

# Transporte de carga y dinámica molecular en polímeros conductores

Revised 31/05/2017

Guillem Cano, Darío de la Fuente y Guillermo Prol

*Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Ingeniería Física  
C/ Jordi Girona 1-3, Barcelona, 08034 Barcelona*

En este trabajo estudiamos la dinámica molecular de un polímero conductor, concretamente el PEDOT o Poli(3,4-etilendioxitiofeno), y del transporte de carga en el mismo. Para ello, tras sintetizar el polímero a partir de EDOT (monómero), utilizamos varias técnicas experimentales que nos otorgan datos del polímero: su espectro IR, su grado de mojabilidad (si es hidrofílico o hidrofóbico), los cambios de energía en función de la temperatura (mediante el uso del SCM), la evolución de la masa del material en función de estas variaciones de temperatura (a través del TGA) y sus características eléctricas (voltametría, conductividad a varias frecuencias y temperaturas). El estudio de estos aspectos físicos es de gran interés tecnológico (como la realización de sensores baratos de peso/presión).

**Keywords:** PEDOT, polímero, conductor, IR, SCM, TGA.

## I. INTRODUCCIÓN

En este proyecto nos hemos dedicado a conocer lo mejor posible el polímero conocido como PEDOT (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)), debido a que su conductividad puede dar lugar a un gran número de aplicaciones.

Hemos aplicado un gran número de técnicas de estudio de materiales: espectroscopía IR, estudio del grado de mojabilidad, voltametría, calorimetría, y medidas de conductividad en varias condiciones.

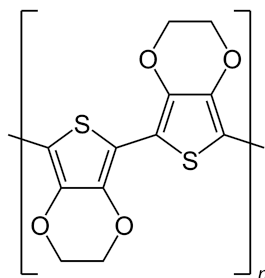


Figura 1: Estructura química del PEDOT

## II. SÍNTESIS DEL POLÍMERO

El proceso para sintetizar el polímero es un proceso químico que consta de varias partes.

Primero, creamos una disolución con EDOT y  $\text{LiClO}_4$  en acetato nitrilo (ACN), en concreto usamos 0,267ml de EDOT y 0,267g de perclorato de litio en 25 ml de acetato nitrilo, obteniendo así una disolución 10 mM en EDOT y 1 mM en  $\text{LiClO}_4$ .

Una vez tenemos la disolución lista, colocamos 2 electrodos (placas de acero) en el interior, y aplicamos

una tensión de 1.4V durante unos 5-10 min (dependiendo del grosor que queramos). Los iones del  $\text{LiClO}_4$  disociado y la tensión aplicada hacen que el monómero se vaya depositando sobre el acero (en concreto, sobre el “working electrode”), formando el polímero y quedando altamente dopado en el proceso. Seguimos así el procedimiento descrito en [2].

El polímero se mantiene unido al electrodo por fuerzas de Van der Waals.



Figura 2: Fotografía del setup donde sintetizamos el PEDOT

## III. ESPECTRO IR

La técnica de la espectroscopía IR consiste en aplicar luz infrarroja (números de onda típicamente entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ ) a una muestra, y medir la fracción de intensidad de luz que la atraviesa. Cada sustancia tiene un espectro

IR distinto, por esto se puede decir que el espectro de una sustancia es como su “huella dactilar”.

Esta técnica también puede ser útil para identificar distintos grupos funcionales dentro de un compuesto, usando la identificación de picos. Los enlaces en los compuestos orgánicos tienen una frecuencia característica, y esta es la frecuencia de luz que absorben. Si podemos asociar cada pico de absorción a un enlace distinto, podemos ver qué grupos forman nuestra molécula orgánica.

