



**TURUN  
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen  
tiedekunta

# **PEDOT-johdepolymeerien johtavuuteen vaikuttavat tekijät**

Santtu Pöyri

Materiaalikemian tutkimusryhmä

LuK-tutkielma

Laajuus: 6 op

8.4.2025

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

LuK-tutkielma

**Oppiaine:** Kemia

**Tekijä:** Santtu Pöyri

**Otsikko:** PEDOT johdepolymeerin johtavuuteen vaikuttavat tekijät

**Ohjaaja:** Mikko Salomäki

**Sivumäärä:** 19 sivua

**Päivämäärä:** 8.4.2025

---

Johdepolymeerien tarina alkoi, kun Shirakawa *et al.* huomasivat polyasetyleenin saavuttavan korkean sähkönjohtavuuden. Tämän löydön jälkeen on kehitetty useita erilaisia johdepolymeerejä. 1980-luvulla tutkijat Bayer AG tutkimuslaboratoriossa valmistivat uuden tiofeeni-johdannaisen johdepolymeerin, Poly(3,4-etyleenidioksitiofeenin) eli PEDOTin.

PEDOTin suosio on kasvanut vuosien saatossa ja sille on löydetty useita eri käyttökohteita, kuten aurinkokennot, sähkökromiset näytöt sekä kosketusnäytöt. Jotta PEDOT olisi kannattava vaihtoehtoinen materiaali metalleille, sen sähkönjohtavuus täytyy saada mahdollisimman suureksi. PEDOTin sähkönjohtavuuteen vaikuttaa useat tekijät. Isoimpia tekijöitä on esimerkiksi käytetty synteesisimenetelmä, seostaminen eli douppaus ja lämpötila. Eri synteesisimenetelmillä, kuten kemiallinen hapetusmenetelmä, sähkökemiallinen menetelmä ja höyryfaasimenetelmä, voidaan vaikuttaa, saadaanko johdepolymeeri esimerkiksi jauheena vai kalvona. Myös kalvon paksuuteen sekä huokoisuuteen voidaan vaikuttaa eri synteesisimenetelmillä. Seostaminen tai douppaus mahdollistaa johdepolymeerin sähkönjohtavuuden hapettamalla (p-tyypin douppaus) tai pelkistämällä (n-tyypin douppaus) johdepolymeerin. PEDOTissa yleisimmin käytetty p-tyypin douppaus poistaa elektronin polymeeristä, joka mahdollistaa varauksen kulun konjugoitunutta runkoa pitkin.

Näitä PEDOTin sähkönjohtavuuteen vaikuttavia tekijöitä täytyy vielä tutkia lisää, jotta saadaan PEDOT mahdollisimman kannattavaksi vaihtoehtoiseksi materiaaliksi.

---

**Avainsanat:** johdepolymeeri, PEDOT, douppaus, sähkönjohtavuus

# Sisällysluettelo

## Lyhenteet

<b>1</b>	<b>Johdanto</b> .....	<b>1</b>
1.1	Johdepolymeerit .....	1
1.2	PEDOT.....	1
<b>2</b>	<b>Synteesimenetelmät</b> .....	<b>3</b>
2.1	Kemiallinen hapetusmenetelmä.....	3
2.2	Höyryfaasimenetelmä .....	5
2.3	Sähkökemiallinen menetelmä.....	6
2.3.1	Potentiostaattinen menetelmä .....	7
2.3.2	Galvanostaattinen menetelmä .....	8
2.3.3	Potentiodynaaminen menetelmä .....	8
2.3.4	Galvanodynaaminen menetelmä.....	10
<b>3</b>	<b>Muut vaikuttavat tekijät</b> .....	<b>11</b>
3.1	Douppaus .....	11
3.2	Lämpötilan vaikutus.....	13
<b>4</b>	<b>Yhteenveto</b> .....	<b>15</b>
<b>5</b>	<b>Lähteet</b> .....	<b>17</b>

## **Lyhenteet**

CVD – Kemiallinen kaasufaasipinnoitus (engl. *Chemical vapor deposition*)

EDOT – 3,4-etyleenidioksitefeeni

ITO – Indium-tinaoksidi

OLED – Orgaaninen loistediodi (engl. *Organic light emitting diode*)

PEDOT – poly(3,4-etyleenidioksitefeeni)

PSC – polymeeri aurinkokenno (engl. *Polymer solar cell*)

PSS - polystyreenisulfonaatti

# 1 Johdanto

## 1.1 Johdepolymeerit

Johdepolymeerien historia sai alkunsa vuonna 1977 kun Hideki Shirakawa *et al.*<sup>1</sup> julkaisivat tutkimuksen, missä he huomasivat polyasetyleenin saavuttavan korkean sähkönjohtavuuden. Tämän löydön jälkeen vuosien aikana on löydetty useita erilaisia johdepolymeerejä, kuten polyaniliineja, polytiofeenejä, polypyrroleita ja polyfenyleenejä.<sup>2</sup>

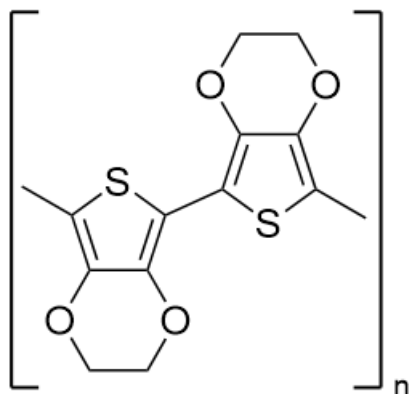
Johdepolymeerit ovat konjugoituneen hiilivetyrungon omaavia sähköä johtavia polymeerejä. Konjugoituneen rakenteen lisäksi rakenteessa on usein liitettynä myös heteroatomeja, kuten esimerkiksi happea, rikkiä, typpeä sekä joissain tapauksissa alkyylisubstituentteja. Rakenteessa on myös usein bentseenirenkaita tai heterosyklisiä rakenteita. Johdepolymeerit luokitellaan neutraalissa muodossaan puolijohteiksi tai eristeiksi mutta sähkönjohtavuus saadaan aikaiseksi, kun se doupataan. Johdepolymeerit voidaan doupata negatiivisesti pelkistämällä, jolloin niiden rakenteeseen lisätään elektroneja, tai positiivisesti, jolloin niiden rakenteesta poistetaan elektroneja. Douppaukseen tarvitaan ioninen yhdiste, joka sitten joko pelkistää tai hapettaa polymeerin. Kun tämä on tapahtunut douppausioni joko jää polymeeriketjuun tasapainottamaan nyt varautunutta polymeeriä tai sitoutuu heikosti sen rakenteeseen. Douppausioni vaikuttaa suuresti johdepolymeerin sähkönjohtavuuteen ja morfologiaan.<sup>3</sup>

Sen lisäksi että johdepolymeereillä samanlaisia sähköisiä ominaisuuksia kuin metalleilla ja puolijohteilla, niillä on myös polymeerin mekaaniset ominaisuudet. Niiden hyvän kestävyuden ja taipuvuuden sekä hyvän sähkönjohtavuuden takia johdepolymeerit ovat herättäneet paljon kiinnostusta energiateknologiassa, kuten aurinkokennoissa, akkumateriaaleina, sähkökromisissa näytöissä sekä kosketusnäytöissä.<sup>4</sup>

