



Application Note AN-SEC-004

Analisi spettroelettrochimica di materiali elettrocromici

Studio del comportamento elettrochimico di film polimerici

I polimeri a conduzione intrinseca (ICP) hanno ricevuto un'attenzione significativa grazie alle loro proprietà eccezionali. Questi includono eccellente stabilità chimica, termica e ossidativa, proprietà elettriche regolabili, capacità catalitiche, caratteristiche ottiche e meccaniche e altro ancora. Gli ICP sono utilizzati in una miriade di applicazioni: in sensori, rivestimenti antistatici, diodi emettitori di luce, transistor, dispositivi flessibili e come materiale attivo in dispositivi elettrocromici, ad esempio finestre «intelligenti» che regolano la quantità di luce che

passa attraverso.

Il poli(3,4-etilendiossitiotene), altrimenti noto come PEDOT, è uno degli ICP più promettenti sul mercato. Ciò è dovuto alla sua elevata conduttività, stabilità elettrochimica, proprietà catalitiche, elevata insolubilità in quasi tutti i solventi comuni e interessanti proprietà elettrocromiche (cioè trasparente nello stato drogato e colorato nello stato neutro). In questa nota applicativa, il film PEDOT viene valutato mediante tecniche spettroelettrochimiche.

STRUMENTAZIONE E SOFTWARE

Questo studio di caratterizzazione Raman è stato condotto utilizzando uno strumento SPELEC RAMAN (laser da 785 nm). (Figura 1a), una sonda Raman corrispondente alla lunghezza d'onda del laser e una cella spettroelettrochimica Raman per elettrodi

serigrafati (SPE).

Le misurazioni spettroelettrochimiche UV-Vis sono state eseguite utilizzando uno strumento SPELEC (Figura 1b), una sonda di riflessione per questo intervallo spettrale e una cella di riflessione per SPE.

a)



b)



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

In questo studio sono stati utilizzati SPE d'oro (220AT) modificati con una pellicola PEDOT. Questa configurazione consente agli utenti di ottenere informazioni chiare e dettagliate ma concise sul comportamento del PEDOT situato sulla superficie dell'elettrodo.

Gli strumenti SPELEC e SPELEC RAMAN sono stati

controllati con il software DropView SPELEC. DropView SPELEC è un software dedicato che fornisce informazioni spettroelettrochimiche e include strumenti per eseguire un trattamento e un'analisi adeguati dei dati raccolti. Tutto l'hardware e il software utilizzati per questo studio sono compilati nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Anteprima Hardware e software.

Equipment	Article number
Raman Instrument	SPELECRAMAN
Raman probe	RAMANPROBE
Raman spectroelectrochemical cell for SPEs	RAMANCELL
UV-Vis Instrument	SPELEC
Reflection probe	RPROBE-VIS-UV
Reflection spectroelectrochemical cell for SPEs	REFLECELL
Gold SPE	220AT
Connection cable for SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

APPLICAZIONE: CARATTERIZZAZIONE DI PEDOT

La spettroelettrochimica Raman è stata impiegata per la caratterizzazione delle impronte digitali dei diversi stati di ossidazione, neutro e drogato, del PEDOT depositato sull'Au SPE. Lo spettro dello stato neutro è

stato ottenuto a -0,40 V (Figura 2, linea blu) e p-doped PEDOT a +0.50 V (Figura 2, linea rossa) in 0.1 mol/L lithium perchlorate (LiClO_4) in soluzione acquosa.

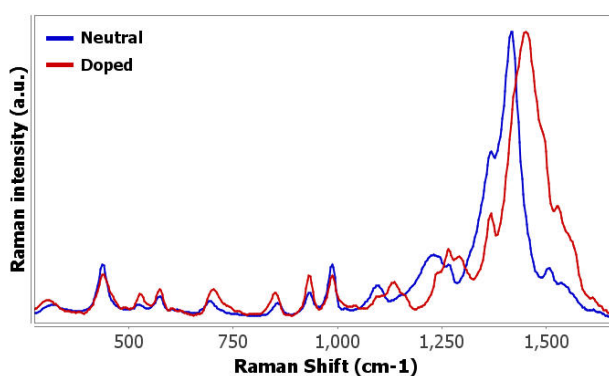


Figure 2. Raman spectra of neutral (blue line) and p-doped (red line) PEDOT.

