

**Título em Português:** Síntese e caracterização de tintas de PEDOT:PSS: impacto dos parâmetros de síntese na condutividade elétrica do material

**Título em Inglês:** Synthesis and characterization of PEDOT:PSS inks: the impact of synthesis parameters for the material conductivity

**Autor:** Beatriz Souza Castro

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Gregorio Couto Faria

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

## **Síntese e caracterização de tintas de PEDOT:PSS: Impacto dos parâmetros sintéticos na condutividade elétrica do material**

**Beatriz Souza Castro**

**German Dario Gomez Higueta**

**Gregório Couto Faria**

Universidade de São Paulo

beatrizsouzacaastro@usp.br

### **Objetivos**

O presente projeto teve como objetivo principal introduzir a estudante aos métodos sintéticos de polímeros conjugados, a partir do estudo do impacto da quantidade de agente oxidante ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), na polimerização de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS). Objetiva-se, também, otimizar a quantidade deste oxidante na obtenção de filmes poliméricos com maior condutividade.

### **Métodos e Procedimentos**

#### Síntese das tintas de PEDOT:PSS

A síntese química do PEDOT:PSS utiliza os seguintes materiais e quantidades: PSS aquoso 3,63% em peso; EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno); o catalizador Sulfato de ferro III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ); e o oxidante Persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). As razões molares entre o PSS e o EDOT, e entre agente oxidante e catalizador foram mantidas constantes ( $\text{PSS}/\text{EDOT}=1,9$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3=0,0052$ ). A variação se deu entre a proporção do agente catalizador com a quantidade de monômero de EDOT adicionada, a saber,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{EDOT}$ : 0.75, 1 ou 1.25. Tais tintas serão nomeadas de 0.75P, 1P ou 1.25P, respectivamente.

Uma vez separados os componentes da síntese, o PSS, o EDOT e o catalizador são misturados e agitados durante 10 minutos, para homogeneização. Em seguida, o oxidante é gotejado na mistura durante 5 horas e, após

esse processo, a solução é colocada sob agitação magnética durante 24 horas. Ao final da polimerização é reservada uma alíquota de 1ml para análise futura, e o volume restante é submetido a purificação via diálise.

#### Espectroscopia ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis das tintas, antes (AD) e depois (DD) da dialise, foi realizada usando um espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U2900. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. A absorbância UV-Vis foi registrada de 190 nm até 1100 nm.

#### Preparação de filme fino de PEDOT:PSS

Alíquotas da síntese de PEDOT:PSS 0.75P, 1P e 1.25P foram misturadas com 5% em volume de etilenoglicol (EG, Mallinckrodt) e 0,1% em volume de dodecilbenzeno ácido sulfônico (DBSA, Aldrich). As soluções foram secas a 100°C por 10 min após a deposição por *drop-casting* sobre vidros limpos.

### **Resultados**

Inicialmente, analisamos as espectroscopias UV-Vis das tintas de PEDOT:PSS antes (AD) e depois (DD) da dialise para confirmação da purificação da solução. Observa-se na Figura 1, por exemplo, uma diminuição na intensidade de absorção na região compreendida entre 210-300nm da amostra DD. Tal região corresponde à absorções de EDOT e de

oligômeros de PEDOT, que não reagiram durante a polimerização.

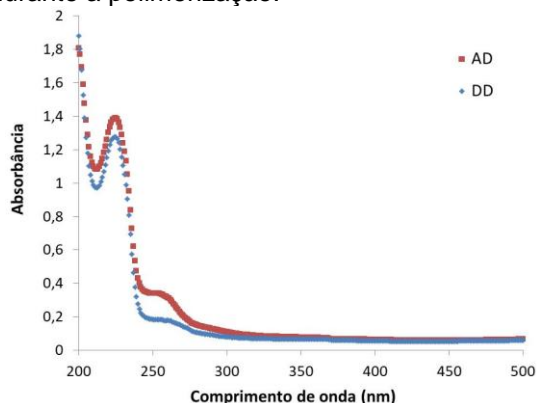


Figura 1: exemplo de análise UV-Vis da solução 1P AD e DD. Fonte: elaborado pelo compilador.

Em seguida, foram pesados três béqueres e adicionamos 200µL da solução oriunda da síntese em cada um deles. Os recipientes foram levados para uma estufa a vácuo. Após a evaporação completa da solução, o resíduo foi pesado, permitindo aferir a concentração de PEDOT:PSS da solução.

Por fim, depositamos filmes do PEDOT:PSS sintetizado em três lâminas de vidro. Medimos as condutividades elétrica ( $\sigma_g$ ) dos filmes através do método de quatro pontas. Utilizando o fator de correção ( $f_c$ ) inerente à geometria do filme utilizada, foi possível calcular a condutividade final ( $\sigma$ ) através de:

$$\sigma = \frac{\sigma_g}{ash_{medio} \cdot f_c} \quad (1)$$

Uma das hipóteses levantadas durante o estudo foi que a adição de um éter de coroa, composto químico formado por grupos éter dispostos em anéis mostrado na Figura 2, aprisionaria cátions ( $Na^+$ ) do agente oxidante. A presença destes cátions  $Na^+$  na solução durante a polimerização do PEDOT diminui a rigidez das cadeias de PSS, causando o enovelamento das cadeias, desfavorecendo o acoplamento entre PEDOT e PSS. Sendo assim, com os éteres de coroa, os cátions  $Na^+$ , agora encapsulados, não atuam para eliminar a rigidez eletrostática do PSS.

