

## 聚苯并咪唑 PBI 薄膜

由于聚苯并咪唑 (PBI) 常用于航空航天工业、高温燃料电池和氧化还原液流电池, 本研究调查了用 253.7 和 184.9 nm 紫外光氧化对 PBI 薄膜进行表面改性。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 观察到, 表面上的氧浓度增加到  $20.2 \pm 0.7 \text{ at } \%$  的饱和水平。随着处理时间的增加, 由于 253.7 nm 对 PBI 芳香基团的光氧化以及与 184.9 nm 氧光解离产生的臭氧的反应, C-C  $\text{sp}^2$  和 C=N 基团的浓度显著下降, 而 C=O、O-C=O、O-(C=O)-O、C-N 和 N-C=O 部分的浓度增加。由于原子力显微镜 (AFM) 和 SEM 测量未检测到表面形貌的显著变化, 因此观察到的水接触角减小至约  $44^\circ$ , 即亲水性增加, 是由于表面的化学变化造成的。

### 一、简介

聚 2,2'-间-(亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑, 俗称聚苯并咪唑 (PBI) 或元-PBI, 是一种由苯并咪唑单元组成的高性能聚合物, 如图 1 所示。PBI 具有高热稳定性、耐化学性和机械强度, 适用于许多应用, 例如高温燃料电池; 氧化还原液流电池; 保护性热涂层和航空航天工业, 其中 PBI 可能暴露于臭氧和紫外线辐射。

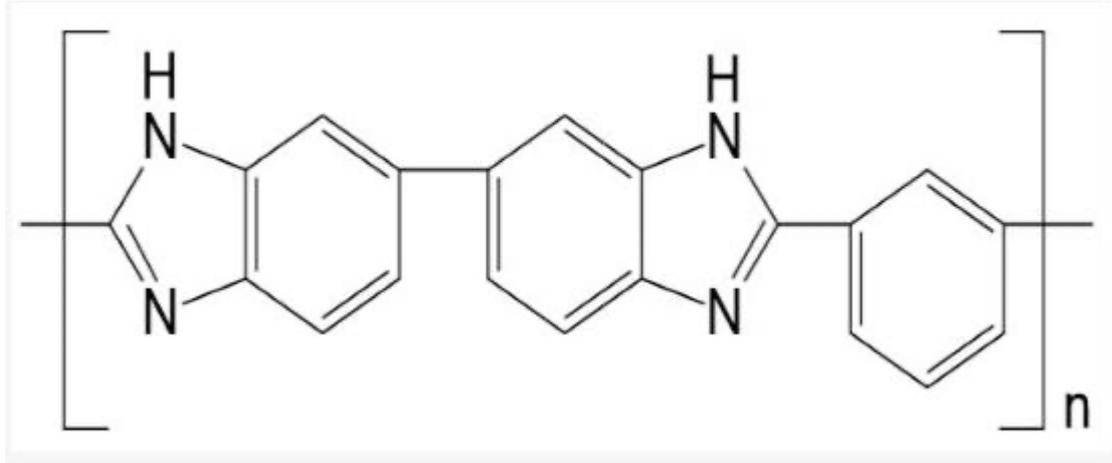


图 1. 聚苯并咪唑 (PBI) 的分子结构。

界面特性是优化燃料电池膜电极组件和氧化还原液流电池以增加质子载体的导电性和吸收的关键方面；必须最大化聚合物主链上极性基团的浓度。因此，为了增加 PBI 表面的亲水性，本研究使用发射 253.7 和 184.9 nm 光子的低压 Hg 灯对 PBI 进行紫外光氧化。184.9 nm 辐射被氧气吸收并破坏分子键，在阈值波长 242.4 nm 处形成基态  $O(^3P)$  原子。利用大气压力下的  $O_2$ ，通过涉及稳定分子 (M) 的反应 (1) 产生臭氧，稳定分子 (M) 在本研究中为氧分子。



由于氧分子不吸收 253.7 nm 辐射，253.7 nm 光子会穿过氧气，从而激活 PBI 膜。

使用 X 射线光电子能谱 (XPS)、水接触角 (CA)、原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 测量法监测所得的表面改性, 以确定化学性质、亲水性和表面形貌的变化。

