

Application Note AN-EC-043

联用 EQCM-D 与拉曼光谱研究 PEDOT:PSS 涂层

3T analytik 耗散型电化学石英晶体微天平搭配 瑞士万通 Autolab 系统

PEDOT:PSS 是具备重要工业应用价值的涂层材料,广泛应用于能源、传感、照明、透明电极以及可穿戴生物电子等诸多领域 [1]。该涂层的性能具备高度可调性,其特性受抗衡离子、二次掺杂、聚合方式等多种因素影响。

本应用报告介绍如何采用耗散型电化学石英晶体微天平(EQCM-D)、拉曼光谱与电化学测试技术,对 PEDOT:PSS 涂层的合成过程开展研究。实验同步采集多个倍频下的频率与耗散信号,并将其与电化学信号、拉曼光谱信号进行实时关联分析。

引言

PEDOT 材料首次被合成时,被视作一种突破性材料。该材料可由 EDOT 单体溶液经电聚合简便制备,所得聚合物具备高电导率(最高可达 200 S·cm1,这一电导率水平在当时属于突破性指标)。

在聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)存在的条件下调整聚合工艺,可制备导电且稳定性优异的聚合物 PEDOT:PSS。薄膜外观随厚度不同呈现透明或深蓝色。目前 PEDOT:PSS 已实现商业化供应,凭借其独特性能持续成为研究热点。

样品与实验详情

实验所使用电化学工作站为瑞士万通 Autolab 204,并配备 FRA32M 阻抗模块;EQCM-D 系统采用 3T analytik eSorptionProbe OS。该系统可同时采集基频以及多个倍频频率信号。配套软件包括 NOVA、qGraph 与 qGraph Viewer,用于实现 EQCM-D 数据与电化学数据关联分析。

第一部分 —— 电聚合

实验第一阶段通过恒电流沉积法在 EQCM 探头上制备 PEDOT 涂层,实验参数如表 1 所示。在该实验条件下,EDOT 单体发生聚合生成 PEDOT,同时 PSS作为电荷平衡抗衡离子嵌入聚合物薄膜。

表 1 实验第一部分所用实验参数

项目	参数详情
测试方法	计时电位法
实验参数	80 µA,持续 150 s
电解池体系	三电极体系
工作电极	QCM 金晶振电极
对电极	铂电极(Pt)
参比电极	银 / 氯化银电极(Ag/AgCl)
电解液	0.01 mol/L EDOT、0.1 mol/L PSSNa*

已有研究表明,对于 PEDOT:PSS 材料,恒电流沉积、恒电位沉积和电位动力学沉积三种方式制备的薄膜在形貌上无显著差异,因此本研究选择操作更简便的恒电流法 [2]。本研究对恒电流法与恒电位法均进行了试验,结果显示二者测得的频率、耗散信号无显著区别。频率与耗散信号的分析拟合在 qGraph Viewer 软件中完成。

第二部分 —— 涂层性能表征

实验第二部分,通过拉曼光谱确认 PEDOT 物相的存在,并对聚合物涂层的电容性能进行测试。测试前,先用超纯水清洗涂层,随后静置干燥 24 小时。将涂有涂层的探头转移至 DRP-RAMANCELL-M 电解池中,池内注入 0.1 mol/L 氯化钾(KCl)溶液。

拉曼光谱测试采用 i-Raman Plus 532H 系统,激光功率 100%,积分时间 20 秒,扫描次数 3 次并取平均值。

涂层的电容性能通过两种不同方法进行表征:循环伏安法(CV)与电化学阻抗谱(EIS)。上述测试中,工作电极(WE)为 EQCM 探头,对电极(CE)为铂丝电极,参比电极(RE)为银 / 氯化银(Ag/AgCl)电极。

循环伏安测试在 0~0.4 V 的非法拉第区间内进行,扫描速率分别为 0.1、0.05、0.02、0.005、0.001 V/s。提取 0.2 V 电位下的阳极电流与阴极电流,按照下述公式绘制电流与扫描速率的关系曲线,该曲线的斜率即为电极的电容值。

$$i = EDLC\ \frac{dV}{dt}$$

式中,i 为电流,EDLC 为双电层电容,dV/dt为扫描速率。

电化学阻抗谱(EIS)是另一种获取电容的测试方法。本测试在开路电位(OCP)下开展,频率区间 10 kHz ~ 0.1 Hz,交流扰动幅值 10 mV。由于参比电极带来的电感干扰,舍弃 1000 Hz 以上频段的测试数据。

