



Application Note AN-SEC-004

Spektroelektrochemische Analyse von elektrochromen Materialien

Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Polymerfilmen

Intrinsisch leitende Polymere (ICPs) haben aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Dazu gehören eine ausgezeichnete chemische, thermische und oxidative Stabilität, abstimmbare elektrische Eigenschaften, katalytische Fähigkeiten, optische sowie mechanische Merkmale und vieles mehr. ICPs werden in unzähligen Anwendungen eingesetzt: in Sensoren, antistatischen Beschichtungen, Leuchtdioden, Transistoren, flexiblen Vorrichtungen und als aktives Material in elektrochromen Vorrichtungen, z. B. in "intelligenten" Fenstern, die die Menge des durchgelassenen Lichts

regulieren.

Poly(3,4-ethylendioxythiophen), auch bekannt als PEDOT, ist eines der vielversprechendsten ICPs auf dem Markt. Dies liegt an seiner hohen Leitfähigkeit, seiner elektrochemischen Stabilität, seinen katalytischen Eigenschaften, seiner hohen Unlöslichkeit in fast allen gängigen Lösungsmitteln und seinen interessanten elektrochromen Eigenschaften (d. h. transparent im dotierten Zustand und farbig im neutralen Zustand). In dieser Application Note wird ein PEDOT-Film mit spektroelektrochemischen Techniken untersucht.

INSTRUMENTIERUNG UND SOFTWARE

Diese Raman-Charakterisierungsstudie wurde mit einem SPELEC RAMAN-Messgerät (785 nm Laser) (**Abbildung 1a**), einer Raman-Sonde, die der gleichen Laserwellenlänge entspricht, und einer spektroelektrochemischen Raman-Zelle für siebgedruckte Elektroden (SPEs) durchgeführt.

Die spektroelektrochemischen UV/VIS-Messungen wurden mit einem SPELEC-Messgerät (**Abbildung 1b**), einer passenden Reflexionssonde für diesen Spektralbereich und einer Reflexionszelle für SPEs durchgeführt.

a)



b)



Abbildung 1. (a) SPELEC RAMAN- und (b) SPELEC-Geräte, die bei der Untersuchung der PEDOT-Folien verwendet wurden.

In dieser Studie wurden Gold-SPEs (220AT) verwendet, die mit einem PEDOT-Film modifiziert wurden. Dieser Aufbau ermöglicht es dem Benutzer, klare und detaillierte, aber dennoch prägnante Informationen über das Verhalten von PEDOT auf der Elektrodenoberfläche zu erhalten.

Die SPELEC- und SPELEC-RAMAN-Geräte wurden mit

der Software DropView SPELEC gesteuert. DropView SPELEC ist eine spezielle Software, die spektroelektrochemische Informationen liefert und Tools zur geeigneten Verarbeitung und Analyse der gesammelten Daten enthält. Die gesamte für diese Studie verwendete Hardware und Software ist in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Tabelle 1. Übersicht über die Hardware- und Softwareausrüstung.

Ausrüstung	Artikelnummer
Raman-Instrument	SPELECRAMAN
Raman-Sonde	RAMANPROBE
Spektroelektrochemische Raman-Zelle für SPEs	RAMANCELL
UV/Vis-Instrument	SPELEC
Reflexionssonde	RPROBE-VIS-UV
Spektroelektrochemische Reflexionszelle für SPEs	REFLECELL
Gold-SPE	220AT
Verbindungskabel für SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

ANWENDUNG: CHARAKTERISIERUNG VON PEDOT

Die Raman-Spektroelektrochemie wurde für die Charakterisierung des Fingerprints der verschiedenen Oxidationszustände (neutral und dotiert) des auf der Au-SPE abgeschiedenen PEDOT verwendet. Das Spektrum des neutralen Zustands wurde bei -0,40 V

(Abbildung 2, blaue Linie) und des p-dotierten PEDOT bei +0,50 V (Abbildung 2, rote Linie) in einer wässrigen 0,1 mol/L Lithiumperchloratlösung (LiClO_4) erhalten.

