

技术联用表征聚合物材料

摘要：在常规 XPS 分析中，不同的聚合物材料可能会出现测试得到的 C 1s 谱图相似，较难区分。等离子特征峰（如 $\pi-\pi^*$ 跃迁）虽然可提供与材料中的 sp² 碳杂化相关的信息，但也可能会被其他化学态的碳物种掩盖。本文采用 AXIS SUPRA+ 仪器的 X 射线光电子能谱（XPS）、紫外光电子能谱（UPS）及反射电子能量损失谱（REELS）联用技术对不同聚合物材料进行了分析。

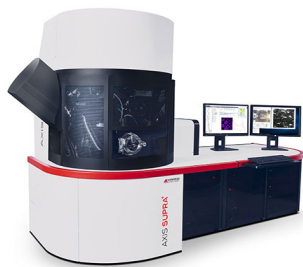
关键词：XPSUPS REELS 价带 聚合物

聚合物大都是由特定的结构单元通过共价键多次重复连接而成，具备多种优良性质，近年来得到了广泛的应用。由于在这些材料中，C 元素往往为重点分析元素，但其某些化学状态的存在，可能会与特征峰（例如 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰）重叠，故仅通过 XPS 获得的信息不能满足分析要求，需要结合其他表面分析技术来更深入地了解样品的结构信息。UPS 可与 XPS 一起使用对价带结构进行表征，此外，REELS 技术由于其在氢元素测定方面的优势越来越受到研究者的关注，能够与前面两种分析手段相辅相成。

本研究使用 XPS，REELS 和 UPS 三种技术分析了不同的聚合物材料，选择了四种具有不同氢含量及价带结构的聚合物用于比较，即高密度聚乙烯（HDPE），聚碳酸酯（PC），聚四氟乙烯（PTFE）和聚偏二氟乙烯（PVDF），分别对比了采用 XPS 测试的 C 1s、UPS He II 测试的价带谱以及 REELS 测试的反射电子能量损失峰结果，由 C 元素化学状态、价带结构及 H 元素相对含量说明几种检测手段的差异与辅助性。

实验部分

1.1 仪器



岛津光电子能谱仪（AXIS SUPRA+）

1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)	X 射线高压：15 kV
电子枪 (0-2 keV)	停留时间 (Dwell time) : 200 ms
He II α (40.8 eV)	刻蚀枪模式：5keV Ar ₂₀₀₀₊

1.3 样品及处理

将样品直接粘贴于样品条上即可。

结果与讨论

对于某些组成相对简单的聚合物，如聚苯乙烯 (C₈H₈)_n，主要由 C 和 H 元素组成，结构中有苯环共轭结构存在，通过 XPS 检测得到的 C 1s 谱图可以看出除了 C-C 键 (~285 eV) 之外，还出现了典型的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰（如图 1），不存在其他化学态的干扰。然而对于其他聚合物，如 PVDF 等，结果往往并非如此简单，因为其结构中存在其他元素与 C 的键合，如下图 2 给出的四种不同聚合物的 C 1s 谱图。通过结果对比可以发现，HDPE 和 PC 具有类似的 C 1s 谱峰 (~285 eV)，即便 PC 中含有一定比例的 C 与 O 元素的键合，但从 C 1s 的结果来看，表面主要存在化学状态为碳与碳元素的键合。PTFE 样品的结果中也仅存在一种主要的化学态，但其结合能明显高于前两者，达到了 ~292 eV，是由于该物质中 C 元素是与更高电负性的 F 元素进行键合，而对于 PVDF 样品来说，其 C 1s 的构成相对复杂，存在 C-C、C-O、C-F 等多种化学态。综上可知，有时仅仅通过 XPS 测试得到的 C 1s 结果，较难直接反推出材料的主要结构组成。

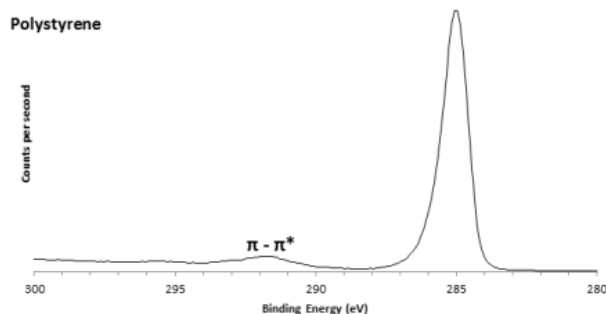


图 1 聚苯乙烯的 C 1s 谱图

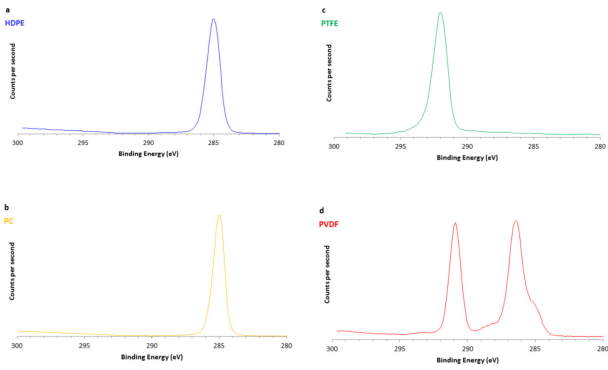


图 2 不同聚合物样品的 C 1s 谱图: a-HDPE; b-PC; c-PTFE; d-PVDF

UPS 技术使用光子能量低于常规 XPS ($AlK\alpha$)，只能激发价电子，且对于样品表面更加敏感。通过岛津 XPS 配备多模式团簇离子枪对样品表面进行刻蚀清洁，在去除表面污染的同时，能够最大程度保证材料的原始化学状态。下图 3 给出了不同样品的 UPS 价带测试结果，可以看出对于 XPS 测试得到的 C 1s 谱图接近的聚合物，其价带结构呈现出了较大的差异。四种聚合物材料在 0 eV 附近均没有电子态，表明是绝缘材料，采用 UPS He II 光源进行激发，可以克服 He I 光源测试绝缘材料时的难点。

