

导电聚吡咯对阴离子深度分布的 XPS 研究

郭可珍 李永舫* 潘承璜 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京)

导电聚吡咯是在电化学聚合过程中聚吡咯部分转移电子给电极, 然后嵌入对离子的产物。现有的实验事实证明, 在导电聚吡咯的厚度方向对阴离子的浓度分布非常均匀^[1,2], 这些实验结果是从横截面的电子探针法取得, 但对 100 Å 以内表面层中对阴离子浓度的分布是否均匀是不清楚的。本工作试图用 X 射线光电子能谱的电子起飞角依赖性来得到在几十 Å 表面层内的对阴离子浓度分布。

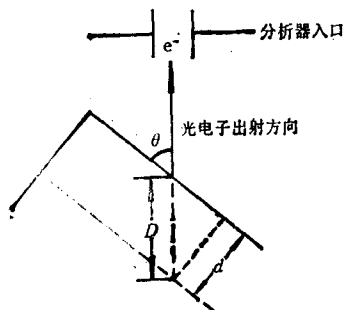


图1 电子能谱探测深度与电子起飞角关系^[3]

研究表面层深度分布, 一般通过离子溅射进行测量, 但这种方法用于有机聚合物体系时会受到一定的限制, 因为离子轰击有可能引起研究对象表面结构的变化。测量不同电子起飞角的电子能谱, 能实现在不破坏表面结构情况下的元素深度分布分析。

电子能谱的探测深度 d 和电子起飞角 θ 之间有以下关系^[3]:

$$d = D \cdot \sin \theta \quad (1)$$

其中 D 为 $\theta = 90^\circ$ 时的探测深度。从图 1 可以直观地看出 d 、 D 和 θ 之间的关系。

实 验

以 NO_3^- 为对阴离子的聚吡咯 $[\text{PPy}(\text{NO}_3)]$ 和以 Cl^- 为对阴离子的聚吡咯 $[\text{PPy}(\text{Cl})]$ 是由 0.2 M 吡咯水溶液, 在铂片电极上 0.75 V (vs. SCE) 恒电位聚合制得, 制备电解液中的支持电解质分别为 0.5 M NaNO_3 和 0.5 M KCl 。聚吡咯膜厚约 $1 \mu\text{m}$ 。用 Kratos ES-300 型电子能谱仪测量其外表面层 N1s 电子能谱, 选用 $\text{AlK}\alpha$ 射线作为激发源。测量过程中, 谱仪真空度为 10^{-8} Torr, 能量扫描宽度为 25 eV, 扫描速度为 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$, 仪器测量误差为 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 。

测不同电子起飞角的电子能谱是通过旋转谱仪进样杆, 使样品在原位改变方向而实现的, 电子起飞角角度大小从进样杆端头的分度盘读出。

结 果 与 讨 论

$\text{PPy}(\text{NO}_3)$ 中含有两种不同的 N, 它们是吡咯环上的 N 和硝酸根中的 N; $\text{PPy}(\text{Cl})$ 中仅含有吡咯环上的 N。比较它们的 N1s XPS 可以很方便地分辨出两种 N 的结合能位置。图 2 给出了 $\text{PPy}(\text{NO}_3)$ 和 $\text{PPy}(\text{Cl})$ 的 N1s XPS 谱。显然, 400 eV 处为吡咯环上 N1s 结合能, 406.7 eV 处为硝酸根中 N1s 结合能。文献 [4] 中 NaNO_3 N1s 结合能为 407.4 eV, 上面的结果与之相接近。

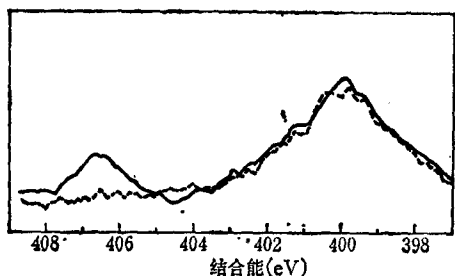


图2 PPY(NO₃)和PPY(Cl)N1s XPS
实线: PPY(NO₃); 虚线 PPY(Cl)

