

化学氧化法聚吡咯导电性能与导电机理*

任 丽[†] 张雪峰 王立新 张福强

(河北工业大学化工学院 高分子材料研究所, 天津 300130)

摘要: 采用化学氧化法制备了导电聚吡咯(PPy). 运用 SEM 和 TEM 表征了 PPy 的形貌, 利用四探针技术测试了材料的电导率, 对影响其电导率的因素进行了讨论, 并对其导电机理进行研究. 结果表明, 氧化剂用量、反应温度、反应时间、掺杂剂的种类等对最终所得材料的导电性能及结构形态有较大的影响. 以苯磺酸钠作掺杂剂, FeCl_3/Py 摩尔比为 1.0, 冰浴条件下, 反应 0.5h 所得材料电导率最高, 为 58.82S/cm, 其中以 2-萘磺酸为掺杂剂所得 PPy 微观形貌呈现罕见的纤维状. 电导率相对较高的 PPy, 说明其本身掺杂状况使它在氧化掺杂时随导带和价带间的能级差减小, 禁带变窄, 载流子移动阻力小; 阴离子的掺杂和脱掺杂变得容易, 因而电导率高.

关键词: 聚吡咯; 化学氧化法; 电导率; 导电性能; 导电机理; 掺杂剂
EEACC: 0560

中图分类号: TN304.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)09-1396-06

1 引言

长期以来, 高聚物一直被视为绝缘材料. 1977 年, 美国科学家 Heeger, MacDiarmid 和日本科学家白川英树(Shirakawa)合作发现, 聚乙炔薄膜经电子受体(I_2 , AsF_5 等)掺杂后, 电导率增加了 9 个数量级, 从 10^{-6} 增加到 10^3S/cm . 这一发现打破了有机高分子聚合物都是绝缘体的传统观念, 开创了新的研究领域——导电聚合物, 这三位教授因此而获得 2000 年度诺贝尔化学奖. 在随后的研究中人们相继发现聚吡咯、聚苯胺等多种共轭结构聚合物经掺杂后电导率均可达到半导体甚至金属导体水平. Su 和 Heeger 等人^[1]详细研究了聚乙炔独特的光、电、磁及热电动势性能, 提出了孤子理论来解释聚乙炔的导电行为, 后来又有人提出了极化子和双极化子理论^[2]. 目前, 导电聚合物已成为一门新型的多学科交叉的研究领域, 越来越受到学术界的关注^[3~13]. 其中导电聚吡咯(PPy)是倍受关注的一种典型导电聚合物, 具有易合成、电导率高、稳定性好、环境无毒性 and 可逆的氧化还原特性等优点, 在微电子、光学、电化学和生物技术等领域有着广泛的应用前景.

本文以水为介质, FeCl_3 为氧化剂, 采用化学氧化法制备聚吡咯, 该制备方法工艺可操作性强、重复性好, 不存在有机溶剂回收问题, 对环境影响小.

PPy 作为一种电子导电聚合物, 电导率是衡量其性能的一个主要指标. 本文考察了氧化剂用量、反应温度、反应时间、掺杂剂的种类对最终所得材料电导率及结构形态的影响, 并对其导电机理进行探讨.

2 实验

2.1 聚吡咯的制备

将一定量氧化剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及掺杂剂加入 100ml 蒸馏水中, 氮气保护下搅拌 15min, 用针管注入 1ml 吡咯, 体系逐渐变黑, 搅拌聚合数小时. 反应结束后, 将产物离心分离, 所得沉淀用去离子水清洗, 然后经超声分散直至清洗为中性, 最后用乙醇洗至无色. 所得沉淀在 50°C 下真空干燥 24h, 经研磨得到聚吡咯黑色粉末.

2.2 表征与测试

2.2.1 电导率测定

采用广州半导体材料研究所生产的 SDY-4 四探针测试仪, 试样在 30MPa 压力下冷压成型(厚度 $>1\text{mm}$).