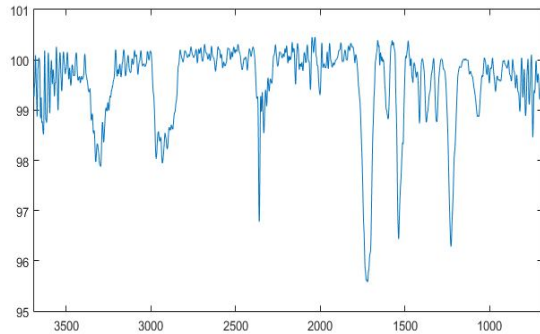


Figura 3: El espectro IR de nuestra muestra

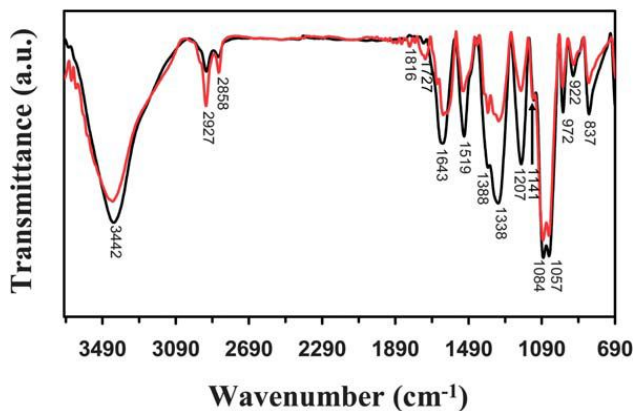


Figura 4: Espectro IR del PEDOT según [1].

Como podemos ver, los dos espectros son muy parecidos, y las ligeras diferencias pueden ser debidas a variaciones de temperatura o de proceso de fabricación del PEDOT.

#### IV. MOJABILIDAD

Cuando hablamos de mojabilidad, nos referimos a la hidrofobicidad/hidrofiliidad del polímero. Para analizar esta característica, usamos el método de ángulo de contacto. Utilizando un goniómetro, soltamos una gota de agua sobre el polímero, y miramos el ángulo que forma la gota con la superficie del polímero. A mayor ángulo de contacto, más hidrofóbica es la superficie del material.

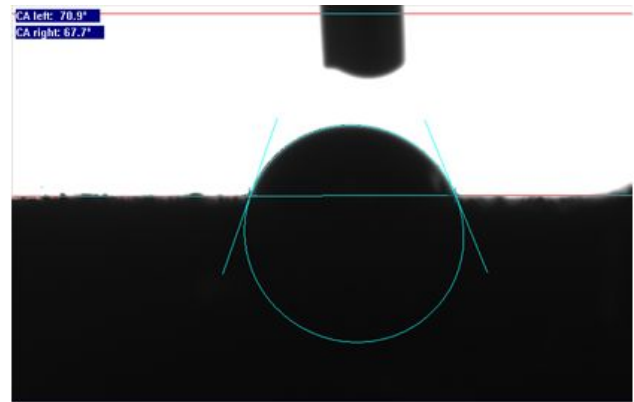


Figura 5: Imagen obtenida para el análisis de ángulo de contacto. Ángulo izquierdo: 70.9°, ángulo derecho: 67.7°

Usando la imagen obtenida por microscopio y un software de análisis, obtenemos un ángulo de contacto de 69.3° (media entre ambos lados).

#### V. CONDUCTIVIDAD

Todas las técnicas anteriores son técnicas químicas, pero nosotros estamos interesados en las posibles aplicaciones de este polímero, y para eso necesitamos medir características eléctricas, como la conductividad. Para ello, colocamos la muestra en el vacío y usamos un dispositivo que nos permite medir la conductividad en varias condiciones de frecuencia y temperatura.

Como ya hemos mencionado antes, debido al método de síntesis de la muestra, el polímero está muy dopado, y debido a esto es altamente conductor. Debido a esto, inicialmente no podíamos medir la conductividad de este debido a restricciones del dispositivo (las resistencias de contacto y de los cables no eran despreciables frente a la de la muestra).

Para poder medir la conductividad, tuvimos que reducir la muestra (eliminar dopaje) para reducir su conductividad y así poder medirla. El proceso de reducción se realizó de forma parecida a la voltametría: colocamos el electrodo con el PEDOT depositado dentro de una solución, esta vez con menor molaridad para que los iones de litio se separen del polímero. Además, esta vez, en lugar de aplicar ciclos de tensión, aplicamos una tensión constante y negativa. Gracias a unos resultados obtenidos previamente por unos estudiantes de doctorado presentes en ese laboratorio, sabemos que la tensión óptima para reducir la muestra son -1.3V, así que preparamos 2 muestras reducidas: una a la tensión óptima, y una ligeramente superior (-1.1V).

