuire successivamente.

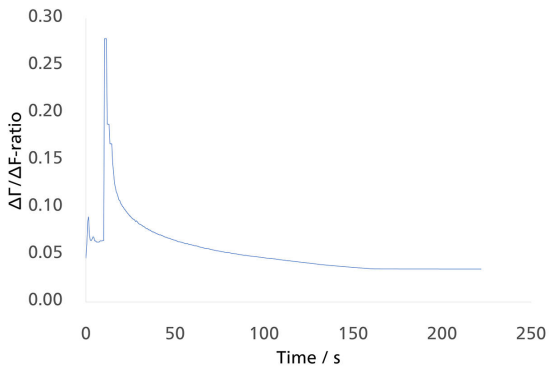


Figure 2. Rapporto ΔΓ/Δf della frequenza fondamentale nel corso degli esperimenti. Il rapido aumento iniziale fino a valori di 0,25, seguito da una diminuzione rapida ma graduale nel tempo, indica che lo strato si irrigidisce man mano che avviene la polimerizzazione.

Segnali di smorzamento superiori al 10% dello spostamento di frequenza costituiscono un indicatore fondamentale del fatto che uno strato possiede proprietà viscoelastiche [4]. Tali strati richiedono strumenti di modellazione viscoelastica (anch'essi disponibili in qGraph Viewer) per il calcolo preciso dello spessore dello strato.

In questo caso, tuttavia, lo smorzamento scende ben al di sotto del 10% della variazione di frequenza durante la polimerizzazione del PEDOT:PSS. Ciò indica che lo strato polimerico finale è rigido e che è applicabile l'equazione di Sauerbrey (qui riportata).

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

Qui, C_f = 4.3 ng · cm^{-2} · Hz^{-1} è il coefficiente di sensibilità per questo cristallo e $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ rappresenta la densità superficiale. Lo spessore dello strato può quindi essere calcolato dividendo Δϕ per la densità del materiale ρ.

In qGraph Viewer è disponibile uno strumento specifico a questo scopo. Per il calcolo dello spessore dello strato è stata utilizzata una densità di 1.011 g cm^{-3} valore corrispondente al rivestimento essiccato di PEDOT:PSS commerciale fornito da Sigma-Aldrich. Il software qGraph Viewer stima uno spessore totale dello strato compreso tra 474 e 486 nm, utilizzando rispettivamente Δf1 e Δf3.

Nella seconda parte dell'esperimento, in seguito al lavaggio, al montaggio in una cella Raman e all'immersione della sonda EQCM in KCl, è stato acquisito lo spettro Raman mostrato nella Figura 3.
Lo spettro Raman conferma inequivocabilmente la presenza di PEDOT sulla superficie dell'elettrodo; a tal fine, risultano particolarmente significative le bande a numeri d'onda superiori a 1000 cm^{-1} . Il picco di maggiore intensità, situato a circa ~1430 cm^{-1}, è stato storicamente utilizzato per monitorare il drogaggio del film polimerico, poiché gli spostamenti verso lunghezze d'onda maggiori o minori (red shift e blue shift) di tale banda corrispondono efficacemente alle variazioni della struttura elettronica del polimero [5]. Nella Tabella 2 è riportato l'elenco completo degli spostamenti Raman di ciascuna banda e la relativa assegnazione.

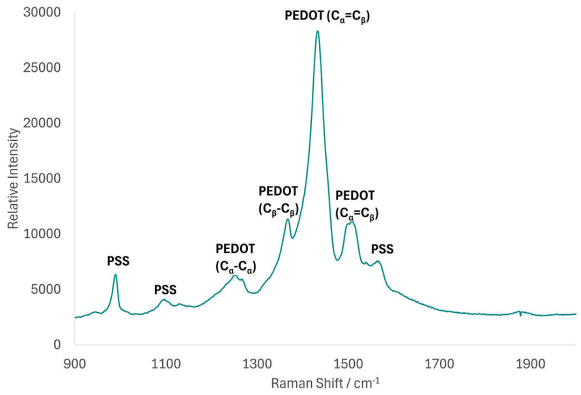


Figure 3. Spettro Raman dell'elettrodo rivestito, che conferma la presenza di PEDOT:PSS.

Tabella 2. Attribuzioni delle bande Raman e spostamento Raman [5].

Assignment	Wavenumber / 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 capacità dell'elettrodo rivestito è stata inoltre calcolata mediante due metodi e confrontata con quella dell'elettrodo nudo. La Figura 4 mostra il voltammogramma ciclico (CV) nella regione non faradica. Da tale grafico sono state ricavate le correnti anodiche e catodiche a 0,2 V per ciascuna velocità di scansione, riportandole poi in funzione di quest'ultima. Le pendenze di tali rette forniscono direttamente il valore della capacità, risultato pari a ~700 µF.