2.2.2 透射电镜分析(TEM)

采用 Philips TECNAI-F20 透射电子显微镜. 将适量试样粉末于无水乙醇中经超声波分散, 然后用微栅捞取试样进行观测.

* 河北省自然科学基金(批准号: E2007000066)、河北省科技厅博士基金(批准号: 05547003D-4)和河北省教育厅科研计划(批准号: 2005356)资助项目

[†] 通信作者. Email: tjangel@sohu.com
2007-02-06 收到, 2007-04-02 定稿

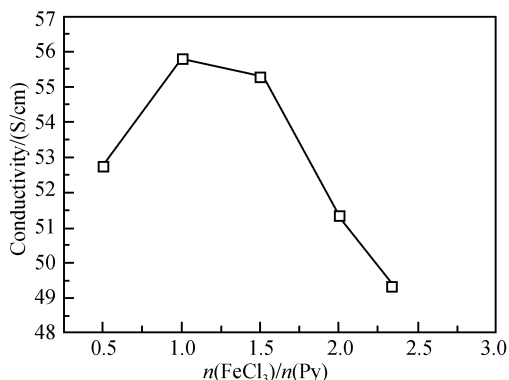


图1 氧化剂用量对 PPy 电导率的影响

Fig.1 Influence of the amount of oxidant on the conductivity of PPy

2.2.3 扫描电镜分析(SEM)

采用荷兰 Philips 公司 XL30 型扫描电子显微镜.将样品粉末用双面胶固定在样品盘,利用辉光放电喷金处理,然后进行测试.

2.2.4 振实密度的测定

称取 m 克 PPy,将其倒入 5ml 的量筒中,用拇指堵住量筒口垂直振量筒,直至筒内试样体积不再减小为止,记录试样体积 V ,则待测产物的密度 $\rho = m/V$.

2.2.5 电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP)

采用美国 Thermo Jarrell-Ash 公司 ICP-9000 型电感耦合等离子体发射光谱仪,运用电感耦合等离子体光谱计测试 S 元素.

3 结果与讨论

3.1 氧化剂用量对 PPy 电导率的影响

PPy 的导电性能与其共轭链长度、结构有序度、掺杂水平及微观结构形貌等密切相关.长的共轭长度对于实现高电导率是必须的.但是,其共轭长度却常常无规地被链的缺陷或单键的内旋转所打断,使共轭结构遭到破坏,结果使相邻的共轭 π 电子链段偏离共面性.实际上,一个导电高分子链总是可看成由不同共轭长度的共轭 π 电子链段所组成的嵌断共聚物,电导率的高低主要取决于聚合时形成的 PPy 结构.

氧化剂 FeCl_3 在体系中具有氧化剂和掺杂剂的双重作用,PPy 在合成时就转变为掺杂态,即掺杂剂在合成期间进入聚合物基质中.根据 Bredas 等人提出的能带结构模型,聚合物受不同程度的氧化时,能带结构发生相应的变化,当然电导率随之变化.氧化剂用量对 PPy 电导率的影响见图 1.

表1 反应温度对 PPy 电导率的影响

Table 1 Influence of temperature on the conductivity of PPy

	电导率/(S/cm)	振实密度/(g/ml)	S 含量/%
常温(20℃)	30.30	0.1250	3.1
冰浴(0℃)	58.82	0.1460	3.6

由图可见,产物的电导率随氧化剂用量的增加呈先上升后下降的趋势.当 FeCl_3/Py 摩尔比 < 1.0 时,掺杂剂的作用更为明显, FeCl_3 作为 p-型掺杂剂,在掺杂反应过程中作为电子接受体,从 PPy 的大分子 π 键中拉出电子,实质是从价带中除去电子,致使形成可动载流子,进而改变 π 电子能带的能级,使载流子迁移时阻碍减小,材料的电导率提高.当 FeCl_3/Py 摩尔比 > 1.0 时, FeCl_3 浓度相对较高,根据 Nernst 方程,体系的氧化电势升高,过高的氧化电势可能导致 PPy 过氧化,使 PPy 分子链的载流子迁移通路破坏,电导率下降.

