



Application Note AN-SEC-004

Análisis espectroelectroquímico de materiales electrocrómicos.

Estudio del comportamiento electroquímico de películas poliméricas

Los polímeros intrínsecamente conductores (ICP) han recibido mucha atención debido a sus propiedades excepcionales. Estos incluyen una excelente estabilidad química, térmica y oxidativa, propiedades eléctricas ajustables, capacidades catalíticas, características ópticas y mecánicas, y más. Los ICP se utilizan en innumerables aplicaciones: en sensores, revestimientos antiestáticos, diodos emisores de luz, transistores, dispositivos flexibles y como material activo en dispositivos electrocrómicos, por ejemplo, ventanas "inteligentes" que regulan la cantidad de luz

que pasa.

El poli(3,4-etilendioxitiofeno), también conocido como PEDOT, es uno de los ICP más prometedores del mercado. Esto se debe a su alta conductividad, estabilidad electroquímica, propiedades catalíticas, alta insolubilidad en casi todos los disolventes comunes e interesantes propiedades electrocrómicas (es decir, transparente en estado dopado y coloreado en estado neutro). En esta nota de aplicación, la película PEDOT se evalúa mediante técnicas espectroelectroquímicas.

INSTRUMENTACIÓN Y SOFTWARE

Este estudio de caracterización Raman se llevó a cabo utilizando un instrumento SPELEC RAMAN (láser de 785 nm) (Figura 1a), una sonda Raman correspondiente a la longitud de onda del láser y una celda espectroelectroquímica Raman para electrodos

serigraviados (SPE).

Las mediciones espectroelectroquímicas UV-Vis se realizaron utilizando un instrumento SPELEC (Figura 1b), una sonda de reflexión para este rango espectral y una celda de reflexión para SPEs.

a)



b)



Figure 1. (a) SPELEC RAMAN and (b) Instruments SPELEC used in the study of the PEDOT film.

In this study, gold SPE (220AT) modified with a PEDOT film was used. This configuration allows users to obtain clear and detailed but concise information about the behavior of PEDOT located on the surface of the electrode.

The SPELEC and SPELEC RAMAN instruments were

controlled with the DropView SPELEC software. DropView SPELEC is a dedicated software that provides spectroelectrochemical information and includes tools for data treatment and adequate analysis of the collected data. All the hardware and software used for this study are compiled in **table 1**.

Tabla 1. Descripción general del equipo de hardware y software.

Equipo	Número de artículo
Instrumento raman	SPELECRAMÁN
Sonda raman	RAMANPROBE
Celda espectroelectroquímica Raman para SPE	RAMANCELL
Instrumento UV-Vis	SPELEC
Sonda de reflexión	RPROBE-VIS-UV
Celda espectroelectroquímica de reflexión para SPE	REFLECELL
SPE de oro	220AT
Cable de conexión para SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

APLICACIÓN: CARACTERIZACIÓN DE PEDOT

Se empleó espectroelectroquímica Raman para la caracterización de huellas dactilares de los diferentes estados de oxidación, neutro y dopado, de PEDOT depositado en Au SPE. El espectro del estado neutro

se obtuvo a -0,40 V (Figura 2, línea azul) y PEDOT dopado p a +0,50 V (Figura 2, línea roja) en perclorato de litio de 0,1 mol/L (LiClO_4) solución acuosa.

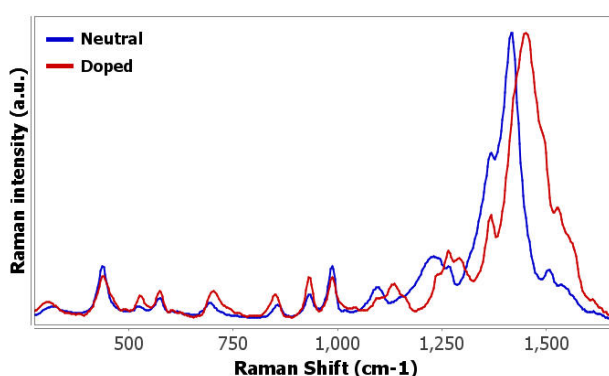


Figure 2. Espectros Raman de PEDOT neutro (línea azul) y dopado p (línea roja).

