

P

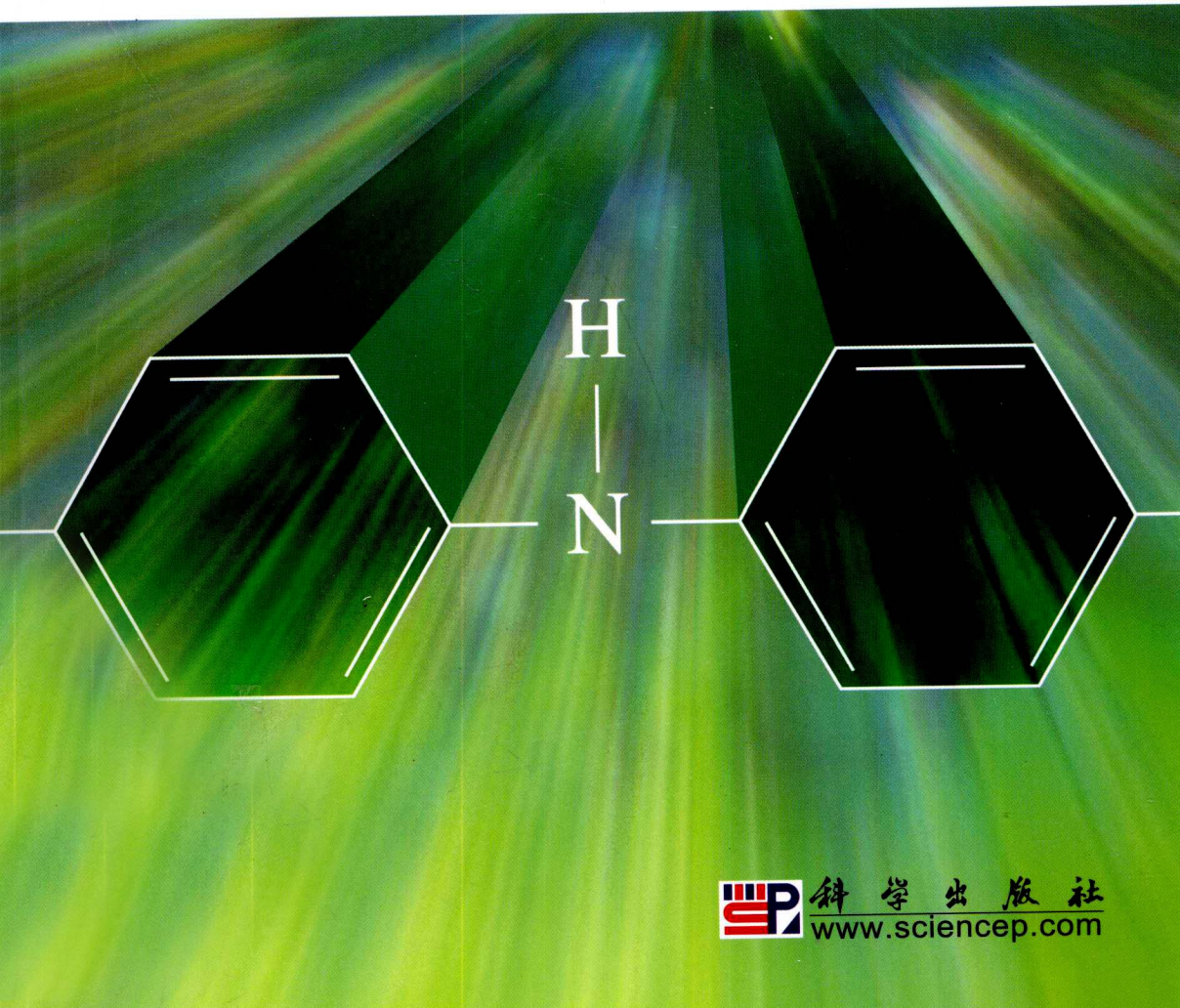
A

N

I

导电聚苯胺的制备及应用

黄惠 郭忠诚 编著



导电聚苯胺的制备及应用

黄 惠 郭忠诚 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

聚苯胺是重要的导电高分子材料之一,合成聚苯胺的原料易得,合成方法简便,被认为是最有可能实现工业化应用的导电聚合物。它具有优异的导电性、氧化还原特性、电催化性能、电致变色行为、质子交换性及光电特性等优点,已被广泛应用于抗静电、电磁屏蔽、防腐涂料、发光二极管、电致变色窗口、光控开关等重要领域。

