

# 岛津 XPS 技术在纤维材料中的应用

## XPS-006

**摘要：**纤维材料在工业生产中有着广泛的应用，纤维材料的改性技术是与新型纤维材料的开发及产业应用同步发展的。结合纤维材料结构的独特性，本文介绍了 X 射线光电子能谱技术在聚对苯撑苯并二噁唑纤维（PBO）改性中的表征应用，对纤维材料进行元素化学态分析、半定量分析，可辅助判断材料结构。

**关键词：**PBO X 射线光电子能谱（XPS）化学态 定量分析

PBO 纤维是聚对苯撑苯并二噁唑纤维（Poly-p-phenylene benzobisoxazole）的简称，属于含有杂环芳香族的聚酰胺族，是一种具有高比强度和高比模量、耐高温性和阻燃性优异的高性能纤维，自问世以来便在航空航天复合材料、军事防护服、通信材料、耐热防护服和体育用品中得到了广泛的应用，被誉为 21 世纪超级纤维。

PBO 纤维虽然性能优异，但由于其纤维表面呈现出很强的化学惰性，导致其与复合材料的粘结性能很差，从而严重限制了其在复合材料领域的应用，而消除该限制的关键就在于表面改性。目前对 PBO 纤维的表面改性方法包括化学刻蚀法、等离子体处理、偶联剂处理、电晕处理、辐射处理、热处理、化学涂层法和临界液体处理等，其中化学法和等离子体处理法因其改性效果显著而多被采用。

XPS 技术是一种应用于表面科学领域的先进分析技术，主要用于固体材料表面（一般 10 nm 以内深度）

元素和价态的定性定量分析。作为一种分析各种固体材料表面的重要工具，十分适用于新型材料的表面改性研究。当中性的 X 光照射绝缘样品，光电子和其它二次电子发射后，样品表面将留下大量的正电荷（荷电效应），这些正电荷将严重影响发射光电子的动能，导致测得的光电子谱线会产生位移，进一步引起化学状态的误判，因此往往需要额外的低能电子进行中和补偿。荷电中和枪的性能决定了谱图的分辨率，岛津 Axis Supra 采用的为同轴低能电子中和枪，三根灯丝同时提供低能电子进行样品表面荷电中和，与样品台正下方的磁透镜相结合，可以实现 360°无阴影荷电中和，解决荷电不均匀问题。

本文采用进行锆元素改性前后的 PBO 纤维样品为例，通过 XPS 技术对样品表面结构进行表征，旨在验证岛津 XPS 荷电中和枪性能以及研究 PBO 改性前后材料表面结构及元素的变化，进一步指导材料的改性工艺。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（Axis Supra）

