

电化聚合聚吡咯的角分布 X 射线 光电子能谱研究*

赵良仲 王卫华

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用角分布 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试和样品原位加热相结合的方法研究了阴离子是对甲苯磺酸根的电生导电聚吡咯的化学和聚集态结构。其结果表明聚吡咯表面约几个原子层内原子的相对浓度依下述次序递减: $C > O > S > N$; 导电聚吡咯中的氮原子至少有吡咯氮和氧化态氮两种; 在 200°C 加热以后聚合物链不受影响, 但阴离子向表面迁移, 同时氧化态氮大大减少。

关键词 聚吡咯, X 射线光电子能谱, 化学和聚集态结构

聚吡咯具有较好的导电性, 稳定的化学性, 容易合成, 重量轻以及具有微波吸收, 氧化还原和电显色等特性, 因而在电子学开关器件, 可充电电池, 化学传感器和隐身材料等方面有诱人的应用前景。但是, 聚吡咯的不溶和不溶性使得至今对其化学结构和聚集态结构仍有许多不清楚之处^[1-3]。

X 射线光电子能谱 (XPS) 是可以有效地表征聚吡咯的为数不多的仪器方法之一。角分布 XPS 法还可以给出表层纵深方向元素和化学组成的信息。但是已有的对于聚吡咯的 XPS 表征^[1-3]除个别^[4]以外都没有采用角分布测试法。本文则用角分布 XPS 法和原位热处理相结合, 研究了电生导电聚吡咯膜的化学结构和聚集态结构, 获得了一些有意义的新实验结果。

1 实验部分

1.1 聚吡咯的制备

吡咯的电化学氧化聚合反应在单一反应池中进行。样品 A 的溶剂为 1:1 的乙腈/乙二醇溶液。对甲苯磺酸钠作为掺杂对阴离子, 浓度为 0.2mol 。吡咯单体的浓度为 0.2mol 。Pt 片电极为阳极, Ni 片为阴极。电化学氧化电位为 +3 伏, 电流密度约 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。氧化 40min 得到的膜厚约 $40\mu\text{m}$ 。样品 B 的溶剂为乙二醇, 其余条件同样品 A。

1.2 XPS 测试

样品用 KRATOS ES300 型电子能谱仪测试。在该仪器中光电子进入分析器狭缝的方向与 X 射线入射方向之间的夹角是固定的。通过转动样品平面来改变光电子发射角 θ (定义为光电子发射方向与样品平面之间的夹角)。分别在 $\theta = 75^{\circ}$ 和 $\theta = 10^{\circ}$ 记录聚吡咯样品的电子能谱。用 AlK_{α} X 射线激发样品, 苯环和甲基的 $\text{C}1\text{s}$ 谱线用作参考。测

* 1993-09-01 收稿

定时谱仪室的真空度约 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 。样品加热在谱仪样品室原位进行, 每次加热 15min, 温度 200°C 。

2 结果与讨论

2.1 导电聚吡咯膜表层原子浓度的纵深分布

当 θ 较大 (如 $\theta = 75^\circ$) 时 XPS 法对于有机聚合物的检测深度大约是十几个原子层。当 $\theta = 10^\circ$ 时检测深度大约是 $\theta = 75^\circ$ 时的六分之一, 即大约 2—3 个原子层。另一方面, 当 θ 比较小时来自表面头几个原子层的信息将增强。

图 1 显示了样品 A 和 B 在加热之前分别在 $\theta = 10^\circ$ 和 $\theta = 75^\circ$ 测得的 C1s, O1s, S2p 和 N1s 谱线强度之比 R 。对于同一样品中每种所测元素的谱线, R 定义为: $R = I_{\theta=10^\circ}/I_{\theta=75^\circ}$, 其中 I 为谱线强度, 用峰面积或峰高代表。对于每个样品, 不同角度时的测试是在同一次进样中完成的。如果聚吡咯表层内各元素的原子是均匀分布的, 则同一样品中每种元素的比值 R 应该相同。但在图 1 中 R 值以 $\text{C1s} > \text{O1s} > \text{S2p} > \text{N1s}$ 的次序减小。样品 A 和 B 显示了相同的趋势。这说明各元素在纵深方向上的浓度不同。表面头几个原子层内元素各自的相对浓度以下述次序递减: $\text{C1s} > \text{O1s} > \text{S2p} > \text{N1s}$, 或者说在聚吡咯链内氮原子指向内, 在 SO_3^- 基团中 S 原子与 N 原子较接近, 碳原子的相对表面浓度最大。

