

聚苯胺的掺杂及其应用

吴 丹 朱 超 强骥鹏 王杨勇

(西安交通大学能源与动力工程学院,西安 710049)

摘要 介绍聚苯胺(PANI)的结构、特性、掺杂机制和掺杂方法,综述了 PANI 在金属防腐、电磁屏蔽、电化学电容器、传感器等领域的应用及近期的研究成果。

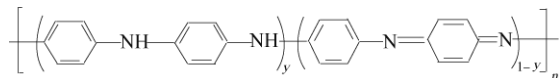
关键词 聚苯胺 掺杂 应用

大多数聚合物材料都是不导电的,因此长期以来人们将其广泛地作为绝缘材料使用。自 1977 年 Shirakawa 等发现含交替单键和双键的聚乙炔经碘掺杂后其电性能不仅由绝缘体(10^{-9} S/cm)转变为金属导体(10^3 S/cm),而且伴随着掺杂过程其薄膜的颜色也由银灰色转变为具有金属光泽的金黄色。从此,这一发现打破了聚合物都是绝缘体的观念,标志着新一代功能材料——本征型导电聚合物的诞生。与金属相比,本征型导电聚合物具有质量轻、易成型、电阻率可调节等诸多优点,使其一出现就成为 20 世纪后期材料科学的热门领域。在短短的 20 年中,本征型导电聚合物在材料的分子设计与合成,结构与光、电、磁等物理性能,可溶性与加工性,以及技术应用与实用化等方面都取得了长足的发展。

按材料的结构和组成可将导电聚合物分成两大类。一类是本征型导电聚合物,这种导电聚合物具有固有的导电性,由聚合物结构提供导电载流子(电子、离子或空穴),经掺杂后其电导率可大幅度提高,其中有些甚至可达到金属的导电水平。另一类是复合型导电聚合物,即在不具备导电性的聚合物材料中加入适量的导电物质,如炭黑、金属粉末、纤维等,通过分散复合、层积复合等方法构成复合材料。目前对本征型导电聚合物的导电机理、聚合物结构与导电性关系的理论研究十分活跃。一系列的本征型导电聚合物材料如聚苯胺(PANI)、聚吩、聚吡咯等相继被开发出来。这类具有共轭 π 键的聚合物经过掺杂后其电导率均可由绝缘体转变为导体。PANI 由于单体原料易得、合成方法简单及导电性良好等优点,成为近年来最有发展前景的一种本征型导电聚合物。

1 聚苯胺

人们早就发现棉布经苯胺盐与重铬酸钾浸渍能形成牢固的绿色物质。20 世纪初 Willstatter 和 Green 提出了苯胺黑概念。直到 1985 年 A. G. MacDiarmid 等^[1]采用氧化聚合在酸性条件下合成 PANI 并首次发现其导电性能才揭开了研究 PANI 的新篇章。随后,他们根据元素分析结果,最先给出了 PANI 的分子结构式:



通过¹³C-NMR(核磁共振)谱和 UV-Vis(紫外可见光度仪)都证实 A. G. MacDiarmid 提出的 PANI 分子结构式是

正确的。式中包括了还原单元(苯二胺单元)和氧化单元(醌二亚胺单元), y 值表征 PANI 的氧化-还原程度,其值在 0 和 1 之间。不同的 y 值可对应于三种不同的 PANI 稳定态:全还原态($y=1$,简称 LEB)、全氧化态($y=0$,简称 PNB)和中间氧化态($y=0.5$,简称 EB),各态之间可以相互转变。目前关于 PANI 的研究都集中于其中间氧化态,这不仅因为该态稳定,更主要是通过独特的质子酸掺杂可使其具有导电性。除了氧化还原可逆性和电学性能外,PANI 还表现出良好的三阶非线性光学效应和磁学性能。这预示着 PANI 巨大的应用潜力,但是它不熔不溶、不易加工,又限制了其大规模工业化。近年来通过改进掺杂剂和掺杂技术,采用共聚或共混方法使 PANI 的稳定性和加工性得到了很大的提高。