## 1.2 PEDOT

1980-luvun loppupuolella tutkijat Bayer AG tutkimuslaboratoriossa valmistivat ensimmäistä kertaa uuden polytiofeeni johdannaisen johdepolymeerin poly(3,4-etyleenidioksitiofeenin) eli PEDOTin (Kuva 1).<sup>2</sup> PEDOT on yksi eniten tutkituista johdepolymeereistä, sen korkean sähkönjohtavuuden, hyvän molekyyllisymmetrian, alhaisen kaistaeron ja hyvän optisen läpinäkyvyyden takia.<sup>5</sup> EDOT-monomeeriä pidetään rakenteeltaan parempana kuin tiofeeniä. Tiofeenin ongelma on sen suuri mahdollisuus muodostaa haluamattomia sidoksia esimerkiksi

3. ja 4. hiileen, mutta EDOTissa se on estetty etleenidioksisiryhmällä. Näistä syistä PEDOT on myös erittäin hyvä materiaali moneen eri käyttökohteeseen.



Kuva 1. PEDOTin rakennekaava.

Indium-tinaoksidia eli ITO:ta on aiemmin käytetty läpinäkyvänä elektrodimateriaalina orgaanisissa loistediodeissa (engl. *Organic light-emitting diode*, OLED) ja polymeeri aurinkokennoissa (engl. *Polymer solar cell*, PSC). ITO on hyvin sähköä johtava materiaali, mutta se on hyvin hauras ja menee rikki helposti. ITO:lle hyvä vaihtoehtoinen materiaali olisi esimerkiksi PEDOT:PSS (Poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni : Polystyreenisulfonaatti) kalvo. Kalvossa PSS toimii vastaionina doupatulle PEDOTille, eli se tasapainottaa varautuneen polymeerin, jotta se voi pysyä stabiilissa doupatussa muodossa. PEDOT:PSS kalvon sähkönjohtavuus on lähes yhtä hyvä kuin ITO:n, mutta PEDOT kalvo on kestävämpi ja taipuisampi.<sup>6</sup>

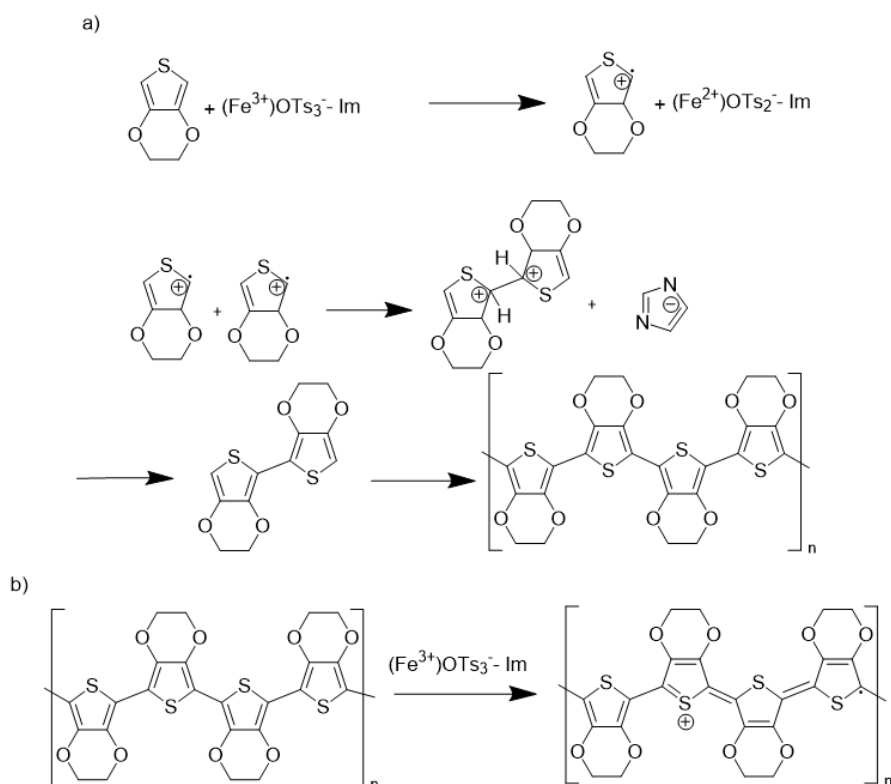
PEDOTin tärkein ominaisuus on sen kyky johtaa sähköä. Sen johtokyky on ratkaiseva monissa PEDOTin käyttökohteissa, kuten akuissa ja aurinkokennoissa. Tämän johtavuuden parantaminen on tärkeää, että saadaan PEDOT tehokkaaksi vaihtoehdoksi metalleille. PEDOTin johtavuuteen ja kestävyysvaikutteeseen vaikuttavat useat tekijät, kuten eri synteessimenetelmät, lämpötila sekä douppaaminen.<sup>7</sup> Seuraavissa osioissa perehdytään enemmän näihin vaikuttaviin tekijöihin ja miten ne vaikuttavat.

## 2 Synteesimenetelmät

Johdepolymeerin synteesissä tärkeintä on säilyttää monomeerin konjugaatio prosessin aikana. Tämä rajoittaa monomeereille käytettäviä menetelmiä.<sup>3</sup> Johdepolymeerejä voidaan syntetisoida monilla eri menetelmillä, mutta PEDOTille yleisimmät ovat kemiallinen-, höyryfaasi- sekä sähkökemiallinen menetelmä.<sup>4</sup>

### 2.1 Kemiallinen hapetusmenetelmä

Kemiallinen polymerisaatio on yleisin PEDOTin polymerisaatioon käytetty menetelmä. Se voidaan jakaa kahteen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa monomeeri hapettuu hapettimen vaikutuksesta radikaaliksi kationiksi. Tämä kationi kiinnittyy toiseen kationiin muodostaen dimeerejä. Nämä dimeerit jatkavat hapettumista muodostaen trimeerejä ja oligomeerejä ja lopulta polymeerejä. Muodostunut PEDOT on neutraalissa muodossa ja toimii enemmän eristeenä kuin johtimena. Toinen vaihe on saadun PEDOTin douppaus sähköjohtavuuden aikaan saamiseksi.<sup>4</sup>



Kaavio 1. a) EDOTin polymerisaatio kaavio rauta(III)-tolueenisulfonaatin ja imidatsolin kanssa. b) PEDOTin douppaus rauta(III)-tolueenisulfonaatin ja imidatsolin kanssa.

