

导电高聚物常用分析测试技术

姚 菲^{1,2} 杨 梅² 刘 平² 李春燕^{1,2}

(1 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室 天津 300072)

(2 天津大学材料学院 天津 300072)

摘 要 简单介绍导电高聚物结构与性能表征的几种常用方法,对每种方法的原理和特点进行说明,并展示利用电化学聚合法和扫描电镜所作的部分工作。

关键词 导电高聚物 表征 结构性能

自 1977 年美国宾夕法尼亚大学的化学家 A.G.MacDiarmid, 物理学家 A.J.Heeger 及日本筑波大学的化学家 H.Shirakawa 教授首次报道掺杂聚乙炔 (PA) 具有明显的电导性以后, 有机聚合物不能作为导电介质的观念彻底得到改变。各种有机导电聚合物例如聚噻吩 (PTH), 聚吡咯 (PPY), 聚对苯撑 (PPV), 聚苯胺 (PANI) 等以及它们的衍生物相继出现, 掀起化学或电化学合成, 并用各种方法表征这类聚合物的热潮。然而导电聚合物的电导率很大程度上依赖于主链结构, 掺杂程度, 合成方法和条件以及电极材料等各种因素, 因此利用多种合成、测试技术对导电高聚物进行研究引起人们极大的兴趣和重视¹。其中代表性的技术有 (1) 电化学合成与分析技术; (2) 石英晶体微天平; (3) 光谱技术; (4) 形貌分析技术, 本文将就以上 4 个方面做简单介绍。

1 电化学技术

导电聚合物的合成方法常分化学掺杂和电化学掺杂两类。与化学掺杂相比, 电化学掺杂具有可以通过控制各种参数来控制掺杂浓度; 可以通过改变极化电平的极性进行脱掺杂等优点²。在电化学方法中常采用三电极体系, 也就是将工作电极 (被研究对象), 辅助电极 (如金属铂) 和参考电极 (如甘汞电极) 放入电解池中, 施以一定的电压偏置, 使溶液中的高聚物单体与参杂物在工作电极上聚合。通常用的电化学技术有恒电位法, 恒电流法和循环伏安法。恒电位法是指工作电极和参比电极之间外加一个恒定的直流电压, 恒流法是指在工作电极和辅助电极之间流过的电流恒定, 而循环伏安法是在工作电极和参比电极间施加特定波形的周期电压信号。研究表明不同的方法对薄膜的各种性质均有很大的影响, 相对用恒电位, 恒电流法, 循环伏安法制得的膜具有质地均匀, 与电极的粘附性好等优点³。

循环伏安法通常需要慢扫描发生器, 示波器或

X-Y 函数记录仪等仪器。通过改变电位扫描速度和波形, 阴阳极转换电位, 循环次数等参数, 得到不同的循环伏安曲线。通过分析峰高、峰宽以及循环效应, 可确定各氧化还原峰的归属⁴, 从而来探讨电化学聚合过程和不同阴离子的掺杂行为。图 1 为聚苯胺在 1.0M HCl 的水溶液中电化学聚合的循环伏安曲线。从图中可以看出当电位从 -0.2V ~ +0.80V (vs. sce) 之间变化时, 包括两对氧化还原过程。其中包括苯胺氧化为它的自由基阳离子 (极化子) 的过程, 和一步氧化为其醌型化合物 (双极化子) 的过程。

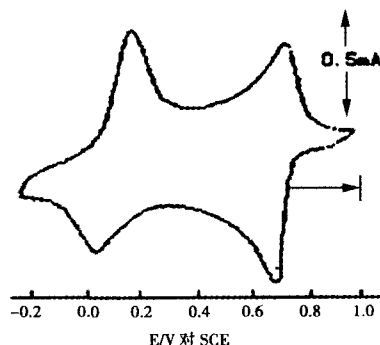


图 1 聚苯胺在 1.0M HCl 的水溶液中电化学聚合的循环伏安曲线

2 石英晶体微天平技术

石英晶体微天平技术早已在气相分析和检测中得到应用, 但直到 80 年代人们才开始用于液/固分析⁵。基于其可以感应到纳克级的质量变化, 利用石英晶体微天平技术和电化学技术可以原位探测到电极上导电高聚物膜的厚度, 吸附脱附行为和形成过程。

使用电化学石英晶体微天平技术时, 在晶体表面金属原子层作为工作电极, 当高聚物膜在石英晶体表面的金属层上生长时, 根据 Sauebrey 方程可知: $\Delta = -C\Delta m$ (C 是由石英晶体材料本身决定的常数因子), 薄膜质量的增加将导致石英晶体谐振

* 国家重点基础研究发展规划项目 (G19990650)

频率的下降,通过共振频率的变化,就可以检测到膜的质量变化。而膜的质量变化又与掺杂离子的大小,膜的致密与否有关,从中我们可以推断出不同的掺杂离子对整个氧化还原过程所做的贡献,以及这个过程中离子吸附/脱附数量的变化。图 2^{4,5}是聚对苯乙炔在 0.1M 四乙基胺四氟化硼 TEABF₄ 溶液中的频率(虚线)、电流(实线)对极化电位的响应关系。

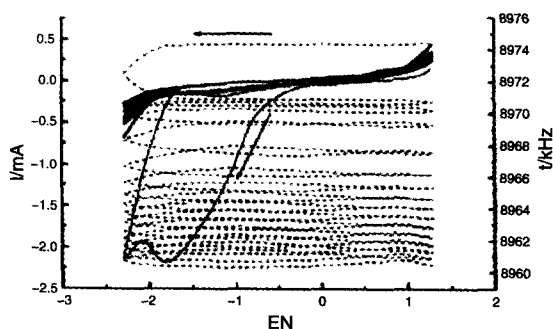


图 2 PPV 在 0.1M TEABF₄ 溶液中的频率(虚线)、电流(实线)对极化电位的响应关系

电位扫描范围为 +1.3 ~ -2.3V, 扫描速率为 50mVs⁻¹

从图 2 可以看出:在刚开始正向扫描时,随着电位从 -0.3V 向 -1.8V 变化,电流变化很大,但是直到电位值为 -1.8V 时,频率才开始变化。接着频率逐渐下降,此时对应工作电极质量的增加,直到反向扫描后,电位变到 -1.9V 时,频率又保持恒定。如图 2 所示,在扫描的第一个周期,电流大幅度增加是由于在工作电极度表面单体之间反应生成可溶的短链低聚体。只有当生成的长链低聚体的浓度足够高,并开始沉积在电极表面时,频率才开始下降。上述分析表明,低于一定的临界电位(图 2 中 -1.9V)时,只能生成一些可溶性的二聚体或低聚体。

3 光谱技术

光谱技术除被用于对未知样品进行常规剖析以外,还广泛被用于深入探索高分子材料结构与性能之间的关系。为了研究导电高聚物的结构,已使用光电子能谱(XPS),拉曼光谱,电子自旋共振谱(ESR),紫外/可见光谱(UV/Vis),红外光谱(FTIR)等。

导电高聚物的共同结构特征是分子内都有一个由碳原子等的 P_z 轨道相互重叠形成的线性共轭 π 电子体系,给自由电子提供了离域迁移条件。如果其中 π 或 π^* 轨道通过形成电荷迁移物而被充满或空着,则具有很高的导电性。通常导电高聚物的掺杂过程就是有机聚合物和掺杂剂的电荷转移反应。红外光谱常用于研究伴随着掺杂(脱掺杂)聚合物

链结构的变化。图 3 为聚吡咯氧化掺杂态和中性态可见-近红外光谱图。从图中可以看出,在氧化掺杂态,470nm 左右和 1000 ~ 2000nm 处分别有较宽的吸收峰,还原到中性态后,在 410nm 左右出现一个很强的吸收峰,此峰对应于聚吡咯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁⁶。

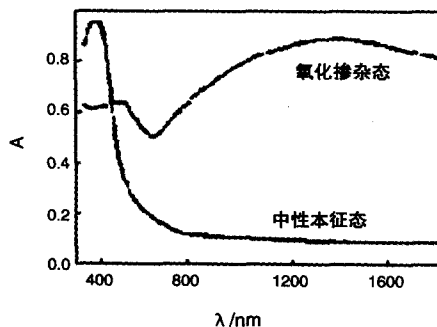


图 3 PPY 可见-近红外吸收光谱图

4 形貌分析技术

以 STM 为代表的扫描探针显微镜(SPM)和扫描电子显微镜(SEM)为人们提供在高分辨率下研究导电高聚物结构的有利工具。利用它们可直接观察到聚合物膜的形貌,如颗粒或纤维状,多孔或致密等不同结构。同时,还可以结合光谱技术,获得聚合物的结晶程度、晶型以及聚合物链结构的有关信息。

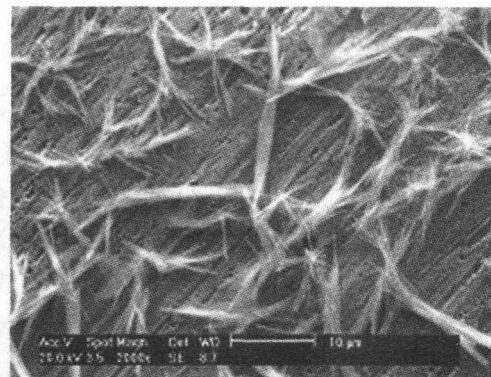
导电聚合物的微观结构依赖于单体的种类,对阴离子和溶剂的选择,还依赖于膜的沉积条件(如生长的电流密度)和电极基体的性质。以上因素将导致导电聚合物的成核与生长机理不同,因此产生形态各异的聚合物膜。

图 4 (a) 和 (b) 分别显示在 0.5M 硫酸溶液中和 1M 磷酸溶液中,0.3M 苯胺单体用电化学方法合成,生长初期沉积在不锈钢表面的微观结构。(c) 和 (d) 则分别显示在与 (a)、(b) 对应的生长条件下,聚合末期的扫描电镜图片。一方面,可以清楚看出,在不同的酸体系中膜的结构也有所不同;一方面,SEM 研究表明,在高酸性条件下形成的聚苯胺表面膜光滑平整;对阴离子的尺寸,溶剂的选择直接影响着膜的表面形貌,选择适当的阴离子就可以得到非常光滑的膜。

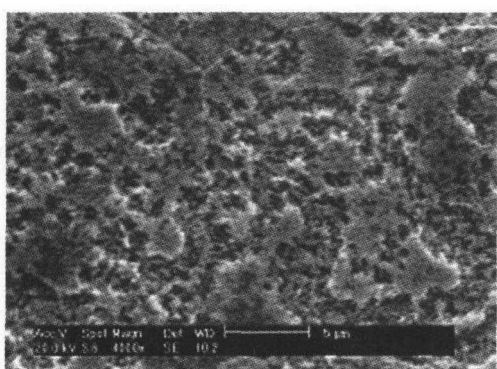
以上几种测试技术是分析导电聚合物聚合过程,聚合机理,聚合产物的各种性质的强有力的手段。随着导电聚合物向纳米化和多功能化方向的发展,除了传统的测试技术以外,利用高新测试技术如飞秒,激光烧蚀,量子阱等技术⁷可发现导电高聚物的新的物理,化学性质,将对其研究进一步推向深入。



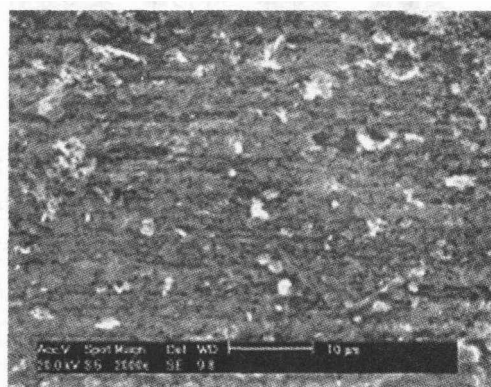
(a) 聚苯胺/磷酸聚合初期扫描电镜图片



(b) 聚苯胺/硫酸聚合初期扫描电镜图片



(c) 聚苯胺/磷酸聚合末期扫描电镜图片



(d) 聚苯胺/硫酸扫描聚合末期电镜图片

图 4

参考文献

- 1 牛林等. 导电聚合物的结构和性能表征方法, 功能高分子学报, 2002, 15: 91
- 2 G.S. Popkurov, E. Barsoukov and R.N. Schindler. Electrochemical impedance spectroscopy of twin working electrodes bridged with conducting polymer layer. *Electrochim Acta*. 1995, 40: 1857
- 3 黄维垣等. 高技术有机高分子材料进展 1994, 6: 193
- 4 Pruneanu S, Csahok E, Kertesz V, et al. Electrochemical quartz crystal microbalance study of The influence of the solution composition on the behavior of polyaniline electrodes. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 2305
- 5 Pia Damlin, Carita Kvarnstrom, et al. An electrochemical quartz crystal microbalance study on growth of and ion transport in electrochemically polymerized poly (paraphenylenevinylene). *Anal Chim Acta*, 1999, 385: 175
- 6 Souad Bergaoui, Ayoub Haj Said, Fatma Matoussi. Anodic synthesis of a conducting polymer deriving from m - methoxy-toluene. *J Euro Poly*. 2002, 38: 1731
- 7 朱道本, 王佛松. 有机固体, 1994, 8: 129
- 8 Julian W. Gardner, Philip N. Bartlett. Application of conducting polymer technology in Microsystems. *Sensors and Actuators A*, 1995, 51: 57

Characterization of structures and properties of conducting polymers

Yao Pei^{1,2} Yang Mei² Liu Ping² Li Chunyan^{1,2}

(1 Analysis Centre of Tianjin University Tianjin 300072)

(2 School of Materials Science and Engineering of Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract The paper presents the several methods for characterizing the structure and the properties of the conducting polymer, describes their principle and specialty, additionally it demonstrates the works accomplished by means of the Electrochemistry and the Scanning Electron Microscopy.

Key words Conducting polymers Characterization Structure and properties