

纳米管结构聚苯胺的电阻率和磁化率^{*}

龙云泽¹⁾ 陈兆甲¹⁾ 张志明²⁾ 万梅香²⁾ 郑 萍¹⁾ 王楠林¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所极端条件物理实验室,北京 100080)

²⁾中国科学院化学研究所分子科学中心,有机固体实验室,北京 100080)

(2002 年 3 月 22 日收到,2002 年 4 月 22 日收到修改稿)

研究了用自组装法制备的质子酸掺杂的纳米管结构聚苯胺的电阻率(ρ)和磁化率随温度变化的依赖关系,讨论了质子酸掺杂浓度、不同对阴离子以及苯胺单体与质子酸聚合时反应浓度对纳米管结构聚苯胺电学性质的影响.实验结果表明 $\ln\rho$ 和 $T^{-1/2}$ 呈线性关系,不同对阴离子对聚苯胺的电阻率影响很大,随着质子酸掺杂浓度以及苯胺单体与质子酸聚合时反应浓度的增大,聚苯胺的电阻率明显减小,而且,其磁化率可以表示为与温度无关的泡利顺磁性和符合居里定律的顺磁性之和.

关键词:聚苯胺,纳米管,电阻率,磁化率

PACC:6140K,6146

1. 引 言

由于聚苯胺(PANI)具有较高的电导率、独特的掺杂机理、良好的稳定性以及在二次电池、电磁屏蔽、非线性光学器件等方面有着广泛的应用前景,从而使它成为目前导电高聚物领域的研究热点.聚苯胺的物理、化学性质强烈的依赖于质子化程度、掺杂剂的性质以及合成方法和条件等因素^[1,2].MacDiarmid等^[2]发现聚苯胺的中间氧化态可以通过质子酸(如HCl)掺杂而变成导体.这种掺杂被称为质子酸掺杂.聚苯胺的微观形貌通常呈现颗粒状或纤维状.目前描述导电高聚物的物理模型很多,其中最著名的有变程跳跃模型^[3](variable range hopping conduction, VRH),受限涨落诱导隧道模型^[4](FIT),电荷能量限制隧道模型^[5](CELT)及金属岛模型^[6](metallic islands model, MI).

纳米管状的聚苯胺可用模板法和自组装法合成. Martin等人^[7]采用模板法成功的合成聚苯胺纳米管,但是模板法具有操作复杂、成本高等特点.最近,本文作者之一^[8-10]不用模板,而通过严格控制反应条件和掺杂剂,用化学自组装的方法合成了纳米管结构聚苯胺.与模板法相比,自组装法具有操作简单、成本低、产量高等优点,不足之处在于纳米管排

列无序.

本文研究了用自组装法制备的质子酸掺杂纳米管结构聚苯胺的电阻率和磁化率,以及掺杂浓度、对阴离子和聚合时反应浓度对电学性质的影响.

2. 样品的制备与测量

将苯胺(An)和质子酸(盐酸、硫酸、奈磺酸等)按一定摩尔比配制,在超声作用下混合均匀,加入过硫酸铵氧化剂,在一定温度下反应12h,冷却,过滤,将沉淀分别用水、甲醇、乙醚洗干净,放入真空烘箱,室温下干燥24h,即可得到质子酸掺杂的纳米管结构聚苯胺粉末.

第一组三个样品的掺杂质子酸不同,分别为盐酸、硫酸和磷酸(相应的对阴离子分别为 Cl^{-1} , HSO_4^{-1} 和 $H_2PO_4^{-1}$),但苯胺与质子酸的摩尔比一样,均为1:0.5.

第二组三个样品的掺杂质子酸均为 α -奈磺酸(α -NSA),但苯胺与 α -奈磺酸的摩尔比(表示为 An/α -NSA)不一样,分别为 An/α -NSA = 1:0.5, 1:0.25, 1:0.0125.