Kemiallinen hapetusmenetelmä on yksi variaatio kemiallisesta polymerisaatiosta. Tässä menetelmässä monomeeri liuotetaan emäkseen ja monomeeri liuokseen lisätään hapetinta kuten rauta(III)-kloridia tai rauta(III)-sulfonaattia. Hapetin aloittaa polymerisaatioreaktion (Kaavio 1 a) ja liuokseen syntyy liukenematonta PEDOT jauhetta. Tällä jauheella on suoraan korkea sähkönjohtavuus koska käytetty hapetin douppaa polymeerin polymerisaation yhteydessä.<sup>4</sup> (Kaavio 1 b)

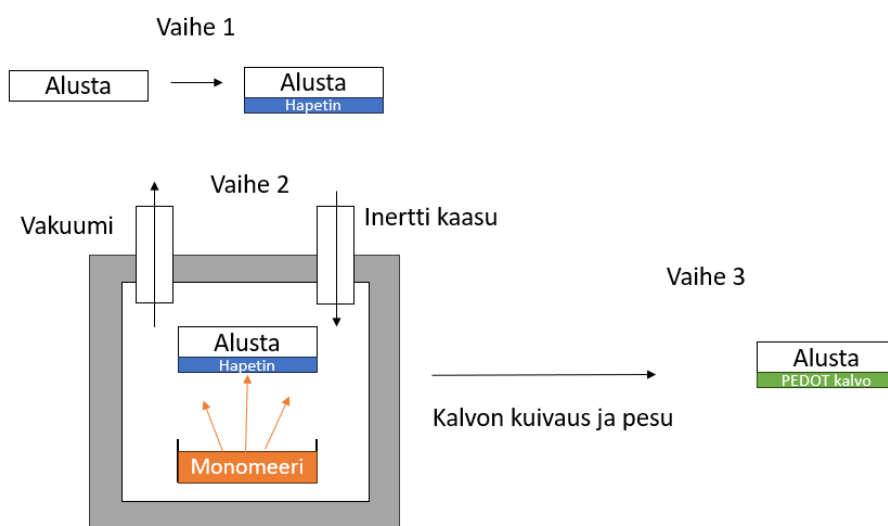
Vuonna 2004 Ha *et al.*<sup>8</sup> julkaisivat tutkimuksen, missä he valmistivat PEDOT johdepolymeeriä käyttämällä hapettimena rauta(III)-tolueenisulfonaattia ( $\text{Fe}(\text{OT})_3$ ) ja emäksenä imidatsolia. He tutkivat emäksen ja hapettimen konsentraatioiden vaikutusta valmistuneen PEDOTin sähkönjohtavuuteen ja läpinäkyvyyteen.

Emäksen vaikutuksen tutkimiseksi he valmistivat polymeeriä eri imidatsolikonsentraatioilla ja he pitivät  $\text{Fe}(\text{OT})_3/\text{EDOT}$  suhteen 2:1. He huomasivat PEDOTin sähkönjohtavuuden nousevan korkeammilla imidatsolikonsentraatioilla. Konsentraation kasvu johtaa pH-arvon alenemiseen, joka alentaa  $\text{Fe}(\text{OT})_3$  reaktiivisuutta. Imidatsoli konsentraation nousu vaikeuttaa rauta(III) pelkistymistä, mikä on tärkeää polymerisaation tapahtumiseksi. Tämä reaktiivisuuden lasku johtaa reaktionopeuden alenemiseen. Reaktionopeuden alenemiseen voi vaikuttaa myös se, että imidatsoli neutralisoi polymerisaatioprosessin aikana mieluummin monomeeriradikaalin kuin oligomeeriradikaalin. Tämä tapahtuu, koska doupatut PEDOT-radikaalikationit ovat delokalisoituneempia oligomeerisessa ketjussa, jolloin niiden reaktiivisuus on pienempi. Tämä johtaa pidempien polymeeriketjujen muodostumiseen, kun oligomeeriradikaalit liittyvät toisiinsa kiinni. Pidemmät ketjut mahdollistavat suuremman orbitaalien delokalisaation, joka johtaa suurempaan sähkönjohtavuuteen.<sup>8</sup>

$\text{Fe}(\text{OT})_3$  ei ainoastaan aiheuta polymerisaatiota vaan douppaa valmistuneita polymeeriketjuja. Jolloin aiemmin mainittu imidatsolista johtuva alentunut reaktiivisuus vaikuttaa myös sen kykyyn douppata polymeerejä. Polymeeri voi kuitenkin ylidouppaantua hapettimen takia, mikä alentaa polymeerin sähkönjohtavuutta. Tässä tapauksessa korkea imidatsoli konsentraatio estää polymeerin ylidouppaamisen. Ha *et al.* tutkivat myös rauta(III)-tolueenisulfonaatin konsentraation vaikutusta PEDOTiin, kun EDOT ja imidatsoli konsentraatiot pidettiin vakiona. He huomasivat että, vaikka  $\text{Fe}(\text{OT})_3$  on tarpeellinen polymerisaatiota varten, niin ylimäärin lisääminen aiheuttaa yllä mainittua ylidouppaamista.<sup>8</sup>

## 2.2 Höyryfaasimenetelmä

Höyryfaasimenetelmä on toinen kemiallisen polymerisaation variaatio. Menetelmän teki ensi kertaa julkiseksi Mohammadi *et al.*<sup>9</sup> vuonna 1985 jolloin he kutsuivat sitä CVD:ksi (engl. *Chemical vapour deposition*). Höyryfaasimenetelmä koostuu kolmesta vaiheesta (Kuva 2). Ensimmäisessä vaiheessa hapetin seostetaan alustalle liuosprosessointimenetelmällä. Toisessa vaiheessa hapettimella päällystetty alusta altistetaan EDOT-monomeeri kaasulle suljetussa kammiossa polymerisointia varten. Hapettuminen tapahtuu hapettimen ja monomeeri kaasun rajapinnassa ja siihen muodostuu PEDOT kalvo. Kolmannessa vaiheessa tämä muodostunut kalvo pestään ylimääräisen hapettimen ja imeytyneen monomeerin poistamiseksi.<sup>4</sup>