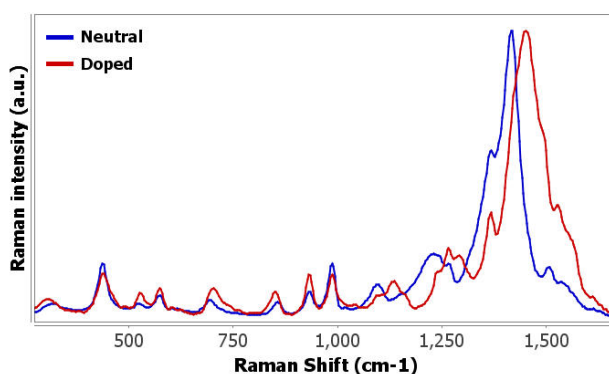


Abbildung 2. Raman-Spektren von neutralem (blaue Linie) und p-dotiertem (rote Linie) PEDOT.

Die Zuordnungen der Schwingungsmoden für jede Raman-Bande sind in **Tabelle 2** aufgeführt. Die charakteristischen Schwingungsmoden hängen vom Oxidationszustand des Polymers ab, insbesondere diejenigen, die sich im Bereich der Raman-Verschiebung von 1100-1600 cm^{-1} befinden. Mehrere

Raman-Banden von PEDOT sind im dotierten Zustand zu höheren Wellenzahlen verschoben. Man beachte, dass die $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\alpha'}$ -inter-Ring-Streck-Schwingung im neutralen PEDOT nicht nachgewiesen wird, im dotierten Zustand jedoch bei 1293 cm^{-1} zu beobachten ist.

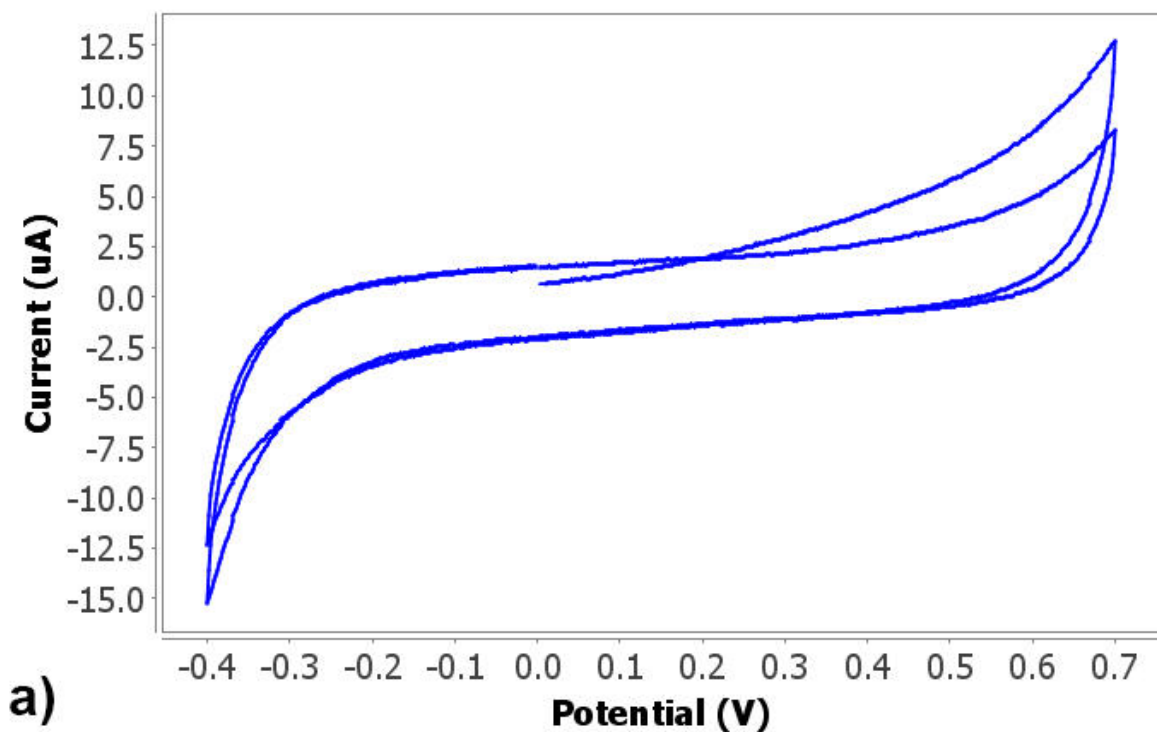
Tabelle 2. Schwingungszuordnung von neutralem und dotiertem PEDOT [1-3].

