

Abscheidung von PEDOT-Filmen auf Zinn-Substraten

Ein Beitrag zur Konditionierung von stromdurchflossenen textilen Komponenten

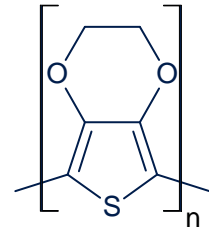
Yuze Zhang, Qiang Wang, Ralf Peipmann



Agenda

- Einführung
 - Was ist "PEDOT" ?
 - Das Textilgewebe.
 - Die Aufgabe!
- Erste Schritte
 - Abscheidung von PEDOT auf Sn
- Korrosionstests
 - Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
 - Salzttest
- Zusammenfassung

Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT)



- intrinsisch leitfähiges Polymer (ILP)
- hohe Leitfähigkeit – Halbleiter ($\sigma \approx 10\text{-}300$ (550) S/cm)
- verschiedene Oxidationszustände (\propto Eigenschaften)
reduziert – **neutral** – **oxidiert**

Anorganika	σ [S cm ⁻¹]	Organika	Maximale Leitfähigkeit nach Dotierung
Silber, Kupfer Eisen	10^6	dotiertes trans-PA (verstreckt)	
	10^4	dotiertes trans-PA (unverstreckt)	
	10^2	dotiertes PPP dotiertes Polypyrrol dotiertes Polythiophen, PANI dotiertes PPV	
Germanium	10^0		
	10^{-2}		
Silicium	10^{-4}	trans-Polyacetylen (undotiert)	
	10^{-6}		
	10^{-8}	cis-Polyacetylen (undotiert) PANI (undotiert)	
Glas	10^{-10}		
	10^{-12}		
Diamant	10^{-14}	Nylon	
Schwefel	10^{-16}	Polyethylen, Polyphenylsulfid	
Quarz	10^{-18}	Polystyrol, Polyvinylchlorid, Teflon	

- keine Quervernetzung durch 3,4-Ethoxybrücke
- hohe Zyklenfestigkeit (CV)
- Farbe: dunkelblau – blassblau/farblos
- chemisch stabil:
Oxidation durch Luftsauerstoff – stabil
- Löslichkeit:
 - PEDOT unlöslich
PEDOT:PSS Suspension für Spincoating
 - EDOT schlecht (Wasser: 14,8 mM)
- elektrochemische Abscheidung möglich (~1 V vs. Ag/AgCl)
» **Synthetische Metalle** «

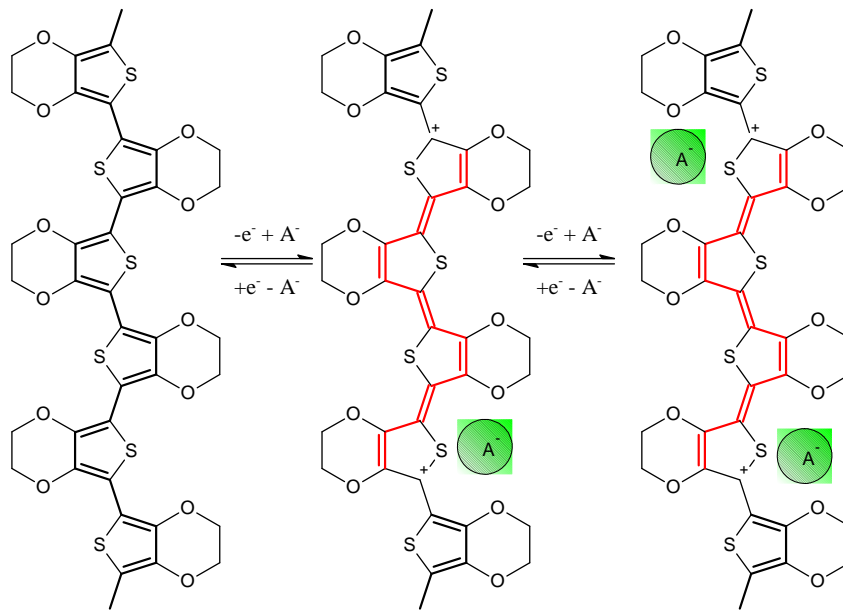
M. Rehahn; *ChiuZ*, **37** (2003) 1, 19-30

