

使用红外拉曼一体显微镜 AIRsight 测试电 化学沉积导电高分子薄膜的成分及分布

RAMAN-018

摘要：导电高分子（CPs）是具有导电性的一类聚合材料，在很多领域发挥其独特作用。CPs 的表征方法有很多，其中红外和拉曼光谱作为分子光谱，是了解材料成分、结构和官能团信息的重要手段。本文利用岛津红外拉曼一体显微镜 AIRsight，建立分析电沉积法制备的 CPs 薄膜成分和分布的方法，为材料性质研究提供有利证据。

关键词：红外拉曼一体显微镜 导电高分子 成分分布 深度成像

技术特点：

- ❖ 显微拉曼光谱最小检测尺寸为 1 μm ，可实现样品微区表面点、线、面及不同深度的扫描及 Mapping 成像；
- ❖ 显微拉曼模式标配 532 nm 和 785 nm 两种激光波长，可配置 50 倍和 100 倍物镜，满足不同类型样品测试需求。

导电高分子（CPs）是本身具有导电能力或掺杂其它材料后能导电的一种特殊聚合物。常用的聚合物基材有聚苯乙烯、聚丙烯、环氧树脂等高分子，通过填充、掺杂或键合具有导电能力的物质，如炭黑、石墨烯、金属或金属氧化物、离子型化合物等，就能获得具有导电能力的高分子材料。

相比于传统的导电材料，CPs 具有结构多样，环境稳定性优良，可通过掺杂 / 去掺杂调控以获得各种不同性质的材料等优点，已被广泛应用在显示触摸屏、能源电池、生物医药等各个领域。CPs 的制备方法有很多，包括化学氧化聚合、金属催化偶联、化学气相沉积、光聚合和电化学沉积等，其中电化

学沉积法具有操作简单，重复性好，成本低且厚度、形态和成分可控等优点，引起越来越多的重视和关注。

为评价 CPs 薄膜的电沉积效果和性能，分子光谱是重要的表征手段之一。其中，使用显微拉曼技术，不仅可以获得薄膜的成分、结构和官能团等信息，还能进行表面和不同深度扫描成像，为全面了解薄膜性质提供有力信息。

本文使用岛津红外拉曼一体显微镜 AIRsight 对电化学沉积法制备的 CPs 薄膜进行表征测试，可为评价薄膜性能和优化合成工艺提供重要参考。

■ 仪器

红外拉曼一体显微镜 AIRsight。



图 1 红外拉曼一体显微镜 AIRsight

■ 实验部分

2.1 测试样品

电化学聚合沉积法制备的 CPs 薄膜（玻璃基材），主成分为 PEDOT/PSS。
（PEDOT：聚（3，4- 乙烯二氧噻吩），PSS：聚苯乙烯磺酸钠）

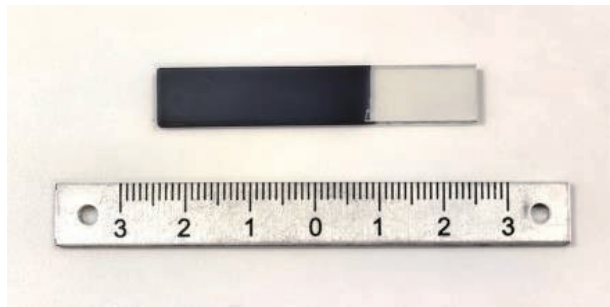


图 2 样品图片

2.2 测试条件

本次测试条件如下表 1 所示。

表 1 拉曼显微测试条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
测试范围	3500~290 cm^{-1}	激光波长	532/785 nm
扫描次数	20	曝光时间	1.0 s
光漂白时间	5.0 s	ND 过滤器	12%
物镜倍数	50	检测器	CCD