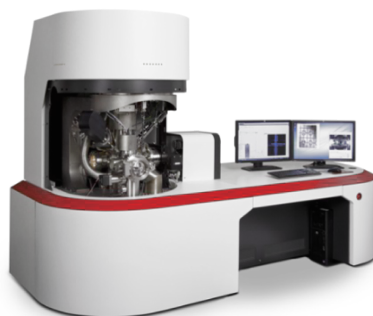


图1 Axis Supra仪器

## 1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

停留时间 (Dwell time)：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

荷电中和系统：Axis Supra 采用位于样品上方的环状热灯丝，发射大量超低能的热电子，对整个 X 射线照射区域所产生的正电荷进行无阴影的全方位的补偿。

## 1.3 样品及处理

样品性状：纤维状。将样品直接用 3M 双面绝缘胶带贴于样品条上即可。

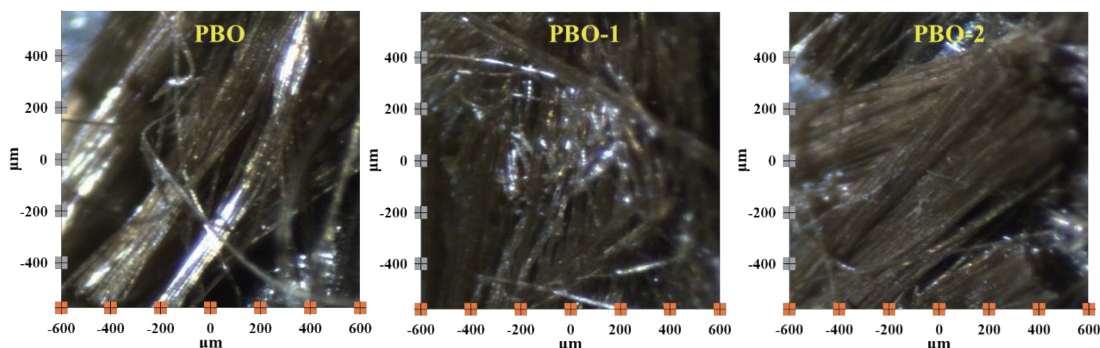


图2 样品状态图

图 2 所示的三个样品分别为改性前 (PBO)、一次 Zr 掺杂改性后 (PBO-1)、二次 Zr 掺杂改性后 (PBO-2) 的测试状态图，可以看出样品表面十分不平整。

## 结果与讨论

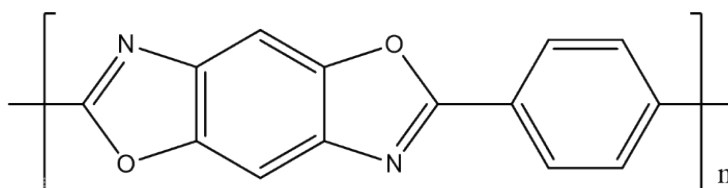


图3 PBO结构图

图 3 给出了 PBO 的结构图，可以看出不同元素的化学态。图 4 为 PBO、PBO-1 和 PBO-2 样品的全谱扫描结果，可以看出材料表面主要含有碳元素 (C 1s)、氧元素 (O 1s)、硅 (Si 2p)、氮元素 (N 1s)，PBO-1 与 PBO-2 中含有少量 Zr 元素。为了进一步对比，采集三个纤维样品 Zr 元素的高分辨谱图，PBO 中没有明显的 Zr 3d 双峰，说明不存在 Zr 元素，而在 PBO-1 和 PBO-2 中，可以很明显的看到 Zr 3d 双峰 (Zr 3d<sub>5/2</sub> 与 Zr 3d<sub>3/2</sub>)，说明改性后的 PBO 中存在 Zr 元素，二次掺杂改性后 Zr 元素的峰增强。

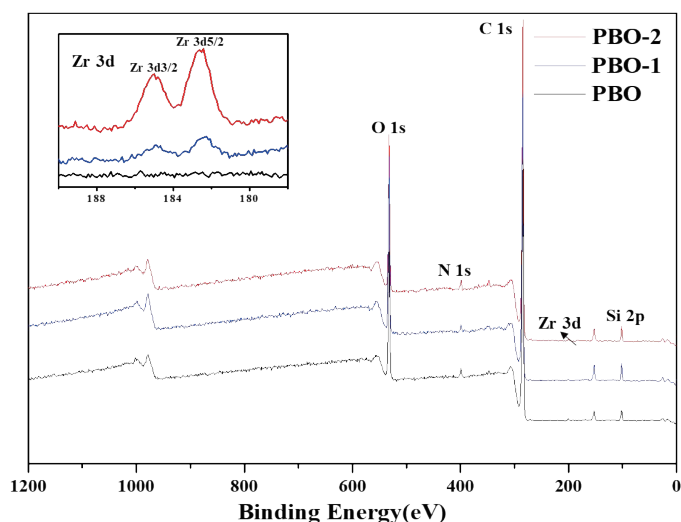
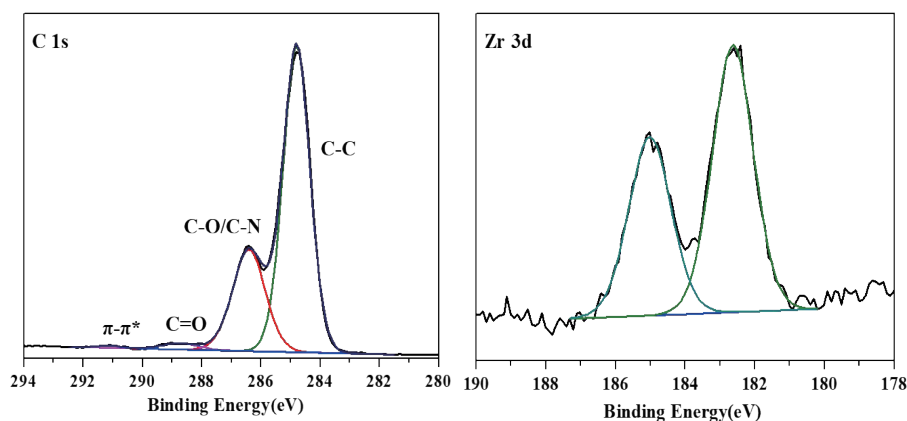


图4 全谱扫描结果

进一步对 PBO-2 样品采集精细谱数据分析，见下图 5，分别对各元素进行化学态分析，C 元素主要以可能的 C-C、C-O/C-N、C=O、 $\pi-\pi^*$ （来源于苯环结构）的化学态形式存在，其结合能分别是 284.8eV、286.4eV、288.7eV 和 291.1eV；Zr 元素主要以氧化物形式存在，其结合能位置在 182.6eV；O 元素主要以可能的 Zr-O、C-O-C/Si-O、C=O 的化学态形式存在，主要结合能位置分别在 530.6eV、532.7 eV 和 533.8 eV；N 元素主要以可能的 C-N=C (399.0eV)、C-NH<sub>2</sub> (399.9 eV) 以及 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> (402.4 eV) 的化学态形式存在。

对 PBO 样品表面不同元素进行定量分析，在 PBO 中，三种主要元素 C、O 和 N 元素的相对原子百分比分别为 82.97%、15.49% 和 1.53%；PBO-1 中主要元素 C、O、N 和 Zr 元素的相对原子百分比分别为 80.19%、18.43%、1.37% 和 0.01%；PBO-2 中元素 C、O、N 和 Zr 元素的相对原子百分比分别为 82.05%、16.51%、1.40% 和 0.04%。比较三个样品中 Zr 元素的含量，PBO 中基本无 Zr，PBO-2 比 PBO-1 中锆的含量略有增加，可以证明改性过程。



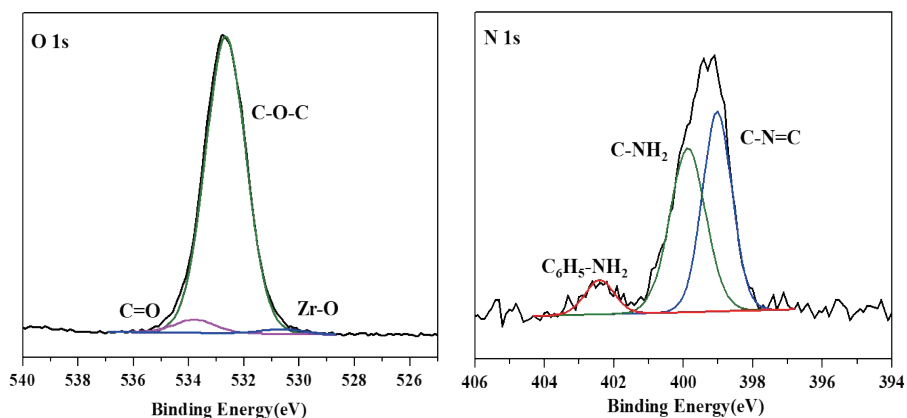


图3 精细谱扫描结果

## 结论

本文采用 XPS 技术成功完成了 PBO 纤维材料的表征，通过 XPS 的结果给出了材料表面各元素的化学态和相对含量等信息，可以证明 PBO 表面可以成功进行锆的改性，且可以获得不同改性处理后的元素含量结果，对 PBO 的表面改性工艺的改进有一定的指导作用。此外，我们也尝试了其他表面凹凸不平的样品，如纱布、棉花及导电性差的粉末样品等，均可以得到高分辨的谱图结果，同时证明了如下结论：岛津 AXIS Supra 具有优异的荷电中和技术，样品无需前处理，大大简化了操作过程，测试结果分辨率高，便于不同化学状态的区分。