Las asignaciones de los modos vibratorios para cada banda Raman se enumeran en **Tabla 2**. Los modos de vibración característicos dependen del estado de oxidación del polímero, particularmente aquellos ubicados en la región de cambio Raman (1100-1600

cm⁻¹). Varias bandas raman de PEDOT aumentan en el estado dopado. Tenga en cuenta que aunque la C_α-C_{α'}, El modo vibratorio de estiramiento entre anillos no se detecta en PEDOT neutral, se observa a 1293 cm.⁻¹ en estado de dopaje.

Tabla 2. Asignación vibratoria de PEDOT neutro y dopado [1–3].

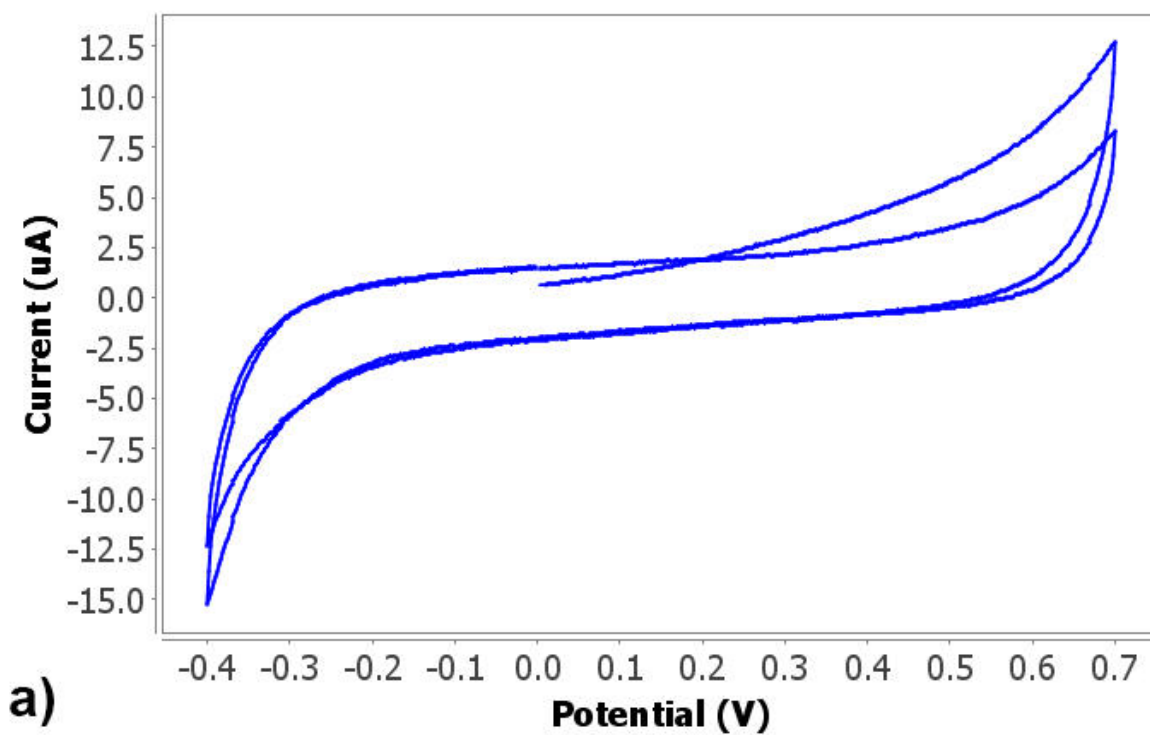
Bandas PEDOT Raman (cm ⁻¹)		Asignación
Neutral	dopado	
445	445	Deformación del anillo de oxietileno.
580	580	Deformación del anillo de oxietileno.
700	710	C _α -S-C _α simétrico, deformación del anillo
861	855	Deformación O-C-C
992	992	Deformación del anillo de oxietileno
1101	1138	deformación C-O-C
1230	1234	C _α -C _{α'} , estiramiento entre anillos + C _β -H doblado
1266	1266	CH ₂ twisting
-	1293	C _α -C _{α'} , estiramiento entre anillos
1372	1372	C _β -C _{β'} , extensión
1422	1455	Symmetric C _α =C _β (-O) stretching
1510	1530	Asymmetric C _α =C _β stretching
1540	1560	Estructura quinoide