PEDOT - Anwendungen



- antistatische Beschichtungen (Spannungs- und Staubschutz)
 - antistatische Verpackungen
 - Beschichtung in Kathodenstrahl-Kammern
- Primer zur Beschichtung von Plastikteilen
- gedruckte Leiterplatten
 - gedruckte Leiterbahnen auf flexiblen Substraten
 - RFID
 - Durchkontaktierung von Leiterplatten
- Elektroden oder Feststoff-Elektrolyt
 - Batterien
 - Kondensatoren, Superkondensatoren
 - transparente Elektrode (ITO-Ersatz) für LEDs
 - Sensoren
- Lochinjektionsschicht für OLEDs
- „künstliche“ Muskel oder Schalter

PEDOT - Elektrochemie



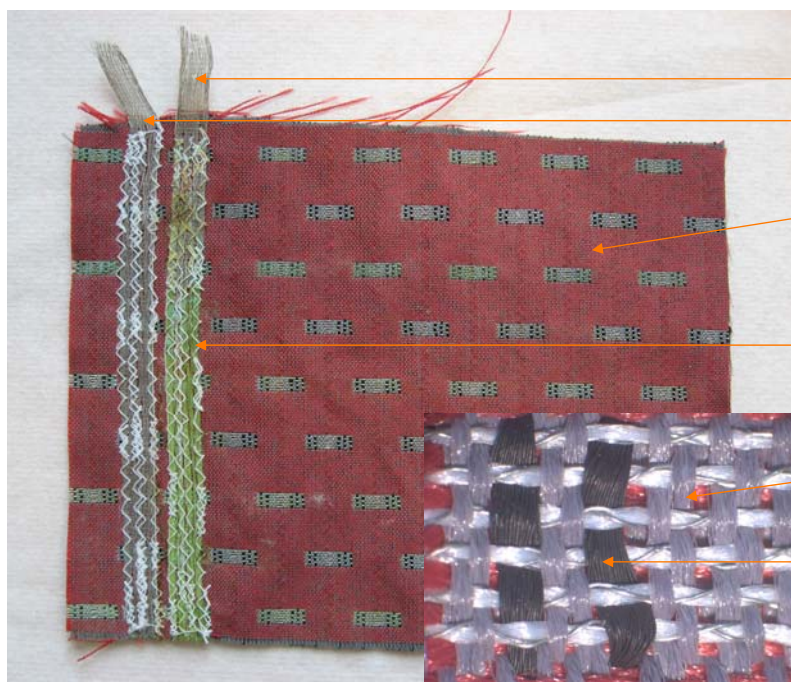
**benzoid
chinoid**

Neutral

Radikalkation
(Polaron)

Dikation
(Bipolaron)

Das (Textil-) Gewebe



Bus

Anode

Kathode

Textilgewebe

Sn@Cu-Draht

Träger

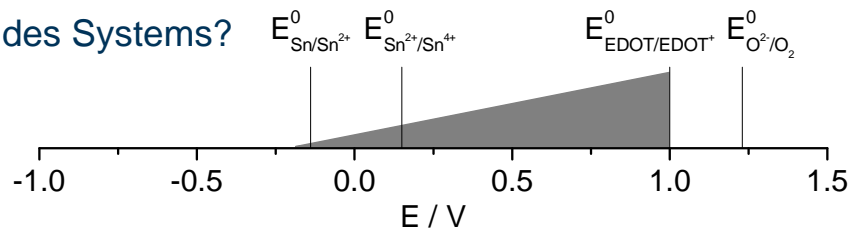
Heizdraht (Polymer)