## VI. CONDUCTIVIDAD TRAS LA REDUCCIÓN DEL POLÍMERO

### A. EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA

Con las muestra reducidas, podemos analizar la conductividad ya que está dentro de los márgenes de funcionamiento del dispositivo.

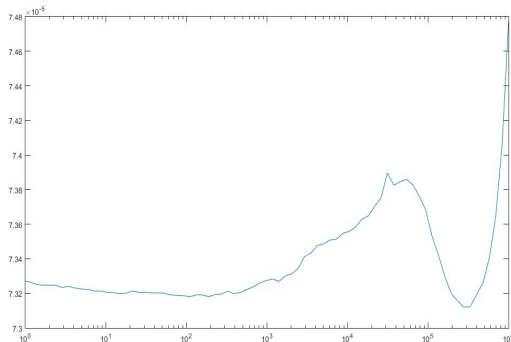


Figura 6: Conductividad en función de la frecuencia, a  $-15^{\circ}\text{C}$ , muestra reducida a  $-1.3\text{V}$ .

Como vemos en la figura, la conductividad apenas varía con la frecuencia para la zona de frecuencias bajas, así que cogemos un valor en esa zona para hacer el análisis de ésta en función de la temperatura.

Lo que sí que podemos ver es una comparativa entre la conductividad de la muestra reducida a  $-1.3\text{V}$  y la muestra reducida a  $-1.1\text{V}$ , a la misma temperatura.

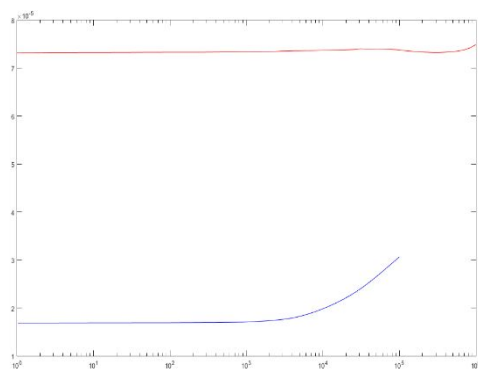


Figura 7: Rojo: muestra a  $-1.3\text{V}$ , azul: muestra a  $-1.1\text{V}$ . Los dos a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Lo que observamos en la figura 7 es que, en contra de nuestras expectativas, la muestra más reducida ( $-1.3\text{V}$ ) es la que tiene mayor conductividad, aunque nos esperábamos el resultado opuesto. Esto debería analizarse

con más tiempo, pero por desgracia no hemos tenido suficiente. Una posible explicación sería que al aplicar la reducción, en lugar de tener transporte de carga por iones de Li, pasamos a tener iones negativos como predominantes, y estos son los que realizan el transporte de carga.

### B. EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

La dependencia de la conductividad con la temperatura es la parte más interesante de este análisis. Hemos hecho numerosas medidas, haciendo varios ciclos de variación de temperatura.

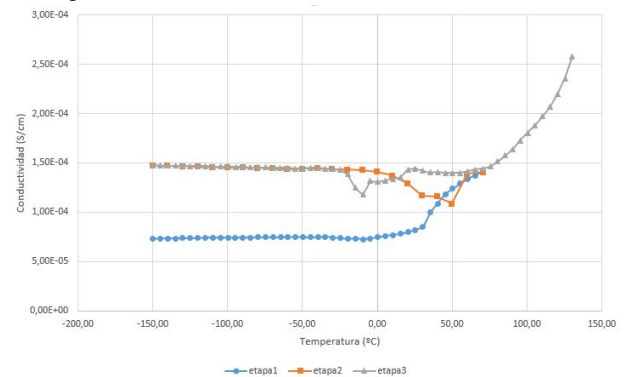


Figura 8: Estabilizamos la temperatura a  $-150^{\circ}\text{C}$ , subimos hasta  $70^{\circ}\text{C}$  (azul), volvemos a bajar hasta  $-150^{\circ}\text{C}$  (naranja), a partir de ahí subimos hasta  $130^{\circ}\text{C}$  (gris). Hecho con la muestra de  $-1.3\text{V}$ .