## 二、材料和方法

### 2.1. 材料

厚度 55  $\mu\text{m}$  的 PBI 薄膜 (Celazole), 用异丙醇 在超声波浴中清洗 20 分钟, 并在含有硫酸钙的干燥器中储存至少 24 小时。然后在不同的处理时间对清洁的 PBI 薄膜进行处理。

### 2.2. 紫外可见分光光度计

使用两台岛津紫外可见分光光度计 (2600 和 2401PC) 获取 PBI 在 700 至 220 nm 范围内的光吸收光谱。仪器用硫酸钡校准, 结果相似。

### 2.3. 紫外线光氧化

将 PBI 样品放置在圆柱形光化学池 (直径 2.54 厘米, 长 17.8 厘米) 的中心, 光化学池由 Suprasil 石英制成, 配有 Cajon 可拆卸高真空不锈钢配件, 并放入 Rayonet 光化学室内, 该光化学室有 16 个低压汞灯, 发射 184.9 和 253.7 nm 的光子, 强度比约为 1:6。高纯度氧气 (99.99%) 流过光化学池, 而高纯度氮气 (对紫外线透明) 以约 43 和  $5 \times 10^3$  sccm 的流速流过光化学室至少 10 分钟, 以便在点燃辐射源

之前取代空气。由于臭氧与多种健康威胁有关，因此排出的气体在排放到真空罩之前要通过饱和 KI 溶液，以便与臭氧发生反应。

#### **2.4. X 射线光电子能谱 (XPS)**

使用物理电子 Versaprobe II 5000 XPS 分析样品，该仪器使用样品和分析仪之间  $45^\circ$  的出射角检查样品表面的顶部 2-5 纳米。分析了一个大约  $1400 \times 600$  微米的矩形区域。单色 Al K $\alpha$  (1486 eV) X 射线束照射样品，分析仪的电子光学聚焦以仅接受从样品发射的光电子。定量分析对主要成分的相对精度在 5% 以内，对次要成分的相对精度在 10% 以内。采用双束电荷中和系统对样品进行电荷中和，该系统同时利用冷阴极电子泛源 ( $\sim 1$  eV) 和极低能离子源 ( $\leq 10$  eV)。

将高分辨率 C 1s 和 N 1s 光谱分别归一化为主要烃和 C-N 峰的峰强度，并使用清洁和未处理的 PBI 样品的 C 1s 和 N 1s 光谱作为初始模型进行曲线拟合。该过程从处理过的样品的光谱中减去控制光谱。对剩余光谱进行曲线拟合以确定峰的数量、它们的结合能和处理产生的峰宽。曲线拟合剩余光谱的峰用于曲线拟合总处理光谱。然后将任何缺失的峰（例如弱能量损失峰）添加到处理过的样品的曲线拟合中以实现良好的卡方拟合。计算材料平衡以测试曲线拟合的结果是否与定量分析确定的浓度一致。

#### **2.5. 接触角 (CA) 测角仪**

使用 Ramé-Hart 250-F1 型标准接触角测角仪测量 PBI 薄膜上的水接触角。该仪器包括光纤照明器、带调平装置的 3 轴样品台、U1 系列超高速数码相机和 DROPimage Advanced 软件。在接触角测量过程中，照明器的强度设置为 70%。将样品放在双面胶带上以保持表面平整。使用微量移液器将 10  $\mu\text{L}$  去离子水滴滴在表面上。将水滴放在薄膜上后，U1 系列相机立即拍摄一张照片。左侧和右侧的接触角由 DROPimage 接触角 (CA) 程序测量。测量的标准偏差约为  $\pm 2.5^\circ$ 。

## 2.6. 表面形貌

使用 Bruker DI-3000 原子力显微镜 (AFM) 以轻敲模式和 JEOL JSM-7200FLV FESEM 在 5 kV 加速电压下测定表面形貌。对于每个样品，使用相同的 Olympus OTESPA 探针获得  $15 \times 15 \mu\text{m}$  AFM 图像，而对于 SEM 分析，在样品上溅射一层不可见的铂膜以消除静电。

## 三、结果

### 3.1. 定量 XPS 和水接触角

清洁后的 PBI 膜的元素组成由 C、N 和 O 原子组成。尽管 O 不在 PBI 结构中，但未经处理的样品含有  $9.3 \pm 1.3$  原子 % (at %) 的 O。对于用紫外线光氧化处理的六组样品（图 2），氧浓度增加到饱和水平  $20.2 \pm 0.7$  at %，碳浓度下降了大约相同的量，氮浓度没有显著变化。图 2 还显示，表面上 O 原子的增加导致水接触角降低至约  $44^\circ$ ，使