40 g/l NaCl; 12V/5A, 15 min

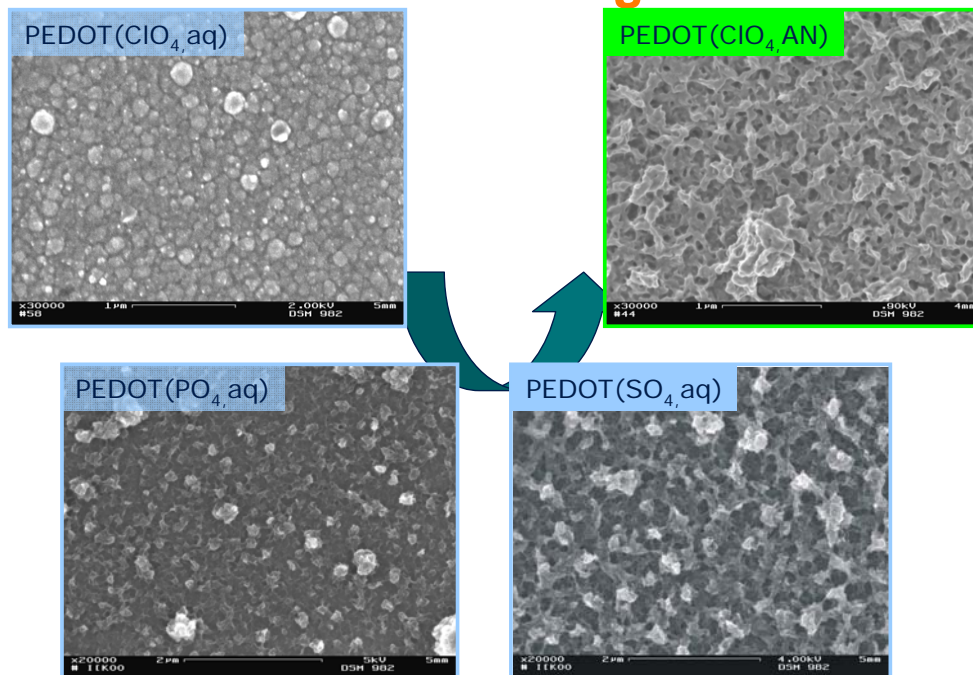
Das Problem

- Sn@Cu-Draht mit korrosionshemmender Schicht überziehen
 - PEDOT
- Ist es möglich EDOT auf Sn abzuscheiden?
 - +1,0 V Polymerisationspotential EDOT vs.
 - 0,14 V Gleichgewichtspotential Sn
 - potentiostatisch, cyclovoltammetrisch, ... ?
 - Leitsalz ?
 - Lösungsmittel (Wasser, Acetonitril) ?

- Korrosionsverhalten des Systems?
12 V?



PEDOT – Leitsalz und Lösungsmittel

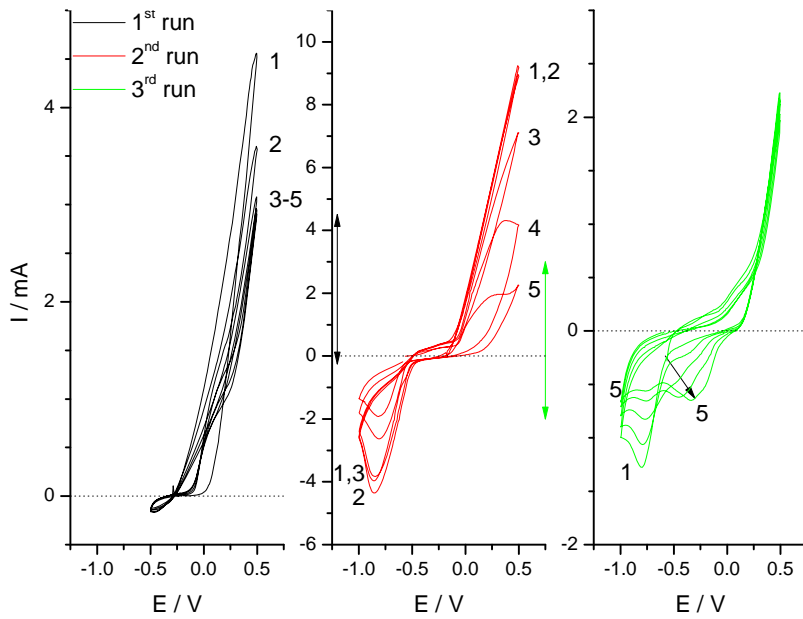


Lösungsmittel und Leitsalz bestimmen Morphologie
Morphologie korreliert mit Steifigkeit (Schermodul)

R. Peipmann; *Dissertation, TU Dresden (2012)*

EDOT-freier Elektrolyt (1)