La valiosa información cualitativa proporcionada por la espectroelectroquímica UV-Vis permite la caracterización completa de la película PEDOT previamente depositada sobre el electrodo de trabajo de oro. Los experimentos espectroelectroquímicos se realizaron en un LiClO₄ de 0,1 mol/L₄ solución acuosa, escaneando el potencial de 0,00 V a +0,70 V y de nuevo a -0,40 V a 0,05 V/s durante dos ciclos. Los

espectros UV-Vis se registraron en configuración de reflexión (tiempo de integración de 300 ms), lo que dio como resultado casi 300 espectros recolectados durante el experimento electroquímico. La sincronización de las respuestas electroquímicas y espectroscópicas está completamente asegurada por el instrumento SPELEC. Voltametría cíclica (**Figura 3a**) no muestra ningún pico

electroquímico notable asociado con el cambio del estado de oxidación de PEDOT. Sin embargo, en los espectros registrados simultáneamente se observa

claramente una banda UV-Vis centrada en 525 nm (Figura 3b).



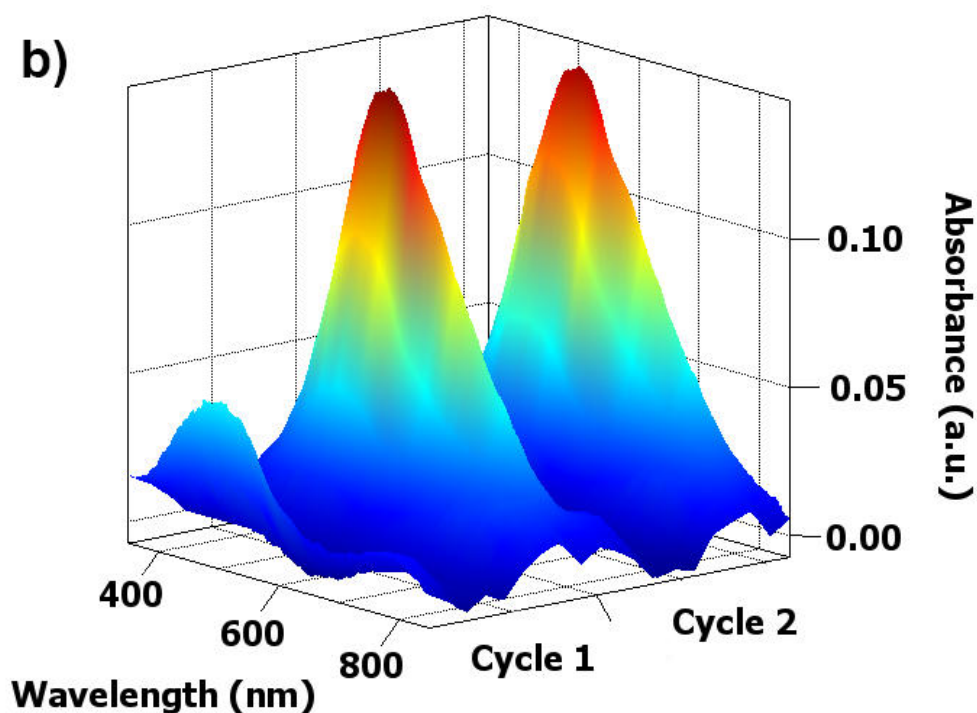


Figure 3. (a) Voltamograma cíclico y (b) Gráfico 3D de los espectros UV-Vis obtenidos de PEDOT depositado en el 220AT SPE en perclorato de litio de 0,1 mol/L escaneando el potencial de 0,00 V a +0,70 V y de nuevo a -0,40 V a 0,05 V/s durante dos ciclos.