表面在处理後更具亲水性。用蒸馏水清洗处理过的样品会将氧的饱和度降低至 17.7 at %。

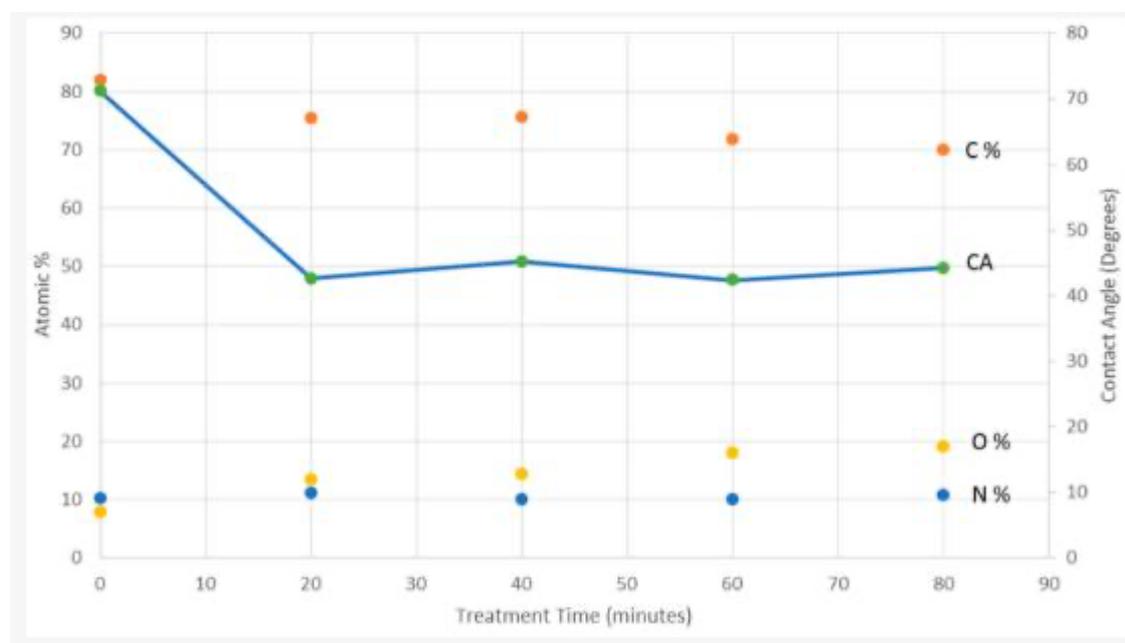


图 2. 用紫外线光氧化处理的聚苯并咪唑 (PBI) (Celazole) 的定量 XPS (at %) 和水接触角 (CA) 结果与处理时间的关系。

### 3.2. XPS 化学状态分析

图 3 和图 4 显示了图 2 中报告的对照和处理样品的重叠 C 1s 和 N 1s 光谱。O 1s 光谱是宽高斯峰，除了 C 1s 和 N 1s 光谱外，没有提供任何其他信息。

