

# 导电高分子材料

(日) 雀部博之 编

科学出版社

## 内 容 简 介

本书是由导电高分子材料领域的专家集体撰写的第一本专著。它从材料科学的角度,把基础理论与应用技术结合起来,系统地介绍了高分子光导体、半导体、金属导体和超导体的基本概念,各类体系的基本特点,结构与性能的关系,导电机制及其应用实例。译者针对原书出版以来的新进展,专门增补一章,扼要地作了综合介绍。书末附有大量参考文献。

本书不失为化学、化工、物理、材料科学等有关专业科研教学人员、研究生和大学生的一本较好的入门参考书;即使是已从事该领域研究多年的研究及工程技术人员,也可从中获得丰富的信息和资料。

雀部博之 監修

導電性高分子材料

CMC, 1984 年第 2 刷

## 导 电 高 分 子 材 料

〔日〕雀部博之 编

曹 锦 叶 成 朱道本 译

责任编辑 郑飞勇

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1989 年 8 月 第 一 版 开本:787×1092 1/32

1989 年 8 月 第 一 次 印 刷 印张:14 3/4

印数:0001—1,880 字数:332,000

ISBN 7 03-001056-6/O·250

定 价: 9.50 元

## 译者前言

导电高分子材料是目前国际上一个十分活跃的研究领域。它已从初期的纯实验室研究扩展到应用研究阶段，成为新一代基础有机电子材料。有关导电聚合物研究的文献目前已发表数千篇之多，但均散见于各种专门期刊及有关的会议文集之中。本书是由导电高分子材料各个领域的专家集体撰写的第一本专著，系统地介绍了有关高分子光导体、半导体、金属导体的基本概念，各类体系的基本特点，结构与性能的关系，导电机制及其应用实例。本书不仅对目前正在大力研究的结构型导电聚合物作了详尽的介绍，对已在工业上广泛应用的复合型导电聚合物也有相当深入的总结。因此本书不失为化学、化工、物理、材料科学等有关专业对导电高分子材料研究领域感兴趣的研究人员、研究生、大学生的一本较好的入门参考书。即使对已经从事本领域研究多年的科研及工程技术人员也可从中获得丰富的信息和资料。

由于这一研究领域发展十分迅速，特别在结构型导电聚合物的研究方面出现了不少实质性的新进展，因此有必要补充新内容，为此译者对原书出版以来的新进展扼要加以综合，作为本书的第四章供读者参考。

本书第一章及第二章1—4节由曹镛译，第二章5、6节及第三章由叶成译，第二章7、8节由朱道本译，第四章由曹镛增补。由于译者水平所限，错误之处真诚希望广大读者批评指正。

译者衷心感谢钱人元先生建议译出此书并在翻译过程中

给予宝贵指教,感谢王佛松先生百忙中审阅了本书的第四章,  
感谢李素珍同志在清稿中的帮助。译者特别要感谢本书责任编辑郑飞勇同志在本书出版全过程中多方面的帮助和指教。

译者

1988年1月26日

## 序 言

聚合物过去一般都是作为绝缘材料来使用的。但是近年来开发的具有导电功能的树脂新材料突然崭露头角，并已在多种材料中得到了应用。特别是最近，人们期望能研制出可用作电磁干扰屏蔽材料和微电子学材料的新型高分子材料。

进行导电聚合物的研究时所面临的问题是，究竟是侧重于充分利用现有导电聚合物的某个特点还是侧重于专门针对某个特性去开发新的材料。此外，用一般的化学方法来进行分子设计无疑是重要的，但用物理方法控制分子的聚集状态并在此基础上进行功能设计也很重要。

另一个重要问题涉及到导电聚合物的应用目标。一种想法是开发具有能与金属相匹敌的电导率的材料以代替现行的铜线作为输电缆或印刷线路板的布线。这种设想果真能实现吗？问题是目前正在开发中的导电高分子材料大都像聚乙炔那样，环境稳定性较差，脆性大，加工性欠佳；因此很难说这是充分发挥了高分子材料的特点。其它正在研究的应用还有利用聚乙炔的掺杂或脱掺杂现象的有机电池（可充放的二次电池），利用聚噻吩的氧化-还原（掺杂与脱掺杂）过程中的电致变色的显示装置等。但这些都不是直接利用导电性本身，而是利用了它的其它一些特性的结果。

本书主要讨论导电高分子材料的机制、种类、合成及制造，是在从基础理论到应用技术的角度上把目前这一领域技术方面存在的问题及将来的发展前景等有关资料全都收集起来的基础上编辑而成的。