本书以作者多年的研究成果为基础,系统地介绍聚苯胺的性质、导电机理、合成方法、掺杂方式及相关的应用,同时也介绍了聚苯胺的商业化现状和应用拓展。特别是对苯胺在双组分体系中的聚合进行了跟踪,并探讨了苯胺的聚合机理;同时,也采用有机/无机酸共掺杂制备聚苯胺,并探讨其导电机制和掺杂机制。

本书可供化工领域科研、生产及产品开发技术人员参考,也可作为高等院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚苯胺的制备及应用/黄惠,郭忠诚编著. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-029275-9

I. ①导… II. ①黄…②郭… III. ①导电聚合物-苯胺-制备-研究 IV. ①TQ246.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 205800 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 11 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 11 月第一次印刷 印张: 9

印数: 1--2 200 字数: 171 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

聚苯胺(polyaniline),简称 PANI,是一种十分重要的导电高分子聚合物,它不仅具有原料易得,合成方法简便,优异的导电性、氧化还原特性、电催化性能、电致变色行为、质子交换性及光电特性等优点,而且还可以与许多无机、有机、高分子化合物结合而形成多种具有独特功能的、其他化合物不可比拟的新型材料。因此 PANI 自从 1984 年被 MacDiarmid 等重新开发以来,以其良好的热稳定性、化学稳定性和电化学可逆性,优良的电磁微波吸收性能,潜在的溶液和熔融加工性能,还有独特的掺杂现象等特性,成为现在研究进展最快的导电高分子材料之一。以聚苯胺为基础材料,目前正在开发许多新技术,使它不仅在抗静电、电磁屏蔽、防腐涂料、介电材料等方面得到广泛应用,而且在发光二极管、电致变色窗口、分子电路、电子膜、光电池、光控开关等高科技领域得到广泛应用。

本书以作者多年的研究成果为基础,并参考大量的国内外研究资料写成。书中详细、系统地介绍了 PANI 的性质、导电机理、合成方法、应用领域等方面的内容。

本书的编著情况为:郭忠诚(第一、六章)、黄惠(第二、三、四、五章)。

希望本书的出版能够对有关科研、生产工作人员起到抛砖引玉的作用。由于作者的水平有限,机理探讨和应用研究仍然不够深入,书中难免还有错漏之处,敬请读者批评指正。

作者

2010 年 8 月于昆明

目 录

前言

第 1 章 导电高分子绪论	1
1.1 导电高分子的发现与发展	1
1.2 导电高分子的分类及特点	3
1.2.1 结构型导电高分子	4
1.2.2 复合型导电高分子	5
1.2.3 超导型导电高分子	7
1.3 导电高分子的合成与掺杂	9
1.3.1 导电高分子的合成	9
1.3.2 导电高分子掺杂	10
1.4 导电高分子的导电机理	12
1.4.1 电子导电机理	12
1.4.2 离子导电机理	15
1.5 导电高分子材料的应用	17
1.5.1 导电材料	17
1.5.2 显示材料	17
1.5.3 电极材料	17
1.5.4 电子器件	18
1.5.5 电磁屏蔽材料	19
1.5.6 隐身材料	19
1.5.7 金属防腐和防污	19
1.6 导电高分子材料存在的问题及挑战	19
参考文献	21
第 2 章 聚苯胺的结构及基本性质	22
2.1 聚苯胺的概述	22
2.2 聚苯胺的结构	22
2.2.1 聚苯胺的分子结构	23
2.2.2 聚苯胺的几何构型	26
2.3 聚苯胺的基本性质	27
2.3.1 可溶性	27

2.3.2 导电性	27
2.3.3 氧化还原可逆性	28
2.3.4 电化学性质及电致变色行为	28
2.3.5 光电性质及非线性光学性质	29
2.3.6 微波吸收特性	29
2.4 聚苯胺的能带结构分析	30
2.5 聚苯胺的导电机理	32
2.5.1 导电机理	33
2.5.2 聚苯胺的导电模型	34
2.5.3 导电与结构之间的关系	35
2.5.4 聚苯胺的导电分析	36
参考文献	36
第3章 聚苯胺的合成及掺杂	39
3.1 聚苯胺的化学合成	39
3.1.1 化学聚合机理分析	39
3.1.2 影响聚苯胺导电性的主要因素	41
3.1.3 化学聚合的理论分析	47
3.1.4 化学聚合的方法	50
3.1.5 化学合成聚苯胺工艺条件的确定	51
3.2 聚苯胺的电化学合成	53
3.3 聚苯胺的其他合成方法	55
3.4 聚苯胺的掺杂	56
3.4.1 掺杂机制	56
3.4.2 掺杂物质	58
3.4.3 掺杂方法	59
3.4.4 掺杂与脱掺杂过程	60
参考文献	61
第4章 丙酮/水双组分体系中聚苯胺的制备与表征	64
4.1 实验部分	64
4.2 PANI-SA 性能评价及其影响因素	66
4.2.1 复合氧化剂中两组分含量对 PANI-SA 性能的影响	66
4.2.2 复合氧化剂用量对 PANI-SA 性能的影响	66
4.2.3 丙酮与水配比对 PANI-SA 性能的影响	68
4.2.4 反应温度对 PANI-SA 性能的影响	70
4.2.5 反应时间对 PANI-SA 性能的影响	72