PEDOT Raman-Banden (cm^{-1})		Zuordnung
Neutral	Dotiert	
445	445	Ring-Deformation Oxyethylen
580	580	Ring-Deformation Oxyethylen
700	710	Symmetrische Ring-Deformation $\text{C}_\alpha\text{-S-C}_{\alpha'}$
861	855	Deformation O-C-C
992	992	Ring-Deformation Oxyethylen
1101	1138	Deformation O-C-C
1230	1234	Inter-Ring-Streck-Schwingung $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\alpha'}$ + Deformation $\text{C}_\beta\text{-H}$
1266	1266	Drehschwingung CH_2
-	1293	Inter-Ring-Streck-Schwingung $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\alpha'}$
1372	1372	Streckschwingung $\text{C}_\beta\text{-C}_{\beta'}$
1422	1455	Symmetrische Streckschwingung $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta\text{(-O)}$
1510	1530	Asymmetrische Streckschwingung $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$
1540	1560	Chinoide Struktur

Die UV/VIS-Spektroelektrochemie liefert wertvolle qualitative Informationen, die eine vollständige Charakterisierung des zuvor auf der Goldelektrode abgeschiedenen PEDOT-Films ermöglichen. Spektroelektrochemische Experimente wurden in einer wässrigen 0,1 mol/L LiClO_4 -Lösung durchgeführt, wobei das Potential von 0,00 V auf +0,70 V und zurück auf -0,40 V bei einer Scanrate von 0,05 V/s über zwei Zyklen gescannt wurde. Die UV/VIS-Spektren wurden mittels Reflexionssonde (300 ms Integrationszeit) aufgenommen, so dass

während des elektrochemischen Experiments fast 300 Spektren aufgenommen wurden. Die Synchronisation der elektrochemischen und spektroskopischen Messdaten ist durch das SPELEC-Gerät vollständig gewährleistet.

Die zyklische Voltammetrie (**Abbildung 3a**) zeigt keine bemerkenswerten Peaks, die mit der Änderung des Oxidationszustands von PEDOT verbunden sind. In den simultan aufgezeichneten Spektren (**Abbildung 3b**) ist jedoch eindeutig eine UV/VIS-Bande mit dem Zentrum bei 525 nm zu erkennen.



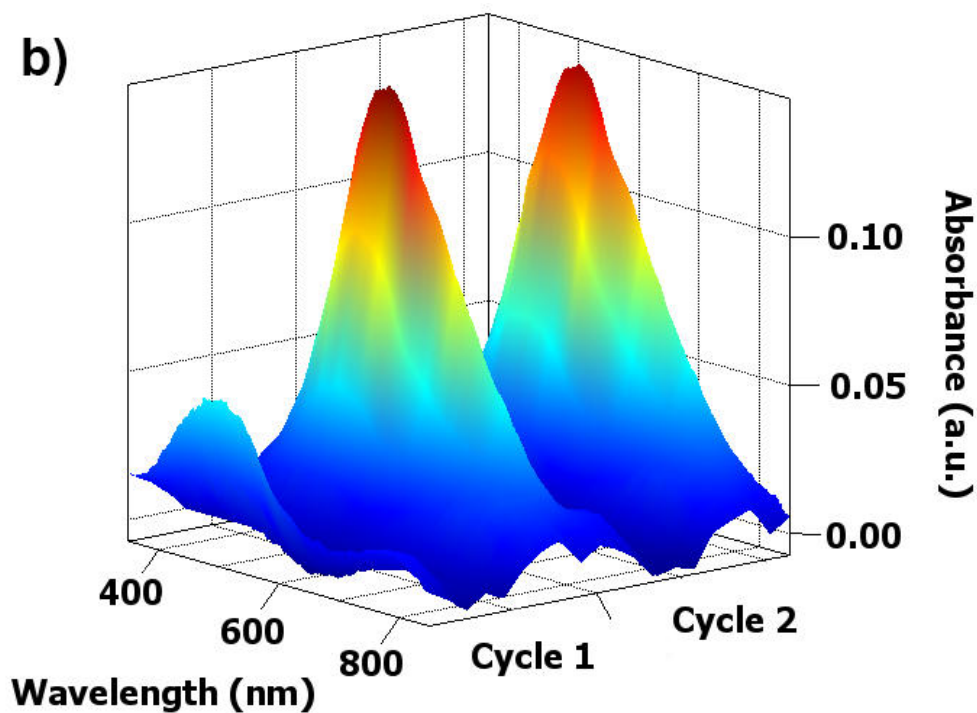


Abbildung 3. (a) Zyklisches Voltammogramm und (b) 3D-Diagramm der UV/VIS-Spektren von PEDOT (abgeschieden auf der 220AT-SPE in 0,1 mol/L Lithiumperchlorat-Lösung) durch Scannen des Potentials von 0,00 V auf +0,70 V und zurück auf -0,40 V bei einer Scanrate von 0,05 V/s über zwei Zyklen.