将剩余实验数据采用包含电阻与常相位元件(CPE)的简易等效电路进行拟合,并通过下述公式计算有效电容:

$$C_{eff}\,(F) = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

式中,Y_0为常相位元件系数,n 为常相位元件指数,R_S为串联电阻。

结果与讨论

图 1 展示了电位、频率变化Δf以及耗散变化ΔΓ随时间的变化曲线。施加电流后，电位（紫色曲线）迅速上升至约 0.85 V；循环伏安测试表明，该电位对应 EDOT 单体氧化生成短链低聚物的反应 [3]。随后电位小幅回落并达到稳态，这与绝大多数恒电流测试观测到的规律一致。与此同时，频率信号下降，表明工作电极表面附着质量增加。

在整个实验过程中，频率总变化量Δf=-11000 Hz，对应的面质量变化约为48000 ng/cm2。

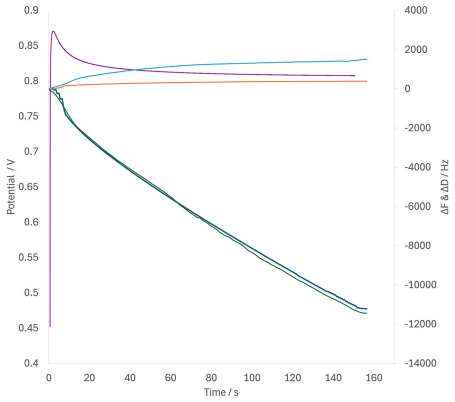

图1. 沉积过程记录的电位（紫色）、频率信号（深绿色：基频；浅绿色：3 倍频 F3）与耗散信号（橙色：基频；蓝色：3 倍频 F3）。

可将信号响应划分为两个阶段:第一阶段为沉积初始的 10–20 秒,该阶段反应主要对应单体氧化并转化为短链低聚物 [3]。此阶段频率下降、耗散上升的速率更快;进入第二阶段后,低聚物开始发生聚合,此后膜层质量以稳定速率持续增长,并在后续整个沉积过程中保持该趋势,同时耗散的上升速率随时间逐渐放缓。

为研究沉积薄膜力学特性的动态演变,将耗散与频率变化比值(ΔΓ/Δf)随时间作图,见图 2。在单体氧化生成短链低聚物的反应初期,ΔΓ/Δf值迅速上升至约 0.25,说明低聚物层具备黏弹性特征。紧随其后,低聚物发生聚合,ΔΓ/Δf比值快速降至 0.1 以下,并持续下降。

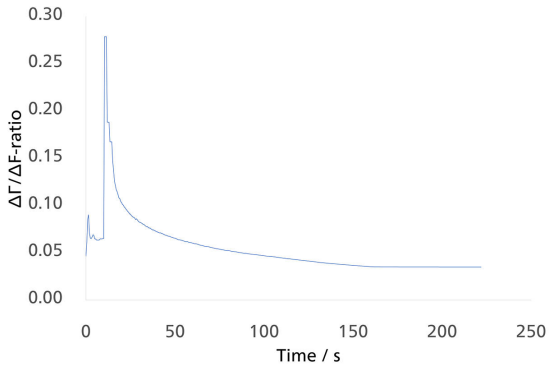

图2. 实验全过程基频信号的ΔΓ/Δf比值曲线。比值先快速上升至 0.25，随后随时间缓慢持续下降，表明随着聚合反应进行，薄膜刚性逐步增强。

当耗散信号大于频率偏移量的 10% 时,是判断薄膜具备黏弹性的重要依据 [4]。对于这类黏弹性薄膜,需要借助黏弹性拟合工具(qGraph Viewer 软件内置该功能)才能精确计算膜厚。

但在本实验 PEDOT:PSS 聚合过程中,耗散信号最终远低于频率偏移量的 10%。这说明最终形成的聚合物薄膜属于刚性膜,可适用下述索尔布雷(Sauerbrey)方程:

$$\Delta\phi = -C_f \cdot \Delta f$$

式中,Cf=4.3 ng·cm2·Hz1 为本晶振的灵敏度系数;Δφ=Δm/Aq 代表面密度。将面密度 Δφ 除以材料密度 ρ,即可计算得到薄膜厚度。

qGraph Viewer 软件内置专用计算工具。膜厚计算采用密度值 1.011 g·cm3,该数值为西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)商用干燥 PEDOT:PSS 涂层提供的标准密度。软件分别基于 Δf1(基频)与 Δf3(3 倍频)计算,得到薄膜总厚度区间为 474–486 nm。