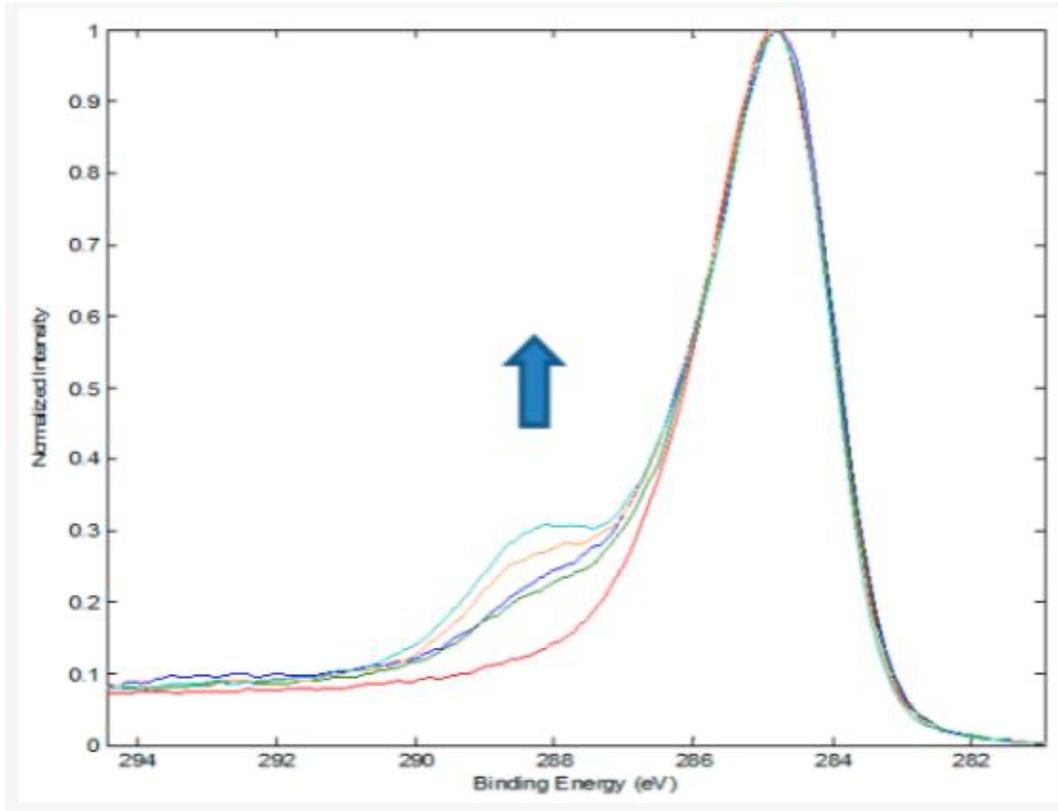


图 3. 清洁对照和 UV 光氧化 PBI 样品的重叠 C 1s 光谱。箭头表示增加处理时间 0、20、40、60 和 80 分钟。

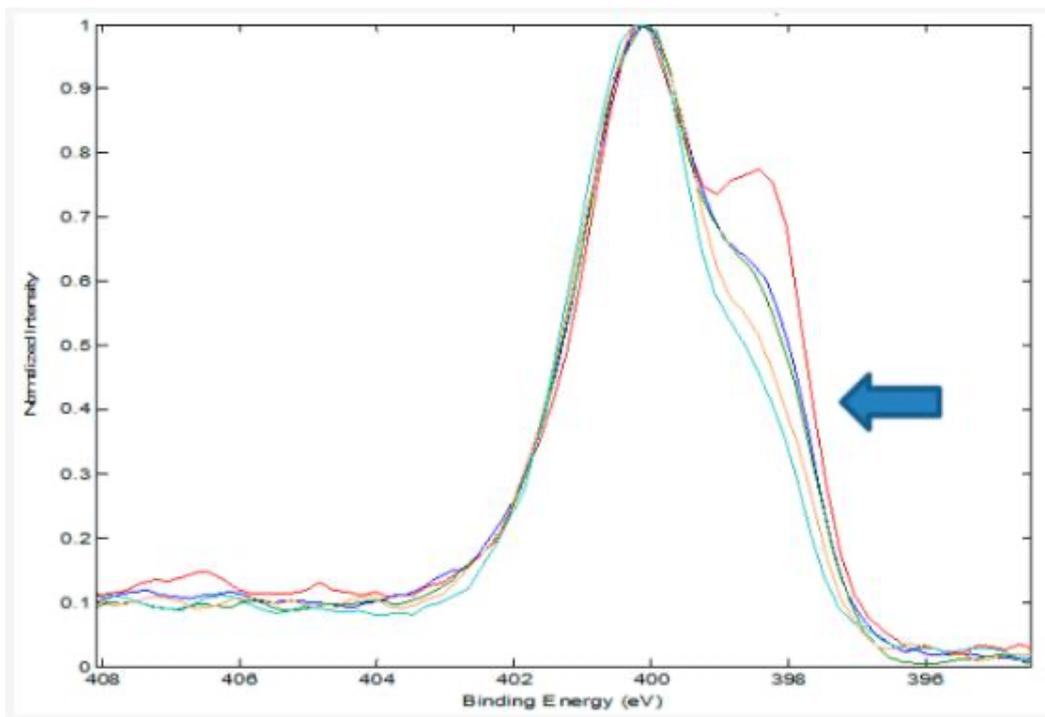


图 4. 清洁对照和 UV 光氧化 PBI 样品的重叠 N 1s 光谱。箭头表示增加处理时间 0、20、40、60 和 80 分钟。

### 3.3. 数学组件的格式

使用表 1 和表 2 中给出的化学物质的结合能对 C 1s 和 N 1s 光谱进行曲线拟合。随着处理时间的增加，C-C sp<sup>2</sup> 的浓度（表 1）和 C=N 基团的浓度（表 2）显著降低，而含有 C=O、O-C=O、O-(C=O)-O、C-N、N-O 和 N-C=O 的部分的浓度增加。

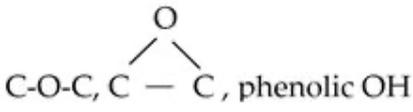
Binding	Species	Treatment Time (min)				
		0	20	40	60	80
Energy (eV)		0	20	40	60	80
284.6	C-C sp <sup>2</sup>	53.6	48.4	47.5	46.3	41.8
285.1	C-C sp <sup>3</sup>	16.3	13.3	13.3	13.2	13.7
285.7	C-N=	9.0	6.8	9.4	8.2	8.1
286.0	 C-O-C, C - C, phenolic OH	11.7	11.4	11.2	11.8	11.4
287.0	C=O, aldehyde	4.3	6.8	6.2	6.0	6.0
287.9	N-C=O	1.0	4.7	3.8	4.7	6.4
288.6	O-C=O, carboxylic acid	2.5	5.6	5.9	7.0	9.8
289.8	O=C-O-C=O, O-(C=O)-O	1.3	2.1	2.1	2.3	3.0
292.0	Energy Loss	0.5	0.9	0.6	0.7	0.8

表 1. 通过曲线拟合经紫外光氧化处理的 PBI 的光谱确定的 C 1s 峰的分配和 % 面积与处理时间的关系。

Binding	Species	Treatment Time (min)				
		0	20	40	60	80
Energy (eV)						
398.4	C=N	39.7	32.6	32.3	27.2	23.9
400.2	C-N	53.9	60.0	60.2	65.1	68.4
402.0	N-O	6.4	7.4	7.4	7.7	7.7