目前随着纳米技术的发展,含有纳米结构的 PANI 已引起人们极大的兴趣。这种纳米结构的 PANI 除具有 PANI 本身的诸多优异性能外,还显现出独特的电子、光学、化学和热性能。纳米结构的 PANI 主要包括纳米 PANI 粒子、纤维、管、棒、线和膜,其中一维纳米结构的 PANI 在制造纳米尺度的电子、光电子、电化学和电机机械装置的相互连接和功能单元方面扮演了重要角色。Huang, J. X 等^[2-4]分别采用界面聚合法和快速混合聚合法制备出无序的纳米纤维。C. R. Martin^[5]通过对 PANI 微米管、纳米管的研究认为,由于 PANI 纳米管的分子结构更有序,其电导率更高。万梅香等^[6]研究了 PANI 的电磁波吸收性能,发现 PANI 微米管既有电损耗,也有磁损耗,这有助于提高微波吸收材料的性能。而且将低维纳米结构材料作为分散相制成纳米结构复合材料时,高度的分散能够显著降低分散相的用量,即使用较少的纳米纤维材料可以达到较大尺度分散相的作用,如在导电复合材料中加入较小尺寸的导电粒子具有较低甚至极低的逾渗阈值^[7]。因此 PANI 作为一种高比表面积的低维有机导体表现出不同于本体材料的性能,为其广泛地应用开辟了新途径。

2 PANI 的掺杂与掺杂机制

掺杂就是电子给体或受体与共轭聚合物作用而使导电性增加的过程。经掺杂后共轭聚合物的导电性往往会增加几个数量级,甚至 10 个数量级以上。但聚合物的掺杂与无

机半导体的掺杂并不相同,二者的差别在于:(1)无机半导体的掺杂是原子的替代,而聚合物的掺杂是氧化还原过程,实质上是电荷转移;(2)聚合物的掺杂量可高达50%,而无机半导体的掺杂量极低(万分之几);(3)导电聚合物中存在脱掺杂过程,且掺杂-脱掺杂过程完全可逆,而无机半导体中没有脱掺杂过程。

聚合物采用不同的掺杂方法,其形成高导电性的机制也不同,一般分为电荷转移络合物机制和质子酸机制。

2.1 电荷转移络合物机制

大部分具有氧化性的掺杂剂,其掺杂过程可用电荷转移机制来解释。此机制认为,掺杂时聚合物链给出或接受电子,而掺杂剂则被还原或氧化,形成的是掺杂剂离子与聚合物链的复合物,以保持电中性。由于复合物的电导率比单独的给体或受体的电导率都高得多,因此掺杂后共轭聚合物的电导率显著提高。以碘掺杂 PANI 为例,掺杂剂碘从 PANI 分子链中的亚胺氮上取得电子,形成了电荷转移复合物,复合物中的碘主要以 I_3^- 和 I_5^- 离子的形式存在。PANI 的氧化还原掺杂如光诱导掺杂、离子注入掺杂等都属于该掺杂机制。

2.2 质子酸机制

以质子酸或一些非氧化性强路易斯酸为掺杂剂的掺杂过程一般按质子酸机制进行。此机制认为,掺杂过程中聚合物链与掺杂剂之间并无电子的迁移,而是掺杂剂的质子附加于主链的碳原子上,质子所带电荷在共轭链上延展开来而削弱了共轭 π 系统,从而提高了电导率。关于 PANI 的质子酸掺杂和掺杂产物的结构,景遐斌等^[8,9]提出了四环苯醌变体模型,见图1。

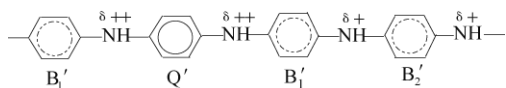
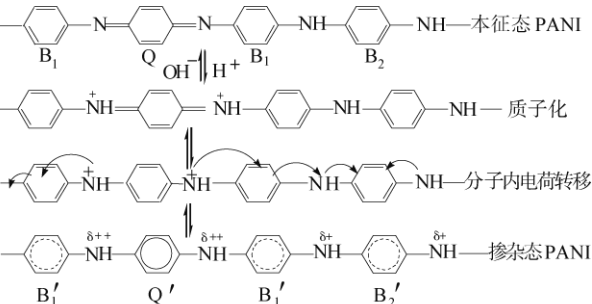