Le assegnazioni delle modalità vibrazionali per ciascuna banda Raman sono elencate nella Tabella 2. Le modalità vibrazionali caratteristiche dipendono dallo stato di ossidazione del polimero, in particolare quelle situate nella regione di spostamento Raman (1100–1600 cm⁻¹). Diverse bande Raman di PEDOT

vengono spostate verso l'alto nello stato dopado. Si noti che sebbene la modalità vibrazionale di allungamento inter-anello C_α-C_{α'} non sia rilevata nel PEDOT neutro, è osservata a 1293 cm⁻¹ nello stato dopado.

Table 2. Vibrational assignment of neutral and dopado PEDOT [1–3].

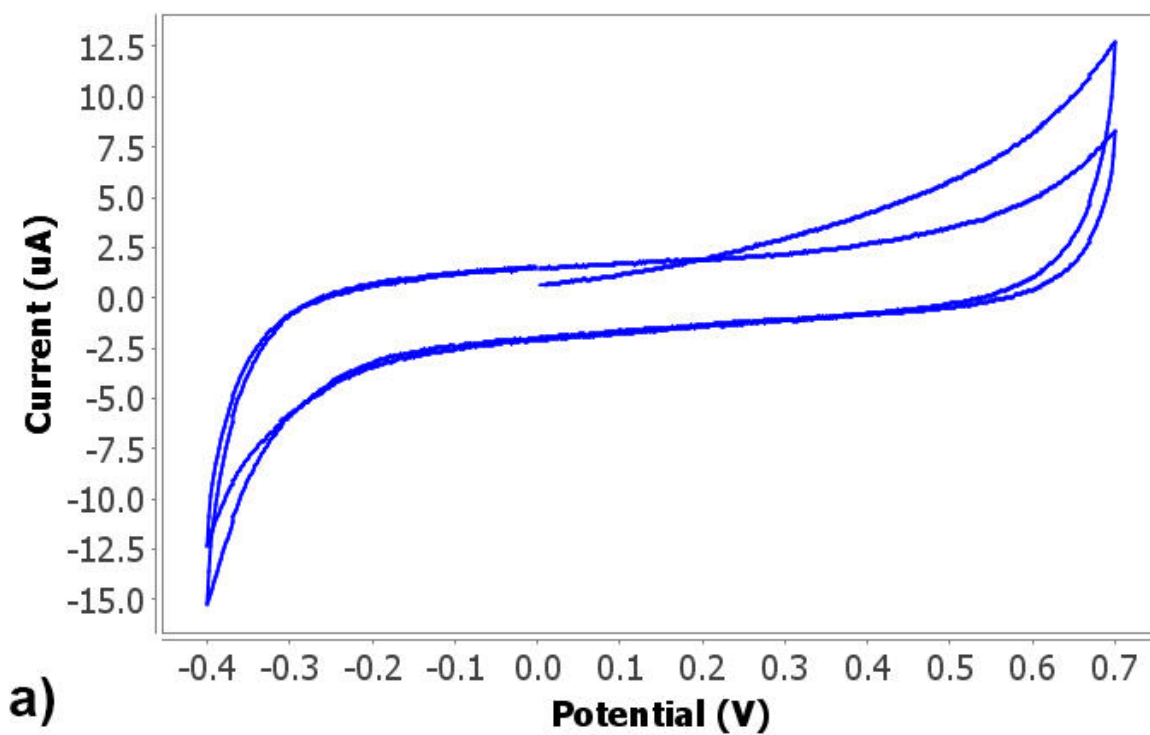
PEDOT Raman bands (cm ⁻¹)		Assignment
Neutral	Dopado	
445	445	Oxyethylene ring deformation
580	580	Oxyethylene ring deformation
700	710	Symmetric C _α -S-C _{α'} ring deformation
861	855	O-C-C deformation
992	992	Oxyethylene ring deformation
1101	1138	C-O-C deformation
1230	1234	C _α -C _{α'} inter-ring stretching + C _β -H bending
1266	1266	CH ₂ twisting
-	1293	C _α -C _{α'} inter-ring stretching
1372	1372	C _β -C _{β'} stretching
1422	1455	Symmetric C _α =C _β (-O) stretching
1510	1530	Asymmetric C _α =C _β stretching
1540	1560	Quinoid structure