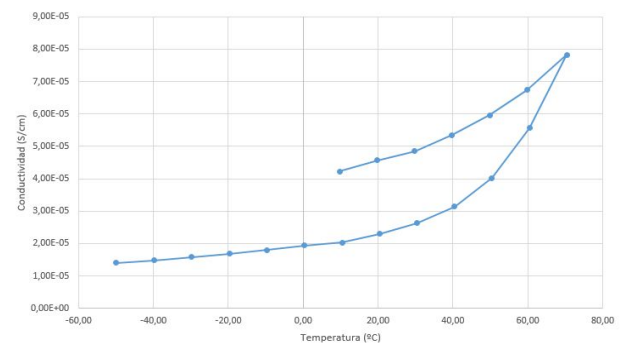


Figura 9: Estabilizamos la temperatura a  $-50^{\circ}\text{C}$ , subimos hasta  $70^{\circ}\text{C}$  tomando medidas en intervalos de  $10^{\circ}\text{C}$ . Al llegar a  $70^{\circ}\text{C}$ , bajamos de 10 en 10 grados hasta llegar a  $10^{\circ}\text{C}$ . Hecho con la muestra de  $-1.1\text{V}$

Estas figuras se suelen mostrar representadas en otra escala para observar mejor el comportamiento que tienen. En las figuras siguientes (10 y 11) mostramos la conductividad en escala logarítmica, en función de  $1/T$ .

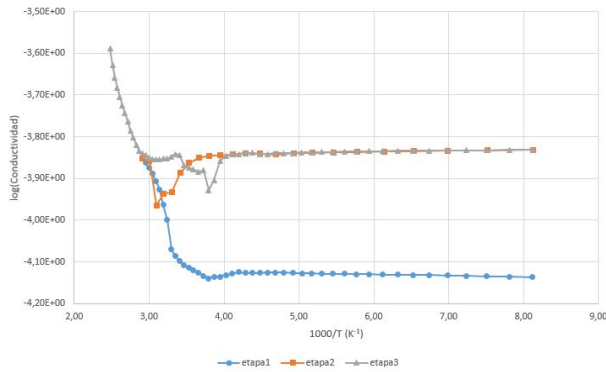


Figura 10: conductividad (escala logarítmica) en función de  $1/T$ , mismo ciclo que figura 8.

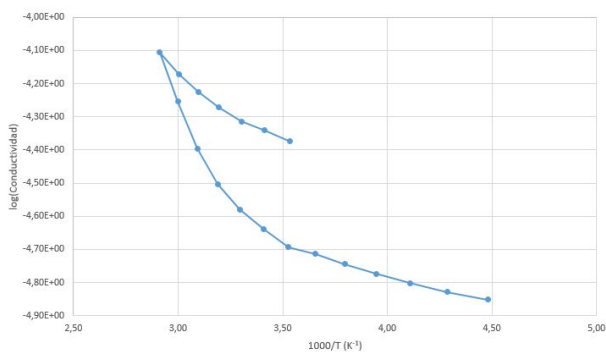


Figura 11: conductividad (escala logarítmica) en función de  $1/T$ , mismo ciclo que figura 9.

En ninguno de los dos casos se cumple Arrhenius (en caso de cumplirse Arrhenius, se vería una línea recta).

## VII. CALORIMETRÍA (DSC)

Hemos hablado de medidas de conductividad en función de la temperatura, pero también nos interesa saber lo que pasa químicamente con estas variaciones. Para hacer esto se usa la calorimetría, en concreto, el DSC (Differential Scanning Calorimetry), un dispositivo que se usa para ver cómo la muestra absorbe el calor a medida que variamos la temperatura (la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura). De esta forma podemos ver cambios de estado en forma de picos en este diagrama.

## VIII. CALORIMETRÍA (TGA)

Esta técnica permite ver las variaciones de la masa en función de la temperatura, y es muy útil si se combina con la técnica anterior. Hacemos un pequeño agujero en la cápsula que contiene la muestra, y la calentamos.