实验第二阶段,将 EQCM 探头清洗后安装至拉曼电解池中,并浸入氯化钾溶液,采集得到图 3 所示拉曼光谱。

该拉曼光谱明确证实电极表面生成 PEDOT,其中波数大于 1000 cm1 的特征峰具备关键识别意义。强度最高的特征峰位于约 1430 cm1,该峰历来被用于指导聚合物薄膜掺杂研究;该峰的红移与蓝移和聚合物电子结构变化具有良好对应关系 [5]。各特征峰对应的拉曼位移与振动归属完整列于表 2。

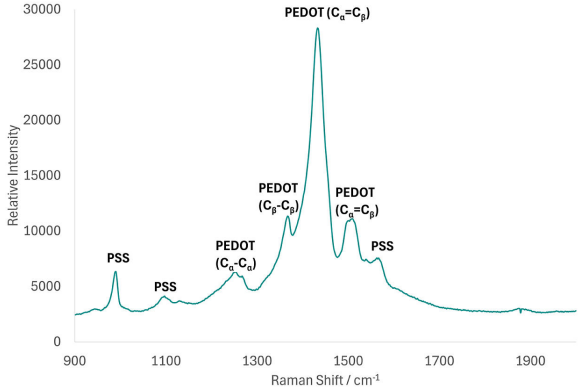

图3. 涂层电极的拉曼光谱，证实 PEDOT:PSS 成功生成。

表 2 拉曼峰振动归属与拉曼位移 [5].

振动归属	波数 /cm1
PSS	990
PSS	1097
PEDOT (Cα-Cα)	1255
PEDOT (Cβ-Cβ)	1369
PEDOT (Cα=Cβ)	1430
PEDOT (Cα=Cβ)	1502
PSS	1568

研究采用两种方法计算涂层电极的电容,并与裸电极电容进行对比。图 4 展示了非法拉第区间的循环伏安曲线。从曲线中提取各扫描速率下 0.2 V 电位对应的阳极电流与阴极电流,并以电流对扫描速率作图。拟合直线的斜率可直接得到电容值,两种方法测得电容均约为 700 µF。

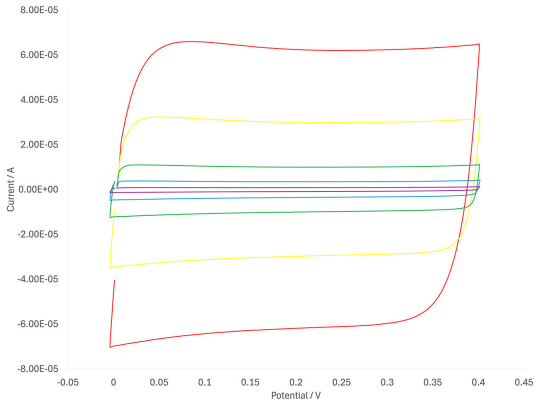

图4. 不同扫描速率下，涂层电极在非法拉第区间的循环伏安曲线。

涂层电极的奈奎斯特图与波特图分别如图5a、5b所示。图谱呈现电阻-电容串联特性,说明薄膜结构完整。研究采用常相位元件模拟电容的非理想特性,利用前文给出的公式计算得到有效电容约为710 µF。

两种测试方法得到的电容数值相互吻合,证明测试方法可靠。采用电化学阻抗谱测得裸电极电容为80 µF。电极涂覆薄膜后电容提升近8倍,该现象一方面源于该聚合物具备赝电容特性,另一方面是由于涂层增大了电极有效电化学表面积(提升表面粗糙度) [1]。