Preziose informazioni qualitative fornite dalla spettroelettrochimica UV-Vis consentono la completa caratterizzazione del film PEDOT precedentemente depositato sull'elettrodo di lavoro in oro. Gli esperimenti spettroelettrochimici sono stati eseguiti in una soluzione acquosa di LiClO₄ da 0,1 mol/L, scansando il potenziale da 0,00 V a +0,70 V e di

nuovo a -0,40 V a 0,05 V/s per due cicli. Gli spettri UV-Vis sono stati registrati in configurazione di riflessione (tempo di integrazione di 300 ms), risultando in quasi 300 spettri raccolti durante l'esperimento elettrochimico. La sincronizzazione delle risposte elettrochimiche e spettroscopiche è completamente assicurata dallo strumento SPELEC.

La voltammetria ciclica (Figura 3a) non mostra alcun picco elettrochimico notevole associato al cambiamento dello stato di ossidazione del PEDOT.

Tuttavia, negli spettri registrati simultaneamente si osserva chiaramente una banda UV-Vis centrata a 525 nm (Figura 3b).



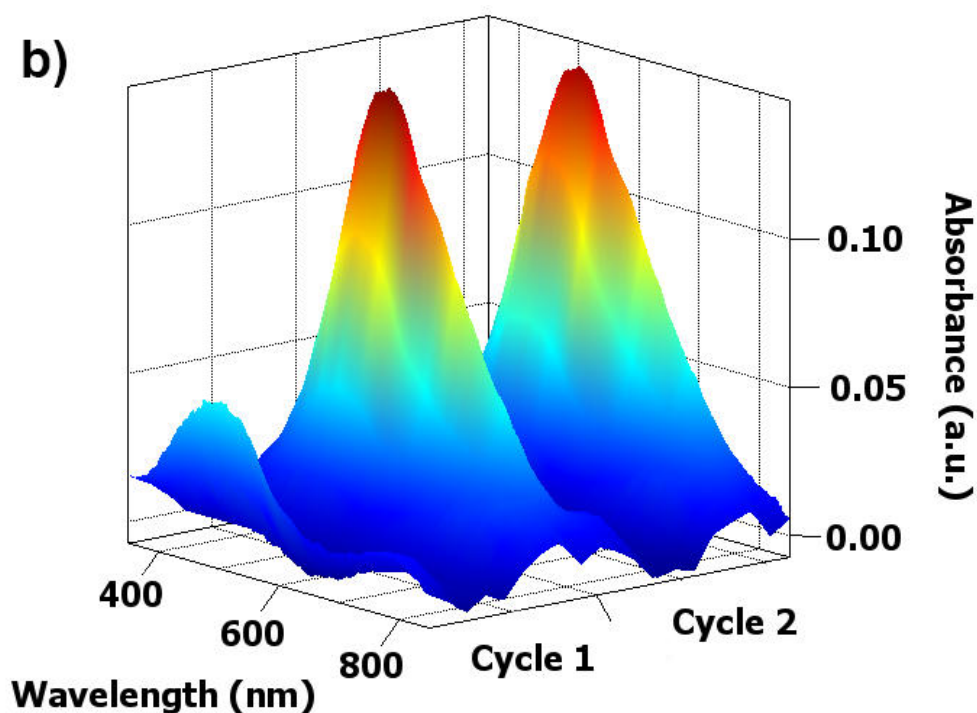


Figure 3. (a) Cyclic voltammogram and (b) 3D plot of the UV-Vis spectra obtained from PEDOT deposited on the 220AT SPE in 0.1 mol/L lithium perchlorate by scanning the potential from 0.00 V to +0.70 V and back to -0.40 V at 0.05 V/s for two cycles.