4.2.6 H_2SO_4 浓度对产物性能的影响	73
4.3 PANI-SA 和 PANI-EB 结构及表面形貌	74
4.3.1 FTIR 分析	75
4.3.2 Raman 分析	76
4.3.3 UV-vis 分析	77
4.3.4 元素分析	78
4.3.5 SEM 分析	78
4.4 聚合机理探讨	79
4.4.1 聚合过程的开路电位	79
4.4.2 中间体产物的 FTIR 分析	80
4.4.3 聚合机理初探	81
参考文献	83
第 5 章 有机/无机酸共掺杂聚苯胺的制备与表征	85
5.1 实验部分	85
5.2 PANI-SSA+SA 的性能及影响因素	86
5.2.1 不同质子酸掺杂对产物性能的影响	86
5.2.2 复合掺杂剂中两组分含量对产物性能的影响	87
5.2.3 复合掺杂剂用量对产物性能的影响	90
5.2.4 聚合温度对产物性能的影响	93
5.2.5 反应时间对产物性能的影响	97
5.3 PANI-SSA+SA 的热稳定性	98
5.3.1 PANI-SSA+SA 的热分析	98
5.3.2 温度对 PANI-SA+SSA 电阻率的影响	100
5.3.3 温度对 PANI-SA+SSA 结晶的影响	104
5.3.4 温度对 PANI-SA+SSA 结构的影响	105
5.3.5 结构变化机理分析	107
5.4 PANI-SA+SSA 掺杂机制及导电机制初探	108
5.4.1 PANI-SA+SSA 掺杂机制初探	108
5.4.2 PANI-SA+SSA 导电机制初探	111
参考文献	113
第 6 章 聚苯胺的应用与商业化现状	115
6.1 聚苯胺的应用	115
6.1.1 导电材料	115
6.1.2 能源材料与电催化材料	116
6.1.3 防腐材料	117

6.1.4 防静电材料	119
6.1.5 电磁屏蔽和隐身材料	120
6.1.6 在化学、生物传感器中的应用	121
6.1.7 电致变色材料	122
6.1.8 其他方面的应用	123
6.2 聚苯胺的商业化现状	124
6.3 应用拓展	125
参考文献	126
附录 相关数据	130
附录 1 $L_{25}(5^4)$ 正交实验表及实验结果	130
附录 2 电阻直观分析表	131
附录 3 产率直观分析表	132
附录 4 主要化学试剂	133
附录 5 主要缩写符号及单位	133
附录 6 主要检测设备	134