En nuestro caso, observamos cómo a medida que aumentaba la temperatura, la masa iba disminuyendo, hasta el punto que incluso llegamos a masas negativas. Posiblemente se debe a un error en la calibración del dispositivo.

## IX. CONCLUSIONES

Nos queremos centrar en la parte de la evolución de la conductividad a partir de la temperatura.

Observamos que se produce una transición irreversible a partir de un cierto punto, que causa que cuando disminuimos la temperatura, no volvamos a bajar, sino que nos quedamos con un valor “fijo” de conductividad. Se produce un efecto que no podemos explicar en el rango de temperaturas de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , donde vemos que la conductividad baja y después vuelve a subir poco a poco hasta estabilizarse en este valor “fijo”.

Hemos comparado nuestros resultados con los obtenidos por otro artículo [3]. En él, se describe la conductividad del polímero tras reducción en función de la temperatura como un modelo de *variable range hopping* (VRH). Es decir que la conductividad se aproxima en [3] por un modelo matemático exponencial cuyo exponente está elevado a  $1/(1+d)$ , donde  $d$  es la dimensionalidad del espacio (es decir,  $d=1,2$  o  $3$ ) [4].

$$\sigma \sim \exp(-[A/T]^{1/(1+d)}) \quad (1)$$

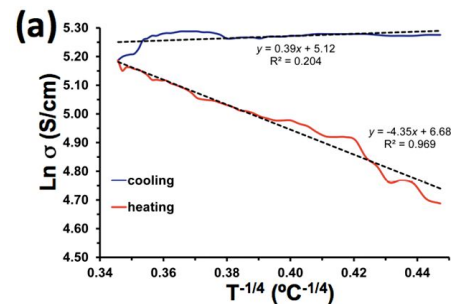


Figura 12: conductividad en función de la temperatura para el PEDOT preparado en acetonitrilo, según [3].

Vemos cómo los resultados de [3] se ajustan aproximadamente a la ecuación (1) con  $d=3$ . Sin embargo, en nuestro trabajo hemos utilizado un rango mayor de temperaturas: desde  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $70^{\circ}\text{C}$  en lugar del rango de [3] (de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $70^{\circ}\text{C}$ ); y podemos concluir, como se ve en la figura 7, que el VRH no es un buen modelo para describir el comportamiento de la conductividad del PEDOT en función de la temperatura.

Por otro lado, si hemos podido observar cómo a partir de los  $50^{\circ}\text{C}$ , el polímero cambia drásticamente su conductividad, incrementándose irreversiblemente. Esto se debe a una transición o descomposición del polímero debido a la temperatura. Esta parte sí concuerda con los resultados de [3].

Además, instrumentos como el FT/IR, DSC o TGA muestran que el ciclo de calentamiento-enfriamiento provocan reestructuraciones dentro del polímero (procesos de cristalización o fundición), que pueden explicar el cambio de conductividad.

---

- [1] G. Fabregat et al., *An electroactive and biologically responsive hybrid conjugate based on chemical similarity*, octubre 2012.
- [2] F. Liesa et al., *Application of Electrochemically Produced and Oxidized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Anticorrosive Additive for Paints: Influence of the Doping Level*, agosto 2005.
- [3] M. Sánchez-Jiménez et al., *Tratamiento simple para la optimización irreversible de la conductividad eléctrica de poli(3,4-etilendioxitiofeno)*, abril 2017.
- [4] F. Duang y J. Guojun, *Introduction to Condensed Matter Physics*, World Scientific, 2005; pp 244-247.