L'evoluzione della banda di assorbimento a 525 nm al variare del potenziale è mostrata nella **Figura 4**. Inizialmente, l'assorbanza diminuisce da 0,00 V a +0,70 V. Nella scansione all'indietro, l'assorbanza aumenta fino a -0,40 V e diminuisce fino a 0,00 V, dove raggiunge un valore simile a quello dell'inizio

dell'esperimento. Nella seconda scansione, il segnale spettroscopico mostra lo stesso comportamento spettroelettrochimico. L'assorbanza a 525 nm a -0,40 V raggiunge lo stesso valore in entrambi i cicli, dimostrando la stabilità di questo film per almeno due cicli.

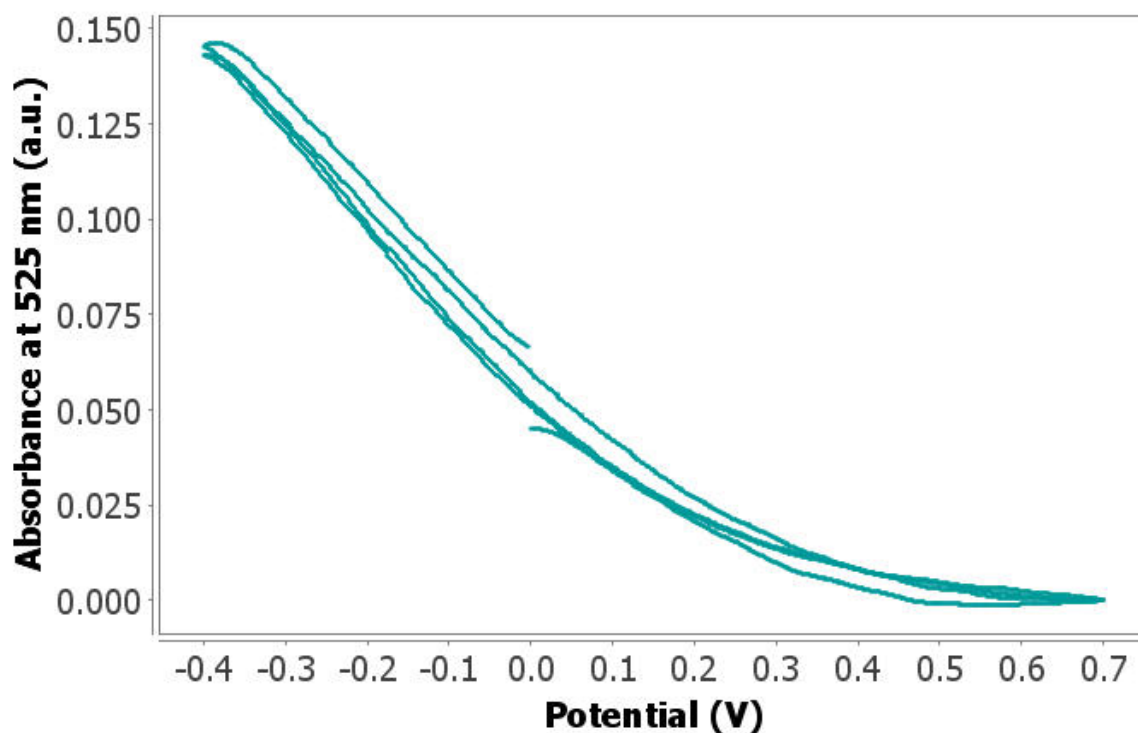


Figure 4. Evolution of the UV-Vis band at 525 nm with varying potential.