图1 四环苯醌变体模型

该模型表示一个重复单元含有三种芳环(式中 $2B_1'$ 、 B_2' 、 Q')和两种 N 原子。掺杂反应从亚胺氮的质子化开始,质子携带的正电荷经过分子链内部的电荷转移沿分子链产生周期性的分布,掺杂剂负离子处于 Q' 环的附近。耿延候等^[10]对聚(2,5-二甲基苯胺) ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱的分析表明,掺杂后确实存在三种不同芳环,存在于分子链及甲基与分子链之间的电荷迁移,这为四环苯醌变体模型提供了新的证据。基于上述模型,对 PANI 掺杂机制的推断^[9]为:



3 PANI 的掺杂方法

实验发现 PANI 的结构和物理、化学性能强烈依赖于合成和掺杂方法。采用一系列合成和掺杂方法如化学掺杂、电化学掺杂、光诱导掺杂、离子注入掺杂、质子酸掺杂和二次掺杂均可获得具有新的物理、化学性能的导电 PANI。

3.1 化学掺杂法

共轭结构聚合物中的 π 电子具有较高的离域程度,既表现出足够的电子亲和力,又表现出较低电子解能,因而聚合物链本身视反应条件既可能被氧化(部分失去电子)又可能被还原(部分得到电子),相应地称为发生了“p 型掺杂”或“n 型掺杂”。化学掺杂法就是通过加入第二种具有不同氧化态的物质充当掺杂剂,使它与共轭聚合物通过电荷转移进行氧化还原反应以实现掺杂的方法。掺杂剂在掺杂反应中充当了电子受体(p 型掺杂)或电子给体(n 型掺杂),前者的典型代表是 I_2 、 $FeCl_3$ 等,后者的典型代表为 Na、K 等。该法最早用于碘对反式聚乙炔的“p 型掺杂”,使聚乙炔的电导率由 $10^{-5} S/cm$ 增加到 $10^3 S/cm$,其中约 85% 的正电荷在 15 个 CH 单元中发生离域。国内也有人研究了 PANI 的碘掺杂,发现碘掺杂后的 PANI 呈无定形态,不易吸水受潮,但热稳定性较差,电导率比质子酸掺杂的低 2~3 个数量级^[11]。

3.2 电化学掺杂法

共轭聚合物的“p 型掺杂”和“n 型掺杂”也可在电极表面发生,称为电化学掺杂。将聚合物涂覆在电极表面,或者使单体在电极表面直接聚合形成薄膜。改变电极的电位,使聚合物膜与电极之间发生电荷转移,聚合物失去或得到电子变成氧化态或还原态,而电解液中的对离子扩散到聚合物膜中,保持聚合物的电中性。与化学掺杂法相比,电化学掺杂法有很多显著的优势:一是掺杂程度可通过改变聚合物与电极之间的电位差来控制;二是掺杂和脱掺杂是一个完全可逆的过程,且该过程中无需除去任何化学产物;三是许多化学掺杂法无法实现的掺杂都可通过电化学掺杂来实现。研究表明,在电化学掺杂的过程中引入磁场作用,不仅有利于提高 PANI 的自催化过程,而且能获得特异的纤维状微观形貌^[12]。

3.3 光诱导掺杂法

若某种物质在特定波长的光照射后能释放出质子,则这种被释放的质子可作为 PANI 的掺杂剂。将这种能在特定波长的光照射下释放质子的物质称为光生酸载体。这就是光诱导掺杂 PANI 的基本原理。Angelopoulos 等对 PANI 的光诱导掺杂进行了一系列有益的尝试。万梅香等^[13]利用偏氯丙树脂在紫外光的照射下可释放氯化氢的特性,把它作为光生酸载体,实现了 PANI 的光诱导掺杂。后来的研究证明,这一掺杂也正是 PANI 涂层在金属表面发挥防腐作用的原因之一。

3.4 离子注入掺杂法

对聚合物进行离子注入,如注入 K^+ ,聚合物被“n 型掺

杂”。离子注入掺杂主要用于具有金属/绝缘体/半导体结构的材料。采用离子注入技术在全氧化态的 PANI 中引入 K^+ 离子,当 K^+ 离子含量超过 5×10^{15} 个/ cm^2 时, PANI 则变为 n 型半导体,呈现出普通酸掺杂 PANI 的光谱特性,这说明发生了还原掺杂。该半导体可在夏日的空气中稳定存放数月。