3.2 反应温度对 PPy 电导率的影响

反应温度和时间对材料的组成及结构有显著影响,并最终影响材料电导率.表 1 为在反应配料与时间均相同的情况下,常温及冰浴下反应产物电导率、振实密度及掺杂阴离子特征元素 S 含量的比较.

表中数据表明,冰浴下所得 PPy 的电导率、掺杂阴离子含量和振实密度高于常温下所得材料.电导率的增高与振实密度的增大是一致的.根据半导体理论,通常,电导率 $\sigma = ne\mu$,其中 n 为电荷载流子密度, e 为电荷数, μ 为载流子的迁移率.图 3 是载流子在导电聚合物中的迁移示意图.迁移率随着温度变化而变化.载流子密度在一定的温度范围内是基本不变的,所以,电导率随温度的变化主要来自迁

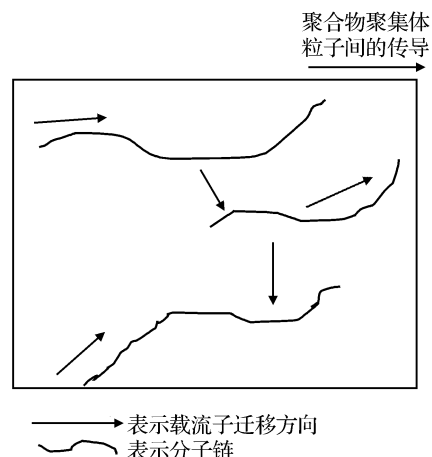


图2 载流子在导电聚合物中的迁移

Fig.2 Migration of current carrier in polymer

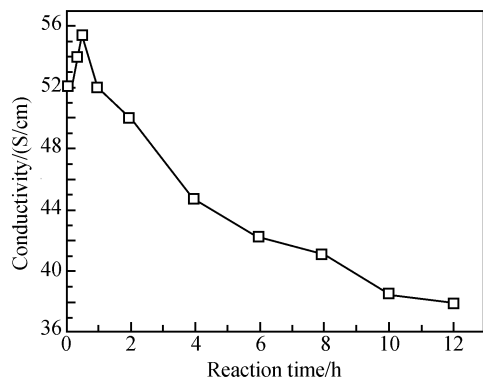


图 3 反应时间对 PPy 电导率的影响

Fig.3 Influence of the reaction time on the conductivity of PPy

移率. 聚合温度越低, PPy 分子链增长较慢, 所以排列比较规整, 聚合物中缺陷结构含量少, 载流子迁移率高, 所以电导率高. 聚合温度相对高时, 聚合物链缺陷增多, π 电子系统的离域被破坏, 所得到的产品电导率低. 当然并不是合成温度越低, 所得 PPy 的性能越完美.

振实密度本质上反应的是物质中分子堆积的紧密程度. 材料的密度越高, 分子链间及聚合物聚集粒子之间的堆积越紧密, 越有利于载流子的传输, 从而得到较高的电导率. PPy 中载流子的传导方式有三种, PPy 分子链内的传导、分子链间的传导和聚合物聚集粒子之间的传导.

3.3 反应时间对 PPy 电导率的影响

图 3 是反应时间对 PPy 电导率的影响. 由图可知, 当反应时间为 0.5h 时电导率达到最高值 55.34S/cm, 原因可能是低温下, PPy 分子链排列比较规整, 聚合物中缺陷结构含量少, 载流子迁移率高, 所以在 0.5h 内, 吡咯单体已充分参与反应, 聚合和掺杂较完全, 产物的共轭链较长, 链缺陷少, 很快达到电导率最高值. 随着反应时间继续延长, 链转移、吡咯环局部过氧化等副反应也随之增加, 链的有序性及共轭度下降, 材料电导率下降.