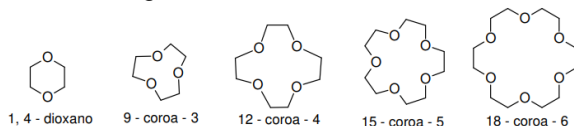


Figura 2: os éteres-coroa mais simples. Fonte: Adaptado de DA SILVA JÚNIOR, 2006.<sup>[1]</sup>

A Figura 3 resume a condutividade elétrica medida para os cinco filmes explorados: 0.75P, 1P, 1.25P e 1P com adição de éter de coroa.

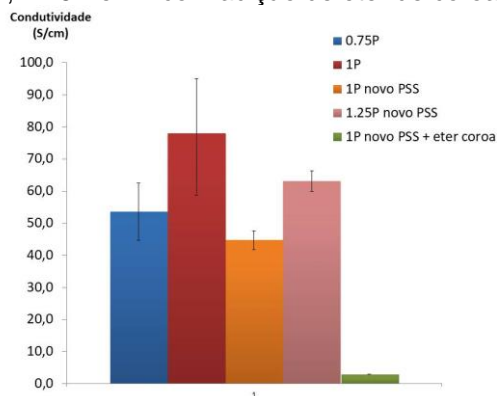


Figura 3: Gráfico de condutividade comparativo. Fonte: elaborado pelo compilador.

A adição do éter de coroa visou à eliminação do enovelamento citado. Entretanto, como se observa na Figura 3, a tinta com este composto foi a que apresentou menores valores de condutividade elétrica, provavelmente pela oxidação do éter de coroa durante o processo de síntese. A maior condutividade obtida foi a do 1.25P, apresentando valores de 80 S/cm aproximadamente.

## Conclusões

Os resultados obtidos indicam a potencial descoberta de um pico de condutividade entre 1P e 5P<sup>[2]</sup>. Apesar dos resultados com o éter de coroa não terem sido satisfatórios, existem outros procedimentos que podem ser seguidos na tentativa de incorporação desses compostos às tintas. Isso reforça a necessidade de dar continuidade ao estudo para, futuramente, uma aplicação em sistemas de sensoriamento e transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs).

## Referências Bibliográficas

[1] DA SILVA JÚNIOR, L. **Modelagem e síntese de éteres-coroa contendo o grupo sulfóxido e seus complexos com íons lantanídeos**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

[2] BARBOSA, H. F. P. et al. Tunable Charge-Density PEDOT: PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes. **Advanced Electronic Materials**, v. 8, n. 2, p. 2100864, 2022.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEDOT:PSS INKS: THE IMPACT OF SYNTHESIS PARAMETERS FOR THE MATERIAL CONDUCTIVITY

Beatriz Souza Castro

German Dario Gomez Higueta

Gregório Couto Faria

University of São Paulo

beatrizsouzacaastroo@usp.br

## Objectives

The main objective of this project was to introduce the student to the synthetic methods of conjugated polymers, through the study of the impact of the amount of oxidizing agent ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) on the polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS). The objective is also to optimize the amount of this oxidant in obtaining polymeric films with higher conductivity

## Materials and Methods

### Synthesis of PEDOT:PSS inks

The chemical synthesis of PEDOT:PSS uses the following materials and amounts: PSS 3.63%; EDOT (3,4- ethylenedioxythiophene); the catalyst Iron III Sulfate ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ); and the oxidant sodium persulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). The molar proportions between PSS and EDOT, and between the oxidizing agent and the catalyst were kept constant ( $\text{PSS/EDOT} = 1.9$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 0.0052$ ). The variation was between the proportion of the catalyst agent and the amount of EDOT monomer added, namely,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{EDOT}$ : 0.75P, 1P and 1.25P. Such inks will be named 0.75P, 1P and 1.25P, respectively.

Once the components of the synthesis are separated, the PSS, EDOT and catalyst must be mixed and stirred during 10 minutes for homogenization. Then, the oxidant pass through a process of dripping into the mixture

for 5 hours and, after this process, the solution is placed under magnetic stirring for 24 hours. At the end of the polymerization, an aliquot of 1 ml is reserved for analysis, and the remaining volume is subjected to purification via dialysis.

### Ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis)

The UV-Vis spectroscopy of the inks, before (BD) and after (AD) dialysis, were performed using a UV-Vis spectrophotometer Hitachi U2900 in a quartz cuvette of 10 mm optical path. UV-Vis absorbance was recorded from 190 nm until 1100 nm.