3.5 质子酸掺杂法

质子酸掺杂现象首先在聚乙炔中出现, PANI 表现得尤为突出。由于 PANI 特殊的化学结构,在一定条件下它的成盐反应就是掺杂反应。掺杂剂既可以是无机酸(如 HCl 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 等)也可以是有机酸(如羧酸、磺酸等),在 $pH = 1 \sim 2$ 范围内所制得的 PANI 导电性较好。PANI 与质子酸反应后获得导电性,再与碱反应又变成绝缘体。这种掺杂、反掺杂反应在水相、有机相或气相都可进行且可逆。质子酸掺杂能使 PANI 的电导率从 10^{-10} S/cm 量级提高到 10 S/cm 量级,最高可达 10^3 S/cm 量级。同时只有中间氧化态的 PANI 才能发生有效的质子酸掺杂,而全还原态和全氧化态的 PANI 经过盐酸处理后其电导率很低。一般采用 A. G. MacDiarmid 的传统方法制备的掺杂态 PANI 是不溶不熔的。曹镛等^[14]通过一价对阴离子诱导掺杂实现了 PANI 掺杂态的可溶性,并获得了高的室温电导率(200 ~ 400 S/cm)。近期的研究发现, PANI 纳米纤维的分散液可以成膜,这无疑为解决 PANI 的溶解性和加工性提供了新的途径。

3.6 二次掺杂法

A. G. MacDiarmid 等发现樟脑磺酸掺杂的 PANI 从不同溶剂中成膜后各自的导电性差异达 2 个数量级,所用溶剂中以间甲酚最好。这是因为间甲酚与 PANI 的相互作用很强,使 PANI-樟脑磺酸卷曲的分子链展开,并使单极化子从定域转变为离域。A. G. MacDiarmid 命名此现象为二次掺杂^[15]。其区别于原掺杂的特征是,二次掺杂过程对导电聚合物主链的排列和构象产生影响,而不是以掺杂剂的存在作为提高导电性的必要条件。V. D. Pokhodendo 等^[16]用杂多酸-间甲酚体系作为 PANI 的初次/二次掺杂剂结合物所制备的 12-磷酸掺杂 PANI 衍生物可溶,用它制得了电导率值变化的双电性聚合物膜,发现其力学性能得到很大的提高。研究表明,它的新光谱和电物理性能是使用间甲酚二次掺杂的结果。

4 PANI 的应用

PANI 在很多领域如金属防腐、电致变色、电磁屏蔽、抗静电、传感器、二次电池、微波吸收、人工肌肉等都有着诱人的应用前景,其中在某些领域已有商品化的 PANI 制品。

(1) 金属防腐

20 世纪 80 年代初 Deberry 通过研究 PANI 与低碳钢作用后所产生的氧化层,初步证实 PANI 具有防腐性能。目前对 PANI 防腐机制的解释主要是, PANI 与金属之间可发生氧化还原反应,在金属表面形成致密、透明的氧化膜,使得该金属的电极电位处于钝化区而得到保护。PANI 的防腐特点

为:①普适性强,在适当条件下不论是本征态还是掺杂态 PANI 对各种合金钢和合金铝都具有防腐能力;②抗划伤性优良,在 PANI 防腐涂层出现划痕、金属铁层裸露时,首先从 PANI 与铁的界面开始生成致密氧化层,并逐渐向裸露金属的中心发展,目前 PANI 保护层可抵抗 2 ~ 6 mm 的划痕;③除了对氧和水的隔离作用外,电化学防腐机理起着很重要的作用。由于纯 PANI 在金属表面附着力不好,多与传统涂料混合使用。研究发现,由 CorpassivTM PANI 底漆与环氧树脂(EP)面漆组成的复合涂料比富锌涂料有更好的防腐性能^[17]。强军锋等^[18]采用 EP/多元胺体系为主要成膜物,加入 PANI 等辅助组分,制备了一种高耐磨、高硬度防腐涂料,可在海洋防腐与石油管道防腐等领域应用。最近国外又开发了一种含有 PANI 的新涂料,涂覆这种涂料的钢板经盐雾实验 120 d 后既不起泡也不生锈,并且在划痕一侧也具有好的耐腐蚀性,可用于船体、海上平台等的腐蚀防护^[19]。