## X. APÉNDICE 1: MÁS DATOS DE CONDUCTIVIDAD

Como ya mencionamos en el informe, hemos hecho numerosas medidas de conductividad en función de la temperatura. Para no llenar el informe de gráficos, hemos puesto los 2 más destacados ahí, y el resto los ponemos aquí como un apéndice:

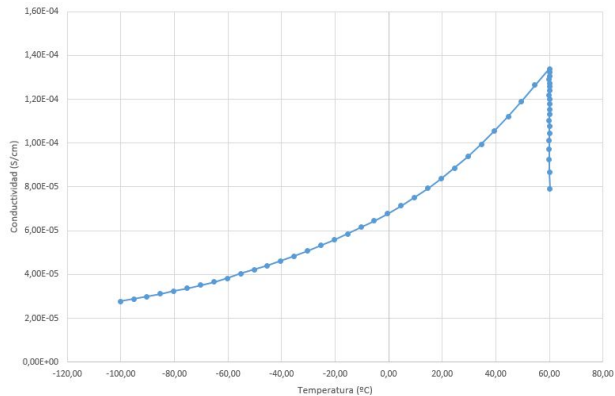


Figura 12: Conductividad en función de T, en un ciclo de estabilización a 60°C y bajada hasta -100°C en pasos de 5°C.

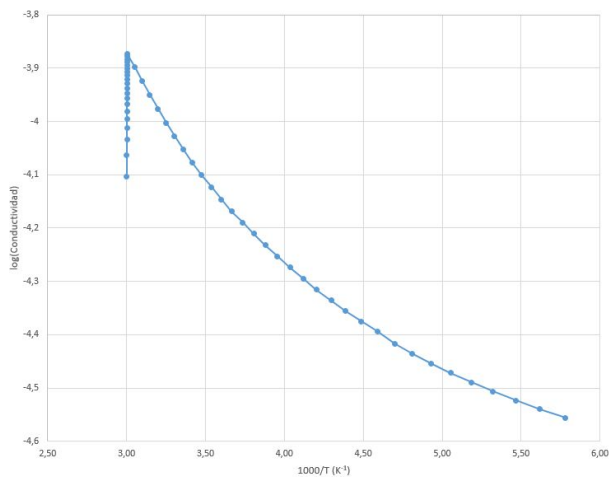


Figura 13: Mismo ciclo que figura 12, conductividad en escala logarítmica vs 1/T.

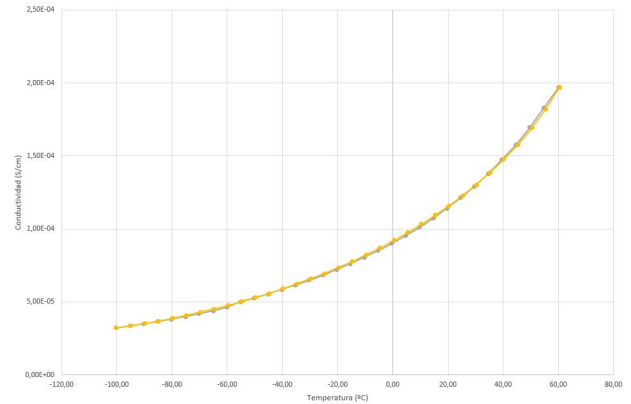


Figura 14: Conductividad en función de T, en un ciclo de subida (gris) y bajada (naranja) de temperatura entre -100°C y 60°C.

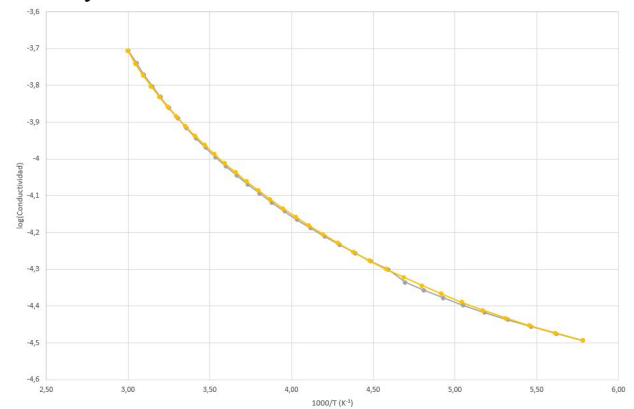


Figura 15: Mismo ciclo que la figura 14, conductividad en escala logarítmica vs 1/T.

En este rango de temperaturas, el polímero no presenta ningún cambio irreversible, aunque el comportamiento tampoco es exactamente Arrhenius (debería ser una recta)