La evolución de la banda de absorción a 525 nm con potencial cambiante se muestra en **Figura 4**. Inicialmente, la absorbancia disminuye de 0,00 V a +0,70 V. En el barrido hacia atrás, la absorbancia aumenta hasta -0,40 V y disminuye hasta 0,00 V, donde alcanza un valor similar al que tenía al inicio del

experimento. En el segundo escaneo, la señal espectroscópica muestra el mismo comportamiento electroquímico. La absorbancia a 525 nm a -0,40 V alcanza el mismo valor en ambos ciclos, demostrando la estabilidad de esta película durante al menos dos ciclos.

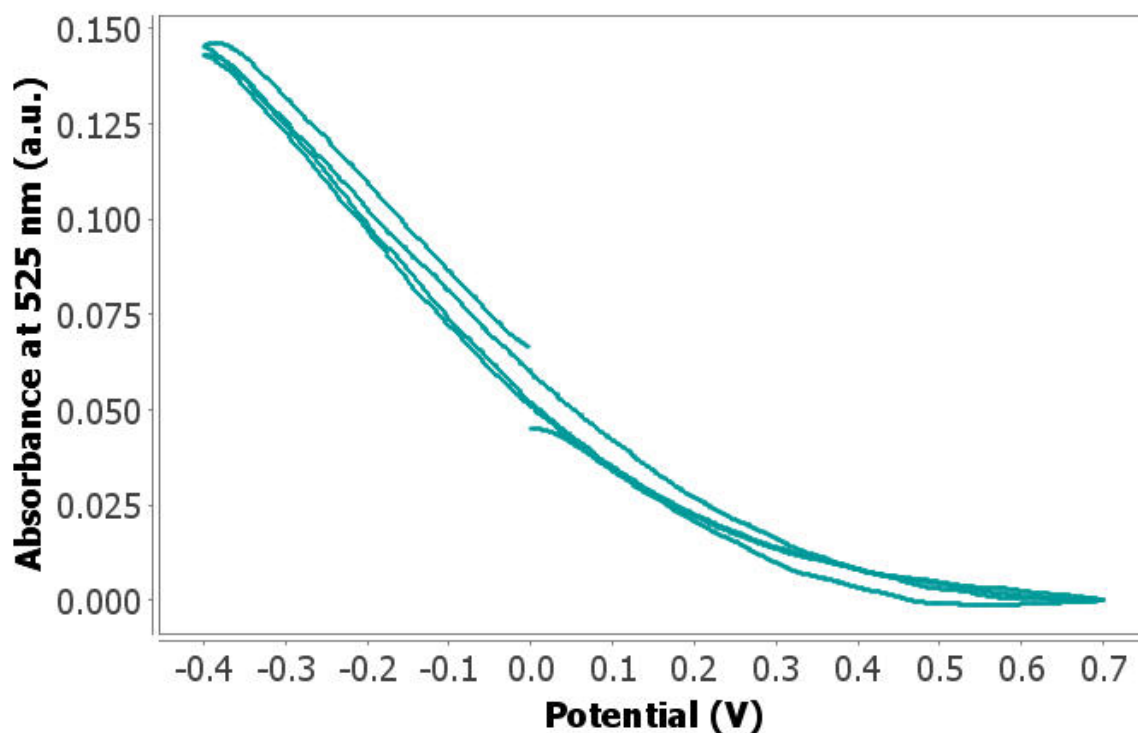


Figure 4. Evolución de la banda UV-Vis a 525 nm con potencial variable.

La evolución de esta banda de absorbancia con potencial concuerda con las propiedades electrocromáticas del PEDOT, siendo incoloro en estado dopado a potenciales positivos, mientras que está coloreado en estado neutro a potenciales negativos.

Figura 5 muestra el voltabsorbtograma derivado relevante ($dAbs/dt$ frente a potencial) a 525 nm. La

curva derivada sólo está relacionada con la componente faradaica del flujo de corriente concomitante. Como se puede observar en **Figura 5**, esta curva derivada demuestra los procesos de dopaje y desdopaje del polímero a través de su comportamiento reversible.