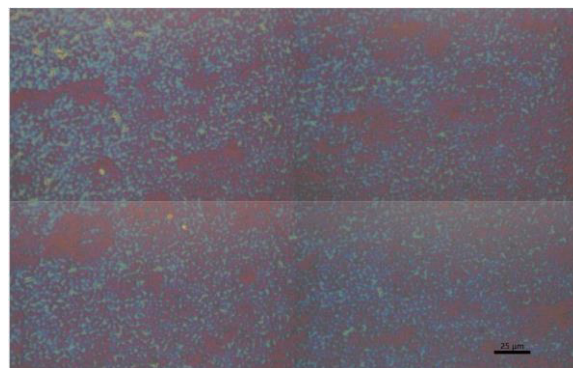
2.2.1 测试过程

(1) 样品表面显微观察

分别使用 AIRsight 的大视野相机和 50 倍物镜对 PEDOT/PSS 薄膜表面进行观察，见下图 3 所示。



(图 3a 大视野相机拍照图像)

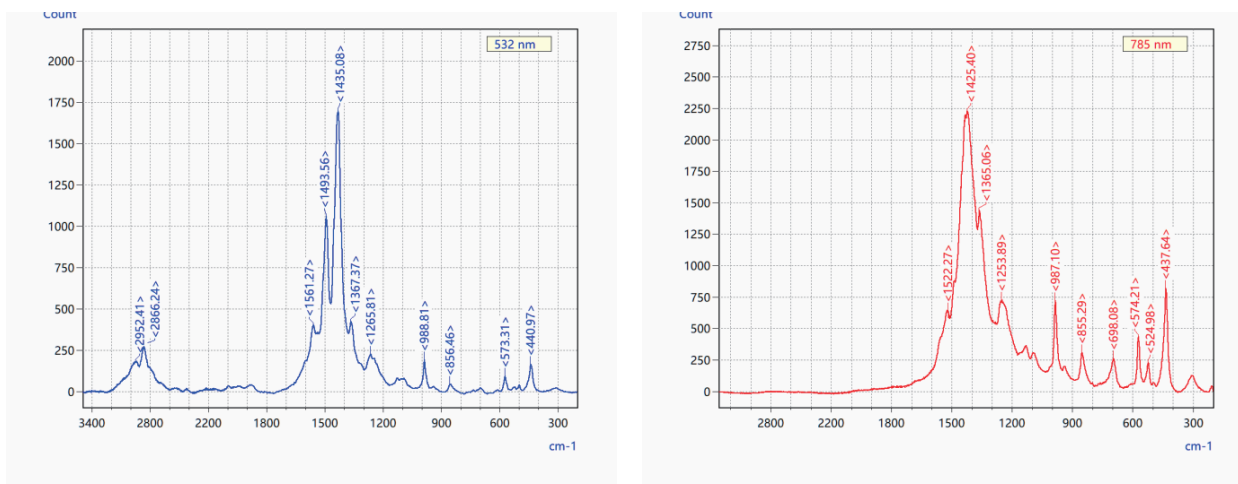


(图 3b 50 倍物镜显微观察图)

图 3 PEDOT/PSS 薄膜表面观察图

(2) 选点测试

分别使用 532 nm 和 785 nm 波长的激光对薄膜进行测试，其拉曼光谱见下图 4 所示。



(图 4a 激光波长: 532 nm)

(图 4b 激光波长: 785 nm)

图 4 PEDOT/PSS 薄膜的拉曼光谱图

经对比，使用 532 nm 和 785 nm 的激光波长获得拉曼散射光谱图相似，但使用 532 nm 激光波长获得的谱图在高波数区（2866 cm^{-1} 、2952 cm^{-1} ）有拉曼峰，这是 532 nm 激光能量强，能引起分子结构中 C-H 键振动产生拉曼位移所致。