L'evoluzione di questa banda di assorbanza con il potenziale concorda con le proprietà elettrocromiche del PEDOT, essendo incolore nello stato drogato a potenziali positivi, mentre è colorata nello stato neutro a potenziali negativi.

La **Figura 5** mostra il relativo voltabsorbogramma

derivato ($dAbs/dt$ rispetto al potenziale) a 525 nm. La curva derivativa è correlata solo alla componente faradaica del flusso di corrente concomitante. Come si può osservare nella **Figura 5**, questa curva derivativa dimostra i processi di drogaggio e de-doping del polimero attraverso il suo comportamento reversibile.

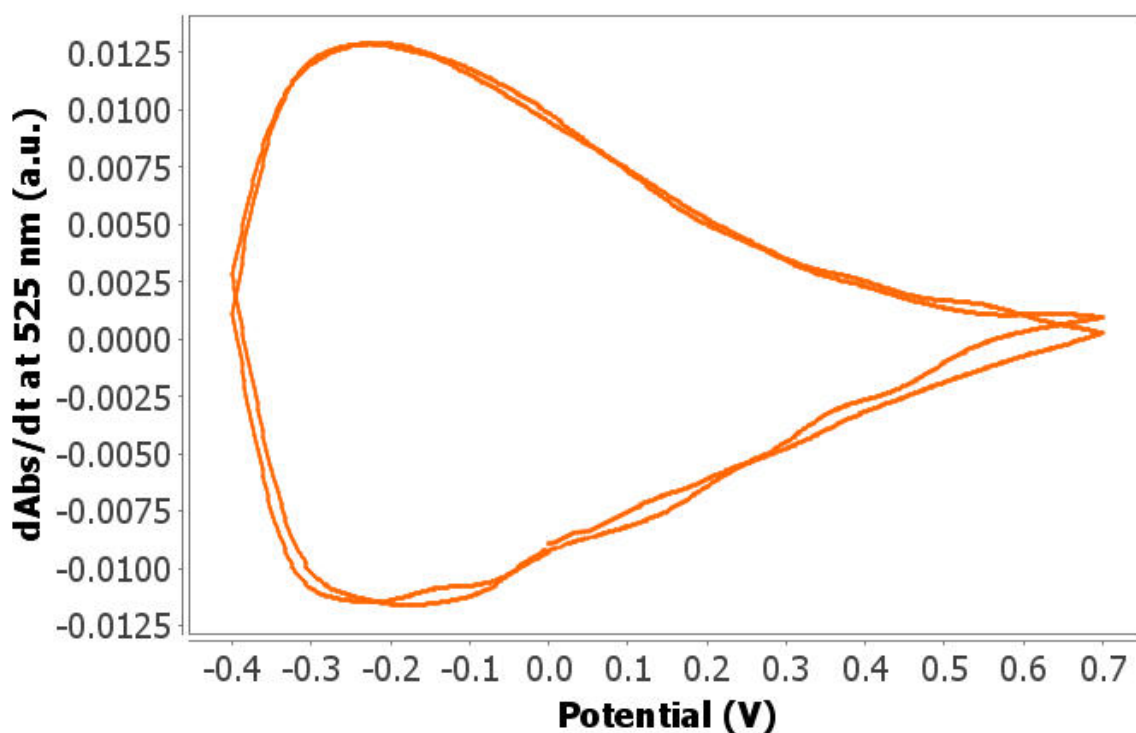


Figure 5. Derivative voltabsorptogram at 525 nm.

CONCLUSIONI

La spettroelettrochimica è una tecnica a risposta multipla che fornisce risultati eccezionali nella caratterizzazione di materiali elettrocromici, ad esempio il polimero PEDOT.

La spettroelettrochimica Raman fornisce risultati di impronte digitali che consentono la discriminazione tra gli stati neutro e drogato del campione poiché la posizione delle bande Raman dipende dallo stato di ossidazione. Inoltre, la spettroelettrochimica UV-Vis mostra la presenza di una banda di assorbimento

nella regione del visibile che consente il monitoraggio spettrale della caratterizzazione elettrochimica del PEDOT. L'assorbanza diminuisce ai potenziali positivi (stato drogato) mentre aumenta ai potenziali negativi (stato neutro).

