

1003 - 7713/2000/05 - 0592 - 07

XPS 研究聚苯胺的竞争掺杂行为

林薇薇*, 南军义, 田永辉, 梁辉建

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 采用 X 射线光电子能谱(XPS)方法对不同反应体系下化学合成的聚苯胺(PANI)的结构和掺杂状况进行了研究。发现盐酸(HCl)掺杂的聚苯胺在样品后处理过程中易发生脱掺杂行为; 在十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和盐酸共存体系下合成聚苯胺时,对阴离子 DBS⁻和 Cl⁻发生竞争掺杂行为。结果表明 DBS⁻与带正电荷聚苯胺链结合,起到了掺杂和诱导聚苯胺可溶性的作用,它的 N1s 和 S2p 谱图与单独采用十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂聚苯胺的谱图相似。但 SDBS-HCl 复合体系比单独采用 DBSA 体系更为有利。

关键词: 导电高分子;聚苯胺;竞争掺杂;XPS

中图分类号: O631.6 文献标识码: A

1 前言

聚苯胺因为其电导率高、稳定性好、合成简便以及在微电子设备、可充电电池、电致变色和显示器件、非线性光学器件、传感器和检测器等多方面广阔的应用前景,一直是导电高分子领域中最有吸引力的研究课题之一^[1-6]。通常化学法制备聚苯胺(PANI)的方法是苯胺(AN)在盐酸或硫酸水溶液中采用过硫酸铵进行氧化聚合而得。聚苯胺的结构和性能是与聚合条件、氧化剂和掺杂剂的类型及其用量有关^[7-9]。聚苯胺的几种典型结构及它们之间相互转变可用图 1 所示。这里 Pemigraniline 和 Leucoemeraldine 分别为聚苯胺完全氧化态和完全还原态。

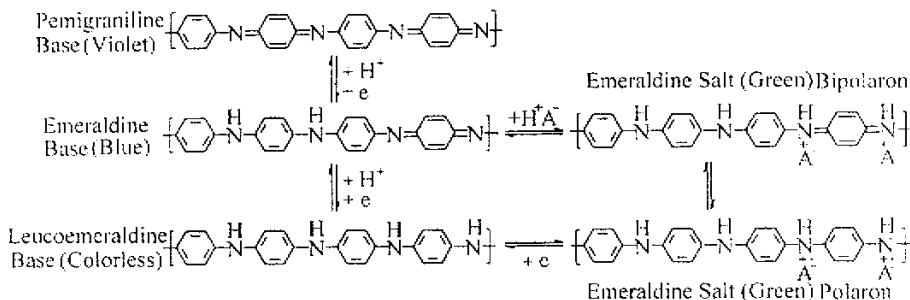


图 1 聚苯胺的不同结构以及它们之间的相互转变

Fig. 1 Polyaniline forms and their interconversions

* 通讯联系人, E-mail: op1-ipp@ema.zju.edu.cn

收稿日期: 1999-11-15; 修回日期: 2000-4-27.

EB (Emeraldine Base) 是一种理想的氧化态。用质子酸掺杂时, H^+ 首先掺杂到 EB 的醌亚胺氮原子上。 A^- 为对阴离子, 起到了电荷平衡的作用。当采用无机质子酸如 HCl 掺杂时, 对阴离子为 Cl^- , 得到的是不溶不熔的聚苯胺。这样使应用受到了限制。Cao 等提出了用功能质子酸如十二烷基苯磺酸 (DBSA)、樟脑磺酸 (CSA) 等与 EB 机械混合, 在超声波作用下能在一些常用溶剂中溶解。这里 DBSA 和 CSA 的对阴离子起到了表面活性剂的作用, 诱导聚苯胺可溶性^[10, 11]。随后 Osterholm 等报导了用 DBSA 代替无机质子酸直接进行水乳液聚合, 可一步法得到 DBSA 掺杂的聚苯胺, 与上述机械混合法相比大大简化了工艺^[12, 13]。但为了制得电导率较高的聚苯胺, 要采用 DBSA/AN 摩尔比理论值 (0.5) 高三倍的投料。而过量的 DBSA 造成反应体系和聚合产物粘度增大, 要用大量的沉淀剂丙酮才能破乳使聚苯胺沉淀析出, 之后又要先后用丙酮洗六次。水洗三次以除去过量的 DBSA。这样反复洗涤又造成去掺杂发生。测试结果表明这样聚合产物组成为 PANI (DBSA)_{0.35}, 比理论掺杂 PANI (DBSA)_{0.5} 要低, 结果造成电导率和溶解性下降。