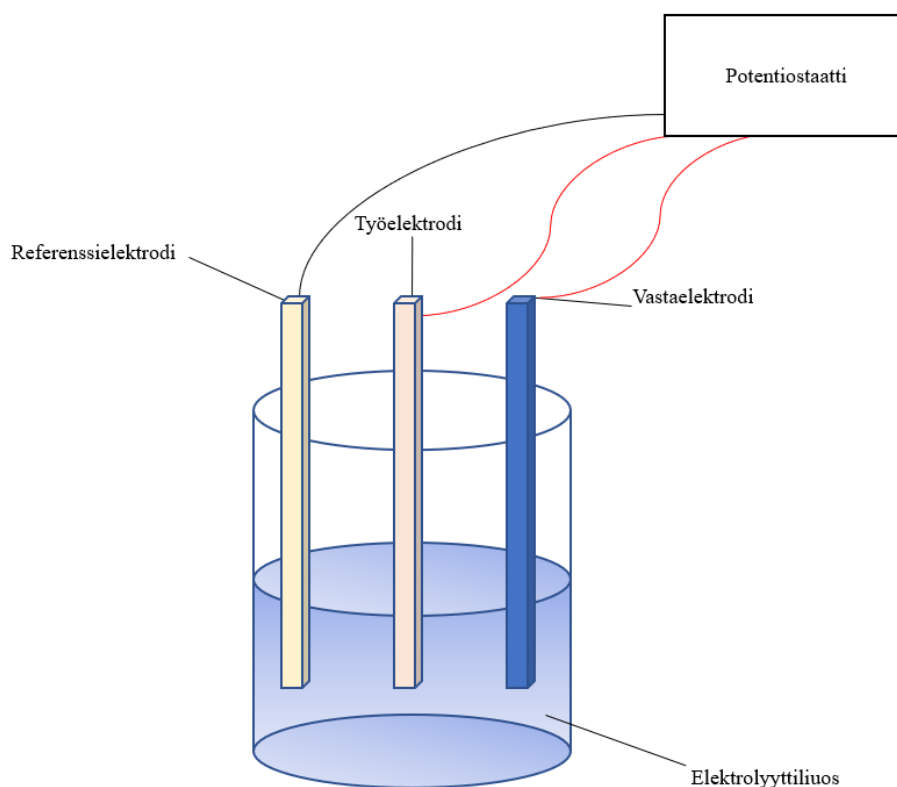
Kuva 2. Höyryfaasimenetelmän kolme vaihetta. Vaihe 1: hapettimen levitys alustalle. Vaihe 2: Hapettimen alistaminen monomeeri kaasulle ja polymerisaation tapahtuminen. Vaihe 3: Valmistuneen kalvon kuivaus ja pesu. Kuva mallinnettu Nie *et al.*<sup>4</sup> Artikkelista.

Vuonna 2020 Yewale *et al.*<sup>10</sup> valmistivat PEDOT ohutkalvoja höyryfaasimenetelmällä normaalissa ilmanpaineessa. He valmistivat 6 eri paksuista kalvoa yhdestä kerroksesta kuuteen kerrokseen. He käyttivät hapettimena rauta(III) p-tolueenisulfonaattia ja pyridiiniä emäksisenä inhibiittorina. Emäksisen inhibiittorin tarkoitus höyryfaasimenetelmässä on sama kuin aiemmin mainitussa kemiallisessa hapetusmenetelmässä, eli vähentää hapettimen reaktiivisuutta ja täten parantaa kalvojen sähkönjohtavuutta. Yksi kerroksisen kalvon johtavuudeksi he saivat 2178 S/cm ja 6 kerroksisen kalvon sähkönjohtavuudeksi 3208 S/cm. He huomasivat myös kalvon valmistuksessa käytettävän kennon ja alustan lämpötilalla olevan vaikutusta valmistuneen kalvon resistanssiin.

## 2.3 Sähkökemiallinen menetelmä

Heywang *et al.* esittivät ensi kertaa vuonna 1988 PEDOTin sähkökemiallisen synteesin. Sen toimintaperiaate on hyvin samanlainen kuin kemiallisen hapetusmenetelmän. Sähkökemiallisen ja kemiallisen hapetusmenetelmän isoin ero on hapettimen käyttö. Sähkökemiallisessa menetelmässä ei käytetä hapetinta vaan EDOT-monomeeri hapettuu sähköpotentiaalinvaihtelusta ja polymerisaatio tapahtuu elektrodilla. Sähköpolymerointi vaatii kolmielektrodikennon, johon kuuluu työelektrodi, vastaelektrodi ja referenssielektrodi. Näiden lisäksi kennoon kuuluu myös elektrolyyttiliuos. Elektrolyyttiliuos sisältää pieniä ioneja tai molekyylejä, jotka polymerisaation aikana seostuvat johdepolymeeriin tasapainottaen sen varauksen.<sup>4</sup> Lopuksi kaikki elektrodit kiinnitetään potentiostaattiin sähkökemian kontrolloimista varten (Kuva 3). Kolmielektrodi kennossa työelektrodi on kontrolloitu elektrodi, jonka pinnalle aiemmin mainittu EDOT-monomeeri polymerisoituu. Referenssielektrodi antaa tasaisen potentiaalinvaihtelun, jota vastaan voidaan mitata työelektrodin jännitettä. Vastaelektrodi tasapainottaa piirin ja mahdollistaa virran kulun elektrolyyttiliuoksen läpi.<sup>3</sup>

Sähkökemiallisia polymerisaatio menetelmiä on neljää erilaista. Ensimmäiset kaksi ovat potentiostaattinen menetelmä ja galvanostaattinen menetelmä. Potentiostaattisessa menetelmässä pidetään potentiaalinvaihtelun arvo vakiona ja mitataan virtaa. Galvanostaattisessa menetelmässä potentiaalinvaihtelua vaihdellaan niin että virta pysyy vakiona. Toiset kaksi ovat potentiodynaaminen menetelmä ja galvanodynaaminen menetelmä. Potentiodynaaminen menetelmän periaatteena on aikavaihtuva potentiaalinvaihtelumuoto. Galvanodynaamisessa periaatteena toimii aikavaihtuva virta-aaltomuoto.



Kuva 3: Kolmielektrodikkenno

### 2.3.1 Potentiostaattinen menetelmä

Kuten edellisessä kappaleessa on mainittu, potentiostaattisessa polymerisaatiossa potentiaali on vakio aikaa vastaan ja siinä mitataan virtaa. Tätä varten on hyvä tietää käytetyn monomeerin hapettumispotentiaali. Kun tätä potentiaalia ajetaan kennoon elektrolyyttiliuoksessa olevat monomeerit hapettuvat ja reagoivat toisten monomeerien kanssa muodostaen dimeerejä työelektrodin pinnalle. Työelektrodin pinnalla dimeerit jatkavat hapettumista muodostaen pidempiä polymeeriketjuja. Lisääntyvä polymeerin konjugaatio alentaa sen hapettumispotentiaalia, jolloin monomeerin hapettumiseen riittävä potentiaali hapettaa myös polymeerin. Kun polymeerin molekyylipaino kasvaa tarpeeksi suureksi, se alkaa vaikuttaa polymeerin liukoisuuteen ja polymeeri saostuu elektrodin pinnalle.<sup>3</sup>

X. Du ja Z. Wang<sup>11</sup> tutkivat ensi kertaa eri potentiaalien vaikutusta PEDOT-kalvojen johtavuuteen potentiostaattisella menetelmällä. Tutkimuksessaan he käyttivät kolmielektrodi kennoa, jossa työelektrodina toimi platinal Levy, joka oli halkaisijaltaan 2 mm. Vastaelektrodina he käyttivät platina foliota ja referenssielektrodina kylläistä kalomielektrodi (engl. *Saturated calomel electrode*). Polymerisaatio toteutettiin 0,1 M litiumperklooraattivesiliuoksessa ( $\text{LiClO}_4$ ),

joka sisälsi 0,01 M EDOT-monomeeriä. He polymerisoivat PEDOT-kalvot useissa eri potentiaaleissa 0,8–1,5 V välillä.