### PEDOT:PSS film preparation

Aliquots of PEDOT:PSS 0.75P, 1P and 1.25P synthesis were mixed with 5% by volume of ethylene glycol (EG, Mallinckrodt) and 0.1% by volume of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA, Aldrich). The solutions were dried at 100°C for 10 min after the deposition by dropcasting on clean glasses.

## Results

Initially, we analyzed the UV-Vis spectroscopy of PEDOT:PSS inks before (BD) and after (AD) dialysis to confirm the purification of the solution. For example, Figure 1 shows a decrease in absorption in the region between 210-300nm of the AD sample. This region corresponds to the absorptions of EDOT and PEDOT oligomers that did not react during polymerization.

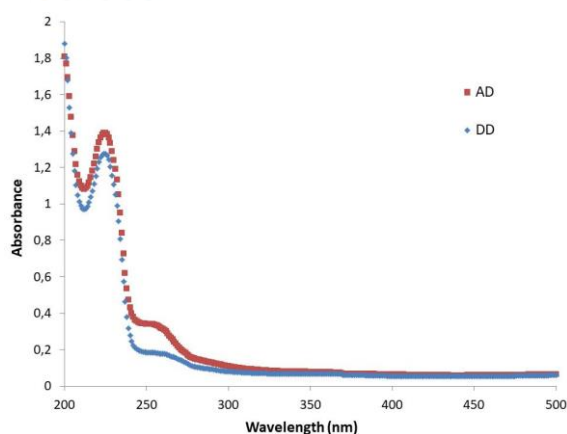


Figure 1: example of UV-Vis analysis of 1P solution BD and AD. Source: prepared by the compiler.

Then, three beakers were weighed and 200 $\mu$ L of the solution was added to each. The containers were taken to a vacuum kiln. After complete evaporation of the solution, the residue was weighed, allowing the PEDOT:PSS concentration of the solution to be measured. Finally, we deposited films of the synthesized PEDOT:PSS onto three glass slides. We measure the electrical conductivities ( $\sigma_g$ ) of films using the four-prong method. Using the correction factor ( $f_c$ ) inherent to the film geometry used, it was possible to calculate the final conductivity ( $\sigma$ ) through:

$$\sigma = \frac{\sigma_g}{ash_{med} \cdot f_c} \quad (1)$$

One of the hypotheses created during the study was that the addition of a crown ether, cyclic chemical compound formed by ether groups arranged in rings shown in Figure 2, would trap the cations ( $Na^+$ ) of the oxidizing agent. The presence of these  $Na^+$  cations in the solution during the polymerization of PEDOT decreases the rigidity of the PSS chains, causing their folding and unfavoring the connection between PEDOT and PSS. Therefore, with the crown ethers, the  $Na^+$  cations, now encapsulated, would not act to eliminate the electrostatic rigidity of the PSS.

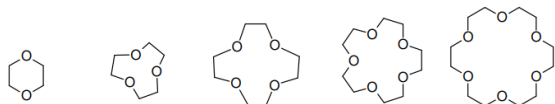


Figure 2: The simplest crown ethers. Source: Adapted from DA SILVA JÚNIOR, 2006.<sup>[1]</sup>

Figure 3 summarizes the electrical conductivity measured for the five films explored: 0.75P, 1P, 1.25P and 1P with the addition of crown ether.

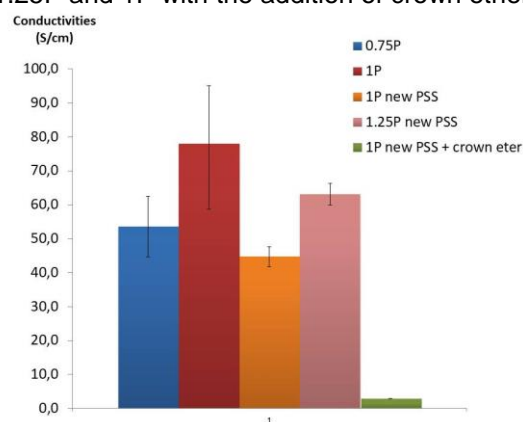


Figure 3: Comparative conductivity graph. Source: prepared by the compiler.

The addition of crown ether aimed to eliminate the mentioned folding. However, as shown in Figure 3, the ink with this compound showed the lowest conductivity values, probably due to the crown ether oxidation during the synthesis process. The highest conductivity obtained was approximately 80S/cm, in the 1.25P ink.

## Conclusions

The results obtained indicate the potential discovery of a conductivity peak between 1P and 5P<sup>[2]</sup>. Despite the results of crown ether were not satisfactory, there are still other procedures that can be followed in an attempt to incorporate these compounds into the inks. This reinforces the need to continue the study to enable a future application in sensing systems and organic electrochemical transistors (OECTs).

## References

- [1] BARBOSA, Henrique FP et al. Tunable Charge-Density PEDOT: PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes. **Advanced Electronic Materials**, v. 8, n. 2, p. 2100864, 2022.
- [2] DA SILVA JÚNIOR, Lourinaldo. **Modelagem e síntese de éteres-coroa contendo o grupo sulfóxido e seus complexos com íons lantanídeos**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.