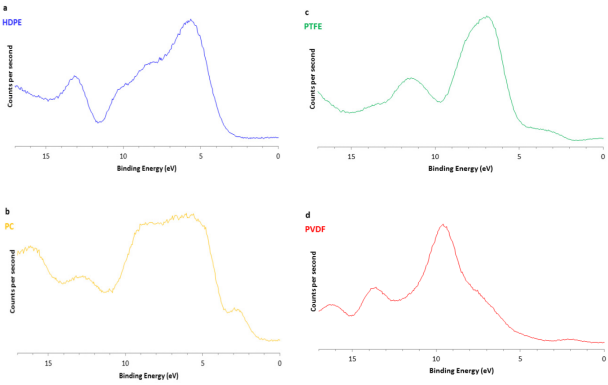


图 3 不同聚合物样品的价带谱图 (He II 光源): a-HDPE; b-PC; c-PTFE; d-PVDF

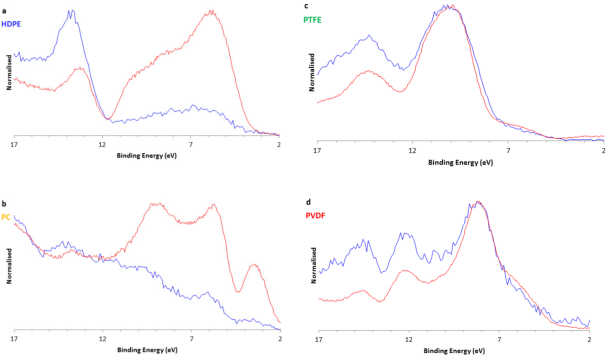


图 4 不同聚合物样品的 UPS (红色) 及 XPS (蓝色) 价带测试结果对比: a-HDPE; b-PC; c-PTFE; d-PVDF

上图 4 给出了四种聚合物样品的 UPS 及 XPS 价带测试结果对比，可以看出两种测试结果得到的价带态密度分布接近，主要的区别为 UPS 测试结果具备更高的计数与更好的分辨率，这是由于 UPS 测试采用的光源具有更好的单色性，且此时价电子具有更高的电离截面导致的。

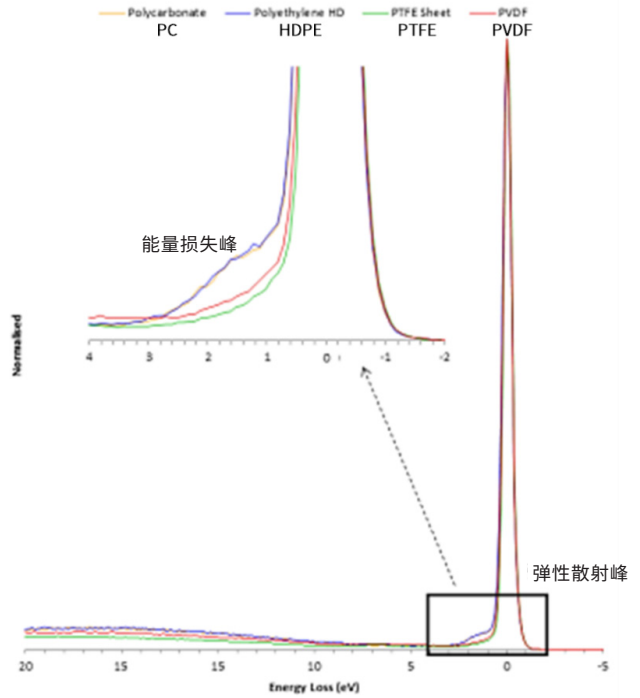


图 5 REELS 测试结果对比: 橙色 (PC); 蓝色 (HDPE); 绿色 (PTFE); 红色 (PVDF)

图 5 给出了不同样品的 REELS 测试结果。REELS 测试被认为可以弥补常规 XPS 不能测试 H 元素的遗憾，该技术采用固定能量的低能单色电子对样品进行激发，通过采集散射电子谱进行分析，部分电子仅改变运动方向，为弹性散射，谱图中观察到的主峰通常为弹性散射峰，一般位于 0 eV 附近，而部分电子会与原子相互作用发生非弹性散射，损失部分能量并且路径发生随机的小偏转，形成非弹性能量损失峰，如图所标识的能量损失为 1-2 eV 的肩峰与聚合物材料中 H 元素含量有关。PC 和 HDPE 材料中含有较多的 H 元素，因此呈现出来的该能量损失峰较为显著，而 PVDF 则显著降低，PTFE 材料中不含有 H 元素，基本未呈现出能量损失峰结构。

结论

使用一系列表面分析联用技术分析了四种不同氢含量和价带结构的聚合物材料，包括高密度聚乙烯 (HDPE)，聚碳酸酯 (PC)，聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏二氟乙烯 (PVDF)。XPS, UPS 和 REELS 的组合可实现绝缘聚合物材料的元素化学状态、价带结构、H 元素等表面电子结构特性的表征分析，为聚合物材料的分析提供了有力的手段。

岛津应用云