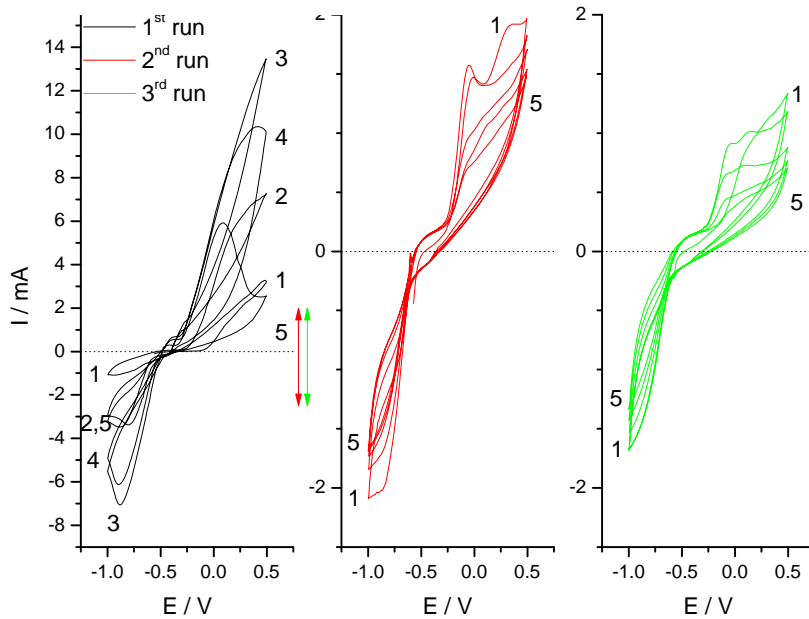
3x5 konsekutive Zyklen in 0.1M LiClO₄; 100 mV/s



E vs. Ag/AgCl_{sat.}

EDOT-freier Elektrolyt (2)

3x5 konsekutive Zyklen in 0.1M LiClO₄ + 50mM SDS; 100 mV/s

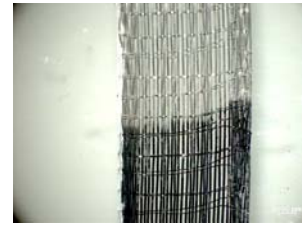
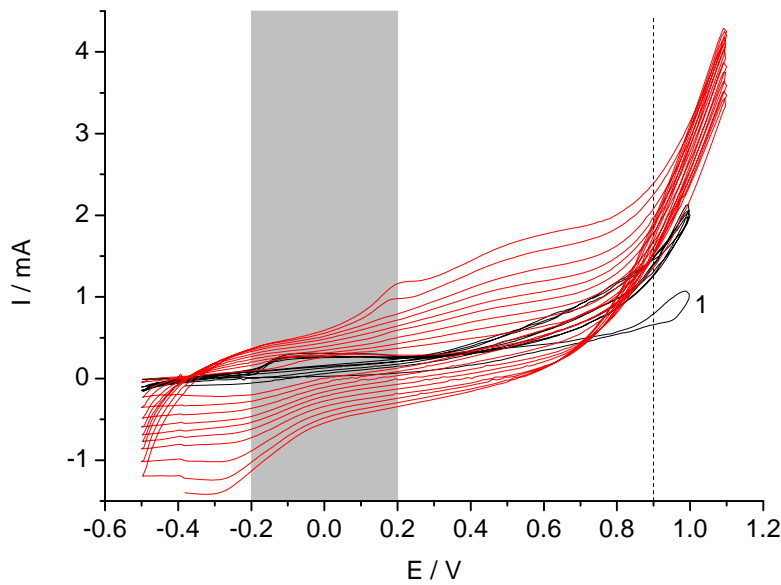


SDS = Sodiumdodecylsulfonat

EDOT-haltiger Elektrolyt

(f)

5+10 konsekutive Zyklen in 0.1M LiClO₄ + 50mM SDS + 50mM EDOT; 1.0|1.1V, 100 mV/s

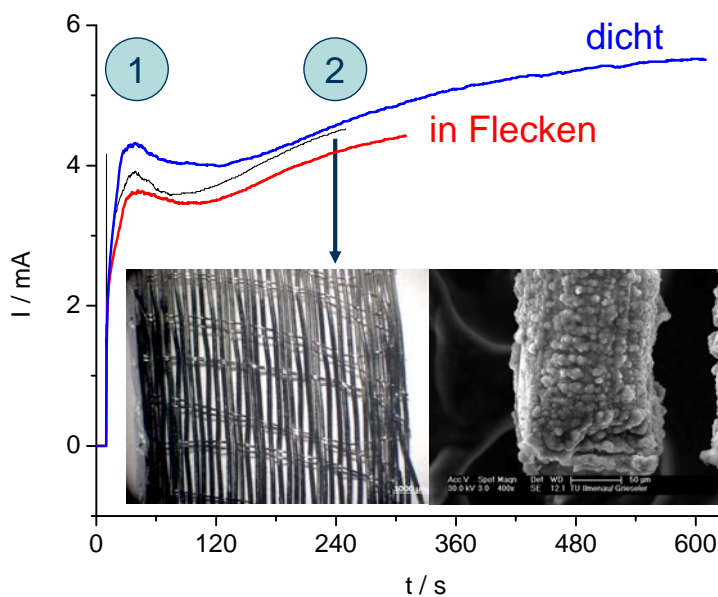


- Sn-Oxidation bei E = -0.2 ... +0.2
- EDOT Polymerisation ab ca. 0.9 V
- nur geringe Polymerisierung im ersten Zyklus