表 2. 通过曲线拟合经紫外光氧化处理的 PBI 的光谱确定的 N 1s 峰的分配和 % 面积与处理时间的关系。

### 3.4. 经紫外光氧化处理的 PBI 的表面形貌

AFM (图 5) 和 SEM (图 6) 结果显示, 表面形貌随紫外光氧化处理时间的延长没有显著变化。

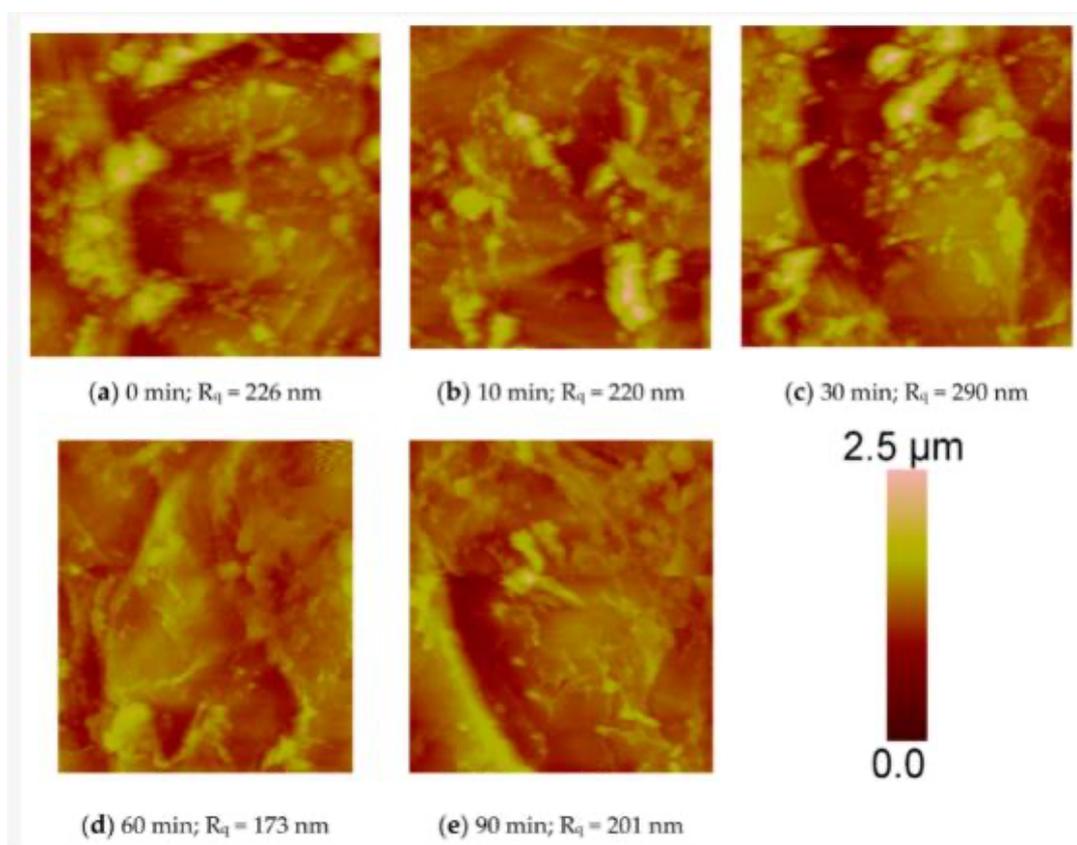


图 5. AFM 表面形貌图像 ( $15 \times 15 \mu\text{m}$ ) 在轻敲模式下显示经紫外光氧化处理 0、10、30、60 和 90 分钟后的均方根粗糙度 (单位: nm)。