Du ja Wang huomasivat, että alemmilla potentiaaleilla (0,8–1,1 V) kymmenien sekuntien jälkeen kalvojen virrat tasoittuvat odotetusti. Tasaisen virran arvot kasvoivat myös potentiaalın kasvaessa. Korkeammilla potentiaaleilla (1,1–1,5 V) he huomasivat ensin tasaisen virran arvojen laskevan ja sen jälkeen taas nousevan potentiaalın kasvun mukaan. 1,2 V potentiaalissa virta oli alhaisin, jonka jälkeen se alkoi taas kasvamaan. Tämän oletettiin johtuvan PEDOT-kalvon ylihapettumisesta korkeammilla potentiaaleilla. Tällöin EDOTin sähköpolymerisaatio ja pinnoitetun PEDOTin ylihapettuminen tapahtuvat samanaikaisesti, mikä vaikuttaa polymerisaation nopeuteen. Lopuksi Du ja Wang testasivat valmistamiensa kalvojen johtavuutta mittaamalla kunkin kalvon resistanssin. Testissä huomattiin, että 1,2 V potentiaalissa valmistetun kalvon resistanssi oli huomattavasti suurin. He huomasivat myös yhdenvertaisuuden kalvojen resistansseissa kalvon polymerisaatioon kuluneen ajan kanssa.

### 2.3.2 Galvanostaattinen menetelmä

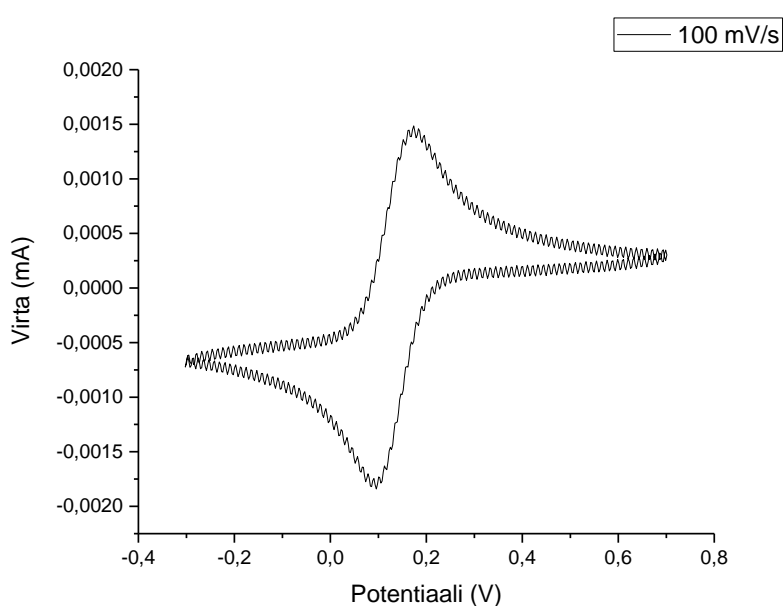
Galvanostaattinen polymerisaatio toimii hyvin samanlaisesti kuin potentiostaattinen siinä, että molemmissa käytetään tasaista potentiaalia monomeerin hapettamiseksi. Galvanostaattisessa menetelmässä on kuitenkin muutamia etuja potentiostaattiseen verrattuna. Yksi näistä eduista on sen suora yhteys polymerisaatioon käytetyn ajan ja kalvon paksuuden välillä. Toinen etu on potentiaalın joustavuus ajan suhteen. Tämä joustavuus mukauttaa potentiaalia liuoksessa tapahtuvien muutosten tai elektrodin pinnan passivoitumisen myötä. Esimerkiksi elektrodin pinnalle kerääntyvä polymeeri saattaa kasvaa niin paksuksi, että sen resistanssi kasvaa liian suureksi. Potentiostaattisessa menetelmässä tämä lopettaisi prosessin, mutta galvanostaattinen järjestelmä kasvattaa potentiaalia, kunnes virran kulku on palautettu. Tämän takia galvanostaattinen polymerisaatio on tehokkaampi paksumpien polymeerikalvojen valmistamisessa. Kuitenkin tästä samasta syystä galvanostaattinen menetelmä ei keskeytä reaktiota monomeerin loppuessa vaan se alkaa muuttamaan jännitettä mahdollistaakseen eri reaktioita. Tämän takia galvanostaattisessa menetelmässä tärkeintä on sisällyttää liuokseen tarpeeksi monomeeriä mahdollisten epäpuhtauksien välttämiseksi.<sup>3</sup>

### 2.3.3 Potentiodynaaminen menetelmä

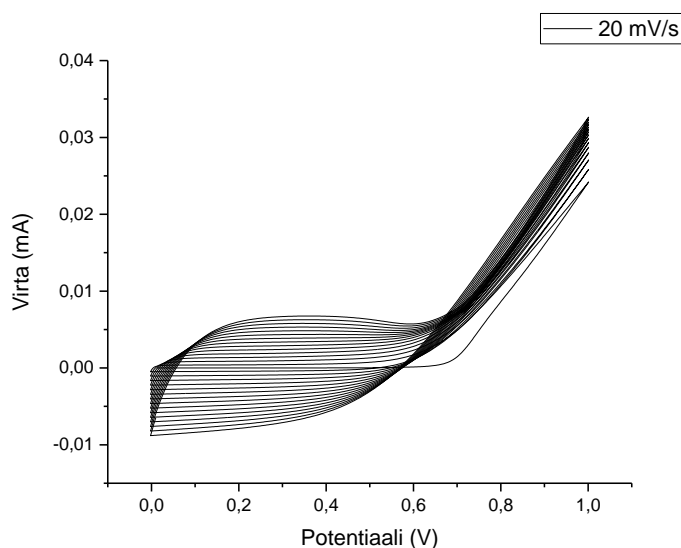
Potentiodynaaminen polymerisaatio perustuu aiemmin mainittuun aikavaihtuvaan potentiaaliaaltomuotoon. Tämä tarkoittaa, että prosessin aikana muutetaan potentiaalia kahden

arvon välillä edes takaisin tietyllä nopeudella useita syklejä. Syklinen voltametria on yleisin ja tunnetuin versio potentiodynaamisesta menetelmästä. Syklisessä voltametriassa mittaa monomeerin, polymeerin tai referenssi aineen hapettumista ja pelkistymistä. Menetelmän aikana havaitaan positiiviseen potentiaalin suuntaan liikkeessa hapettumispiikki ja negatiivisen potentiaalin suuntaan liikkeessa hapettumista vastaava pelkistymispiikki (Kuvaaja 1). Polymerisaation aikana monomeerien hapettumisen jälkeen ne liittyvät toisiinsa kiinni muodostaen dimeerejä ja trimeerejä elektrodin pinnalla. Tämän takia syklisessä voltametriassa ei nähdä monomeerin hapettumista vastaavaa pelkistymispiikkiä. Elektrodin pintaan kertyvä polymeeri voi hapettua ja pelkistyä ja tämä havaitaan syklisessä voltametriassa laajoina hapettumis- ja pelkistymisaalloina.<sup>3</sup>

Polymerisaation aikana elektrodin pinnalle kerääntyvä polymeeri kasvattaa hapettumiseen ja pelkistymiseen vaadittavaa virtaa. Tämä huomataan esimerkiksi kuvaajassa 2 virran kasvuna jokaisella syklillä. Tätä virran kasvua pidetään yleisesti riittävänä todisteena polymerisaation tapahtumisesta menetelmän aikana. Kuitenkin useamman syklin jälkeen virran kasvu pienenee ja tämän takia paksujen kalvojen valmistus on vaikeaa syklisellä voltametrialla. Jos kalvo ei ole tarpeeksi johtava niin kalvon läpi kulkevan jännite voi pudota liikaa, ettei se riitä enää monomeerin hapettamiseen ja polymerisoimiseen. Tässä vaiheessa kuvaajassa näkyy ainoastaan polymeerin reversiibeli hapettumis- ja pelkistymisaallot ilman enempää monomeerin hapettumispiikkiä.