当样品 A 在谱仪中原位加热 (200°C , 15min) 以后, 在 $\theta = 10^\circ$ 测得的各元素的谱线强度与加热之前在 $\theta = 10^\circ$ 测得的谱线强度之比 R' 见图 2 中的曲线 (a)。如果加热后样品表层的原子浓度没有变化, 则对于每种元素而言,

$$R' = I_{\text{加热后}}/I_{\text{加热前}} = 1 (\theta = 10^\circ)$$

但是, 由图 2 可知加热后 S2p 和 O1s 谱线的 $R' > 1$ 。这说明加热时 S 和 O 原子向表面

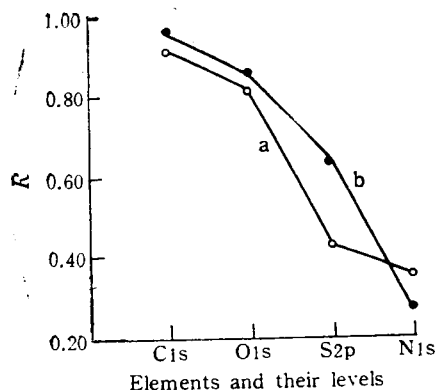


Fig. 1 The ratios of peak intensities determined at $\theta = 10^\circ$ to $\theta = 75^\circ$ for the elements in sample A and B. (a) sample A; (b) sample B

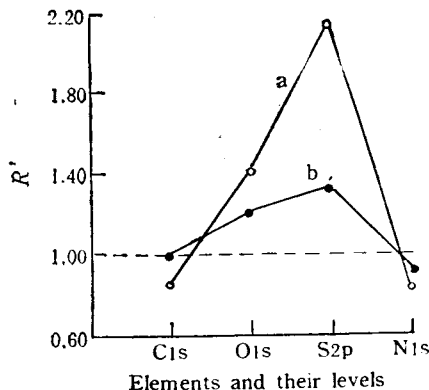


Fig. 2 The ratios (R') of peak intensities determined at $\theta = 10^\circ$ after heating to before heating for the elements in sample A and B. (a) sample A; (b) sample B

迁移, 导致它们的相对浓度增大和其它原子的相对浓度减小。对样品 B 作同样的实验得到了相似的结果, 见图 2 中的曲线 (b)。S 和 O 同在 SO_3^- 基团, 加热后它们的相对浓度变

化趋势相同,这是合理的。但它们的变化幅度不一样,这可能与 SO_3^- 基团迁移时空间取向变化有关。对于每个样品,上述测试都是在同一次进样原位进行的,因此有可比性。在讨论热效应引起聚吡咯表层元素浓度变化的现象时,我们必须考虑热效应能否造成聚吡咯分解。Moss 等^[9]对于聚吡咯(对阴离子为对甲苯磺酸根)的热分解实验结果表明,在缺氧条件下在 300°C 以前聚吡咯膜不失重,不裂缝,不分解。在 440°C 失重 20%。Samuelson 等^[10]提出聚吡咯的热降解主要是与氧或水反应所致。本文中的导电聚吡咯是在无水缺氧的真空中加热的,分解温度理应更高,因此在 200°C 加热 15min 以后在光学显微镜下观察聚吡咯膜不变形不裂缝,加热后膜的 $\text{C}1\text{s}$ 谱线形状和吡咯的低结合能 $\text{N}1\text{s}$ 峰位置均保持不变。这些都表明在此温度下短时间加热聚吡咯的链结构没有变化,而仅仅是发生了磺酸根基团的表面迁移。因此上述角分布 XPS 测试结果明白地告诉了人们下述关于聚吡咯膜表层聚集态结构的信息:1. 不管聚吡咯链是什么形状(螺旋形还是其它曲线形),其大部分氮原子指向内部,与之静电相互作用的磺酸基团则位于氮原子附近,而对阴离子的甲基和苯环碳原子是指向外;2. 掺杂的对阴离子没有加入聚吡咯链,而是位于链之间,因此在分解温度之前加热聚吡咯时,对阴离子能在链之间向表面迁移。

2.2 对阴离子与吡咯单元在聚合物内的静电相互作用

图 3 中谱线 (a) 是加热前样品 A 的 $\text{N}1\text{s}$ 谱线。它至少包含两个 $\text{N}1\text{s}$ 峰。这与文献^[4,4'-6]的报道大致相同。其中低结合能 $\text{N}1\text{s}$ 峰