3.4 掺杂剂种类对 PPy 电导率的影响

掺杂处理是提高导电聚合物导电性与稳定性的重要手段, 化学氧化聚合的结果除产生带正电荷的聚合物外, 抗衡阴离子必须进入聚合物中以保持材料整体的电中性. 本实验选用含等摩尔阴离子的苯磺酸钠 (BSNa)、对甲苯磺酸钠 (TSNa)、 β -萘磺酸钠 (β -NSNa)、十二烷基磺酸钠 (DSNa)、十二烷基苯磺酸钠 (DBSNa) 作掺杂剂, 考察其对 PPy 电导率的影响, 结果见表 2.

表 2 掺杂剂种类对 PPy 电导率的影响

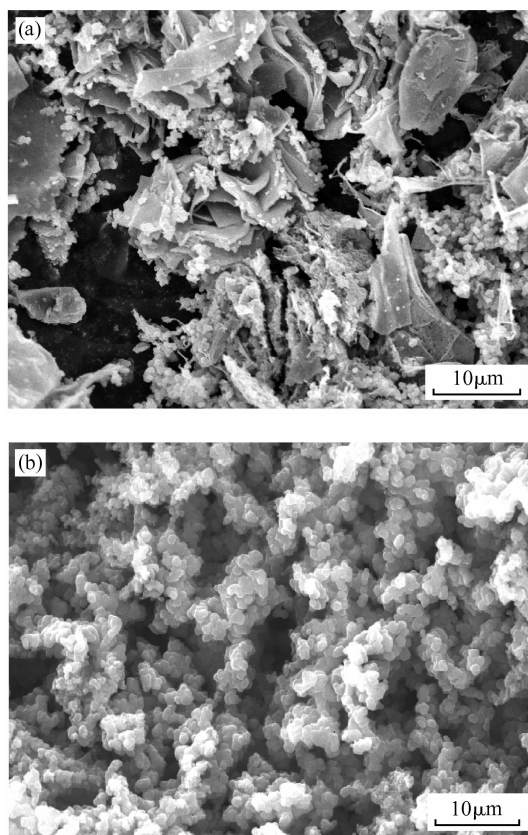
Table 2 Influence of the dopants on the conductivity of PPy

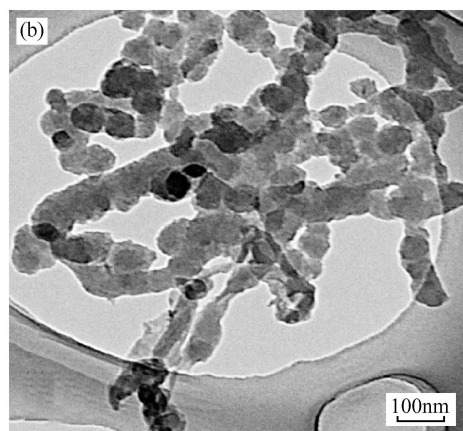
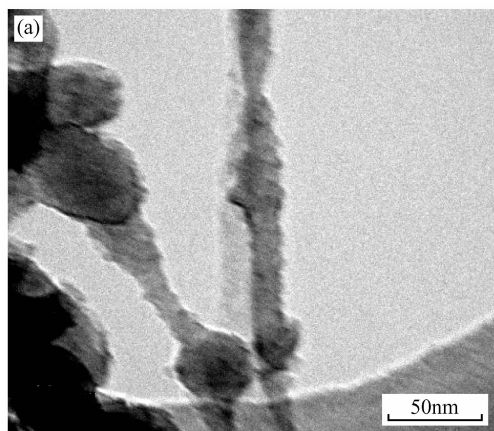
掺杂剂种类	BSNa	TSNa	β -NSNa	DSNa	DBSNa
电导率/(S/cm)	58.82	52.63	45.45	22.22	15.15