(2) 电磁屏蔽

国内市场上的电磁屏蔽涂料以银系、镍系、铜系为主,银系涂料虽然导电、抗氧化、屏蔽效果好,但其昂贵的价格致使成本大幅增加,难以得到广泛的应用。PANI 以其诸多的优势成为近年来应用前景十分广阔的电磁屏蔽材料。其一, PANI 具有较高的电导率和介电常数;其二, PANI 不仅能通过反射损耗而且还能通过吸收损耗来达到电磁屏蔽的目的;其三, PANI 质量轻、环境稳定性好、价廉易得。所以,近年来人们在该领域取得了很多突破性的进展。井新利等^[20]用对甲苯磺酸掺杂 PANI 作为导电组分制成涂层,发现在 14 kHz ~ 1 GHz 电磁波范围内该涂层的屏蔽效能达 40 ~ 77 dB,屏蔽效果远优于常用金属系 EMI(电磁干扰)屏蔽涂料,完全可以满足工业和军事方面的要求。S. K. Dhawan 等^[21]通过熔融共混、模压成型制得聚苯乙烯(PS)/PANI 复合材料,并研究了该材料的静电释放性能及其在 101 GHz 下的电磁屏蔽性能,发现该复合材料在 PANI 含量为 50% 时其屏蔽效能可达 58 dB,同时具有一定的拉伸强度。宋月贤等^[22]通过溶液法制备了樟脑磺酸掺杂 PANI 自撑膜,并研究了其 EMI 屏蔽性能,发现 PANI 膜的 EMI 屏蔽效能随膜厚度的增加而增大,当 PANI 膜厚度超过 20 μm 时,其屏蔽效能大于 40 dB。

(3) 电化学电容器

电化学电容器兼有普通电容器和电池的特性,其比容量高于普通电容器,而比功率和循环寿命高于电池。由于它具有快速释放、贮存能量的优点,在现代电器尤其是手携和高频电器中广泛应用。电化学电容器主要是利用导电聚合物的掺杂-脱掺杂电荷的特性而制造的。PANI 属于“p 型掺杂”,可用作 I 型电容器的电极材料。这类电容器结构对称,放电过程中去掺杂态的 PANI 电极发生氧化(掺杂)反应而去掺杂态的电极发生还原(去掺杂)反应,当放电至两电极都处于半掺杂态时,两极电压为零。P. K. Rajendra 等^[23]采用循环伏安法在不同的电位扫描速度下将 PANI 沉积于不锈钢上,发现扫描速度不同,所制 PANI/不锈钢电极的电化学

电容器的性能差异很大,当扫描速度高达 200 mV/s 时所制电化学电容器的性能最好。近期的研究发现,用 PANI 纳米纤维制备的电化学电容器可以显著提高电容器的容量和使用寿命^[24]。

(4) 二次电池

PANI 具有良好、可逆的氧化还原性,因此非常适宜于用作充放电二次电池的电极材料,这也被认为是最有商业价值的应用之一。PANI 用作二次电池材料的研究始于 1970 年。研究表明,全塑电池的比能量可高达 560 W·h/kg,是现有聚合物中活性最高的。日本 Bridgestone 公司和 Seiko 公司开发的 PANI 二次电池成为第一种商品化的塑料电池。这种 3V 钮式 LiAl/LiBF₄-PC/Pan 电池的循环次数大于 1 000 次,可用于计算机等的备用电源^[25]。20 世纪 90 年代后期又出现了用嵌锂的炭电极取代金属锂的商品电池,该类电池的充放电容量高达 800 ~1000A·h/kg,预计可用作家庭贮存电力的电源^[26]。最近,S. R. Kwang 等^[27]又深入地研究了 LiPF₆和 LiBF₄掺杂的 PANI 膜用作锂离子二次电池电极的电化学特性。随着叠层技术的发展,正负极活性物质和电解质都能被制成几十微米厚的薄膜,然后复合压制在一起,在不久的将来有望实现“薄膜电池”的商业化。