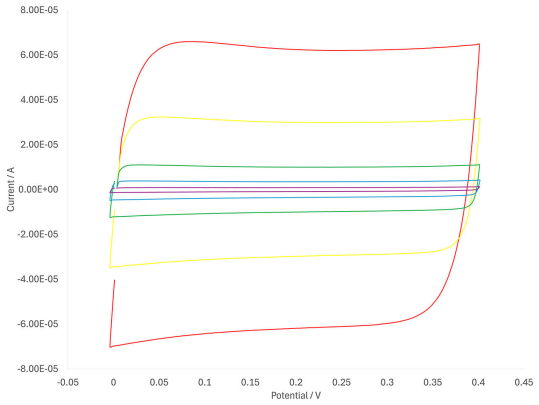


Figure 4. Voltammetria ciclica (CV) nella regione non faradica per l'elettrodo rivestito, a diverse velocità di scansione.

I diagrammi di Nyquist e di Bode dell'elettrodo rivestito sono riportati nelle Figure 5a e 5b. Tali diagrammi indicano un comportamento di tipo R-C in serie (resistore-condensatore) e risultano quindi coerenti con un rivestimento integro. Per modellare la non idealità della capacità è stato utilizzato un elemento a fase costante (CPE). La capacità effettiva è stata ricavata mediante l'equazione precedentemente indicata, risultando pari a circa 710 µF. La coerenza tra questi due valori conferma l'affidabilità dei due metodi. Il metodo EIS è stato impiegato per determinare la capacità dell'elettrodo nudo, risultata pari a 80 µF.

L'aumento di quasi otto volte della capacità in seguito al rivestimento dell'elettrodo è coerente con la natura pseudocapacitiva di questo polimero, nonché con il generale incremento dell'area superficiale elettrochimica effettiva (rugosità) associato al rivestimento di un elettrodo [1].

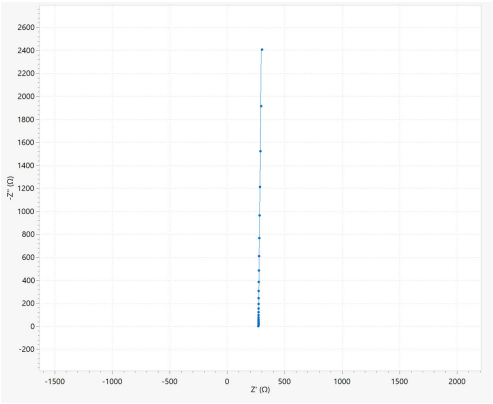


Figure 5a. Diagramma di Nyquist dell'elettrodo rivestito nell'intervallo di frequenza da 1000 a 0,1 Hz.

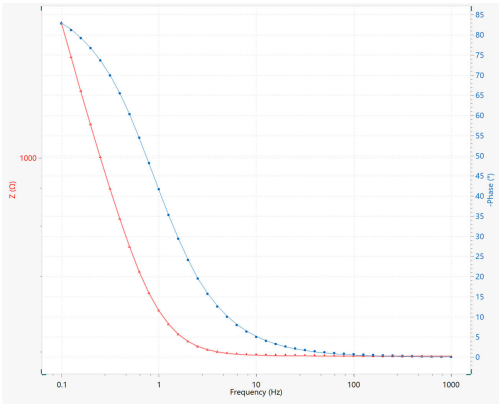


Figure 5b. Diagramma di Bode dell'elettrodo rivestito nell'intervallo di frequenza da 1000 a 0,1 Hz.

CONCLUSIONI

La presente Application Note ha introdotto un innovativo sistema basato su sonda per l'analisi EQCM-D di un rivestimento polimerico di interesse industriale (PEDOT:PSS). È stato dimostrato che la tecnica EQCM-D è estremamente efficace nel supportare la progettazione e l'ottimizzazione di questa tipologia di rivestimento; inoltre, tale sistema basato su sonda offre l'opportunità aggiuntiva di acquisire spettri Raman in situ. Il sistema rappresenta quindi un valido strumento per i ricercatori che operano in questo ambito.

RIFERIMENTI

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 Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)
info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



Spettrometro Raman portatile i-Raman Plus 532H

i-Raman® Plus 532H fa parte della nostra serie di spettrometri Raman portatili insignita di premi ed è dotato della nostra innovativa tecnologia spettrometrica intelligente. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico e un intervallo dinamico elevato per garantire prestazioni eccezionali con il minimo rumore, anche in caso di tempi di integrazione che arrivano fino a 30 minuti. In questo modo è possibile misurare anche segnali Raman deboli.

Lo strumento i-Raman Plus 532H si caratterizza per la combinazione unica di ampia gamma spettrale ed elevata risoluzione con configurazioni che consentono di effettuare misure da 65 cm^{-1} a 3.400 cm^{-1}. La base piccola, la leggerezza e il consumo ridotto di energia permettono di eseguire analisi Raman dappertutto, a livello di ricerca. i-Raman Plus è dotato di sonda a fibra ottica per un campionamento facile ed è utilizzabile con un supporto per cuvette, un videomicroscopio, un tavolo scorrevole XYZ con supporto per sonda, nonché con il nostro software per l'analisi multivariata BWIQ® e il software per l'identificazione BWID®. Con lo strumento i-Raman Plus, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi qualitativa e quantitativa.