第 1 章 导电高分子绪论

1.1 导电高分子的发现与发展

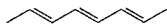
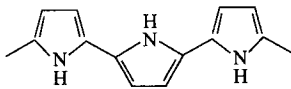
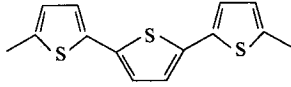
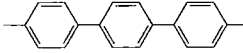
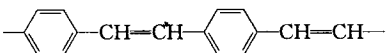
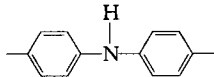
众所周知,人们日常见到的人工合成有机聚合物都是不导电的绝缘体。常规高分子材料的这一性质在实践中已经得到了广泛的应用,成为绝缘体材料的主要组成部分之一。但是自从 1973 年有科学家发现四硫富瓦烯-7,7,8,8-四氰二次甲基苯醌电荷转移复合物具有超导涨落现象;1974 年日本筑波大学的白川英树(H. Shirakawa)研究室在意外的情况下于高催化剂浓度下合成出具有交替单键和双键结构的高顺式聚乙炔(PA)。随后白川英树与美国高分子化学家艾伦·黑格(A. J. Heeger)和艾伦·麦克迪尔米德(A. G. MacDiarmid)等合作研究,发现此聚乙炔薄膜经过 AsF_5 或 I_2 掺杂后,呈现明显的金属特征和独特的光、电、磁及热电动势性能。结果发现聚乙炔薄膜的电导率增加了 10^9 倍,达到 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远远超过此前所有的聚合物,而且伴随着掺杂过程聚乙炔薄膜的颜色也由银灰色转变为具有金属光泽的金黄色。可能是考虑到此类物质的导电机理和特征类似于金属导体,因此也有人称其为“金属化聚合物”(metallic polymer),或者称为“合成金属”(synthetic metals)。导电聚合物这一性质的发现对于高分子物理和高分子化学的理论研究是一次划时代的事件。有机聚合物的电学性质从绝缘体向导体的转变,对有机聚合物基础理论研究具有重要意义,促进了分子导电理论和固体离子导电理论的建立和发展。更因为导电聚合物潜在的巨大应用价值,导电高分子材料研究引起了众多科学家的参与和关注,并诞生了导电高分子这一自成体系的多学科交叉的新的研究领域,并迅速发展成为世界范围内化学、电化学、固体物理与半导体物理等学科的研究热点。2000 年 10 月,瑞典皇家科学院将 2000 年的诺贝尔化学奖授予艾伦·黑格、艾伦·马克迪尔米德和白川英树,以奖励他们成功开发了导电高分子材料,充分表明了科学界对该领域研究的高度重视和鼓励^[1]。“合成金属”概念的建立和导电高分子领域的出现,不仅打破了高分子材料为绝缘体的传统观念,而且为低维固体电子学和分子电子学的建立和发展打下了基础,具有重要的科学意义。

导电高分子也称为导电聚合物,即具有明显聚合物的特征,如果在材料两端加上一定的电压,材料中有电流通过,即具有导电体的性质,同时具有以上两种性质的材料称为导电高分子材料。虽然同为导体,导电聚合物与常规的金属导体不同,

它属于分子导电物质,而后者是金属晶体导电物质,因此其结构和导电方式也就不同。导电高分子根据材料的组成可以分为复合型导电高分子(composite conductive polymers)和本征型导电高分子(intrinsic conductive polymers)两大类,后者也被称为结构型导电高分子(structure conductive polymers)。一般情况下,结构型导电高分子是由具有共轭 π 键的高分子经化学或电化学“掺杂”,使其由绝缘体转变为导体的一类高分子材料。而复合型导电高分子是由导电填料与通用高分子材料复合而成。通常将高分子半导体和高分子导体,统一称为导电高分子,也称导电高分子材料。从广义上讲,导电高分子属于功能高分子的范畴。

随后几年中,人们相继发现了一大批共轭 π 键聚合物,如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯撑、聚对苯乙烯和聚苯硫醚等,经过掺杂后,电导率可达到半导体甚至是金属导体的水平,见表 1.1。它们的出现不仅为低维电子学的产生奠定了基础,而且因导电高分子具有特殊的结构和优异的物理化学性能使它在能源、光电子器件、信息储存传输和处理、传感器、电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术上有广泛、诱人的应用前景^[2~5]。尤其是在隐身技术方面,导电高分子密度低,可以做成很薄的膜,产生的附加重量非常小,能克服无机隐身材料的附加重量大的缺点。因此,导电高分子自发现之日起就成为材料科学的研究热点。这一领域已在世界范围内吸引了一大批材料设计专家。当然,这类材料的主要特性还是导电特性。

表 1.1 典型的结构型导电高分子的结构与室温电导率

聚合物名称	缩写	结构式	室温电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	发现年代
聚乙炔	PANI		$10^{-10} \sim 10^5$	1977
聚吡咯	PPy		$10^{-8} \sim 10^2$	1978
聚噻吩	PTH		$10^{-8} \sim 10^2$	1981
聚对苯撑	PPP		$10^{-15} \sim 10^2$	1979
聚对苯撑乙烯	PPV		$10^{-10} \sim 10^2$	1979
聚苯胺	PANI		$10^{-10} \sim 10^2$	1980

经过 20 多年的研究,无论在分子设计和材料合成、掺杂方法和掺杂机理、可溶性和加工性、导电机理、光、电、磁、物理性能及相关机理以及技术上的应用探索都已取得重要研究进展,有些正向实用化方向迈进。导电高分子实现了从绝缘体到半导体,再到导体的变化,是所有物质中总跨越幅度最大的一类,是迄今为止任何材料无法相比拟的。人们也逐渐认识到导电高分子具有独特的结构和优异的物理化学性能,由此而来的是应用研究领域大大拓展。以这种功能型材料为基础,在全固态电池、非线性光学器件、高密度记忆材料、新型平面彩色聚合物显示装置、抗静电材料、隐形涂料,以及有机半导体器件等研究方面都取得了重大进展,部分研究成果已经获得实际应用。