根据聚苯胺的结构与性能关系的分析, 一般认为聚苯胺的电导率主要是与 H^+ 浓度有关, 而对阴离子类型与含量对溶解性影响较大。因此我们设想采用 SDBS-HCl 复合掺杂体系, 希望 HCl 提供足够的 H^+ , SDS^- 作为对阴离子 (而不是 Cl^-) 这样可在 DBS⁻/AN 摩尔比接近理论值时, 得到合成操作简便、电导率高、溶解性好的聚苯胺。关于采用 SDBS-HCl 复合掺杂剂时, 聚合条件、配比等对结构、电性能、溶解性的影响, 因篇幅所限另文报导。本文主要介绍用 X 光电子能谱 (XPS) 研究这种复合掺杂体系的掺杂行为。为了便于进行对比, 同时也介绍了 PANI-HCl 和 PANI-DBSA 的 XPS 分析结果。

2 实验部分

所用原料苯胺为分析纯, 江苏洪声化工厂提供, 使用前要进行减压蒸馏进一步纯化。盐酸、过硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠分别由上海化学试剂供应站及南京金陵石化提供。

聚苯胺盐酸盐 (PANI-HCl) 的合成采用典型的 MacDiarmid 化学氧化方法合成^[14]: 调节苯胺单体 (An) 和盐酸混合水溶液 pH 值为 1.4, 慢慢滴加过硫酸铵 (APS) 水溶液 (An/APS 摩尔比是 1), 在 10℃ 下反应 8 h, 将所得墨绿色溶液过滤, 用去离子水洗三次, 将产物于 60℃ 真空烘箱中干燥 48 h, 即得样品, 以 PANI-HCl 表示。采用类似的方法以 DBSA 替代 HCl, DBSA/ An 摩尔比为 0.751, 在反应体系中添加适量丙酮, 反应后沉降过滤, 再用丙酮洗两次, 水洗三次, 干燥, 得掺杂的聚苯胺 (PANI-DBSA)。采用 SDBS 和 HCl 复合掺杂体系时, SDBS/ An 摩尔比也为 0.751, 用 HCl 调节反应体系 pH 也为 1.4, 其它操作同上, 制得的聚苯胺以 (PANI-SDBS+HCl) 表示。

把经真空干燥后的 PANI-HCl、PANI-SDBS+HCl、PANI-DBSA 三种样品粉末分别用双面胶粘贴在样品台上, 用 VG 公司生产的 ESCALAB MK II 的 X 射线光电子能谱仪进行测试, 采用的是非单色化的 $AlK\alpha$ 双线 X 射线源, 能量为 1486.3 eV, 工作电压为 15 kV, 工作电流为 20 mA, 真空度为 $10^{-5} Pa$ 以下, 测试样品的表面深度为 50 nm。用内标法校正因电荷效应而产生的谱峰位移, 用聚苯胺中的 C 原子的 285 eV 的谱峰作为内标。

3 结果与讨论

3.1 PANI-HCl

HCl 掺杂合成的聚苯胺 (PANI-HCl) 的 N1s 和 Cl2p 谱图如图 2 所示。这谱图明显与本征态聚苯胺 Emeraldine Base (EB) 不同,从图 1 Emeraldine Base 结构式可以看出,理想 EB 的 -N= 和 -NH- 含量是相等的^[15]。理想的 EB 的 XPS 谱图 N1s 可以分解为二个等强度峰,一个是中心处于 397.5 eV 左右的亚胺(-N=)峰,另一个是 399 eV 左右的氨基(-NH-)峰。