L'analisi della stabilità del potenziale del rivestimento PEDOT e la comprensione completa delle sue proprietà ottiche sono cruciali nello sviluppo di nuove applicazioni.

RIFERIMENTI

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>.

RELATED APPLICATION NOTES

[AN-SEC-001](#) Spectroelectrochemistry: an autovalidated analytical technique – Confirm results via two different routes in a single experiment.

[AN-SEC-002](#) Gathering information from spectroelectrochemical experiments – Calculation of

electrochemical parameters from data

[AN-RA-004](#) UV-Vis spectroelectrochemical monitoring of 4-nitrophenol degradation.

[AN-RA-005](#) Characterization of single-walled carbon nanotubes by Raman spectroelectrochemistry.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Strumento spettroelettrochimico Raman (laser 785 nm)

SPELECRAMAN è uno strumento per l'esecuzione di misure spettroelettrochimiche Raman. In un'unica scatola combina un laser classe 3B (785 nm ± 0,5), un bipotenziostato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda 787-1.027 nm e shift Raman 35-3.000 cm⁻¹) e include un software spettroelettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



Sonda Raman

Sonda di riflessione progettata per essere utilizzata con una lunghezza d'onda di eccitazione singola da 785 nm (fino a 500 mW). Idonea per il funzionamento con la cella Raman DropSens per elettrodi a membrana o con qualsiasi configurazione Raman convenzionale.



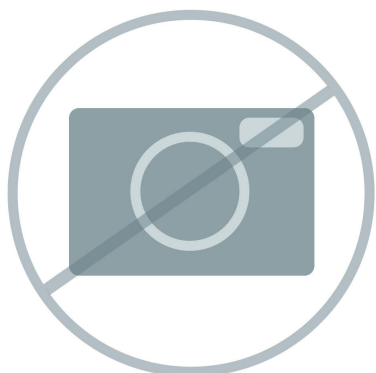
Cella Raman per elettrodi a membrana

Cella di riflessione in teflon nera per l'esecuzione della spettroelettrochimica Raman con elettrodi a membrana in combinazione con rif. SONDA RAMAN.



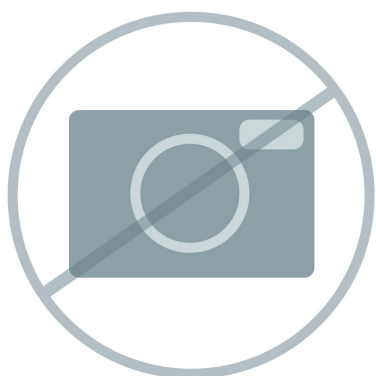
Strumento UV-VIS SPELEC (200-900 nm)

SPELEC è uno strumento che consente di eseguire misure spettroelettrochimiche. Esso combina in un'unica scatola una fonte di luce, un bipotenziostato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda UV-VIS: 200-900 nm) e include un software elettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



Cella di riflessione per elettrodi a membrana

Cella in teflon adatta a eseguire esperimenti di riflessione con elettrodi a membrana di formato standard con cella elettrochimica al centro della striscia. Sistema di chiusura con potenti magneti.



Sonda di riflessione VIS-UV

Sonda di riflessione VIS-UV progettata per eseguire esperimenti di riflessione, idonea al funzionamento con la nostra cella di riflessione per i nostri elettrodi a membrana o con qualsiasi cella convenzionale.



Connettore cavo Stat per elettrodi a membrana

Collega qualsiasi apparecchiatura DropSens con elettrodi a membrana DropSens



Elettrodo a membrana in oro (AUX:Au; REF:Ag) / Ink AT

Elettrodo a membrana in oro (AUX:Au; REF:Ag) / Ink AT. Adatto a operare con microvolumi, per saggi decentralizzati o per sviluppare sensori specifici.