Kuvaaja 1. Kaliumheksasyanoferranaatin hapettumis- ja pelkistymispiikit kaliumkloridi-vesiliuoksessa -0,3–0,7 V potentiaali välillä 100 mV/s pyyhkäisyneopeudella.



Kuvaaja 2. PEDOT:PSS polymerisaatio kaliumkloridi-vesiliuoksessa syklisellä voltametriallla 0–1 V potentiaali välillä ja 20 mV/s pyyhkäisy nopeudella.

Suurin ero potentiodynaamisessa menetelmän ja staattisten menetelmien välillä on polymeerin jaksollinen hapettuminen ja pelkistyminen. Staattiset menetelmät, kuten potentiostaattinen ja galvanostaattinen, pitävät elektrodilla jatkuvan korkean hapettumisen tilan, kun taas potentiodynaamisessa elektrodilla tapahtuu myös pelkistymistä. Sitä ei vielä tiedetä auttaako tämä pelkistyminen polymerisointia, mutta sen uskotaan edistävän viimeistä protonin poisto askelta hiili – hiili sidoksesta.<sup>3</sup>

#### 2.3.4 Galvanodynaaminen menetelmä

Galvanodynaaminen menetelmä on vähiten käytetty johdepolymeerien sähkökemiallinen synteessimenetelmä.<sup>12</sup> Galvanodynaaminen menetelmä on lähes samanlainen potentiodynaamisen menetelmän kanssa, mutta pääeron on galvanodynaamisessa toimiva aikavaihtuva virta-aaltomuoto. Samalla tavalla kuin potentiodynaamisessa oli potentiaaliväli, missä kasvatettiin ja laskettiin potentiaalia tietyllä pyyhkäisy nopeudella, galvanodynaamisessa nostetaan ja lasketaan virtaa tietyllä virtavälillä tietyllä pyyhkäisy nopeudella. Galvanodynaamista menetelmää ei ole vielä kokeilut PEDOTin valmistuksessa, mutta sillä on valmistettu muita johdepolymeerejä kuten polyaniliinia.<sup>12</sup>

### 3 Muut vaikuttavat tekijät

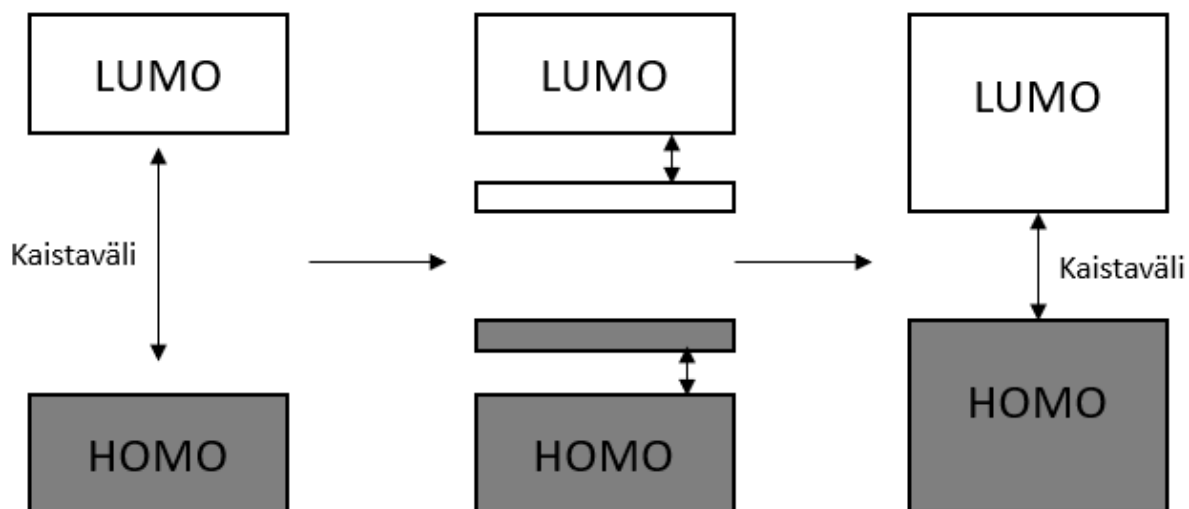
Synteesimenetelmien lisäksi PEDOTin johtavuuteen vaikuttaa muitakin tekijöitä. Seuraavissa kappaleissa käydään läpi kaksi eniten vaikuttavaa tekijää douppaus ja lämpötila.

#### 3.1 Douppaus

Neutraalissa muodossaan johdepolymeereillä, kuten PEDOTilla, on todella alhainen sähkönjohtokyky. Jotta polymeeristä saadaan sähkönjohtava se pitää ensin douppata.<sup>13</sup> Douppaamista on kahta erilaista tyyppiä. On n-tyypin douppaus missä polymeeri pelkistetään dopantin avulla ja sille asetetaan negatiivinen varaus. Toinen tyyppi on p-tyypin douppaus, missä polymeeri hapetetaan dopantin avulla ja sille asetetaan positiivinen varaus.<sup>14</sup> Douppaus voi luoda johdepolymeeriin kahdenlaisia varauksenkuljettajia, polaroneja tai bipolaroneja.<sup>15</sup> PEDOTille käytetään yleisesti vain p-tyypin hapettavaa douppausta. Douppaus tapahtuu yleensä polymerisaation yhteydessä hapettimen ansiosta, mutta kalvoa voidaan myös jatko douppata sähkönjohtavuuden parantamiseksi. Jatko douppaamisessa polymerisaatio reaktioon lisätään eri dopanttia auttamaan polymeerin douppaamisessa.

Dopantti on siis aine, mikä douppaa johdepolymeerin. Se voi olla epäorgaaninen, orgaaninen tai polymeerinen aine. Epäorgaanisten dopanttien suurin etu orgaanisia ja polymeerisiä dopantteja vastaan on niiden vastaionien pieni koko. Vastaionien pieni koko edistää niiden diffuusiota kohti johdepolymeerin selkärankaa.<sup>13</sup>

Douppaus aiheuttaa korkeimman miehitetyn molekyyliorbitaalin (engl. *Highest occupied molecule orbital*, HOMO) energian nousun ja alimman miehittämättömän molekyyliorbitaalin (engl. *Lowest unoccupied molecule orbital*, LUMO) energian laskun (Kuva 4).<sup>14</sup> Nämä siirtymät aiheuttavat uusien energiakaistojen syntymisen kaistaväliin. Nämä uudet energiakaistat ovat delokalisoituneet polymeeriin ja muodostavat varaus saarekkeitä. Mitä enemmän polymeeriä douppataan sitä enemmän nämä saarekkeet menevät päällekkäin ja delokalisoivat koko materiaalin, mikä edistää materiaalin sähkönjohtokykyä.<sup>14</sup>



Kuva 4. Douppaamisen aiheuttaman kaistavälin pienentymistä kuvaava diagrammi.

Ávila-Niño *et al.*<sup>16</sup> valmistivat PEDOT:PSS kalvon tutkiakseen yleisimmän dopantin, etyleeni glykolin, määrän vaikutusta orgaanisissa sähkökemiallisissa transistoreissa. He käsitelivät neutraalia PEDOT kalvoa neljällä eri massaprosentilla etyleeni glykolia. He mittasivat näistä käsitellyistä kalvoista johtavuuden käyttäen neljä piste tekniikkaa (engl. *four probe technique*). He huomasivat, että suurimmat nousut johtavuudessa tapahtuivat kahden ja kuuden massaprosentin kohdalla. Korkeammilla etyleeni glykolin konsentraatioilla johtavuuden nousu oli hyvin pientä. Massaprosentit ja niitä vastaavat johtavuudet on taulukoitu alle taulukkoon 2.

Taulukko 1. Tutkimuksessa PEDOT kalvojen käsittelyyn käytetty etyleeni glykolin määrä massaprosenttina ja niiden sähkönjohtavuus.

Määrä (m-%)	Sähkönjohtavuus (S/cm)
0	0.169
2	~300
6	~760
10	~800
20	~810

Sakunpongpitiporn *et al.*<sup>13</sup> tutkivat eri happoja dopanteina PEDOT:PSS kalvolle. He syntetisoivat kalvot kemiallisella hapetusmenetelmällä käyttäen hapettimena natriumpersulfaattia ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). He liuottivat PEDOT: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  liuoksen viiteen eri happoon,

Perkloorihappo ( $\text{HClO}_4$ ), Vetykloridihappo ( $\text{HCl}$ ), Rikkihappo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Typpihappo ( $\text{HNO}_3$ ) ja Etaanihappo ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). He huomasivat perkloorihapossa valmistetulla kalvolla oli suurin sähkönjohtavuus verrattuna muihin. Hapot ja niistä saatujen kalvojen johtavuudet on taulukoitu taulukkoon 3.

Taulukko 2. Eri hapoilla valmistettujen PEDOT kalvojen sähkönjohtavuudet.

Happo	Sähkönjohtavuus (S/cm)
$\text{HClO}_4$	$1,04 \times 10^4$
$\text{HCl}$	$2,38 \times 10^3$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2,31 \times 10^3$
$\text{HNO}_3$	$1,80 \times 10^3$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,70 \times 10^3$

He myös kokeilivat perkloorihapon konsentraation vaikutusta sähkönjohtavuuteen. He valmistivat PEDOT:PSS kalvot samalla tavalla kuin edellä, mutta muuttaen vain perkloorihapon konsentraatiota. He saivat samanlaiset tulokset kuin Ávila-Niño *et al.*<sup>16</sup> eli konsentraatiota nostaessa johtavuus nousee aluksi jyrkästi ja sitten tasoittuu. Käytetyt konsentraatiot ja niitä vastaavat sähkönjohtavuudet on taulukoitu alle taulukkoon 4.

Taulukko 3. Eri happokonsentraatioilla valmistettujen PEDOT kalvojen sähkönjohtavuudet.

$\text{HClO}_4$ Konsentraatio (mol/l)	Sähkönjohtavuus (S/cm)
0,05	$2,52 \times 10^3$
0,1	$1,03 \times 10^4$
0,2	$1,04 \times 10^4$
0,3	$1,05 \times 10^4$

### 3.2 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilalla on myös suuri vaikutus PEDOTin sähkönjohtavuuteen. Metalleilla sähkönjohtokyky kasvaa, kun sen lämpötilaa alennetaan. PEDOTilla asia on kuitenkin

päinvastoin eli sen sähkönjohtavuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Lämpötilan noustessa korkea lämpöviritys vapauttaa paljon vapaita elektroneita, jotka toimivat varauksen kuljettajina, mikä nostaa sähkönjohtavuutta.<sup>7</sup> PEDOT:PSS kalvolla on myös hyvä lämpötilakestävyys ja sen sähkönjohtavuus muuttuu todella vähän kun sitä kuumennetaan 100°C ilmassa noin 1000 tuntia.<sup>6</sup>

Lämpötilan vaikutusta tutkiakseen Zhou *et al.*<sup>17</sup> kuumensivat ja jäähdyttivät PEDOT:PSS kalvoa -150°C - 250°C lämpötila-alueella. He mittasivat kalvon resistanssin kaksi piste tekniikalla (engl. *two point technique*). Resistanssin avulla he saivat laskettua kalvon sähkönjohtavuuden. He mittasivat ensin kalvon johtavuuden huoneenlämmössä, jonka arvoksi he saivat 0,25 S/cm. Seuraavaksi he asettivat kalvon typpi ilmakehään 30 minuutiksi ja johtavuus nousi hieman ja uudeksi arvoksi he saivat 0,32 S/cm. Tämän jälkeen he jäähdyttivät kalvon -150°C lämpötilaan ja kalvon johtavuus tippui ja uusi arvo oli 0,065 S/cm. Tästä he lämmittivät kalvon 250 asteeseen ja he huomasivat kalvon sähkönjohtavuuden nousevan kalvon lämpötilan mukana saavuttaen huipun 3,1 S/cm ensimmäisellä lämmityksellä. He toistivat tämän jäähdytyksen ja lämmityksen syklin kolme kertaa ja he huomasivat pientä johtavuuden laskua jokaisella lämmityskerralla. He uskoivat veden haihtumisen kalvosta kasvattavan myös sähkönjohtavuutta, aiemmin puhutun lämpövirityksen lisäksi.<sup>17</sup>

Huang *et al.*<sup>18</sup> tutkivat myös voivatko he saada pysyvästi kalvon johtavuuden korkeammalle lämpökäsittelyllä. He käsittelivät PEDOT:PSS kalvoa 100°C - 250°C ilmassa ja typpi ilmakehässä. He saivat samanlaisia tuloksia kuin Zhou *et al.*<sup>17</sup> eli lämpötilan kasvaessa johtavuus kasvaa. Lämmityksen jälkeen he antoivat kalvojen jäähtyä tyypessä ja ilmassa. Kun kalvot olivat jäähtyneet huoneenlämpöön, he huomasivat tyypessä olevan kalvon sähkönjohtavuuden pysyneen huomattavasti korkeammalla kuin ilmassa olleen. He tutkivat myös lämpökäsittelyn ajan vaikutusta johtavuuteen. He lämmittivät PEDOT kalvoa 200°C eri ajanjaksoja ja mittasivat niiden johtavuuden. He huomasivat 10–15 minuuttia olevan paras aika käsittelyn pituudelle. Tämän jälkeen kalvon johtavuus alkoi laskea huomattavasti.

## 4 Yhteenveto

PEDOT on polytiofeeni johdannainen johdepolymeeri ja se on hyvä vaihtoehtoinen materiaali metalleille ja metallipohjaisille materiaaleille energia teknologiassa. PEDOTilla on useita eri käyttökohteita, kuten OLED näytöt, aurinkokennot, sähkökromiset näytöt ja kosketusnäytöt. Jotta PEDOT olisi hyödyllinen aine näissä käyttökohteissa, sen sähkönjohtavuus täytyy saada mahdollisimman korkeaksi. PEDOTin johtavuuteen voidaan vaikuttaa useilla tekijöillä esimerkiksi käytetty synteesimenetelmä, douppaus ja lämpötila.

Yleisimmät PEDOTin valmistukseen käytetyt synteesimenetelmät ovat kemiallinen hapetusmenetelmä, höyryfaasimenetelmä ja sähkökemiallinen menetelmä. Kaikki nämä menetelmät perustuvat EDOT-monomeerin hapettamiseen ja polymerisointiin. Kemiallinen hapetus- ja höyryfaasimenetelmä käyttää kemiallista hapetinta toteuttaakseen tämän. Sähkökemiallinen menetelmä taas käyttää sähköpotentiaalia hapettaakseen monomeerin. Näiden menetelmien sisällä on omia vaikuttavia tekijöitä kuten käytetty hapetin tai potentiaali. Menetelmien välillä on myös eroja polymeerin morfologiassa ja täten myös johtavuudessa. Kemiallinen hapetusmenetelmä esimerkiksi tuottaa polymeerin jauhemuodossa ja höyryfaasi- sekä sähkökemiallinen menetelmä tuottavat polymeerikalvon.

Douppaus on toinen suuri PEDOTin sähkönjohtavuuteen vaikuttava tekijä. Neutraalissa muodossa PEDOT luokitellaan eristeeksi tai puolijohteeksi. Douppauksella tarkoitetaan polymeerin hapettamista (p-tyypin douppaus) tai pelkistämistä (n-tyypin douppaus) varauksen luomiseksi. Tämä varaus voi sitten kulkea polymeerin konjugoitunutta selkärankaa pitkin nostaan polymeerin sähkönjohtavuutta. PEDOT-kalvoille käytetään yleisesti p-tyypin douppausta. Dopantti, eli kalvon douppaamiseen käytetty aine, vaikuttaa myös kalvon sähkönjohtavuuteen. Dopantit voivat olla orgaanisia aineita, epäorgaanisia aineita tai polymeerejä. Dopantin koko vaikuttaa sen diffuusioon kohti polymeerin selkärankaa ja täten sähkönjohtavuuteen.

Lämpötilan vaikutus PEDOTiin on päin vastainen kuin metalliin. Metallin sähkönjohtavuus paranee sen jäähtyessä, kun taas PEDOTin sähkönjohtavuus kasvaa sitä kuumentaessa. Lämpötilan noustessa lämpöviritys kasvaa, mikä luo paljon varauksen kantajia mikä edistää sähkönjohtavuutta. PEDOT:PSS kalvo on myös mekaanisesti kestävä ja kestää jopa 1000 tuntia 100°C lämpötilaa.

PEDOT on todella lupaava vaihtoehtoinen materiaali useisiin eri käyttökohteisiin. Sen johtavuuteen on useita erilaisia vaikuttavia tekijöitä, mutta niitä voi esiintyä vielä lisää. Tämän takia aihetta pitäisi tutkia vielä lisää. Myös jo löydettyjä vaikuttavia tekijöitä pitäisi tutkia, jotta saataisiin aikaiseksi mahdollisimman hyvä johdepolymeeri ympäristöystävällisemmäksi ja edullisemmaksi materiaaliksi metallien ohelle.

## 5 Lähteet

1. Hideki Shirakawa, B., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., W A N K Chiang, C. H. & HEEGERT, A. J. *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)*. (1977).
2. Pielartzik, H., <sup>a</sup>bert<sup>o</sup> Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D. & Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future\*\*. (2018) doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:73.3.CO;2-3.
3. Vandesteeg, N. A. & Chemical Engineering, B. S. *Synthesis and Characterization of Conducting Polymer Actuators*. (2001).
4. Nie, S., Li, Z., Yao, Y. & Jin, Y. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Frontiers in Chemistry* vol. 9 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803509> (2021).
5. Hui, Y., Bian, C., Xia, S., Tong, J. & Wang, J. Synthesis and electrochemical sensing application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based materials: A review. *Analytica Chimica Acta* vol. 1022 1–19 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.080> (2018).
6. Shi, H., Liu, C., Jiang, Q. & Xu, J. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Adv Electron Mater* **1**, (2015).
7. Pooja, Kumar, A., Prasher, P. & Mudila, H. Factors affecting the electrical conductivity of conducting polymers. *Carbon Letters* vol. 33 307–324 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00443-6> (2023).
8. Ha, Y. H. *et al.* Towards a transparent, highly conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene). *Adv Funct Mater* **14**, 615–622 (2004).
9. Mohammadi, A., Hasan, M. A., Liedberg, B., Lundström, I. & Salaneck, W. R. Chemical vapour deposition (CVD) of conducting polymers: Polypyrrole. *Synth Met* **14**, 189–197 (1986).
10. Yewale, R., Damlin, P., Salomäki, M. & Kvarnström, C. Layer-by-layer approach to engineer and control conductivity of atmospheric pressure vapor phase polymerized PEDOT thin films. *Mater Today Commun* **25**, (2020).
11. Du, X. & Wang, Z. Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochim Acta* **48**, 1713–1717 (2003).
12. Eftekhari, A. & Jafarkhani, P. Galvanodynamic synthesis of polyaniline: A flexible method for the deposition of electroactive materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **717–718**, 110–118 (2014).
13. Sakunpongpitiporn, P., Phasuksom, K. & Sirivat, A. Tuning of PEDOT:PSS synthesis via multiple doping for enhanced electrical conductivity. *Polym Int* **70**, 1534–1543 (2021).

14. Bryan, A. M., Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S. & D'Arcy, J. M. Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage. *Chemistry of Materials* vol. 28 5989–5998 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01762> (2016).
15. Wang, P. C. & Yu, J. Y. Dopant-dependent variation in the distribution of polarons and bipolarons as charge-carriers in polypyrrole thin films synthesized by oxidative chemical polymerization. *React Funct Polym* **72**, 311–316 (2012).
16. Ávila-Niño, J. A., Araujo, E. & González, F. Study of the doping of PEDOT:PSS films and the reversibility in organic electrochemical transistors. *Synth Met* **299**, (2023).
17. Zhou, J. *et al.* The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: Insights from morphological, mechanical and electrical analyses. *J Mater Chem C Mater* **2**, 9903–9910 (2014).
18. Huang, J., Miller, P. F., De Mello, J. C., De Mello, A. J. & Bradley, D. D. C. Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films. *Synth Met* **139**, 569–572 (2003).