Potentiostatische Abscheidung

(g,h,i)

0.1M LiClO₄ + 50mM SDS + 50mM EDOT, 1.0V @ t > 10s

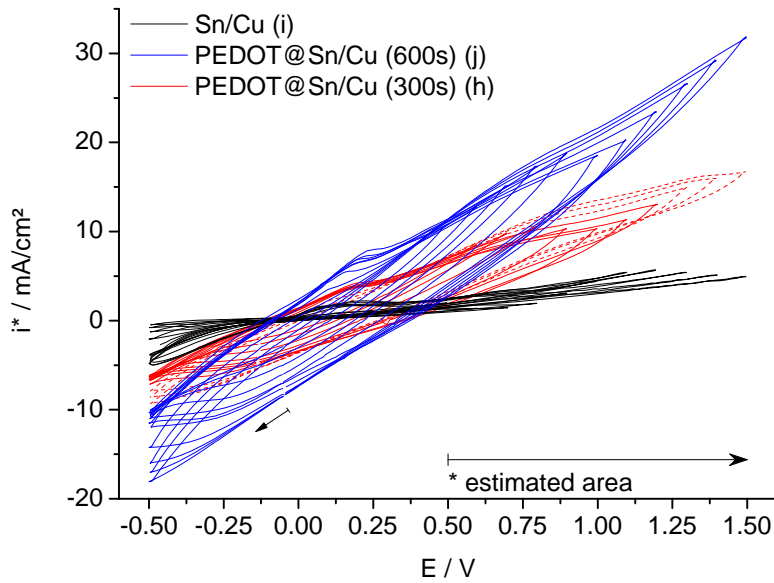


konkurrierende Reaktionen:
(1) Sn-Auflösung
(2) PEDOT-Herstellung

- Polymerisation bevorzugt an den Rändern des Geflechts
- H₂-Entwicklung an der Gegenelektrode
- EDX bestätigt Sn nach PEDOT-Abscheidung

Cyclovoltammetrie (CV)

40 g/l NaCl, 100 mV/s, steigendes anodisches Umkehrpotential



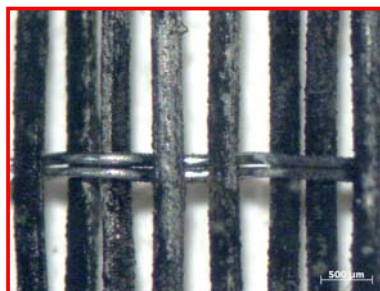
Kurven werden mit längerer Abscheidungszeit steiler
→ Sn-Ionen-Konzentration steigt

CV - Filmbeständigkeit

0 s

300 s

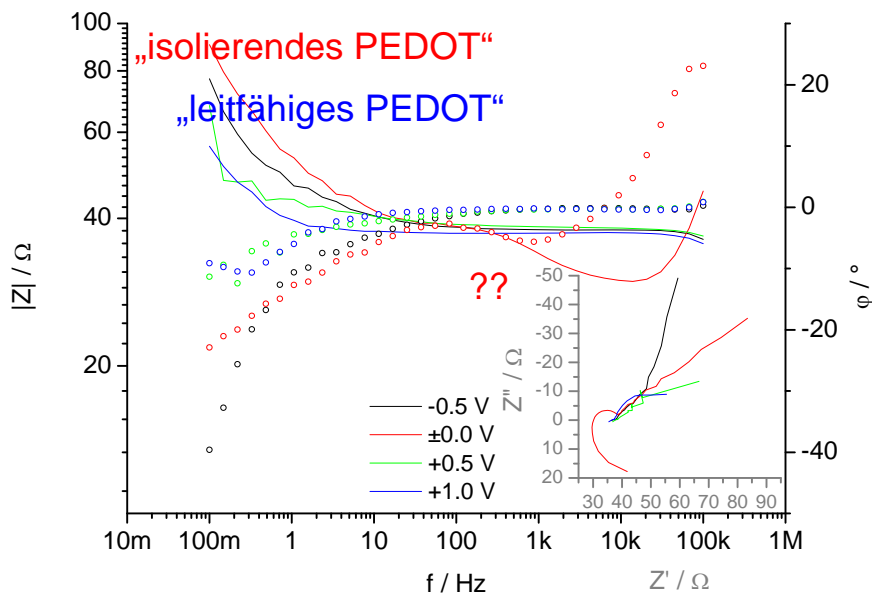
600 s



PEDOT – Leitsalz und Lösungsmittel

(k)