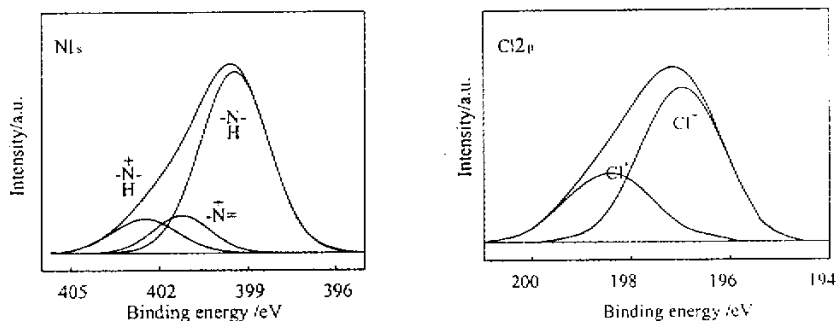


图 2 PANI-HCl 的 N1s 和 Cl2p XPS 谱图

Fig. 2 N1s and Cl2p XPS core level spectra of PANI-HCl

然而 HCl 掺杂合成的聚苯胺的 N1s 谱分解成三个峰,一个峰的中心处于 399.4 eV,是 PANI-HCl 中存在的 -NH 峰,而醌亚胺 -N= 峰消失了,却出现二个新峰,一个位于 401.2 eV,另一个位于 402.5 eV,是质子化亚胺(-N⁺H-)和氨基(-N⁺H-)氮原子的结合能。这是与 MacDiarmid 等提出的质子掺杂优先发生在醌亚胺的氮原子上的理论一致的^[16]。Cl2p 能谱图分成二个峰,中心分别位于 196.9 和 198.4 eV,认为它们分别对应于 Cl⁻ 和激发态 Cl*^[17]。各个基团结合能和强度及其比值列于表 1 和表 2。

表 1 XPS 分析掺杂态聚苯胺氮原子和对阴离子结合能和相对强度

Table 1 Core electron binding energies (BEs) of nitrogen and counterions and relative intensities of components of PANI by XPS analysis

	BE/eV (relative intensity)			
	-NH-	=N ⁺ H- + =N ⁺ H ₂ -	Cl2p	S2p
PANI-HCl	399.4 (0.74)	401.25 + 402.5 (0.26)	196.9	168.4
PANI-SDBS+HCl	399.1 (0.54)	401.7 (0.46)	-	167.7
PANI-DBSA	399.4 (0.51)	402.6 (0.49)	-	168.6

表 2 XPS 分析掺杂聚苯胺各基团与元素强度比例

Table 2 Ration of $-N=$ / N , $-NH-$ / N , N^+ / N and counterion/ N or N^+ in ES by XPS analysis

	$-N=$ / N	$-NH-$ / N	N^+ / N	Cl^- / N	Cl^- / N^+	S^- / N	S^- / N^+
PANI-HCL	-	0.74	0.26	0.06	0.23	0.17	0.65
PANI-SDBS+HCL	-	0.554	0.456	-	-	0.52	1.14
PANI-DBSA	-	0.51	0.49	-	-	0.46	0.85

从 XPS 测试结果非常奇怪的发现是盐酸掺杂的聚苯胺表示质子化掺杂水平的 N^+ / N 仅为 0.26 比理想的 emeraldine 盐的 0.5 要低得多, 也比 Yue 和 Epstein 所测得的盐酸掺杂聚苯胺的 N^+ / N 值 0.32 要低^[18]。而且还发现 Cl^- / N 仅为 0.06 和强的 S_{2p} 能谱峰的存在。其 S^- / N 高于 Cl^- / N 达 0.17 ($Cl^- + S^-$) / $N = 0.23$ 。造成此反常的原因我们认为一方面是因制备掺杂聚苯胺的过程中, 沉淀过滤产物经去离子水反复洗之后, 又在较高温度长时间真空下烘干, 最后在进行 XPS 测试时, 又在超高真空下抽很长时间, 而 HCl 是易挥发的酸, 这样经反复洗, 加热, 抽真空, 易发生 HCl 的脱掺杂作用, 所以造成掺杂水平低, 即 N^+ / N 和 Cl^- / N 低; 另一原因是在盐酸掺杂合成 PANI-HCl 体系中, 存在着 Cl^- 和氧化剂过硫酸铵的分解产物 SO_4^{2-} (见图 1 的 APS 化学氧化合成聚苯胺反应式)。这二种对阴离子也存在与质子化带正电荷的聚苯胺链发生竞争结合的作用。在 pH 为 1.4 的聚合反应体系中 Cl^- 的浓度仅为 0.02 mol/L, 而 APS 分解后 SO_4^{2-} 浓度却达 0.169 mol/L 左右。由于 SO_4^{2-} 的浓度大大高于 Cl^- 的浓度, 其竞争掺杂作用机会就要比 Cl^- 高得多^[19], 所以 XPS 测试结果表明存在着 SO_4^{2-} 作为对阴离子结合在 PANI 分子链上, 因此 $S^- / N > Cl^- / N$ 。这与 Stejskai 等的实验^[20]类同, 他们的结果也表明苯胺在 0.2 mol/L 的 HCl 中聚合时, 所得到的聚苯胺元素分析结果发现存在着 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对阴离子, 而在 1.2 mol/L HCl 下聚合时, 制得的 PANI 只有 Cl^- 作为对阴离子存在。