1.2 导电高分子的分类及特点

按材料的结构、组成和制备方法不同,可将导电高分子材料分成三大类,即结构型(或称本征型)导电高分子、复合型导电高分子和超导型导电高分子^[6],见表 1.2。

表 1.2 导电高分子的分类和特点

分类	特点	研究和应用现状	典型实例
结构型 导电高 分子	自身可提供载流子,经掺杂可大幅度提高电导率。除聚苯胺外,多数在空气中不稳定,加工性差,可通过改进掺杂剂品种和掺杂技术、共聚或共混等方法改性	导电机理、结构与导电性关系等理论研究活跃。应用方面:大功率高分子蓄电池、高能量密度电容器、微波吸收材料及电致变色材料	聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯硫醚、聚对苯撑、聚对苯撑乙烯、聚苯胺以及 7,7,8,8-四氰二次甲基苯醌传荷配合高分子等
复合型 导电高 分子	在绝缘性通用高分子材料中掺入炭粉、金属粉或铂等导电填料,通过分散、层积、表面等方法制成复合材料	制备方便,成本较低,实用性较强,故有许多商业化产品。如导电橡胶、导电涂料、导电黏合剂、电磁波屏蔽材料和抗静电材料等	用 40% 的炭黑与通用橡胶填充可获得电导率达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的导电橡胶
超导型 导电高 分子	在一定条件下,处于无电阻状态的高分子材料。超导态时没有电阻,电流流经导体时不产生热能损耗,超导临界温度(T_c)低于金属和合金	在远距离电力输送、制造超导磁体等高精尖技术应用方面有重要意义,研究目标是超导临界温度达到液氮温度(77K)以上,甚至是常温超导材料	无机高分子聚氮硫(0.2K)

1.2.1 结构型导电高分子

结构型(又称本征型)导电高分子材料是高分子本身的结构具有一定的导电性能,或者经过一定的掺杂处理后具有导电功能的高分子物质,一般用电子高度离域的共轭聚合物经过适当电子给体或受体进行掺杂后制得。这种高分子材料本身具有“固有”的导电性,由其结构提供载流子,一经掺杂,电导率可大幅度提高,甚至可达到金属的导电水平。从导电时载流子的种类来看,结构型导电高分子又可分为离子型和电子型两类。离子型导电高分子通常又称为高分子固体电解质,其导电时载流子主要是离子。电子型导电高分子指的是以共轭高分子为主体的导电聚合物材料,导电时的载流子是电子(或空穴),这类材料目前是世界上导电高分子研究开发的重点。

1. 结构型导电高分子的结构

(1) 离子型导电高分子 离子型导电高分子(ionic conductive polymers)通常又叫高分子固体电解质(solid polymer electrolytes, SPE),它们导电时载流子主要是离子,例如:聚环氧乙烷、聚丁二酸乙二醇酯及聚乙二醇亚胺等。在离子型导电高分子材料中,聚醚、聚酯等的大分子链形成螺旋体空间结构,与其配位配合的(碱金属)阳离子在大分子链段热振动促进下,便能在其螺旋孔道内通过空位迁移(“自由体积导电理论”^[7]),或被大分子“溶剂化”了的阴阳离子同时在大分子链的空隙间跃迁扩散(“非晶区动力学扩散传导理论”^[7])。

(2) 电子型导电高分子 电子型导电高分子(ionic electrically conductive polymers)指的是以共轭高分子为结构主体的导电高分子材料,导电时的载流子主要是电子(或空穴)。此材料目前是世界导电高分子材料研究开发的重点。对于电子型导电高分子材料,作为主体的高分子聚合物,大多为共轭体系(至少是不饱和键体系),长共轭链中 π 键电子较为活泼,特别是与掺杂剂形成电荷转移配合物后,容易从轨道上逃逸出来而形成自由电子。大分子链内和链间 π 电子轨道重叠交盖所形成的导电能带为载流子的转移和跃迁提供了通道。在外加能量和大分子链振动的推动下,便能传导电流^[8]。

2. 结构型导电高分子的特性

结构型导电高分子的导电机理不同于金属和无机半导体。自由电子是金属导电的载流子,电子和空穴是无机半导体的载流子,而导电高分子的载流子是由孤电子、极化子和双极化子构成。由于导电高分子具有 π 电子共轭结构。因此,导电高分子都具有快速响应(10^{-13} s)和高的三阶非线性光学系数。综合而言,结构型导

电高分子材料具有以下重要特点:

1) 较宽的室温电导率

结构型导电高分子室温电导率可在绝缘体—半导体—导体范围内($10^{-9} \sim 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)变化,如此宽广的电导率范围是目前其他材料无法比拟的,因此导电高分子呈现出诱人的应用前景。如具有半导体性能的导电高分子,可用于光电器件(晶体管、整流器)和发光二极管等;而具有高导电的导电高分子可用于电磁屏蔽、防静电材料及分子导线等。

2) 完全可逆的掺杂/去掺杂(即氧化/还原过程)

结构型导电高分子的重要性能之一是可以重复进行掺杂与去掺杂,即具有完全可逆的掺杂/去掺杂过程。由于同时具有较高的室温电导率,使结构型导电高分子成为理想二次电池的电极材料,用于制造全塑固体电池。而与可吸收雷达波的特性相结合,则可作为快速切换的隐身材料和电磁屏蔽材料。另外,利用结构型导电高分子与大气某些介质作用时,其室温电导率会发生明显的变化,而除去介质时又会自动恢复到原状的特性,可制造选择性高、灵敏度高和重复性好的气体或生物传感器。

由于结构型导电高分子的掺杂反应实质是氧化/还原反应,因此其氧化/还原过程也是完全可逆的过程。而不同氧化态下导电高分子呈现不同的颜色,如聚苯胺随掺杂度的增大,颜色由暗棕色至墨绿色。这一特性使导电高分子材料能够实现电致变色或光致变色,进而有可能应用于显示领域、信息存储、伪装和隐身技术。另外,由于具有 π 共轭结构,因此一般的结构型导电高分子具有响应速度快(10^{-13} s)和较高的三阶非线性光学系数($\chi^{(3)} = 3.33564096 \times 10^{-19} \sim 3.33564096 \times 10^{-23} \text{ C}$),可能使调频、光开关和光计算机等尖端技术有所突破。

1.2.2 复合型导电高分子

复合型导电高分子是以不具备导电性的有机高分子材料为基体,加入一定数量的导电物质(如炭黑、石墨、碳纤维、金属粉、金属纤维、金属氧化物等),通过分散复合、层积复合、表面复合等方法构成的具有导电能力的复合材料。其中分散复合方法是將导电材料粉末通过混合的方法均匀分布在聚合物基体中,导电粉末粒子之间构成导电通路实现导电性能。层积复合方法是將导电材料独立构成连续层,同时与聚合物基体复合成一体。导电性能的实现仅由导电层来完成,聚合物在复合材料中实现结构性能。表面复合多采用蒸镀的方法將导电材料复合到聚合物基体表面,构成导电通路。上述三种方式中,以分散复合最为常用。因此,无论在外观形式和制备方法方面,还是在导电机理方面,都与结构性导电高分子完全不同。

1. 复合型导电高分子的结构

(1) 分散复合结构 分散复合型导电高分子通常选用物理性能适宜的高分子材料作为基体材料。导电性粉末、纤维等材料采用化学或物理方法均匀分散在基体材料中。当分散相浓度达到一定数值后,导电粒子或纤维之间相互接近构成导电通路。当材料两端施加电压时,载流子在导电粒子或纤维之间定向运动,形成电流。这种导电高分子材料的导电性能与导电添加材料的性质、粒度、分散情况,以及聚合物基体的状态有关。在一般情况下复合导电材料的电导率会随着导电材料填充量的增加,导电粒子粒度的减小,以及分散度的增加而增加。此外,材料的导电性还与导电材料的形状有关,比如,采用导电纤维为填充料,由于其具有较大的长径比和接触面积,因此在同样的填充量下更容易形成导电通路,因此导电能力更强。分散复合的导电高分子材料一般情况下是非各向异性的,即电导率在各个取向上基本一致。

(2) 层状复合结构 在这种复合体中导电层独立存在并与同样独立存在的聚合物基体复合。其中导电层可以是金属箔或金属网,两面覆盖聚合物基体材料。这种材料的导电介质直接构成导电通路,因此其导电性能不受聚合物基体材料性质的影响。但是这种材料的导电性能具有各向异性,即仅在特定取向上具有导电性能,通常作为电磁屏蔽材料使用。

(3) 表面复合结构 广义上的表面复合既可以将高分子材料复合到导电体的表面,也可以将导电材料复合在高分子材料表面。由于使用方面的要求,表面复合导电高分子材料仅指后者,即将导电材料复合到高分子材料表面。使用的方法包括金属熔射、塑料电镀、真空蒸镀、金属箔贴面等。其导电能力一般也仅与表面导电层的性质有关。