40 g/l NaCl; ± 10 mV



Ralf Peipmann

SmartTex-Symposium

Institut für Werkstofftechnik
Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik
www.tu-ilmenau.de/wt-ecg/


TECHNISCHE UNIVERSITÄT
ILMENAU

Seite 15

28.11.2012

Korrosionstest – Salzttest

(l)

40 g/l NaCl, 12V/5A, 3 min

PEDOT@SnCu als Anode:

$I \sim 80-100$ mA

keine sichtbare Gasentwicklung

keine Verfärbung des Elektrolyten / Zerstörung der Elektrode

PEDOT@SnCu als Kathode:

$I \sim 50$ mA

starke Gasentwicklung (H_2)

teilweise Ablösung von PEDOT



$A \sim 2 \times 0,5$ cm²

Ralf Peipmann

SmartTex-Symposium

Institut für Werkstofftechnik
Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik
www.tu-ilmenau.de/wt-ecg/

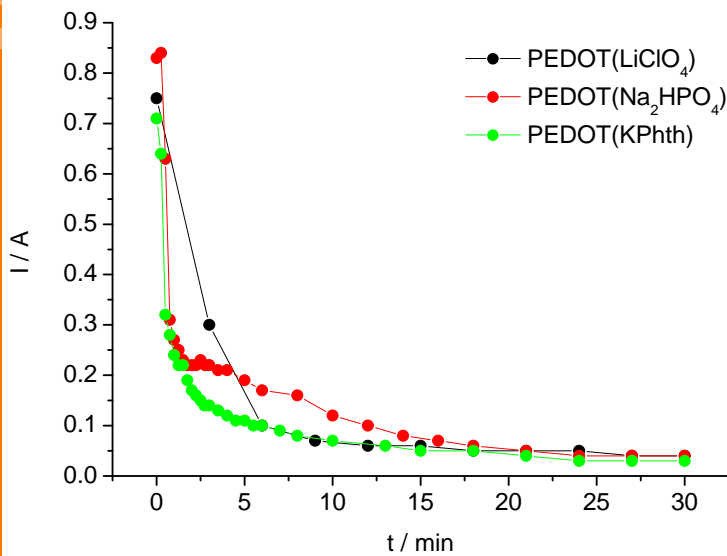

TECHNISCHE UNIVERSITÄT
ILMENAU

Seite 16

28.11.2012

Korrosionstest - Salzttest

40 g/l NaCl, 12V/5A, 30 min



Kathode: starke H₂-Bildung (Elektrolyt wird stark basisch)
 Anode: gelblich-grüne Schleier, Zerstörung

Hergestellte PEDOT-Filme

Film	Abscheidung	EIS	Salzttest
PEDOT(LiClO ₄ , aq) Sn-Blech CV	+		
PEDOT(LiClO ₄ , SDS, aq)	++	<0.5V	--
PEDOT(NaH ₂ PO ₄ , SDS, aq)	+++	-?-	--
PEDOT(KPhth, SDS, aq)	0	-?-	++
PEDOT(LiClO ₄ , AN) Cu[25]	-		

100 mM Leitsalz, 50 mM EDOT, 50 mM SDS

Zusammenfassung

- PEDOT kann auf Sn abgeschieden werden
nicht aus Acetonitril
- zu Beginn der Polymerisation dominiert Sn-Oxidation
- Abscheidung ist nicht homogen, keine vollständige Bedeckung bei
 $t < 600$ s
- Filme halten bei Oxidation Sn-Ionen
- Salzttest:
 - 3 min: keine sichtbaren Schäden an der Anode
PEDOT-Ablösung an der Kathode durch H_2 -Bildung
und Vorschädigung
 - 30 min: weitgehende Zerstörung der Anode
keine Zerstörung des PEDOT-Films an der Kathode