3.2 PANI-SDBS+HCl 体系

图 3 是 PANI-SDBS+HCl 体系的 N_{1s} 和 S_{2p} 能谱图。 N_{1s} 谱图也可以分为二个峰, 一个峰的中心在 399.1 eV, 为 $-NH-$ 基中 N 原子的结合能, 另一个在 401.7 eV 是质子化亚胺 ($=N^+$) 和氨基 ($-N^+H-$) 氮原子的结合能 (见表 1 和 2)。可以看出 $-NH- / N$ 和 N^+ / N

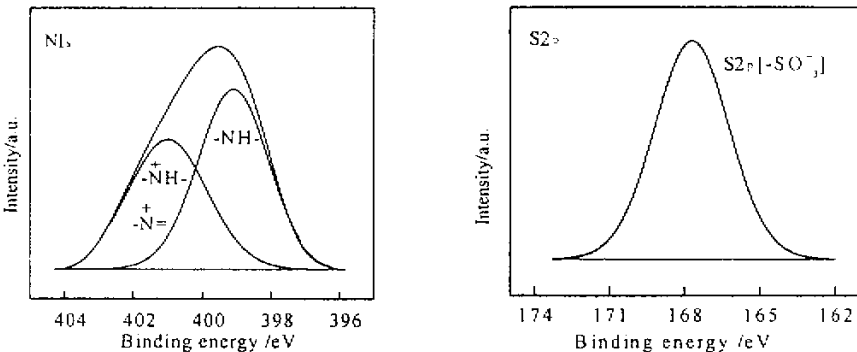




图 3 PANI-SDBS+HCl 的 N_{1s} 和 S_{2p} XPS 谱图

Fig. 3 N_{1s} and S_{2p} XPS core level spectra of PANI-SDBS+HCl

比值分别为 0.554 和 0.456 ,很接近理想本征态 EB 掺杂后的值。

S_{2p} 谱峰中心在 166.7 eV, S⁻/N 和 S⁻/N⁺ 分别为 0.52 和 1.14 ,比理想值还高(理想值应为 S⁻/N=0.5 S⁻/N⁺=1),而没有发现 Cl_{2p} 能谱。原因是在 SDBS + HCl 复合掺杂体系存在着 Na⁺、H⁺、Cl⁻、C₁₂H₂₅--SO₃⁻ 四种离子,其中 H⁺ 掺杂到聚苯胺分子链中与 -N= 和部分 -NH- 氮原子结合,变成正离子自由基和正离子(即单极化子和双极化子)。Cl⁻ 和 C₁₂H₂₅--SO₃⁻ 发生竞争参与与带正电荷聚苯胺链的结合。因为十二烷基苯磺酸钠是较弱有机酸盐,所以更容易与带正电荷的聚苯胺链结合。Cl⁻ 和 Na⁺ 存在于聚合体系水溶液中被洗去。又因为 SDBS 是一种优良的阴离子表面活性剂,与聚苯胺链具有好的相容吸附作用,所以 S⁻/N 和 S⁻/N⁺ 比理论值要略高些。

