

文章编号:1000-582X(2003)10-0045-02

# 磷酸掺杂对聚苯胺电导率及微观结构的影响\*

甘孟瑜,马利,何艳,胡睿

(重庆大学化学化工学院,重庆 400044)

**摘要:**聚苯胺微观结构的变化将导致其宏观性能的改变。通过对磷酸掺杂聚苯胺的电导率测试及扫描电镜分析,探讨了磷酸用量对PAn的导电性、电致变色性及其微观型貌的影响。结果表明:掺杂有利于导电通道的形成,从而可以显著提高PAn的导电性。

**关键词:**聚苯胺;掺杂;电导率

**中图分类号:**0631

**文献标识码:**A

导电高分子以其优异的导电性、电致变色性等特点,在电子显示元件、场效应管、军事伪装、智能窗、二次电池等领域具有广阔的应用前景,引起了人们的广泛关注。目前,在三大导电高分子(聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩)材料中,聚苯胺(Polyaniline, PAn)以其原料易得、合成工艺简单、环境稳定性好等优点一跃成为该领域研究的热点<sup>[1-3]</sup>。本征态的聚苯胺电导率很低,通过质子酸掺杂可显著提高PAn的电导率,扩大其应用领域<sup>[4]</sup>。然而,掺杂酸究竟对聚苯胺的微观结构产生什么样的影响,国内在这方面的报道尚不多见。笔者以磷酸为掺杂酸,通过对不同pH值掺杂制得的聚苯胺的导电性能进行测试,结合电镜扫描分析,探讨了磷酸掺杂对聚苯胺导电性及微观型貌的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

苯胺(使用前经过减压蒸馏),磷酸,过硫酸铵,丙酮。本研究中所用药品均为分析纯级。

### 1.2 聚苯胺的合成

先分别配制50 mL的苯胺酸性溶液(A)和等体积、同浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液(B),其中丙酮含量均为40%,搅拌使其充分溶解。然后将B溶液滴加进A中,0.5 h滴完。搅拌反应6 h,溶液逐渐由乳白色变为黄绿色,最后呈绿色。该产物处理<sup>[5]</sup>后得本征态聚苯胺。

### 1.3 磷酸掺杂聚苯胺

在常温下以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, $\text{H}_3\text{PO}_4$ 为掺杂

剂(浓度可调),在一定温度和时间下进行掺杂。将产物过滤后,用丙酮洗去低聚物,并用去离子水冲洗至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子。于50~60℃温度范围内真空干燥,得掺杂态聚苯胺颗粒。

### 1.4 性能测试

1)电导率。采用压片法,在FX-1型四探针电导率仪上测定电导率 $\sigma$ 。

2)扫描电镜(SEM)。将1.2与1.3所得聚苯胺产品用浓硫酸溶解,在清洁的玻璃片上涂膜,经真空干燥后用日立5-550型扫描电子显微镜观察其形貌,并拍摄电镜照片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸浓度对聚苯胺性能的影响

实验采用磷酸为掺杂剂,其浓度对聚苯胺性能的影响见表1。

表1 磷酸浓度对聚苯胺性能的影响

磷酸浓度 /mol·L <sup>-1</sup>	膜的颜色	导电性 /mA	电致变色范围 <sup>1)</sup> /cm
0.5	淡绿色	6.0	0.4
1.0	绿色	7.0	0.7
2.0	绿色	10.1	0.8
3.0	深绿色	9.0	0.1
4.0	深绿色	3.5	0.1

1)变色范围指以测量电极为中心到聚苯胺颜色变化的最大半径范围。

\* 收稿日期:2003-05-10

作者简介:甘孟瑜(1957-),女,重庆人,重庆大学副教授,主要从事功能高分子材料及胶粘剂、涂料的研究。

说明: 试验的电极间距离为 1 cm; 电压为 30 V;  $[C_6H_7NH_2] = 0.3 \text{ mol/L}$ ;  $[(NH_2)_2S_2O_8] = 0.3 \text{ mol/L}$ ; 反应时间 30 min; 反应温度为室温。

由表 1 可知, 随着掺杂剂浓度增大, 反应速度提高, 分子量增加, 链节数增多, 导电性增加; 当磷酸的浓度大于 2 mol/L 时, 反应速度大大加快, 分子量分布不均匀, 膜的透明性差, 导电性和电致变色性降低。这是由于介质有浓度极限, 在达到此极限前, 随着掺杂剂浓度的增加聚苯胺的氧化程度随之加深, 从而使导电性增加; 若在此基础上继续提高聚苯胺的氧化程度, 则产物的氧化单元数超过还原单元数, 使导电性和电致变色性下降。

## 2.2 酸度对电导率的影响

由图 1 可见, 掺杂前, 本征态的聚苯胺电导率很低, 约为  $10^{-10} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ , 随着掺杂酸用量的增加, 尤其是在  $\text{pH} = 2 \sim 3$  的酸浓度范围内, 所获得的 PAn 导电性较好, 甚至表征出电导率继续随酸度的增加而不断上扬的趋势。根据聚苯胺的特性之一——质子酸掺杂机制, 即掺杂过程中聚苯胺主链上的电子数目并没有发生变化, 而是通过加入质子而导电, 掺杂态 PAn 各结构形态在一定的 pH 值下处于动态平衡, 但如果掺杂酸的浓度足够高, 将有利于聚苯胺材料的电导率由半导体区增加至金属区。为了证实酸度的增加将有利于聚苯胺导电性的提高, 借助扫描电镜从微观层次上进行观察。