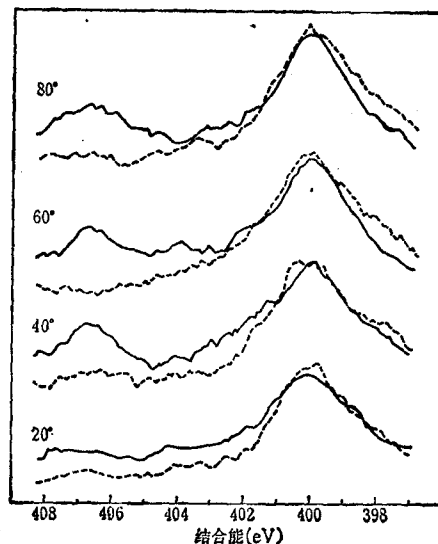


图3 PPY(NO₃)和PPY(OH)不同电子起飞角N1s XPS
实线: PPY(NO₃); 虚线: PPY(OH)

图3实线为PPY(NO₃)几个不同电子起飞角的N1s XPS, 可以看出, 随着电子起飞角的减小, 406.7 eV处的硝酸根N1s峰强度与400 eV处的吡咯环N1s峰强度之比逐渐减小。表1给出了各电子起飞角下这两个N1s峰峰面积之比。由于此时两个谱峰来自同种元素的相同能级上的电子, 在进行相对含量计算时可省去光电截面和电子平均自由程的校正, 所以这里的谱峰面积之比直接代表了样品中NO₃⁻中N同吡咯环中N原子数之比。

表1 不同电子起飞角的测量结果

电子起飞角 (°)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
NO ₃ ⁻ 和吡咯环中N1s电子能谱峰面积之比(%)	5	5	10	20	21	24	30	32	33
取样深度 d (Å)	9.0	17	25	32	38	43	47	49	50

由聚合物中平均自由程^[4,5]估算出, 电子起飞角 $\theta=90^\circ$ 时取样深度(探测深度)约为50 Å。这样根据(1)式可以算出 θ 为其它值时的取样深度 d , d 值也列于表1中。表1中电子起飞角20°以下NO₃⁻中N1s与吡咯环中N1s谱峰面积比很小, 说明在不足20 Å厚的表面层内, NO₃⁻对阴离子含量很低。

PPY(NO₃)经NaOH水溶液浸泡后N1s XPS发生了明显变化(见图3中虚线), 406.7 eV峰消失, 证实了碱处理后NO₃⁻离子脱嵌。同时400 eV峰的左右对称性发生了变化, PPY(NO₃)400 eV的高结合能端较宽, 碱处理后则低结合能端较宽。从图3还可以看出, 随着电子起飞角角度的降低, PPY(NO₃)400 eV处谱峰的对称性亦有变化, 由大角度时的高结合能端较宽到小角度时低结合能端稍宽。小角度时PPY(NO₃)400 eV处谱峰变得与碱处理后相接近。电化学和光谱电化学的研究结果^[6]表明, PPY(NO₃)经碱处理后很可能发生了OH⁻与原对阴离子NO₃⁻的交换。因此, PPY(NO₃)表面NO₃⁻浓度的减少, 可能是由于膜与空气接触时, 发生了PPY(NO₃)与空气中O₂和水蒸汽的反应, 导致表面层NO₃⁻被OH⁻所取代。

参 考 文 献

- [1] Street, G. B., "*Handbook of Conducting Polymer*", Vol. 1, ed. by Skotheim, T. A., Marcel Dekken, New York, 1986, p. 265.
- [2] Munsteadt, H., *Polymer*, 1986, 27, 899.
- [3] 郭可珍, 潘承瑛, 分析仪器, 1988, 3, 59.
- [4] Hendrickson, D. N.; Hollander, J. M.; Jolly, W. L., *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2642.
- [5] Fedley, C. S., *J. Electro Spectros.*, 1974, 5, 725.
- [6] Li, Y.; Qian, R., *Synth. Met.* in Press.

XPS Study of Depth Distribution of Anion in Conducting Polypyrrole

Guo, Ke-Zhen Li, Yong-Fang*

Pan, Cheng-Huang Qian, Ren-Yuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The depth distribution of NO_3^- in the thin layer of 50 Å thick below the surface of PPy(NO_3) has been studied on the basis of the dependence of XPS with electron flying angles. The results show that the anion concentration on the surface is much lower than that in the body.