结合物质分子构成并使用第三方软件 KnowItAll 进行解析，各主要拉曼峰的归属见下表 2 所示。

表 2 主要拉曼峰归属

激光波长: 532 nm		激光波长: 785 nm	
拉曼位移 / cm^{-1}	峰归属	拉曼位移 / cm^{-1}	峰归属
2866、2952	-CH ₂ 对称和反对称伸缩	1425	苯环伸缩
1493、1435	苯环伸缩	1253	C-O 伸缩
1367	-CH- 摇摆	987	苯环 CH 面内弯曲
988	苯环 CH 面内弯曲	855	C-O-C 伸缩
856	C-O-C 伸缩	698	CH ₂ 摇摆
573	苯环伸缩	574	苯环伸缩
440	C-O-C 变形	437	C-O-C 变形

(3) 面扫描 Mapping 成像

从 PEDOT/PSS 薄膜的拉曼散射光谱图可知，1500 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} 处对应 PSS 中苯环的拉曼峰，430 cm^{-1} ~450 cm^{-1} 处对应为 PEDOT 中 C-O-C 的拉曼峰，对薄膜进行指定区域的面扫描，并以 PEDOT 中 C-O-C 与 PSS 中苯环的拉曼校正峰强度比值绘制 Mapping 成像图，可反映聚合物成分的分布信息，见下图 5 所示。

表面扫描 Mapping 成像图中，颜色越红表示该区域 PEDOT 成分含量越高，越蓝则表示 PSS 成分含量越高。

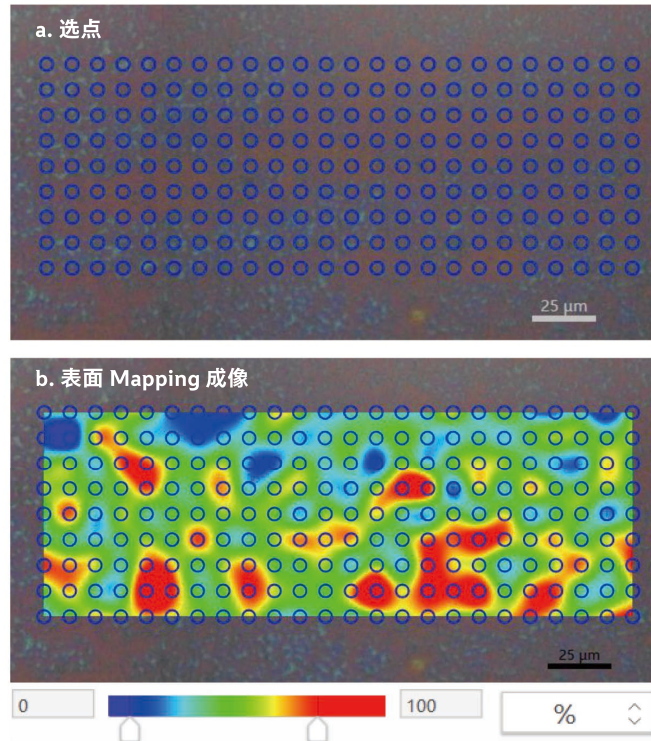


图 5 PEDOT/PSS 薄膜表面拉曼 Mapping 成像图（激光波长：785 nm）

(4) 不同深度扫描 Mapping 成像

拉曼可进行深度扫描，为了解样品纵向分布均匀性提供有力手段。本次对 PEDOT/PSS 薄膜指定区域进行深度扫描，扫描总深度为 80 μm ，步进 10 μm ，以 1500 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} 处的拉曼校正峰高进行深度 Mapping 成像，可了解薄膜厚度和成分纵向分布情况，见下图 6 所示。

从深度扫描 Mapping 成像图可知，测试区域薄膜厚度约 40 μm ，其表面信号最强，同一深度成分分布均匀。



图 5 PEDOT/PSS 薄膜深度扫描 Mapping 成像图（激光波长：785 nm）

■ 结论

使用红外拉曼一体显微镜 AIRsight 对导电薄膜进行测试，可灵活进行单点、表面区域和深度扫描，通过 Mapping 成像可了解薄膜表面和不同深度的成分分布信息，为评价薄膜性能和指导合成工艺提供帮助。

岛津应用云