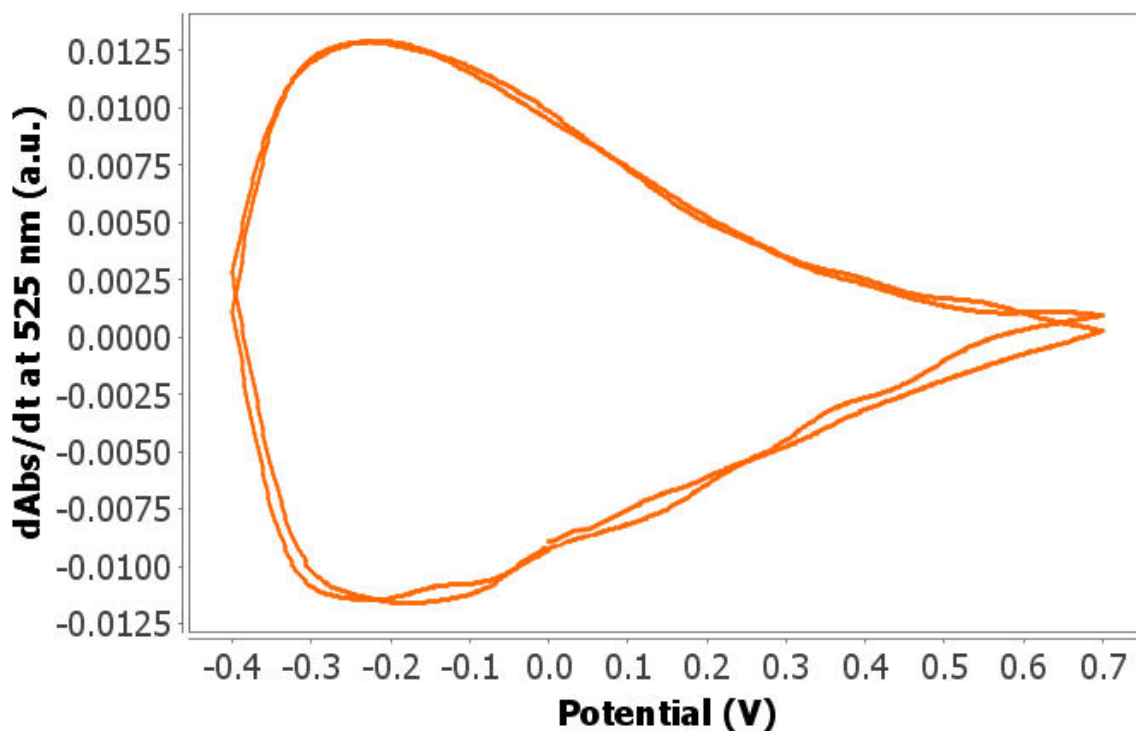


Figure 5. Voltabsortograma derivado a 525 nm.

CONCLUSIÓN

La espectroelectroquímica es una técnica de respuesta múltiple que proporciona resultados sobresalientes en la caracterización de materiales electrocromáticos, por ejemplo, polímero PEDOT.

La espectroelectroquímica Raman proporciona resultados de huellas dactilares que permiten discriminar entre los estados neutro y dopado de la muestra, ya que la posición de las bandas Raman depende del estado de oxidación. Además, la espectroelectroquímica UV-Vis muestra la presencia

de una banda de absorción en la región visible que permite el seguimiento espectral de la caracterización electroquímica de PEDOT. La absorbancia disminuye en potenciales positivos (estado dopado) mientras que aumenta en potenciales negativos (estado neutro).

El análisis de la estabilidad del recubrimiento PEDOT con potencial, así como lograr una comprensión completa de sus propiedades ópticas, son cruciales en el desarrollo de nuevas aplicaciones.