3.3 PANI-DBSA 体系

用十二烷基苯磺酸作为表面活性剂和掺杂剂,用沉淀聚合合法合成的掺杂聚苯胺的 N_{1s} 和 S_{2p} 的 XPS 能谱图如图 4 所示,可以发现与 PANI-SDBS + HCl 的结果非常相似。其中 N⁺/N、S⁻/N 和 S⁻/N⁺ 只有很小的差别(见表 1 和表 2)。但 SDBS + HC 复合掺杂体系比 DBSA 具有更多的优点。据文献报导,合成的聚苯胺的电导率是与反应体系的 pH 有很大关系,当 pH 接近 0 时,可制得电导率较高的聚苯胺^[3-9]。在 SDBA + HCl 复合掺杂体系,pH 可由 HCl 来调节,这样 SDBS/AN 摩尔比略大于理论值 0.5,也能制得电导率较高的聚苯胺,而单独用 DBSA 时,因它是较弱的有机酸,解离常数低于 HCl,要降低反应体系的 pH 只有靠提高 DBSA/AN 摩尔比,Kuramoto 实验结果表明^[13],当 DBSA/AN 摩尔比为 1 时,无论如何改变其它聚合参数,乳液聚合产物的电导率几乎都在 0.4 S/cm 以下。同时还发现采用 SDBS-HCl 复合掺杂剂合成的聚苯胺很容易沉降分离或直接用有机溶剂萃取,并在很多溶剂中可以很好溶解(见表 3),所以从反应体系和产物粘度高低,反应产物分离或直接萃取的难易,以及电导率、溶解性方面比较,SDBA + HCl 复合掺杂剂体系比单独采用 DBSA 具有更多特色。

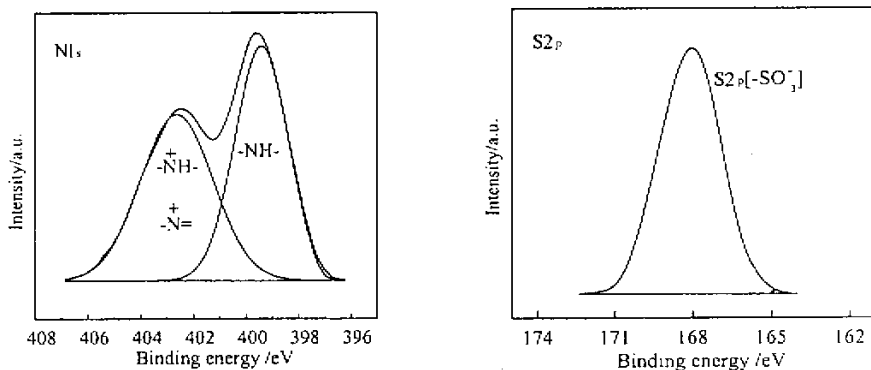


图 4 PANI-DBSA 的 N_{1s} 和 S_{2p} XPS 谱图

Fig. 4 N_{1s} and S_{2p} XPS core level spectra of PANI-DBSA

表 3 掺杂剂对化学氧化聚合制备掺杂聚苯胺性能的影响*

Table 3 Effects of dopants on properties of doped polyaniline synthesized by chemical oxidative polymerization*

Dopant system	pH	Conductivity/ $\text{scm}^{-1\text{a}}$	Solubility	Viscosity
HCl	1.4	0.12	Insoluble in common solvents	Low
	0.6	0.51		
SDBS-HCl	1.4	0.26	Soluble in xylene, chloroform	Low
	0.6	0.78	m-cresol, THF, DMSO, NMP etc.	
	0.6 ^b	0.76	or extracted with above solutions	
DBSA	1.8	0.21	Soluble in chloroform, xylene	High
	1.4 ^c	0.31	m-cresol, THF etc.	

* Polymerization parameters: Temperature, 10°C; time, 8h; molar ratio ASP/An and SDBSs or DBSA/An was 1 and 0.75, respectively, aniline concentration, 0.1 mol/L

a. Conductivity measured on pressed pellets of powder PANI.

b. The molar ratio of SDBS/An was 0.5.

c. The molar ratio of DBSA/An was 1.2.