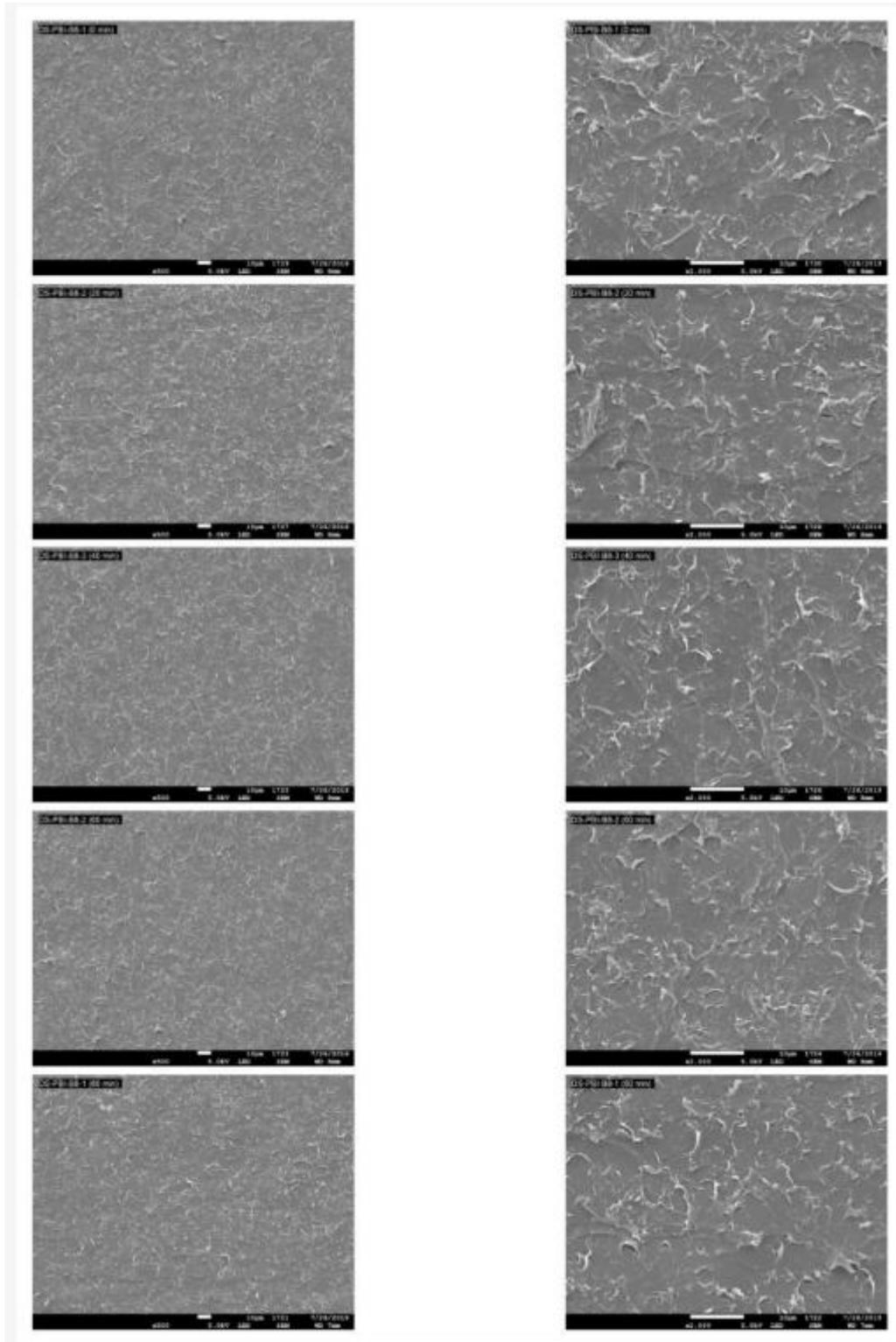


图 6. 经过 0、20、40、60 和 80 分钟的紫外光氧化处理后，在 500 倍和 2000 倍放大倍数下的 SEM 表面形貌图像。

### 3.5. PBI 的紫外-可见光吸收光谱

图 7 显示了观察到的 PBI 的紫外-可见光吸收光谱。透过氧气的 253.7 nm 光子被 PBI 膜吸收，从而引发光氧化。

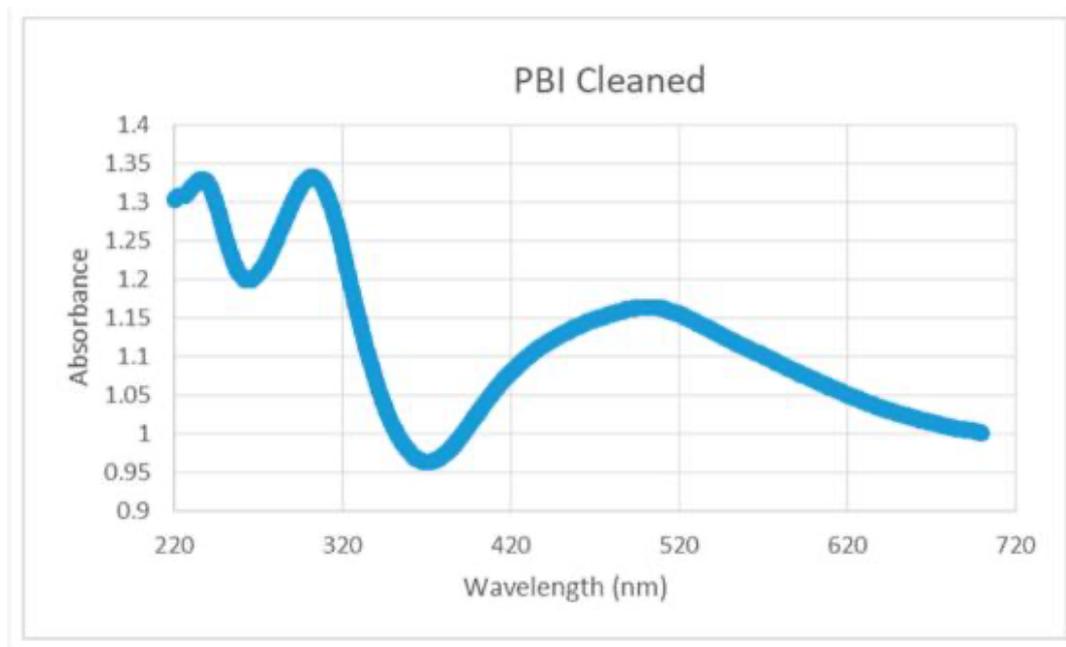


图 7. 聚苯并咪唑 (PBI) (Celazole) 的紫外-可见光吸收光谱。

## 四、讨论

PBI 的紫外-可见光吸收光谱具有亚氨基 ( $-\text{C}=\text{N}$ )、胺 ( $-\text{NH}$ ) 和芳香碳基团的电子激发。波长最长的紫外-可见光带是由亚氨基的吸收引起的，亚氨基在近紫外和紫色区域的吸收较弱，这与 PBI 中 OH 与苯基团结合 (OH-PBI) 的固态计算结果一致，其中对于未与 H 原子结合的氮原

子, N 2s 到 N 2p 的电子跃迁发生在 ca. 480 nm 处。通过 FTIR 分析研究了含有乙烯基 (聚 (2,2'-乙烯-5,5'-双苯并咪唑) 而不是图 1 中所示的苯基) 的 PBI 在光吸收光谱这一区域 (> 300nm) 的光氧化, 并使用以下机理来解释结果: 苯并咪唑单元在氧化降解中充当光敏剂, 形成单线态分子氧 ( $^1O_2$ ), 最终产生羰基、醛和羟基。对于脂肪族胺, 最长波长吸收位于 250nm 以下, 第一个最大值在 220nm 附近, 而 NH 基团中 N 原子的计算激发能量对 OH-PBI 的紫外可见吸收光谱没有贡献。PBI 中芳香基团的光吸收预计具有类似于聚苯乙烯 (PS) 和许多环取代类似物的  $\pi \rightarrow \pi^*$  激发的峰。如-NH<sub>2</sub>, 波长约为 270 nm, 并延伸至真空紫外区域。

PBI 在 253.7 和 184.9 nm 处的紫外光氧化是由于臭氧的反应引起的, 臭氧是由 O<sub>2</sub> 在 184.9 nm 辐射下光解离而形成的 (公式 (1)), 253.7 nm 光子穿过氧气, 引发 PBI 表面的光氧化。与用 253.7/184.9 nm 光氧化研究的 PS 类似, PBI 芳香基团在紫外区域的强烈光吸收导致 C-C sp<sup>2</sup> 基团减少; O(1s)/C(1s) 比增加到  $0.30 \pm 0.03$  (而 PS 为 0.53); 以及 C=O 和/或醛、O-C=O 和/或羧酸以及 O=C-O-C=O 和/或 O-(C=O)-O 部分随处理时间的形成 (表 1)。与 PS 一样, 芳香族基团吸收的辐射的总能量超过键断裂所需的能量, 从而通过反应 (2) 在 PBI 表面产生自由基。反应 (3-7) 说明了涉及 R• 自由基的含羰基化合物的形成。



之前研究了臭氧与 PBI 的反应，在没有辐射的情况下，臭氧是由发电机产生的。通过将臭氧添加到 C=C 和 C=N 键上并与 PBI 中的胺基反应而形成的初级臭氧化物分解，减少了 C-C sp<sup>2</sup> 和 C=N 官能团，增加了 C-N、N-C=O 和含羰基部分的存在，如本研究中所观察到的（表 1 和表 2）。

用蒸馏水清洗处理过的 PBI 表面可使氧饱和度从 20.2 ± 0.7 at % 降低到 17.7 at %，表明由于紫外线照射和初级臭氧化物分解导致键断裂，部分形成了弱边界层。由发电机产生的臭氧导致 O 的浓度从 27 ± 1 at % 下降到 13 at %，并且酸酐基团 O=C-O-C=O 的浓度更高，这是释放 CO<sub>2</sub> 的最氧化形式的碳。

由于 AFM（图 5）和 SEM（图 6）结果未显示表面形貌随紫外光氧化处理时间而发生任何显著变化，因此亲水性的改善主要归因于表面的氧化（图 2）。

## 五、结论

PBI 的紫外可见光吸收光谱显示,亚氨基 (-C=N)、芳香碳和胺基 (-NH) 分别在较短波长下受到电子激发。在一个氧气大气压下,用 253.7 和 184.9 nm 波长的光子对 PBI 膜进行紫外光氧化,使表面的氧浓度升高至  $20.2 \pm 0.7 \text{ at } \%$  的饱和水平。随着处理时间的增加,由于 PBI 中芳香基团的光氧化和与臭氧的反应,C-C  $\text{sp}^2$  和 C=N 基团的浓度显著降低,而 C=O、O-C=O、O-(C=O)-O、C-N 和 N-C=O 含基团的浓度增加。观察到水接触角降低至约  $44^\circ$ ,即亲水性增加,是由于表面的化学变化引起的,因为 AFM 和 SEM 测量没有检测到表面形貌的显著变化。