本书各章的执笔者都是相应领域第一线的研究人员和技术人员。尤其是,我们还邀请了世界有名的权威 S. J. Porter 博士及 A. G. MacDiarmid 教授撰写了有关章节,提供了最新的技术信息。

导电高分子材料的应用领域很广,如果本书不仅对电气、电子材料工业,而且也对化学工业的技术开发人员能够有所裨益并成为他们的案头参考书的话,编辑同仁将甚感欣慰。

CMC 编辑部

1983年11月

## 执笔者一览表(按文中出现顺序)

- 崔部博之 理化学研究所,生体高分子物理研究室  
白川英树 筑波大学物质工学系  
横山正明 大阪大学工学部  
吉野胜美 大阪大学工学部  
金丸文一 大阪大学产业科学研究所  
山中昭司 广岛大学工学部  
城田靖彦 大阪大学工学部  
宫坂启象 东京工业大学工学部  
住田雅夫 东京工业大学工学部  
A. G. MacDiarmid 美国宾夕法尼亚大学化学系  
S. J. Porter 美国宾夕法尼亚大学化学系  
G. T. Davis 美国国家标准局  
C. K. Chiang 美国国家标准局  
小林征男 昭和电工(株)综合技术研究所  
杉山征人 帝人(株)中央研究所  
西田善行 大赛璐化学工业(株)综合研究所  
磯松则夫 大赛璐化学工业(株)综合研究所  
福田 健 信越化学工业(株)硅酮电子材料研究所  
佐佐紘造 三井东压化学(株)中央研究所

# 目 录

<b>第一章 导电聚合物的基本概念</b> ..... <b>崔部博之</b>	<b>1</b>
1. 导电的机制.....	1
1.1 电导率的定义.....	1
1.2 载流子的种类.....	4
1.3 载流子的产生.....	8
1.4 载流子的迁移.....	20
1.5 交流电导.....	38
2. 导电聚合物的特征.....	41
2.1 共轭聚合物.....	41
2.2 掺杂.....	47
2.3 电荷转移复合物.....	51
2.4 超导电的可能性.....	54
3. 导电聚合物今后的课题.....	59
<b>第二章 导电聚合物的基础理论</b> .....	<b>61</b>
1. 共轭聚合物..... <b>白川英树</b>	61
1.1 共轭聚合物与低维性.....	61
1.2 一维自由电子模型.....	64
1.3 简单 Hückel 分子轨道法的处理.....	70
1.4 一维金属的失稳性.....	73
1.5 共轭聚合物的化学掺杂及导电性.....	75
1.6 孤子与极化子.....	81
1.7 共轭聚合物的电化学.....	84
2. 电荷转移型聚合物..... <b>横山正明</b>	87
2.1 有机固体中的电荷转移.....	87



2.2	低分子电荷转移复合物及离子自由基盐的导电性	89
2.3	电荷转移型聚合物	103
3.	有机一维导体·····吉野胜美	121
3.1	引言	121
3.2	低维物质特有的物理现象	122
3.3	高分子导体 (SN) <sub>x</sub>	125
3.4	电荷转移复合物	139
3.5	其它一维导体	148
4.	有机层间化合物·····金丸文一, 山中昭司	151
4.1	引言	151
4.2	层间吸附分子的键合与排列	154
4.3	金属二硫属化合物的层间化合物	162
4.4	金属卤氧化物的层间化合物	169
4.5	结语	175
5.	光电导聚合物·····城田靖彦	175
5.1	引言	175
5.2	光电导的基本概念	176
5.3	光电导的机制	180
5.4	聚合物的结构与光电导	191
5.5	光电导聚合物的概况	193
5.6	有机光电导体在电子照相用感光材料方面的应用	195
5.7	有机太阳能电池材料方面的应用	203
6.	导电高分子复合材料·····宫坂启象, 住田雅夫	205
6.1	引言	205
6.2	导电性复合材料的结构	206
6.3	关于电导率的突变——渗滤阈值	208
6.4	导电机制	218
6.5	开关效应	228