(4) 梯度复合结构 指两种材料如金属和高分子材料各自构成连续相,两个连续相之间有一个浓度渐变的过渡层。这是一种特殊的复合导电材料。

2. 复合型导电高分子的组成

复合导电高分子主要由高分子基体材料、导电填充材料和助剂等构成,其中高分子基体材料和导电填充材料是主要部分。

(1) 高分子基体材料 从原则上讲,任何高分子材料都可用作复合型导电高分子的基质。在实际应用中,要根据使用要求、制备工艺、材料性质和来源、价格等因素综合考虑后,选择合适的高分子材料。目前所用的高分子材料主要有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、环氧树脂、丙烯酸酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺和有机硅树脂等。丁基橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶等也常用于导电橡胶的基质。高分子的作用是将导电颗粒牢固地黏结在一起,使

导电高分子有稳定的导电性,同时还赋予材料加工性。高分子材料的性能对导电高分子的机械性能、耐热性、耐老化性都有十分重要的影响。

(2) 导电填充材料 导电填充材料在复合型导电高分子中起提供载流子的作用,因此它的形态、性质和用量直接决定材料的导电性。常用的导电填料有金粉、银粉、铜粉、镍粉、钨粉、钼粉、铝粉、钴粉、镀银二氧化硅粉、镀银玻璃微珠、炭黑、石墨、碳化钨、碳化镍等。部分导电填充材料的电导率列于表 1.3 中。从表中可见,银粉具有最好的导电性,故应用最广泛。炭黑虽电导率不高,但其价格便宜,来源丰富,因此也广为采用。根据使用要求和目的的不同,导电填充材料还可制成箔片状、纤维状和多孔状等多种形式。

表 1.3 部分导电填充材料的电导率

材料名称	电导率/ ($S \cdot cm^{-1}$)	相当于汞电导 率的倍数	材料名称	电导率/ ($S \cdot cm^{-1}$)	相当于汞电导 率的倍数
银	6.17×10^5	59	锡	6.17×10^4	8.4
铜	5.92×10^5	56.9	铅	6.17×10^4	4.7
金	4.17×10^5	40.1	汞	6.17×10^4	1.0
铝	3.82×10^5	36.7	铋	6.17×10^3	0.9
锌	1.69×10^5	16.2	石墨	$1 \sim 10^3$	0.000095 ~ 0.095
镍	1.38×10^5	13.3	炭黑	$1 \sim 10^2$	0.00095 ~ 0.0095

复合型导电高分子所采用的复合方法主要有两种:一种是将亲水性聚合物或结构型导电高分子与基体高分子进行共混;另一种则是将各种导电填充材料填充到基体高分子中。该类材料兼有高分子材料的易加工特性和金属的导电性。与金属相比较,导电性复合材料具有加工性好、工艺简单、耐腐蚀、电阻率可调范围大、价格低等优点。

1.2.3 超导型导电高分子

1911年,荷兰的 H. K. Onnes 在测定金属汞的电阻值时发现,当温度低于某一数值后,电阻奇迹般地变为零。也就是说,此时电子可毫无阻碍地自由流过导体,而不发生任何能量的消耗。以后,又发现了许多金属、合金在低温下具有类似的性质。金属汞的这种低温导电状态,称为超导态。使汞从导体转变为超导体的转变温度,称为超导临界温度,记作 T_c 。从现象上看,超导态具有以下四个特征:①电阻值为零;②超导体内部磁场为零;③超导现象只有在临界温度以下才会出现;④超导现象存在临界磁场,磁场强度超越临界值,则超导现象消失。

以往的超导体都是金属材料,金属材料中含有自由电子,容易形成电流。有机

材料通过共价键连接,电子受束缚,因此不易形成电流,更不容易成为超导体。有机超导的发现,为超导材料的发展提供了新的思路。但目前发现这些有机超导体都是小分子材料,小分子材料的加工性能不是太好,其研究和未来可能的应用必然会受到限制。

1. 复合型超导型导电高分子

科研工作者利用高分子材料的特性,在高温超导陶瓷合金材料中加入高分子材料或高分子材料中加入高温超导陶瓷合金材料,制备复合材料,提高超导陶瓷合金材料的性能,并改善其加工性。而导电高分子材料由于其自身的导电性不足,将它与超导陶瓷合金材料复合,不仅能发挥其高分子材料的优点,更赋予复合材料优秀的电性能。Tonoyan、Davtian 等^[9]用高分子质量 PE 或 PMMA 和超导陶瓷材料($\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)在 200℃加热黏结成型得到的复合材料,超导转变温度在 96~94K。实验发现此类复合材料在热处理过程中受热和氧化作用,超导性能有所降低,但在玻璃化温度和氧气气氛中热处理后,可以恢复此复合材料的超导性。