REFERENCIAS

1. Feng, Z.-Q.; Wu, J.; Cho, W.; et al. Fibras y tubos de poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) altamente alineados a nanoescala y microescala. *Polímero* **2013**, 54 (2), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.051>.
2. Garreau, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; et al. Estudios electroelectroquímicos del C₁₄-Derivado Alquílico del Poli(3,4-Etilendioxitiofeno) (PEDT). *Acta electroquímica* **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. Oligo(3,4-etilendioxitiofeno) totalmente no dopados y solubles: estudio espectroscópico y caracterización electroquímica. *J. Madre. Química*. **2001**, 11 (5), 1378-1382. <https://doi.org/10.1039/b100033k>.

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

AN-SEC-001 Electroelectroquímica: una técnica analítica autovalidada: confirme los resultados mediante dos rutas diferentes en un solo experimento.

AN-SEC-002 Recopilación de información de experimentos electroelectroquímicos: cálculo de

parámetros electroquímicos a partir de datos

AN-RA-004 Monitoreo electroelectroquímico UV-Vis de la degradación del 4-nitrofenol.

AN-RA-005 Caracterización de nanotubos de carbono de pared simple mediante electroelectroquímica Raman.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Aparato Raman electroelectroquímico (láser de 785 nm)

SPELECRAMAN es un aparato para realizar medidas electroelectroquímicas Raman. Combina en un solo instrumento un láser de clase 3B (785 nm $\pm$ 0,5), un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitudes de onda de 787-1027 nm y desplazamiento Raman 35-3000 cm⁻¹) e incluye un software específico para electroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.



Sonda Raman

Sonda de reflexión diseñada para su uso con una sola excitación de 785 nm de longitud de onda (hasta 500 mW). Adecuada para trabajar con celda Raman de DropSens para electrodos serigrafiados o con cualquier configuración Raman convencional.



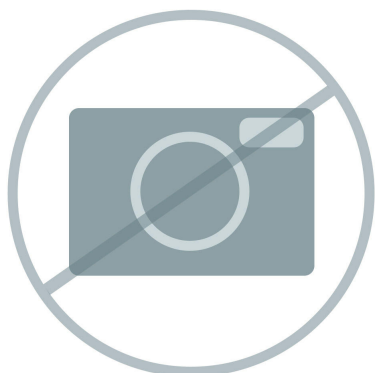
Celda Raman para electrodos serigrafiados

Celda de reflexión de teflón negro para realizar medidas espectroelectroquímicas Raman con electrodos serigrafiados en combinación con sonda Raman, ref. RAMANPROBE.



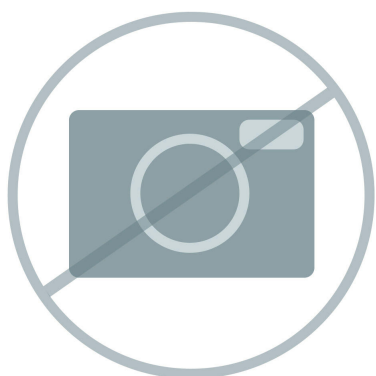
Aparato UV-VIS SPELEC (200-900 nm)

SPELEC es un aparato para realizar medidas espectroelectroquímicas. Combina en un solo instrumento una fuente de luz, un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitud de onda de UV/VIS: 200-900 nm) e incluye un software específico para espectroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.



Celda de reflexión para electrodos serigrafiados

Celda de teflonfluoretileno apta para realizar experimentos de reflexión con electrodos serigrafiados de formato estándar con la celda electroquímica en el medio de la tira. Sistema de cierre con potentes imanes.



Sonda de reflexión VIS-UV

Sonda de reflexión VIS-UV diseñada para realizar experimentos de reflexión y apta para trabajar con nuestra celda de reflexión para nuestros electrodos serigrafiados o con cualquier celda convencional.



Conector de cable Stat para electrodos serigrafiados

Conecta cualquier equipo DropSens a electrodos serigrafiados DropSens.



Electrodo serigrafiado de oro (aux.: Au; ref.: Ag) / tinta AT

Electrodo serigrafiado de oro (aux.: Au; ref.: Ag) / tinta AT. Apto para el uso con microvolúmenes, para ensayos descentralizados o para desarrollar sensores específicos.