Die Entwicklung der Absorptionsbande bei 525 nm bei sich änderndem Potential ist in **Abbildung 4** dargestellt. Zunächst nimmt die Absorption von 0,00 V auf +0,70 V ab. Beim Rückwärtsscan steigt die Absorption bis -0,40 V und nimmt dann bis 0,00 V erneut ab, wo ein ähnlicher Wert wie zu Beginn des

Experiments erreicht wird. Im zweiten Scan zeigt das spektroskopische Signal das gleiche spektroelektrochemische Verhalten. Die Absorption bei 525 nm bei einem Potential von -0,40 V erreicht in beiden Zyklen den gleichen Wert, was die Stabilität dieses Films für mindestens zwei Zyklen beweist.

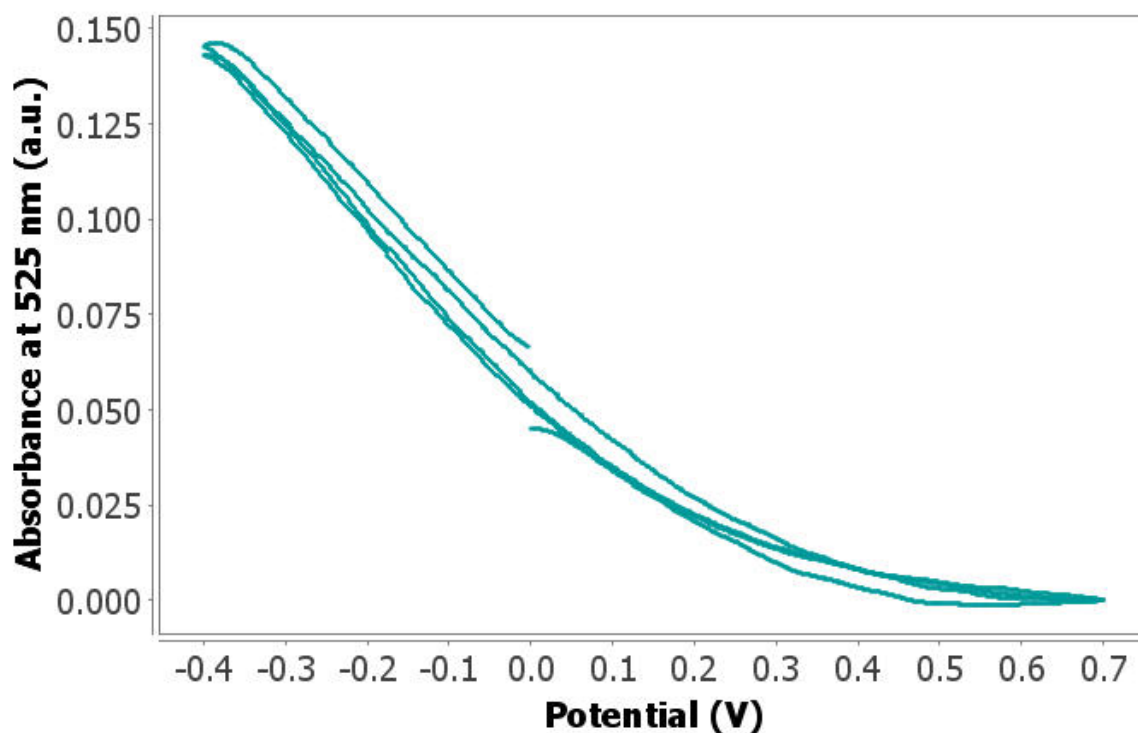


Abbildung 4. Entwicklung der UV/VIS-Bande bei 525 nm bei unterschiedlichem Potential.

Die Entwicklung dieser Absorptionsbande mit dem Potential stimmt mit den elektrochromen Eigenschaften von PEDOT überein, das im dotierten Zustand bei positiven Potentialen farblos ist, während es im neutralen Zustand bei negativen Potentialen gefärbt ist.