显然, BSNa 的掺杂效果最好. 这表明即使是在相同的掺杂水平下, 不同掺杂剂的掺杂效果也是不同的, 掺杂阴离子的体积、亲核性、负电性等特性直接影响电荷在分子链的分布和传输, 并最终影响复合材料的导电性能. 由表 2 可见, 掺杂阴离子体积越大, 材料的电导率越低. BSNa 作掺杂剂所得材料的电导率要远远高于 DBSNa 作掺杂剂所得材料的电导率. 这是由于掺杂阴离子在材料中不仅作为反离子存在以平衡和改善系统中的电子状况, 而且影响分子链之间的排列和聚集. 掺杂阴离子体积小, 有利于 PPy 分子链相互聚集为较完善的导电结构, 掺杂阴离子体积大导致 PPy 分子链相互分离的程度增大, 载流子的链间跳跃受阻, 故电导率降低.

3.5 PPy 的显微形貌

图 4 是选用不同掺杂剂所得 PPy 的 SEM 照

图 4 PPy 的 SEM 照片 (a) β -NSNa 作掺杂剂; (b) BSNa 作掺杂剂Fig.4 SEM of polypyrrole (a) β -NSNa dopant; (b) BSNa dopant

图5 β -NSNa 掺杂所得 PPy 的 TEM 照片Fig.5 TEM images of PPy doped with β -NSNa

片.由图看出,PPy 的形貌有很大差别,BSNa 作掺杂剂所得 PPy 呈颗粒状,粒径较均匀,颗粒聚集在一起;而 β -NSNa 本身是微观片状且微溶于水,以其做掺杂剂时,产物颗粒明显变小,且附着于 β -NSNa 的片层上.这种形貌的显著差别导致了其电导率较大的差距.

图5和图6是不同放大倍数的以 β -NSNa 和 BSNa 掺杂所得 PPy 的 TEM 照片.从图中看出,掺杂剂不仅可通过掺杂改善 PPy 的电导率,而且它在水溶液中的聚集形态也对 PPy 的形貌有着重要影响.PPy 分子主链的相互作用非常强,易聚集成无规的颗粒形貌,此种形貌常见于化学氧化聚合所得 PPy.以 BSNa 掺杂所得 PPy 呈现颗粒状形貌,而以 β -NSNa 掺杂所得 PPy 呈现了纤维状形貌,这种形貌值得关注.分析原因可能是 β -NSNa 微溶于水,在水中形成棒状胶束,冰浴条件下反应进行较慢,吡咯缓慢的在 β -NSNa 的棒状胶束上生长,最终形成规整的纤维状形貌,而 β -NSNa 的片状结构和大的分子尺寸起到了类似于模板的作用,是纤维状 PPy 形成的关键因素.

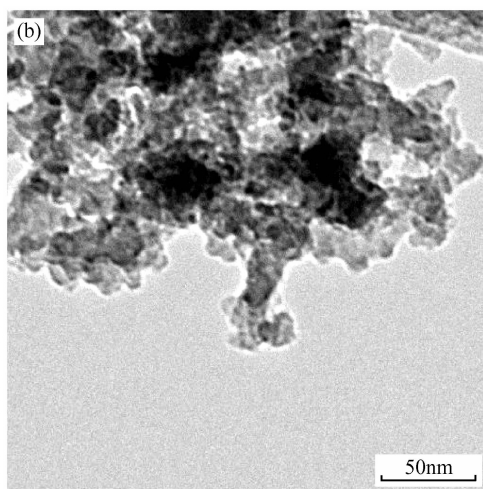
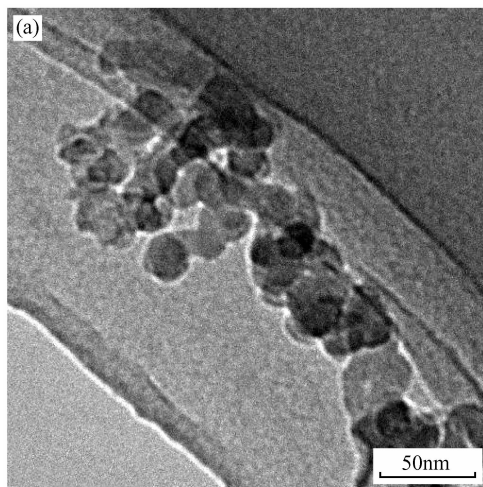