6.6	交流特性 .....	231
6.7	粒子型复合材料的其它问题 .....	233
6.8	微细纤维复合材料 .....	234
7.	导电聚合物: p型和n型掺杂的概念.....	
	..... A. G. MacDiarmid, S. J. Porter	237
7.1	引言 .....	237
7.2	聚乙炔——典型的导电聚合物 .....	239
7.3	导电聚合物的p型和n型掺杂 .....	249
7.4	氧化还原电位在优选和预言p型和n型掺杂剂中 的作用 .....	252
7.5	p型掺杂聚乙炔的水稳定性 .....	265
7.6	聚乙炔用于催化电极 .....	266
7.7	聚乙炔用作水溶液电解质二次电池的电极材料... .....	268
7.8	聚乙炔的质子酸掺杂 .....	270
7.9	结语 .....	272
7.10	精选的聚乙炔电对和其它电对的氧化电位 .....	273
8.	聚合物的高离子导电.....	
	..... G. T. Davis, C. K. Chiang	273
8.1	引言 .....	273
8.2	聚环氧乙烷-碱金属盐 .....	274
8.3	除聚环氧乙烷外其它聚合物的离子导电 .....	286
8.4	结语 .....	288
<b>第三章</b>	<b>导电聚合物的应用技术.....</b>	<b>290</b>
1.	导电膜.....小林征男	290
1.1	引言 .....	290
1.2	聚乙炔电池 .....	291
1.3	固体电解质聚乙炔电池 .....	299
1.4	聚对亚苯基电池 .....	300
1.5	塑料电池性能的比较 .....	302

1.6	其它用途 .....	304
2.	透明导电膜 .....	杉山征人 304
2.1	引言 .....	304
2.2	透明导电膜的种类与特点 .....	305
2.3	透明导电膜的应用 .....	322
2.4	结语 .....	327
3.	透明导电性电磁波屏蔽膜 .....	
	.....西田善行, 磯松则夫	327
3.1	引言 .....	327
3.2	电磁波屏蔽与其标准 .....	328
3.3	电磁波屏蔽膜特性的评价 .....	331
3.4	透明导电膜的电磁波屏蔽特性 .....	334
3.5	透明导电性电磁波屏蔽膜的课题与展望 .....	341
4.	导电橡胶 .....	福田 健 342
4.1	引言 .....	342
4.2	导电橡胶的开发 .....	343
4.3	导电硅橡胶的应用 .....	361
4.4	结语 .....	373
5.	导电涂料 .....	佐佐紘造 375
5.1	引言 .....	375
5.2	导电涂料的组成 .....	376
5.3	导电涂料的特点 .....	377
5.4	导电涂料的用途 .....	381
5.5	结语 .....	386

#### 第四章 导电聚合物研究的新进展 .....

曹镛 387

1.	新导电聚合物的研制 .....	387
1.1	高取向导电聚合物 .....	387
1.2	合成聚乙炔膜的新催化体系 .....	390
1.3	可溶性导电聚合物 .....	391
1.4	聚苯胺 .....	392

1.5	电化学聚合 .....	394
1.6	分子复合型导电聚合物 .....	397
1.7	非电荷转移型(单组分)导电聚合物 .....	398
2.	掺杂机制与导电性 .....	399
2.1	掺杂的化学过程 .....	399
2.2	导电聚合物的金属性 .....	400
2.3	共轭长度与导电性 .....	401
2.4	晶体结构 .....	401
3.	导电机制与孤子模型 .....	402
3.1	聚乙炔中的孤子态 .....	402
3.2	支持孤子模型的实验事实 .....	407
3.3	激光诱导光吸收 .....	413
3.4	具有非简并基态体系中的双极化子态 .....	420
4.	应用研究 .....	420
5.	展望 .....	421
	参考文献 .....	423

# 第一章 导电聚合物的基本概念

## 1. 导电的机制

### 1.1 电导率的定义

如果以通过电流之难易作为尺度来对物质进行分类的话,可以分为导体、半导体、绝缘体。为此这里必须首先确定量度物质导电特性的尺度。如图 1.1 所示,对物质加电压  $V$  时

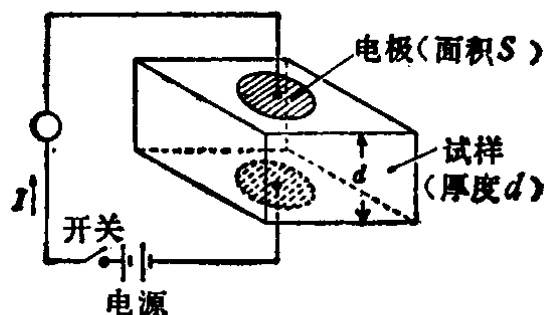


图 1.1 电流的测定法

由于物质中存在的带电粒子(离子、电子、空穴)的移动产生了电流,因此,随电极面积  $S$ 、试样厚度  $d$ 、外加电压  $V$  之不同,即使同一种物质,其电流  $I$  的大小也随之发生变化(即  $I = gV$ ,  $g$  为电导)。为了排除电流测定时试样大小 ( $S$  和  $d$ ) 造成的影响,引入电流密度的概念,同时将外加电压换算成电场强度  $E(E = V/d)$ , 则可得式 (1.1):

$$J = \sigma E \quad (1.1)$$

$\sigma$  表示在“电场”的作用下电流密度响应的作用-响应函数,在欧姆定律成立的范围内它是物质的本征参数:

$$\sigma = J/E = g \cdot \frac{d}{S} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (1.2)$$