Abbildung 5 zeigt das entsprechende abgeleitete

Voltabsorptogramm ($dAbs/dt$ vs. Potential) bei 525 nm. Die Ableitungskurve bezieht sich nur auf die faradaysche Komponente des resultierenden Stromflusses. Wie in **Abbildung 5** zu sehen ist, beweist diese Ableitungskurve durch ihr reversibles Verhalten die Prozesse der Dotierung und Entdotierung des Polymers.

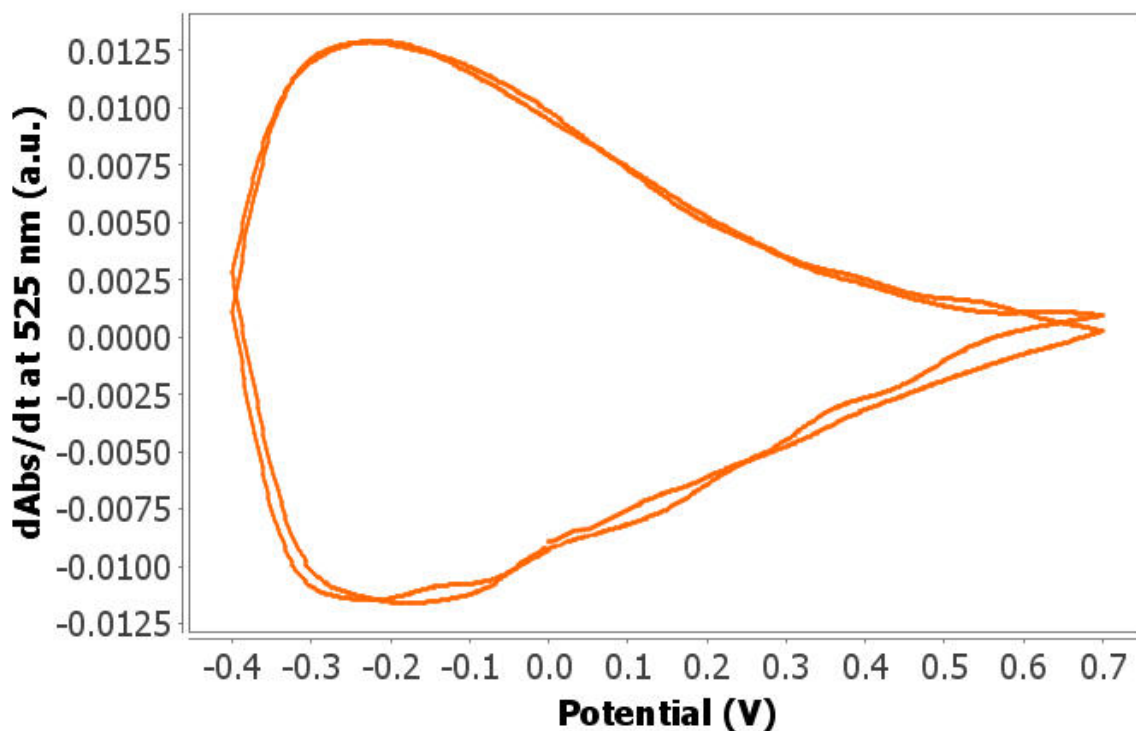


Abbildung 5. Abgeleitetes Voltabsorptogramm bei 525 nm.

FAZIT

Die Spektroelektrochemie ist durch die Kombination von Spektroskopie und Elektrochemie eine Multi-Response-Technik, die hervorragende Ergebnisse bei der Charakterisierung von elektrochromen Materialien, z. B. PEDOT-Polymeren, liefert.

Die Raman-Spektroelektrochemie liefert Fingerprint-Ergebnisse, die eine Unterscheidung zwischen neutralen und dotierten Zuständen der Probe ermöglichen, da die Position der Raman-Banden vom Oxidationszustand abhängt. Darüber hinaus zeigt die UV/VIS-Spektroelektrochemie das Vorhandensein

einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich, die die spektrale Überwachung der elektrochemischen Charakterisierung von PEDOT ermöglicht. Die Absorption nimmt bei positiven Potentialen (dotierter Zustand) ab, während sie bei negativen Potentialen (neutraler Zustand) zunimmt.