图6 BSNa 掺杂所得 PPy 的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of PPy doped with BSNa

3.6 导电机理分析

“掺杂”(doping)一词来源于半导体化学,指在纯净的无机半导体材料中加入少量不同价态的第二种物质,以改变半导体材料中空穴和自由电子的分布状态.从能带的观点看,掺杂是在能带里放进一些电子或拿走一些电子的手段.通过不同的掺杂可以使电子填充能带到不同的水平.在制备导电聚合物时,为增强材料电导率也可进行类似的“掺杂”操作.电子导电聚合物的导电性能受掺杂剂、掺杂量、温度、聚合物中共轭链的长度的影响.掺杂通常有两种方式:一是同半导体材料的掺杂一样,通过加入第二种具有不同氧化态的物质;二是通过聚合材料在电极表面进行电化学氧化或还原反应直接改变聚合物的荷电状态.两者的目的都是为了在聚合物的空轨道中加入电子,或从占有轨道中拉出电子,通过电子转移过程,使聚合物分子轨道中电子的占有情况

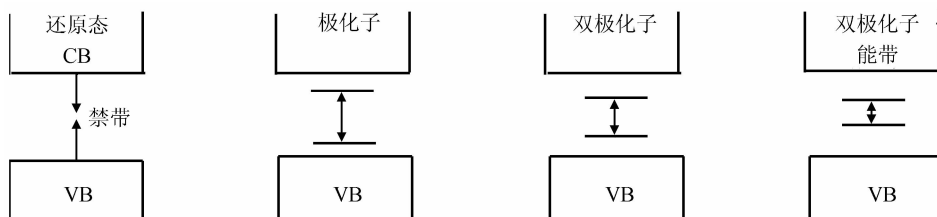


图 7 PPy 能带结构随掺杂量增大的变化
Fig. 7 Different energy bands of PPy after doping

发生变化,进而改变现有 π 电子能带的能级,出现能量居中的半充满能带,减小能带间的能量差,使载流子迁移时的阻力减小。

从凝聚态物理学角度看,掺杂的导电有机聚合物可用半导体模型表示,图 7 是 PPy 能带结构模型,还原态的 PPy 是本征半导体,Fermi 能级 E_F 位于导带(CB)和价带(VB)中央,价带由延续交叠的离域 π 电子共轭轨道形成,而导带由 π^* 轨道形成,禁带宽度约 3.2eV。当聚合物受不同程度的氧化时,能带结构发生相应的变化。电导率相对较高的 PPy,说明其本身掺杂状况使它在氧化掺杂时随导带和价带间的能级差减小,其禁带变得很窄,载流子移动阻力小;阴离子的掺杂和脱掺杂变得容易,因而电导率高。

4 结论

本文以水为介质, FeCl_3 为氧化剂,采用化学氧化法制备了导电 PPy。详细探讨了氧化剂用量、反应温度、反应时间、掺杂剂的种类等对最终所得材料电导率及结构形貌的影响,并对其导电机理进行研究。结果表明,以苯磺酸钠作掺杂剂, FeCl_3/Py 摩尔比为 1.0,冰浴条件下,反应 0.5h 所得材料电导率最高,为 58.82S/cm,其中以 2-萘磺酸为掺杂剂所得 PPy 微观形貌呈现罕见的纤维状。电导率相对较高的 PPy,说明其本身掺杂状况使它在氧化掺杂时随导带和价带间的能级差减小,其禁带变得很窄,载流子移动阻力小;阴离子的掺杂和脱掺杂变得容易,因而电导率高。