因此将  $\sigma$  称之为电导率，并把它作为电流通过物质的难易程度的尺度。

把一些物质按其电导率之对数进行分类，示于图 1.2；大体上， $\log \sigma < -10$  的物质称为绝缘体， $-10 \leq \log \sigma \leq 2$  为半导体， $\log \sigma \geq 2$  为导体， $\log \sigma \geq 20$  为超导体。本书的讨论对象是高分子材料，而一般高分子材料都是绝缘体；但具有某些特殊分子结构的材料或通过掺杂在分子水平进行复合形成的复合物的电导率则可扩展到从半导体到导体之间的宽广范围。详细内容将在第二章中阐述。

在电场强度  $E$  的作用下，单位体积内  $n$  个具有电荷量  $q$  的载流子 ( $n$  为载流子浓度) 以速度  $v$  运动时的电流密度  $J$  可由下式表示：

$$J = q \cdot n \cdot v \quad (1.3)$$

设  $\mu$  为单位电场强度下载流子的迁移速度，称作迁移率，

$$\mu = v/E (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}),$$

代入式 1.3 得  $J = qn\mu E$ ，将此式与式 (1.1) 进行比较，则电导率的表达式为：

$$\sigma = qn\mu \quad (1.4)$$

当同时有几种载流子存在时，电导率为各种载流子贡献之和：

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (1.5)$$

因此，要理解某种物质的电导现象，就必须明确：

- (1) 参与迁移的是哪种载流子 (有关载流子类别的问题)；
- (2) 其数量有多大 (有关载流子浓度、载流子的产生过程的问题)；
- (3) 迁移速度的大小 (有关载流子输运过程的问题)。

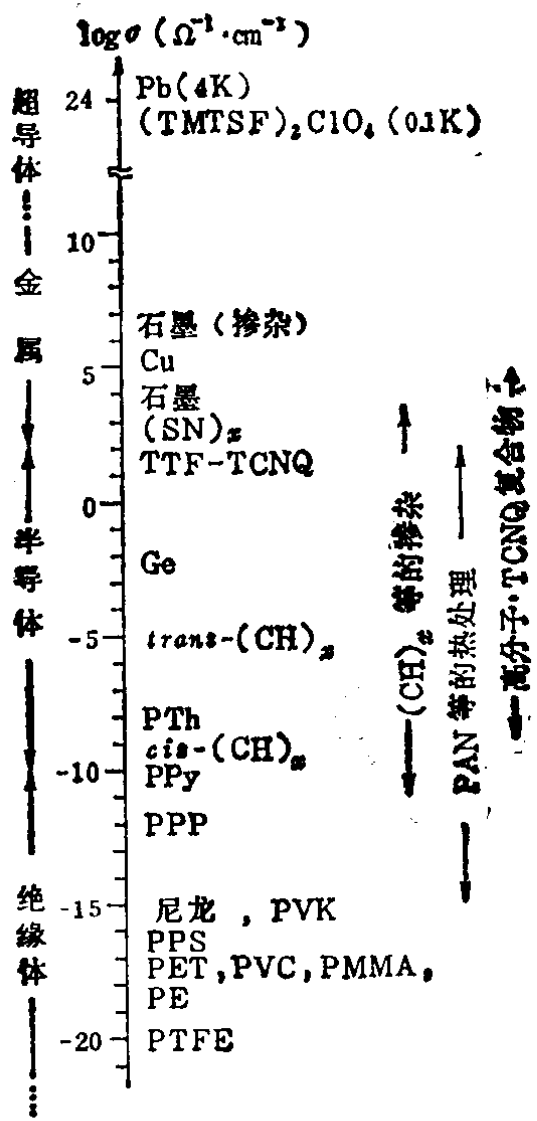


图 1.2 各种物质的室温电导率(对数坐标)