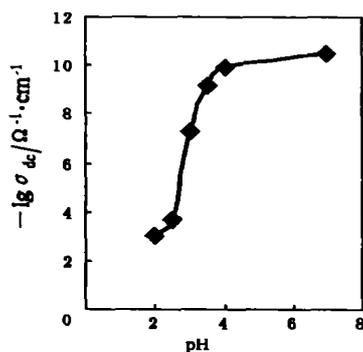


图 1 在不同 pH 值下的 PAn 电导率

## 2.3 扫描电镜分析

如图 2 所示, 掺杂使得本征态聚苯胺 ( $\text{pH} = 7$ ) 的粒径和形貌 (浅色部分) 发生了很大变化。根据导电模型——颗粒金属岛模型<sup>[6]</sup>分析。整个导电体系是由较高电导率的金属区 (浅色区域) 及包围在金属区周围的绝缘区所组成, 由于测试的是宏观电导率, 它由链内电导率和链间电导率构成, 而后者与聚苯胺分子

链间的排列状况有关, 它必须依靠链间的“跃迁”(也就是“隧道效应”)来传递载流子, 以此获得导电性。从这组扫描电镜图可以看出, 随着磷酸用量的增加, 大块状的聚苯胺逐渐消失, 向着结构更精细、平均粒径更小的微观态迈进 (从这种意义上看, 聚苯胺的质子酸掺杂过程不仅是一个化学过程, 还是一个扩散过程), 并且在整个面上形成了分散较均匀的聚苯胺隧道网, 使得载流子的传递变得更加通畅, 形成了导电通道, 是与电导率测试结果吻合的。



(a) pH=7

(b) pH=1.0

图 2 磷酸掺杂聚苯胺的电镜扫描图

## 3 结论

聚苯胺在与磷酸掺杂时, 两者间发生了较强的作用, 使其微观结构出现了很大的变化, 这种变化对聚苯胺导电性能的提高是有利的。但是, 掺杂程度的高低是否对导电性能的影响有临界值, 以及对成膜品质好坏的影响如何都还有必要作进一步深入的研究, 以期获得综合性能更好的聚苯胺导电材料。

## 参考文献:

- [1] HUA M Y, SU Y N, CHEN S A. Watersoluble selfacid-doped conducting polyaniline: poly(aniline-co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline)[J]. *Polymer*, 2000, 41:813-815.
- [2] JEEVANADA T, SIDDARMAIAH, ANNADURAI V, et al. Studies on SLS doped polyaniline and its blend with PC[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82:383-388.
- [3] 汤琪, 马利. 反应条件对聚苯胺-邻甲氧基苯胺性能的影响[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2002, 25(5): 46-49.
- [4] 韦玮, 郁杨. 聚苯胺的掺杂及其导电性能研究[J]. *西安交通大学学报*, 1997, 31(11):35-39.
- [5] WU Q, QI Z XUE, WANG F. Synthesis and characterization of PAN/clay nanocomposite with extended conformation of polyaniline[J]. *Polymer*, 2000, 41:2 029-2 032.
- [6] 殷敬华, 莫志深. *现代高分子物理学*[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

(下转第 51 页)

## STFT Analysis of Pulse Signals

ZHOU Xia, CAI Kun-bao

(College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** It is well known that the short-time Fourier transform (STFT) is a transformation method used for time-frequency analysis of signals. The continuous short-time power spectrum represents the energy distribution of a signal  $x(t)$  on the plane with continuous time and frequency. However, the discrete short-time power spectrum represents the power distribution of a signal  $x(n)$  on the plane with discrete time and continuous frequency. An efficient recursive algorithm with all-pole moving-windows is used to analyze the discrete short-time power spectra of pulse signals for 15 heroin addicts and 15 healthy persons. It is found that the average power  $p_1$  of heroin addicts on a specified time-frequency region is generally higher than that of healthy persons. Using the ratio of average power  $p_1$  to total average power  $p$  as characteristic parameter, a critical parameter is determined that is used to classify heroin addicts and healthy persons. Thus, all of the 15 heroin addicts are identified. Only two healthy persons are misjudged. It is shown that the STFT is really an effective method for the analysis of pulse signals.

**Key words:** drug abuser; short-time Fourier transform; pulse signal

(编辑 李胜春)

---

(上接第46页)

## Effect of $H_3PO_4$ -doped Polyaniline on Conductivity and Microstate

GAN Meng-yu, MA Li, HE Yan, HU Rui

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** By measuring the conductivity of polyaniline (PAN) doped with  $H_3PO_4$ , and observing the photos of scanning electric microscopy (SEM), we obtain the result that doping is beneficial for formation of conductive passage, which can remarkably increase the conductivity of PAN.

**Key words:** polyaniline; doping; conductivity

(编辑 张 苹)