(5) 传感器

PANI 的掺杂-脱掺杂特性还可应用于传感器。PANI 可以与一些酸性或碱性气体如盐酸、氨气甚至一些中性气体如氯仿、乙醇等发生氧化还原反应,引起掺杂浓度的变化,进而导致电导率发生明显变化。最近很多文献^[2,28]报道了用 PANI 纳米纤维制备的传感器膜大大提高了气体传感器的检测灵敏度和响应速度。这是因为纳米 PANI 纤维较传统方法制备的 PANI 具有高比表面积、多孔性和小直径等优点,加快了受检气体分子和掺杂剂分子的扩散。

5 结语

PANI 诸多优良的特性及广泛的应用前景使其备受人们的关注,但较强的链间作用又阻碍了其溶解性和熔融性。解决 PANI 的溶解性和加工性成为实现 PANI 用作电子或光电子器件等应用的关键技术。通过人们一系列的研究发现,对 PANI 掺杂可在很大程度上改变 PANI 的电导率,增大其在溶

剂中的溶解度,且掺杂方法、掺杂剂性能和掺杂浓度都将影响 PANI 的物理、化学性能。目前人们在研究 PANI 的结构、掺杂、改性、应用等方面已经取得了可喜的成绩,但对于 PANI 的掺杂机制和导电机理仍有较大的争议。可以相信在广大科研工作者的共同努力下这些问题都将得到解决,PANI 的更多价值将得到开发和利用。

参考文献

- 1 MacDiarmid A G, et al. J Chem Soc, 1986, 82(1): 2 385
- 2 Huang J X, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125: 314
- 3 Virji S, et al. Nano Lett, 2004(4): 491
- 4 Huang J X, et al. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 5 817
- 5 Martin C R. Science, 1994, 266: 1 961
- 6 Wan M X, et al. Polym Adv Technol, 2001, 12: 651
- 7 Jing X B, et al. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 377
- 8 Jing X B, et al. Sci China, Ser B, 1990(1): 15
- 9 Jing X B, et al. Sci China, Ser B (Eng), 1990, 33(7): 787
- 10 Geng Y H, et al. Macromol Rapid Commun, 1997, 18(2): 73
- 11 曾幸荣,等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(S1): 114
- 12 Wan M X, et al. Synth Met, 1995, 69: 155
- 13 Wan M X, et al. Chin J Polym Sci, 1997, 15: 108
- 14 Cao Y, et al. Synth Met, 1995, 69: 187
- 15 MacDiarmid A G, et al. Synth Metals, 1995, 69: 85
- 16 Pokhodenko V D, et al. Synth Met, 2000(1): 199
- 17 Posdorfer J, et al. Anal Chem, 2000, 367: 343
- 18 强军锋,等. 石化技术与应用, 2002, 20(2): 96
- 19 Dewayne K M, et al. EP 1258513. 2002-41-20
- 20 Jing X L, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 98(5): 2 149
- 21 Dhawan S K, et al. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(2): 105
- 22 宋月贤,等. 聚合物学报, 2002(1): 92
- 23 Rajendra P K, et al. J Electrochem Soc, 2002, 149(11): 1 393
- 24 陈宏,等. 物理化学学报, 2004, 20: 593
- 25 王晓芹,等. 应用化学, 2002, 33(1): 4
- 26 于黄中,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 18
- 27 Kwang S R, et al. Synth Met, 2000, 110: 213
- 28 Li G, et al. Electrochem Solid-State Lett, 2004(7): 44

DOPING AND APPLICATION OF POLYANILINE

Wu Dan, Zhu Chao, Qiang Jipeng, Wang Yangyong

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT The structure, characteristics, doping mechanism and doping methods of polyaniline(PANI) were introduced. The applications and recent achievements of PANI in metal corrosion protection, electromagnetic shielding, electrochemical capacitors and sensors were reviewed.

KEYWORDS polyaniline, doping, application

GE 公司的 PC 树脂用于制造透明小提琴

在英国著名小提琴设计师 Ted Brewer 设计的透明电子小提琴“Vivo 2”中,采用了牌号为 Lexan 的聚碳酸酯(PC)树脂与牌号为 Visulfx 的彩色效果树脂的共混体系。这种小

提琴以前是用丙烯酸树脂块以手工雕刻方式加工而成的,由于小提琴需求量的增大,现在决定改用注射成型方式加工。由于 Lexan 树脂的耐冲击性优良,因此能保持小提琴骨架的刚性。
(新闻网)