PTFE. 聚四氟乙烯 PE. 聚乙烯 PVC. 聚氯乙烯 PET. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PVK. 聚乙烯吡唑 PA. 聚乙炔 (SN)<sub>x</sub>. 聚硫氮 PPy. 聚吡咯 PTh. 聚噻吩 PPP. 聚对亚苯基 PPS. 聚苯硫醚 TTF. 四硫富瓦烯 TCNQ. 四氰基对苯醌二甲烷 TMTSF. 四甲基四硒富瓦烯

关于第(1)项载流子种类的问题, 首先必须确定它是离子性的还是电子性的(电子或空穴); 当确定为离子性时, 还需进一步确定该离子的符号及价态(例如高分子材料中的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等). 关于(2)项中的载流子浓度、载流子的产生过程的问题, 必须了解载流子是按哪种机制产生的, 它们是物质的本征载流子还是由于杂质等外因所引起的非本

征载流子，以及所产生的载流子的绝对量。关于(3)项载流子的输运过程，则必须了解载流子是以在某些位置间跳跃的机制迁移的，还是象半导体那样形成能带，载流子在能带中经反复碰撞而迁移的(在某些情况下载流子是在禁带中的定域能级间跳跃迁移的)。下面就(1)、(2)、(3)中各点分别加以详细说明。

## 1.2 载流子的种类

与无机晶体不同，高分子材料是由许多经共价键键合起来的小分子重复单元组成的。由于聚合物的聚合过程中一般需使用催化剂并承受高温-高压等条件，因而在聚合物中常含有离子性的杂质或各种分解产物。即使加以精制，离子性杂质仍可达数 ppm，对离子性电导有贡献。另一方面，高分子材料中电子性载流子的浓度一般很小，即使存在少量电子性载流子，一般也都被深定域能级或陷阱所俘获而不易移动。对于禁带宽度较小或通过掺杂产生很多浅定域能级的聚合物，热活化产生的电子性载流子将对电导有很大影响。

一般来说，聚合物中离子电导和电子电导同时存在，只是程度不同而已，视温度、压力、光、电场等外界条件的不同其中某一种处于支配地位而被优先检测到。一般不易判别处于支配地位的载流子究竟是离子性还是电子性的。但是可由表 1.1 所提出的判据对此进行一些推断。关于尼龙中由于质子的迁移而放出氢气的报告就是所列出的判据中直接观察到物质迁移的一例。区别离子性或电子性电导的最有效方法是观测在加压下电导的变化，但这种方法需要专门设备，因此不是一种简便易行的方法。

对于离子性电导来说，作为载流子的离子的符号(正或负)及其价态(一价或二价)十分重要。例如催化剂残留物离



表 1.1 导电机制的判据

现象	电子电导	离子电导
物质的输送	无	有
结晶度	增加	减少
交联度	增加(?)	减少
玻璃化转变	不敏感	敏感
压力	增加	减少
可塑性	减少(?)	增加

子中对电导有贡献的主要是正离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等),而负离子 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  等)因其离子半径较大,迁移率较小,对电导的贡献也小。相反,当高分子发生热分解时,负离子被释放而高分子本身成为正离子,故此时对离子电导作贡献的主要是负离子。图 1.3 示出了聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 中的聚合催化剂残留物对其电导的影响。其中 PET-I 为无催化剂聚合产物,杂质浓度最低,其余依 PET-III、-II、-0 之序,催化剂残留离子浓度渐增。图中

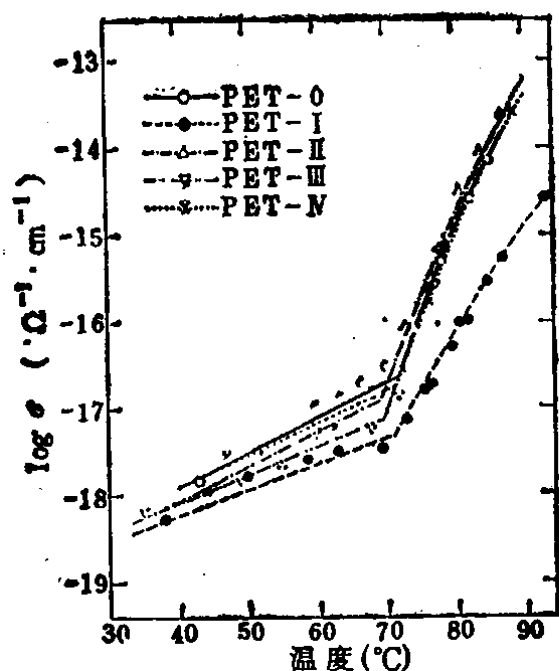


图 1.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯中杂质离子对电导的影响<sup>[1]</sup>