4 结 论

通过采用 XPS 手段对三种掺杂体系掺杂聚苯胺的研究发现,挥发性酸如盐酸掺杂的聚苯胺在产物后处理过程中由于反复水洗以及长时间的真空干燥易发生脱掺杂行为。本实验结果表明 N^+/N 为 0.26, 此值远较理想值 0.5 低。在 SDBS 和 HCl 复合掺杂体系中,对阴离子 DBS^- 和 Cl^- 发生竞争掺杂行为,由于 DBS^- 具有与带正电荷聚苯胺链很好的相容性和吸附作用,因此 DBS^- 主要起了掺杂作用。PANI-SDBS+HCl 的 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{S}2\text{p}$ 谱图与 PANI-DBSA 的相似。PANI-SDBS+HCl 的 N^+/N 和 S^-/N 分别为 0.46 和 1.14, 达到了较理想的掺杂程度。

参 考 文 献

- [1] Philips S D, Yu G, Cao Y, Heeger A. *J. Phys. Rev. B*, 1989, **39**:10702
- [2] Roth S, Graupner W. *Synth. Met.*, 1993, **55-57**:3623
- [3] Kumar G, Siveshanmugan A, Muniyandi N, Dhavan S K, Trivedi D C. *Synth. Met.*, 1996, **80**:279
- [4] Genies E M, Hany P, Samtier C. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, **18**:751
- [5] Osaheni J A, Jenekhe S A, Vanherzeele H, Meth J S, Sun Y, MacDiarmid A J. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**:2830
- [6] Cao Y, Colaneri N, Heeger A J, Smith P. *Phys. Lett.*, 1994, **65**:2001
- [7] Cao Y, Andreatta A, Heeger A J, Smith P. *Polymer*, 1989, **30**:2305
- [8] Lux F. *Polymer*, 1994, **35**:2915
- [9] Stejiskai J, Kratochvil P, Jenkins A D. *Polymer*, 1996, **37**:367
- [10] Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth. Met.*, 1992, **48**:91
- [11] Cao Y, Smith P, Heeger A J. *Synth. Met.*, 1993, **55**:3514
- [12] Osterholm J E, Cao Y, Klaretter F, Smith P. *Polymer*, 1994, **35**:2902
- [13] Kuramoto N, Tomita A. *Polymer*, 1997, **38**:3055

- [14] MacDiarmid A G , Chang J C , Richer A F , Epstein A J. *Synth. Met.* ,1987 , **18** :285
[15] Tan K T , Tan B T G , Kang E T , Neoh K G. *Phys. Rev. B* ,1989 , **39** :8070
[16] MacDiarmid A G , Epstein A J. *J. Faraday Discus. Chem. Soc.* ,1989 , **88** :317
[17] Kang E T , Neoh R G , Woo Y U , Tan K L , *et al.* . *Synth. Met.* ,1993 , **53** :333
[18] Yue J , Epstein A J. *Macromolecules* ,1991 , **24** :4441
[19] Neoh K G , Kang E T. *Synth. Met.* ,1993 , **61** :13
[20] Stejskai J , Riede A , Hlavata D , Prokes J , *et al.* . *Synth. Met.* ,1998 , **96** :55

XPS Study of Competing Doping Behavior of Polyaniline

Lin Weiwei* , Nan Junyi , Tian Yonghui , Liang Huijian

(Department of Polymer Science and Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027)

Abstract The structure and protonation level of conductive polyaniline (PANI) chemically synthesized in different reactive systems have been investigated using X - ray photoelectron spectroscopy (XPS). Polyaniline prepared in hydrochloric acid aqueous solution easily undergoes deprotonation under prolonging exposure to vacuum at 60°C . When polyaniline was prepared by solution of coexistence of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and hydrochloric acid , two kinds of counterion (DBS⁻ and Cl⁻) occurred competing doping behavior. The results reveal that DBS⁻ take part in associating with positively charged polyaniline backbone , and that the N1s and S2p XPS core level spectra are very similar to that of polyaniline doped by dodecylbenzene sulfonate acid (DBSA) alone. However , SDBS - HCl coexisting system is more favorable than that of DBSA alone.

Key words Conductive polymer , Polyaniline , Competing Doping , XPS

* To whom correspondence should be addressed.