2. 结构型超导型导电高分子

1975 年,美国科学家 Greene 等^[10]在实验中发现链状聚合物聚氮化硫(PSN)具有超导电性,这是世界上发现的第一个具有超导的聚合物。虽然其转变温度仅为 0.26K,但这一超导聚合物的发现具有极大理论意义。1989 年,俄罗斯科学家报道了在经过长期氧化的聚丙烯体系中发现了室温超导体^[11],其超导转变温度达 300K,但是没有看到后续报道,成为孤证。不过这种高分子材料掺杂得到超导材料的思路和超导陶瓷合金材料的思想很接近。2001 年,美国贝尔实验室宣布研制出超导性能的塑料,该材料用氧化铝合金制成一种金属薄片,并在其上涂一层聚噻吩薄膜,当热力学温度达 4K 时,在它们形成的电场中,电子可以无损耗地通过聚噻吩薄膜,这表明聚噻吩具有超导的特性^[12]。在当时认为,该成果可能为超导研究开辟新的途径,具有重大的科研和商业价值,但是后来因为其他科学家无法重现这一试验结果而受到质疑。根据美国贝尔实验室 Little 的设想,有机超导的模型由一个高导电性的主链和有较低的电子激化能级且有较大极化率的侧链组成。在导电高分子没有发现之前,高电导性的主链无法实现。现在,导电高分子材料经过 30 多年的发展,其电导率大大提高,利用导电高分子材料构建高导电性的主链成为可能,这也为超导高分子的研究提供了一条新思路。

总之,超导高分子材料的研究属于前沿的交叉学科,而交叉学科往往蕴藏着科学发现的“金矿”。虽然超导高分子材料从理论上讲具有广阔的应用前景,但对于超导高分子材料的研究报告一直处于零散的状态,特别是有机超导高分子材料偶尔有报道,说明其实验的数据结果等没有得到广泛的认可。一方面说明超导高分子

材料研究的难度,另一方面也说明超导高分子材料研究有很大的发展空间。

1.3 导电高分子的合成与掺杂

1.3.1 导电高分子的合成

导电高分子的合成方法可以分为十类:化学聚合(chemical polymerization)、电聚合(electropolymerization)、光化学聚合(photochemical polymerization)、易位聚合(metathesis polymerization)、乳液聚合(emulsion polymerization)、包接聚合(inclusion polymerization)、固态聚合(solid-state polymerization)、等离子体聚合(plasma polymerization)、热解(pyrolysis)和可溶性前体合成(soluble precursor polymer preparation)等。其中主要是化学聚合法,其次是电聚合法。可溶性前体合成法主要用于合成聚对苯乙烯。

1. 化学聚合法

化学聚合法是在有机介质或水溶液中用氧化剂使单体氧化聚合。在化学聚合法中,单体分子在氧化剂的作用下,发生氧化偶联聚合反应,生成高分子化合物。反应首先生成二聚物,二聚物再生成三聚物,并逐渐长大,反应过程中有活性的阳离子自由基产生。常用的氧化剂有过硫酸盐、重铬酸盐、双氧水、高氯酸盐等;水溶液一般是含有硫酸、盐酸、氟硼酸或高氯酸的酸性溶液。单体的浓度、氧化剂的性质、氧化剂与单体的比例、聚合温度、聚合气氛、掺杂剂的性质及掺杂程度等诸多因素将影响导电高分子的物理和化学性质。化学聚合的优点:制备方法简单,所得到的产物大多数是导电高聚物粉末,适宜大批量工业生产。

2. 电聚合法

电聚合法是在电场作用下电解含有单体的溶液而在电极表面获得导电高分子。在电聚合法中,单体分子在阳极的氧化作用下,发生氧化偶联聚合反应,生成高分子化合物。这一方法采用外加电位作为聚合反应的引发核反应驱动力,在电极的表面进行聚合反应并直接生成导电高分子膜,可在掺杂的过程中定量控制掺杂剂的量,所得产物可以直接进行电化学研究。一些单体氧化聚合峰电位见表1.4。该表中的数值也可供研究化学聚合反应时参考。从表中所列数据可以看出,三聚体的聚合电位小于二聚体,二聚体的聚合电位小于单体。这种规律说明,一旦聚合电位升高到能使单体发生电聚合反应时,聚合物的大分子链将会很快增加。氧化聚合峰电位越低,说明电聚合反应或化学聚合反应越容易进行。在电聚合反应中生成的共轭高分子化合物已在反应过程中被质子酸掺杂或阳极氧化掺杂,因