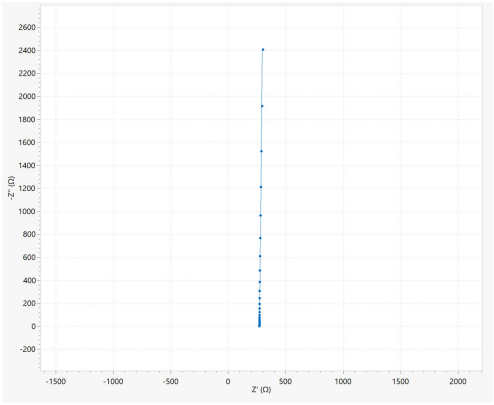

图5a 涂层电极在1000 ~ 0.1 Hz频率区间下的奈奎斯特图。

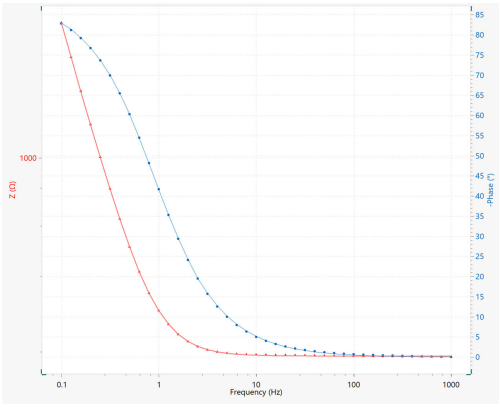

图 5b 涂层电极在 1000 ~ 0.1 Hz 频率区间下的波特图。

结论

本应用报告介绍了一套基于探针的新型测试系统,可利用耗散型电化学石英晶体微天平(EQCM-D)对具备工业应用价值的聚合物涂层 PEDOT:PSS 开展分析。研究证实,EQCM-D 技术能够有效助力该类涂层的配方设计与工艺优化;同时这套探针式系统还可同步实现原位拉曼光谱采集。因此,该联用系统能够为本领域科研人员提供强有力的研究手段。

REFERENCES

1. Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; et al. Progress in Understanding Structure and Transport Properties of PEDOT-Based Materials: A Critical Review. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616. DOI:10.1016/j.pmatsci.2019.100616
2. Boz, E. B.; Fritz, M.; Forner-Cuenca, A. Electropolymerized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Coatings on Porous Carbon Electrodes for Electrochemical Separation of Metals. *Advanced Materials Interfaces* **2023**, *10* (9), 2202497. DOI:10.1002/admi.202202497
3. Pigani, L.; Heras, A.; Colina, Á.; et al Electropolymerisation of 3,4-Ethylenedioxythiophene in Aqueous Solutions. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (11), 1192–1198. DOI:10.1016/j.elecom.2004.09.021
4. Easley, A. D.; Ma, T.; Eneh, C. I.; et al. A Practical Guide to Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring of Thin Polymer Films. *Journal of Polymer Science* **2022**, *60* (7), 1090–1107. DOI:10.1002/pol.20210324
5. Culebras, M.; Gómez, C. M.; Cantarero, A. Enhanced Thermoelectric Performance of PEDOT with Different Counter-Ions Optimized by Chemical Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (26), 10109–10115. DOI:10.1039/C4TA01012D

CONTACT

瑞士万通中国
北京市海淀区上地东路1号
院1号楼7层702
100085 北京
marketing@metrohm.com.cn

仪器配置



Autolab PGSTAT204

PGSTAT204 结合了小巧规格和模块化设计。该仪器包括基本恒电位仪/恒电流仪,其顺从电压为 20 V,最大电流为 400 mA 或 10 A,与 BOOSTER10A 组合使用。此恒电位仪可随时用附加模块进行扩展,例如 FRA32M 电化学阻抗谱(EIS)模块。

PGSTAT204 是一款经济实惠的仪器,可置于实验室的任何位置。具有模拟和数字输入/输出,可控制 Autolab 附件和外部设备。PGSTAT204 包括内置模拟积分器。与高性能的 NOVA 软件联用,可用于大多数标准电化学技术。



i-Raman Plus 532H

该 i-Raman® Plus 532H 是我们屡获殊荣的 i-Raman 便携式拉曼光谱仪系列的一部分,其采用我们创新的智能光谱仪技术。这款便携式拉曼光谱仪使用了具有高量子效率、TE 冷却功能和高动态范围的 CCD 阵列检测器,即使集成时间长达 30 分钟,也能提供出色的低噪声性能。因此,还可以测量较弱的拉曼信号。

i-Raman Plus 532H 具有宽光谱范围和高分辨率的独特组合,其配置允许在 65 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 之间进行测量。 该系统基础面积小,结构形式轻巧并且能耗低,故此可随时随地进行研究级别的拉曼分析。该 i-Raman Plus 配备有便于采样的光纤探头,并可以与一个比色皿支架、一个视频显微镜、一个带探头支架的 XYZ 平移台、我们公司内部的 BWIQ® 多变量分析软件和鉴定软件 BWID® 搭配使用。有了 i-Raman Plus,您始终可以使用高精度拉曼解决方案进行定性和定量分析。