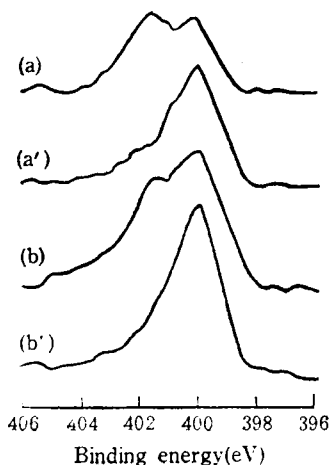


Fig. 3 $\text{N}1\text{s}$ XPS spectra from: (a) sample A before heating; (a') sample A after heating at 200°C ; (b) sample B before heating; (b') sample B after heating at 200°C

(400.0eV 处)显然来自吡咯氮 ($-\text{NH}-$),高结合能 $\text{N}1\text{s}$ 峰 (401.6eV 处)来自氧化态吡咯氮 ($-\text{N}^+\text{H}-$)。由于电生过程中吡咯环在阳极上受到氧化作用以及生成的聚吡咯链之间的对阴离子的电场作用使附近的氮原子荷正电。高结合能 $\text{N}1\text{s}$ 峰不是来自结构无序效应,因为结构无序效应主要影响碳原子。导电聚吡咯存在至少两个 $\text{N}1\text{s}$ 峰且化学位移达 1.5eV 之多,这说明掺杂的对阴离子与吡咯环的静电相互作用是不均匀的,其主要相互作用点应位于氮原子上。本实验还表明,当聚吡咯膜在 200°C 原位加热以后,其氧化态氮的谱峰强度大大降低,见图 3 谱线 (a')。这是因为加热时氧化态氮发生了还原作用以及加热导致对阴离子迁移,使氧化态氮恢复中性状态。据此可预期这将导致导电率下降。这一预期与 Moss

等^[9]和 Neon 等^[11]的实验结果完全一致。他们的实验结果都表明热处理后聚吡咯的导电性明显降低。样品 B 加热前后的 $\text{N}1\text{s}$ 谱线与样品 A 的基本相同,见图 3 中谱线 (b) 和 (b'),从而进一步证实了导电聚吡咯中对阴离子的静电场对吡咯环上氮原子的影响最大,聚吡咯链的氧化主要发生在杂原子上。

致谢 本工作曾得到万梅香教授和李永舫博士的某些物质支持,并与他们进行过有益的讨论,在此

一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Pfluger P, Street G B. *J Chem Phys*, 1984, 80: 544
- [2] Salaneck W R, Erlandsson R, Prejza J, et al. *Synthetic Met*, 1983, 5: 125
- [3] Skotheim T A, Florit M I, Melo A, et al. *Phys Rev B*, 1984, 30: 4846
- [4] 毕先同,姚幼新,竺有仙等. 高分子通讯,1985,(6): 455
- [5] Eaves J G, Munro H S, Parker D. *Polymer Commun*, 1987, 28: 38
- [6] Zeller M V, Hahn S J. *Surf Interface Anal*, 1988, 11: 327
- [7] Vigmond S J, Kallury K M R, Thompson M. *Anal Chem*, 1992, 64: 2763
- [8] Pireaux J J, Riga J, Boulanger P, et al. *J Electron Spectroscopy*, 1990, 52: 423
- [9] Moss B K, Burford R P. *Polymer*, 1992, 33: 1902
- [10] Samuelson L A, Druy M A. *Macromolecules*, 1986, 19: 824
- [11] Neon K G, Kang E T, Tan K L. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 573

ANGULAR DEPENDENT XPS STUDIES ON POLYPYRROLE FILMS PREPARED BY ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION

ZHAO Liangzhong, WANG Weihua

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Angular dependent XPS technique combined with in situ heating method was used to study the chemical and aggregational structure of polypyrrole films prepared by electrochemical polymerization. The results show that the relative concentration for various atoms within the surface region decreases in the order of $C > O > S > N$. There are at least two inequivalent N heteroatoms, i.e. the pyrrole N and the oxidized pyrrole N atoms. The polypyrrole chains are not degraded by heating the polypyrrole films at 200°C in vacuum. The anions, however, move to the top surface region during heating, and a decrease in the oxidized N heteroatoms is observed after heating.

Key words Polypyrrole, XPS, Chemical and aggregational structure