Die Analyse der Stabilität der PEDOT-Beschichtung in Abhängigkeit vom Potential sowie ein umfassendes Verständnis ihrer optischen Eigenschaften sind für die Entwicklung neuer Anwendungen von entscheidender Bedeutung.

REFERENZEN

1. Feng, Z.-Q.; Wu, J.; Cho, W.; et al. Highly Aligned Poly(3,4-Ethylene Dioxythiophene) (PEDOT) Nano- and Microscale Fibers and Tubes. *Polymer* **2013**, 54 (2), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.051>.
2. Garreau, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; et al. Spectroelectrochemical Studies of the C₁₄-Alkyl Derivative of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDT). *Electrochimica Acta* **2001**, 46 (8), 1207–1214. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00693-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00693-9).
3. Tran-Van, F.; Garreau, S.; Louarn, G.; et al. Fully Undoped and Soluble Oligo(3,4-Ethylenedioxythiophene)s: Spectroscopic Study and Electrochemical Characterization. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (5), 1378–1382. <https://doi.org/10.1039/b100033k>.

AN-SEC-001 Spektroelektrochemie: eine autovalidierte Analysentechnik – Bestätigung der Analysenergebnisse über zwei verschiedene Wege in einem einzigen Experiment.

AN-SEC-002 Gewinnung von Informationen aus spektroelektrochemischen Experimenten –

Berechnung elektrochemischer Parameter aus Daten AN-RA-004 Spektroelektrochemische UV/VIS-Überwachung des Abbaus von 4-Nitrophenol.

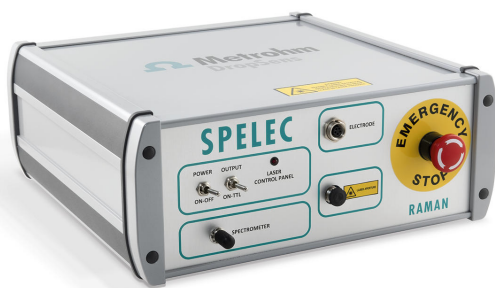
AN-RA-005 Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren mittels Raman-Spektroelektrochemie.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



Spektroelektrochemisches Raman-Messgerät (785-nm-Laser)

SPELECRAMAN ist ein Gerät für spektroelektrochemische Raman-Messungen. Es kombiniert in nur einer Box einen Laser der Klasse 3B (785 nm $\pm$ 0.5), einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (Wellenlängenbereich 787...1027 nm und Raman-Shift 35...3000 cm⁻¹) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



Raman-Sonde

Reflexionssonde zur Verwendung mit einer einzelnen Anregungswellenlänge von 785 nm (bis zu 500 mW). Geeignet für die Arbeit mit der DropSens Raman-Zelle für Dickfilmelektroden oder mit einem konventionellen Raman-Aufbau.



Raman-Zelle für Dickfilmelektroden

Reflexionszelle aus schwarzem Polytetrafluorethylen zur Durchführung der Raman-Spektroelektrochemie mit Dickfilmelektroden in Kombination mit Ref. RAMANPROBE.



SPELEC UV-VIS-Messgerät (200 - 900 nm)

SPELEC ist ein Messgerät zur Durchführung spektroelektrochemischer Messungen. Es kombiniert in nur einer Box eine Lichtquelle, einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (UV/VIS-Wellenlängenbereich: 200 - 900 nm) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



Reflexionszelle für Dickfilmelektroden

Zelle aus Polytetrafluorethylen, geeignet zur Durchführung von Reflexionsexperimenten mit Dickfilmelektroden im Standardformat mit der elektrochemischen Zelle in der Mitte des Streifens. Verschlussystem mit leistungsstarken Magneten.



Reflexionssonde VIS-UV

Reflexionssonde VIS-UV zur Durchführung von Reflexionsexperimenten, geeignet für die Arbeit mit unserer Reflexionszelle für unsere Dickfilmelektroden oder mit einer konventionellen Zelle.



Stat Kabelanschluss für Dickfilmelektroden

Zur Verbindung eines DropSens Geräts mit DropSens Dickfilmelektroden



Dickfilmelektrode aus Gold (AUX: Au; REF: Ag) / Ink AT

Dickfilmelektrode aus Gold (AUX: Au; REF: Ag) / Ink AT. Für das Arbeiten mit Mikrovolumen einsetzbar, auch für dezentrale Analysen oder die Entwicklung spezifischer Sensoren geeignet.