参考文献

- [1] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Soliton in Polyacetylene. *Phys Rev Lett*, 1980, B22:2099
- [2] Lippe J, Holze R. Electrochemical in-situ conductivity and polaron concentration measurements at selected conducting polymers. *Synthetic Metals*, 1991, 43(2):2927
- [3] Gao Haixiang, Jiang Tao, Han Buxing, et al. Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles. *Polymer*, 2004, 45(9):3017
- [4] Yang B D, Yoon K H, Chuang K W. Effect of TiO_2 and SiO_2 nanoparticles on the stability of poly(p-phenylene vinylene) precursor. *Synthetic Metals*, 2004, 143(1):25
- [5] Zhang Lijuan, Wan Meixiang. Self-assembly of polyaniline-from nanotubes to hollow microspheres. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(10):815
- [6] Qiu Hongjin, Zhai Jin, Li Shuhong, et al. Oriented growth of self-assembled polyaniline nanowire arrays using a novel method. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(12):925
- [7] Pillalamarri S K, Blum F D, Tokuhiko A T, et al. Radiolytic synthesis of polyaniline nanofibers: a new templateless pathway. *Chemistry of Materials*, 2005, 17:227
- [8] Chiang C K. The bromine doping of polyacetylene. *Physics*, 2003, 321(1/2):139
- [9] Liu Yuchuan, Chung Kuncheng. Characteristics of conductivity-improved polypyrrole films via different procedures. *Synthetic Metals*, 2003, 139(2):277
- [10] Udum Y A, Pekmez K Y. Electropolymerization of self-doped polythiophene in acetonitrile containing FSO_3H . *Synthetic Metals*, 2004, 142(1~3):7
- [11] Xing Shuangxi, Zhao Chun, Jing Shengyu, et al. Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by 'seeding' polymerization. *Polymer*, 2006, 47:2305
- [12] Zhang Zhiming, Wan Mexiang, Wei Yen. Highly crystalline polyaniline nanostructures doped with dicarboxylic acids. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16:1100
- [13] Xia Haibing, Narayanan J, Cheng Daming, et al. Formation of ordered arrays of oriented polyaniline nanoparticle nanorods. *J Phys Chem B*, 2005, 109:12677

Conductivity and Conducting Mechanism of Polypyrrole via Chemical Oxidative Polymerization *

Ren Li[†], Zhang Xuefeng, Wang Lixin, and Zhang Fuqiang

(*Polymer Research Institute, College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

Abstract: Polypyrrole was synthesized by chemical oxidative polymerization. Its morphology was characterized by SEM and TEM, and its conductivity was measured by a four-probe instrument. Influences on its conductivity and conducting mechanism were studied. It was found that the conductivity and morphology are greatly influenced by the amount of oxidant, reaction temperature and time, and the kind of dopants. The conductivity of polypyrrole doped with BSNa was the highest under the condition of molar tation of FeCl_3/Py 1.0, for a reaction time of 0.5h in an ice-bath. It was shown that the polymer chain of the fiber PPy-NSA was identical to that of PPy doped with other sulfonic dopants. The higher conductivity of polypyrrole was due to its doping condition, the narrow gap between the conduction band and valence band, the freer movement of current carriers, and the doping-undoping of anions.

Key words: polypyrrole; chemical oxidative polymerization; conductivity; conducting property; conducting mechanism; dopant

EEACC: 0560

Article ID: 0253-4177(2007)09-1396-06

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. E2007000066), the Foundation of Science and Technology Department of Hebei Province (No. 05547003D-4), and the Foundation of Hebei Education Department (No. 2005356)

[†] Corresponding author. Email: tjangel@sohu.com

Received 6 February 2007, revised manuscript received 2 April 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics