

Application Note AN-EC-043

Estudando revestimentos de PEDOT:PSS com EQCM-D e espectroscopia Raman

EQCM-D com 3T analytik e Metrohm Autolab

O PEDOT:PSS é um revestimento industrialmente relevante, usado em diversos campos como energia, sensoriamento, iluminacão, eletrodos transparentes e bioeletrônica vestível [1]. As propriedades do revestimento são altamente ajustáveis, dependendo de fatores como o contra-íon, a dopagem secundária e o método de polimerizacão.

Esta Nota de Aplicacão descreve o uso de EQCM-D (microbalanca de cristal de quartzo eletroquímica com monitoramento de dissipacão), espectroscopia Raman e medicões eletroquímicas para investigar a síntese do revestimento de PEDOT:PSS. As respostas de frequência e dissipacão são registradas simultaneamente em múltiplos harmônicos e correlacionadas em tempo real com os sinais eletroquímicos e Raman.

INTRODUÇÃO

Quando sintetizado por primeira vez, o PEDOT foi considerado algo como um material revolucionário, já que pode ser facilmente eletropolimerizado a partir de uma solucão do monômero EDOT, formando um polímero de alta condutividade (até 200 S cm–1, um valor nunca visto antes). Adaptar o processo de polimerizacão na presenca de PSSNa produz um polímero condutor e altamente estável, que aparece transparente ou azul escuro, dependendo da espessura. O PEDOT:PSS está agora disponível comercialmente e continua sendo estudado por suas propriedades exclusivas.

AMOSTRA E DETALHES EXPERIMENTAIS

O potenciostato/galvanostato utilizado foi um Metrohm Autolab AUT204 equipado com o módulo FRA32M. O sistema de EQCM-D foi uma eSorptionProbe OS da 3T analytik. Com esse sistema, tanto a frequência fundamental quanto vários outros harmônicos podem ser medidos. Os pacotes de software utilizados foram o NOVA, o qGraph e o qGraph Viewer para associar os dados de QCM-D e eletroquímicos.

Parte 1 – Eletropolimerização

Na primeira parte deste experimento, um revestimento de PEDOT foi depositado na sonda de EQCM por meio de deposicão em corrente constante. Os parâmetros estão listados na Tabela 1. Nessas condicões, o EDOT é polimerizado a PEDOT, e o PSS é incorporado na forma de um contra-íon PSS– de balanceamento de carga.

Tabela 1. Parâmetros usados na parte 1 deste experimento.

Componente	Detalhes
Técnica	Cronopotenciometria
Parâmetro da técnica	80 µA, 150 segundos
Célula	Três eletrodos
Eletrodo de trabalho	Cristal de Au para QCM
Contraeletrodo	Pt
Eletrodo de referência	Ag/AgCl
Eletrólito	0,01 mol/L de EDOT, 0,1 mol/L de PSSNa*

Na literatura, para o PEDOT:PSS não foram encontradas diferencas morfológicas significativas entre a deposicão em corrente constante, potencial constante ou potenciodinâmica; por isso, a corrente constante foi selecionada por sua facilidade de uso [2]. Ambas foram testadas neste estudo, e não foi observada nenhuma diferenca significativa no sinal de frequência ou de amortecimento. O sinal de frequência e de amortecimento foi modelado no software qGraph Viewer.

Parte 2 – Avaliação do revestimento

Na segunda parte deste experimento, a presenca de PEDOT foi confirmada por espectroscopia Raman, e a capacitância do revestimento polimérico foi medida. O revestimento foi lavado com água ultrapura e depois deixado para secar por 24 horas. A sonda revestida foi então transferida para a DRP-RAMANCELL-M, e a célula foi preenchida com 0,1 mol/L de KCl.

A espectroscopia Raman foi realizada com um sistema i-Raman Plus 532H, com 100% de potência do laser, tempo de integracão de 20 segundos e média de 3 medicões. A capacitância do revestimento foi avaliada por dois meios diferentes: voltametria cíclica (CV) e EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica). Para essas medicões, o eletrodo de trabalho (WE) foi a sonda de EQCM, o contraeletrodo (CE) foi um eletrodo de fio de Pt, e o eletrodo de referência (RE) foi Ag/AgCl.

A voltametria cíclica foi realizada na região não faradaica entre 0 e 0,4 V, em taxas de varredura variáveis de 0,1, 0,05, 0,02, 0,005 e 0,001 V/s. A corrente anódica e catódica a 0,2 V foi extraída e plotada em funcão da taxa de varredura, de acordo com a equacão a seguir. A inclinacão resultante desse gráfico é a capacitância do eletrodo.

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

Aqui, i é a corrente, EDLC é a capacitância da dupla camada elétrica, e dV/dt é a taxa de varredura.

Um método alternativo para obter a capacitância é a EIS. Usando esse método, a capacitância foi determinada medindo-se no potencial de circuito aberto (OCP), na faixa de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz, com uma amplitude de 10 mV. Os dados acima de 1000 Hz foram descartados devido à presenca de artefatos do eletrodo de referência e de indutância.

Os dados restantes foram ajustados a um circuito equivalente simples, contendo um resistor e um elemento de fase constante, e a capacitância efetiva foi calculada a partir da seguinte equacão:

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

Aqui, Y0 é o coeficiente do CPE, n é o expoente do CPE, e Rs é a resistência em série.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1, são mostrados o potencial, o sinal de frequência Δf e de amortecimento ΔΓ em funcão do tempo. Quando a corrente é aplicada, o potencial (em roxo) sobe rapidamente para cerca de 0,85 V — um potencial que, por CV, está associado à oxidacão do monômero EDOT em oligômeros de cadeia curta [3]. O potencial cai ligeiramente, mas atinge um estado estável, consistente com o comportamento observado na maioria das medicões em corrente constante. Ao mesmo tempo, o sinal de frequência cai, indicando um aumento de massa no eletrodo de trabalho. Ao longo de todo o experimento, Δf = -11.000 Hz, correspondendo a uma variacão de massa por densidade de área de cerca de 48.000 ng/cm2.

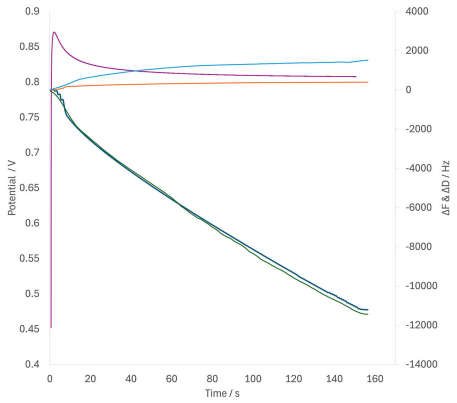


Figura 1. Sinais de potencial (roxo), frequência (verde escuro – fundamental, verde claro – harmônico F3) e amortecimento (laranja – fundamental, azul – harmônico F3) registrados ao longo da deposição.

Duas regiões dessa resposta de sinal podem ser identificadas: uma nos primeiros 10 a 20 segundos da deposicão, em que a reacão provavelmente está associada à oxidacão do monômero e sua conversão em oligômeros de cadeia curta [3]. Aqui, a queda na frequência e o aumento no amortecimento ocorrem de forma mais rápida. A segunda região é observada em um determinado ponto em que os oligômeros comecam a polimerizar, e a massa passa então a aumentar a uma taxa estável, permanecendo consistente durante o restante da deposicão. Simultaneamente, o aumento no amortecimento se torna mais lento ao longo do tempo.

Para investigar as mudancas dinâmicas nas propriedades mecânicas da camada depositada, a variacão no amortecimento em relacão à frequência (razão ΔΓ/Δf) foi plotada em funcão do tempo na Figura 2. A razão ΔΓ/Δf aumenta rapidamente para um valor de cerca de 0,25 no início da oxidacão do monômero em oligômero de cadeia curta. Isso indica que a camada de oligômero é de natureza viscoelástica. Pouco depois, coincidindo com a polimerizacão do oligômero, a razão ΔΓ/Δf cai rapidamente para valores abaixo de 0,1, e continua caindo a partir daí.

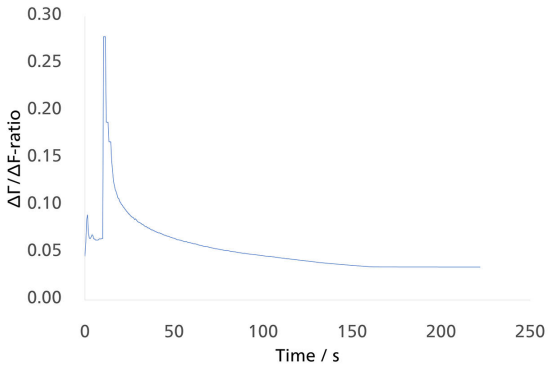


Figura 2. Razão ΔΓ/Δf da frequência fundamental ao longo dos experimentos. O aumento rápido inicial até razões de 0,25, seguido por uma queda rápida, mas gradual ao longo do tempo, indica que a camada se torna mais rígida à medida que ocorre a polimerização.

Sinais de amortecimento superiores a 10% da variacão de frequência são uma indicacão fundamental de que uma camada tem propriedades viscoelásticas [4]. Essas camadas exigem ferramentas de modelagem viscoelástica (também disponíveis no qGraph Viewer) para o cálculo preciso da espessura da camada.

Neste caso, porém, o amortecimento cai para bem abaixo de 10% da variacão de frequência durante a polimerizacão do PEDOT:PSS. Isso indica que a camada polimérica final é rígida e que a equacão de Sauerbrey (mostrada aqui) se aplica.

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

Aqui, Cf = 4,3 ng · cm–2 · Hz–1 é o coeficiente de sensibilidade para esse cristal, e Δϕ = Δm / Aq representa a densidade de área. A espessura da camada pode então ser calculada dividindo Δϕ pela densidade do material ρ.

Existe uma ferramenta dedicada para isso no qGraph Viewer. Foi utilizada uma densidade de 1,011 g cm–3 para o cálculo da espessura da camada, que é a densidade fornecida para o revestimento seco do PEDOT:PSS comercialmente disponível pela Sigma-Aldrich. O software qGraph Viewer estima uma espessura total da camada entre 474 e 486 nm, usando Δf1 e Δf3, respectivamente.

Na segunda parte do experimento, após a lavagem, a montagem em uma célula Raman e a imersão da sonda de EQCM em KCl, o espectro Raman mostrado na Figura 3 foi coletado.

O espectro Raman confirma inequivocamente a presenca de PEDOT na superfície do eletrodo, sendo as bandas acima de 1000 cm–1 particularmente relevantes para isso. O pico de maior intensidade, ou seja, em ~1430 cm–1, tem sido historicamente usado para orientar a dopagem do filme polimérico, já que o deslocamento para o vermelho e para o azul dessa banda corresponde bem a mudancas na estrutura eletrônica do polímero [5]. Uma lista completa dos deslocamentos Raman de cada banda e sua atribuicão é apresentada na Tabela 2.

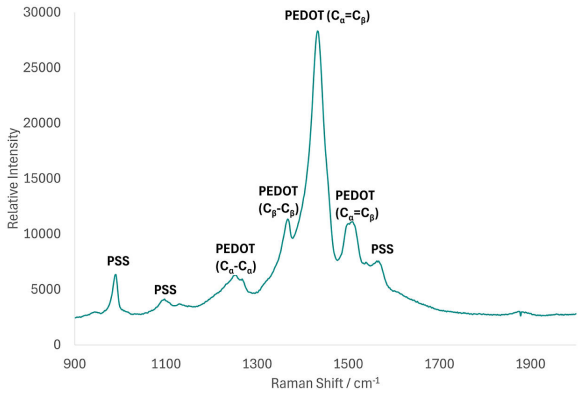


Figura 3. Espectro Raman do eletrodo revestido, confirmando a presença de PEDOT:PSS.

Tabela 2. Atribuicões das bandas Raman e deslocamento Raman [5].

Atribuicão	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

A capacitância do eletrodo revestido também foi calculada por dois métodos e comparada à do eletrodo sem revestimento. Na Figura 4, é mostrada a CV na região não faradaica. A partir disso, as correntes anódica e catódica a 0,2 V para cada taxa de varredura foram extraídas e plotadas em funcão da taxa de varredura. As inclinacões dessas linhas fornecem diretamente a capacitância, que em cada caso foi de ~700 µF.

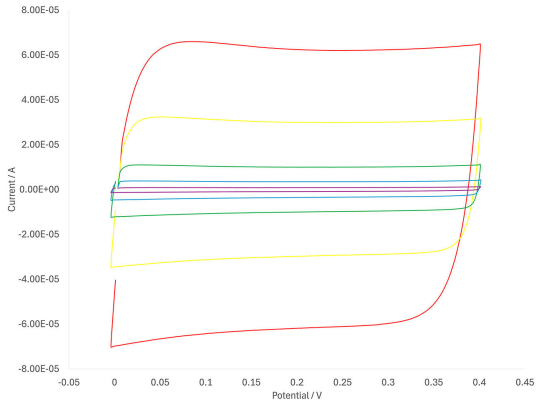


Figura 4. CV na região não faradaica mostrada para o eletrodo revestido em várias taxas de varredura.

Os diagramas de Nyquist e Bode do eletrodo revestido são mostrados nas Figuras 5a e 5b. Esses diagramas indicam um comportamento do tipo R-C em série (resistor-capacitor) e são, portanto, consistentes com um revestimento intacto. Um elemento de fase constante foi, na verdade, utilizado para modelar a não idealidade da capacitância. A capacitância efetiva foi extraída usando a equacão mostrada anteriormente e foi calculada em cerca de 710 µF. A consistência entre esses dois valores confere confianca aos dois métodos. O método de EIS foi usado para obter a capacitância do eletrodo sem revestimento, que foi calculada em 80 µF.

O aumento de quase oito vezes na capacitância ao revestir o eletrodo é consistente com a natureza pseudocapacitiva desse polímero, bem como com o aumento geral na área de superfície eletroquímica efetiva (rugosidade) que ocorre ao revestir um eletrodo [1].

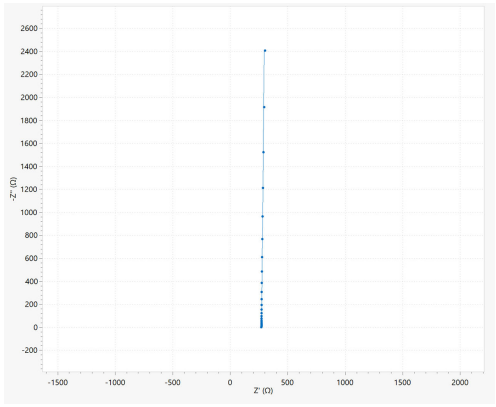


Figura 5a. Diagrama de Nyquist do eletrodo revestido na faixa de frequência de 1000 a 0,1 Hz.

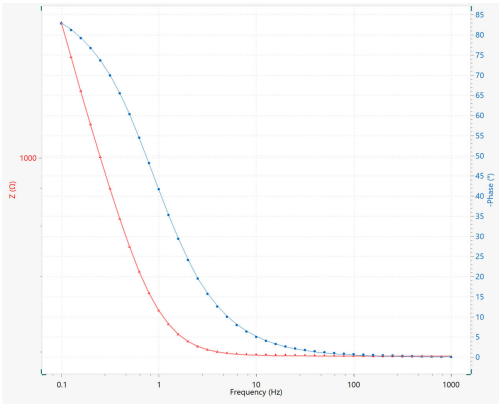


Figura 5b. Diagrama de Bode do eletrodo revestido na faixa de frequência de 1000 a 0,1 Hz.

CONCLUSÕES

Esta Nota de Aplicacão apresentou um sistema inovador baseado em sonda para análise por EQCM-D de um revestimento polimérico industrialmente relevante (PEDOT:PSS). Demonstrou-se que a EQCM-D é altamente eficaz para auxiliar no design e na otimizacão desse tipo de revestimento, e esse sistema baseado em sonda oferece a possibilidade adicional de obter espectros Raman in situ. O sistema é, portanto, um recurso poderoso para pesquisadores que trabalham nesse campo.

REFERÊNCIAS

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 Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo
metrohm@metrohm.com.br

CONFIGURACÃO



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.

The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.



i-Raman Plus 532H Portable Raman Spectrometer

The i-Raman® Plus 532H is part of our award-winning series of i-Raman portable Raman spectrometers powered by our innovative intelligent spectrometer technology. Using a high-quantum-efficiency CCD array detector with TE cooling and high dynamic range, this portable Raman spectrometer delivers excellent performance with low noise, even at integration times of up to 30 minutes, making it possible to measure weak Raman signals.

The i-Raman Plus 532H features the unique combination of wide spectral range and high resolution with configurations which allow measurements from 65 cm^{-1} to 3,400 cm^{-1}. The system's small footprint, lightweight design, and low power consumption ensure research-grade Raman analysis capabilities at any location. The i-Raman Plus is equipped with a fiber probe for easy sampling, and can be used with a cuvette holder, a video microscope, an XYZ positioning stage with a probe holder, as well as our proprietary BWIQ® multivariate analysis software and BWID® identification software. With the i-Raman Plus, you always have a high precision Raman solution for qualitative and quantitative analysis.