第三组两个样品的掺杂质子酸也均为 α -NSA,且苯胺与 α -奈磺酸的摩尔比相同,均为 An/α -NSA =

* 国家自然科学基金(批准号 29974037 和 50133010)资助的课题.

1:0.25, 但聚合反应时 α -萘磺酸溶液的摩尔浓度(表示为 $[\alpha\text{-NSA}]$)不同, 分别为 $[\alpha\text{-NSA}] = 0.5\text{M/L}$ 和 0.025M/L .

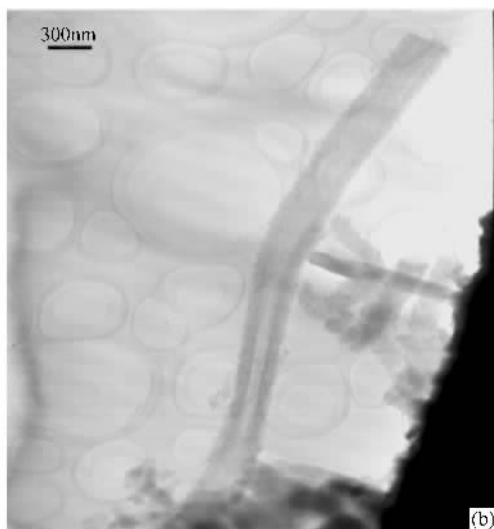
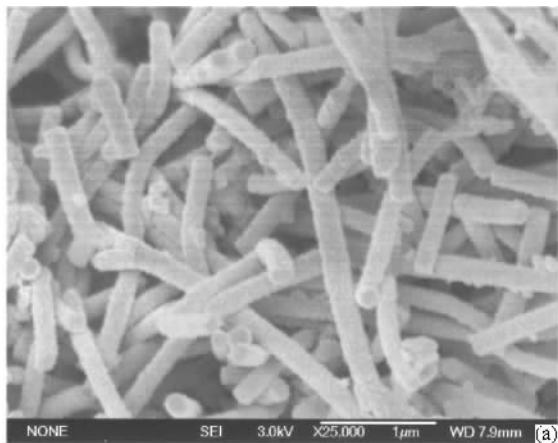


图 1 (a) 纳米管结构聚苯胺的扫描电镜图 (b) 纳米管结构聚苯胺的透射电镜图

本实验制备的三组样品在扫描电镜下观察, 其微观形貌均为无序纳米管状, 如图 1 所示.

将反应制得的聚苯胺粉末压片(直径为 1cm, 厚约 0.3mm 的圆片) 然后再切成条状, 用银胶接好引线, 采用标准的四引线法测量电阻, 实验中样品电流由 KEITHLEY 公司的 224 表提供, 样品电压用 KEITHLEY 公司的 181 表测量. 实验测量温区为 80K—300K. α -萘磺酸掺杂聚苯胺的磁化率随温度变化的依赖关系是用 OXFORD INSTRUMENTS 公司的多功能低温测试系统测量的, 测量温区为 12K—250K.

3. 实验结果与讨论

3.1. 电阻率

图 2 为第一组样品三种不同质子酸掺杂的纳米管结构聚苯胺的电阻率-温度曲线. 图 3, 图 4 分别为第二组、第三组样品的电阻率-温度曲线. 从图中所示曲线可以看到 $\ln[\rho(T)/\rho(290\text{K})]$ 和 $T^{-1/2}$ 的关系均为线性关系. 由于跳跃传导普遍存在于无序材料中, 样品不均匀性和无序度的增加将使载流子从三维变程跳跃传导转变为二维变程跳跃传导, 对樟脑磺酸掺杂的纤维状聚苯胺研究^[11]也表明这一点, 所以本实验中得的电阻率-温度曲线可以用二维变程跳跃传导模型来解释. 变程跳跃模型^[3]描述的是, 在无序材料中载流子的传导是受费米能级附近的定域态之间的电子的跳跃控制的, 即

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{(n+1)}, \quad (1)$$

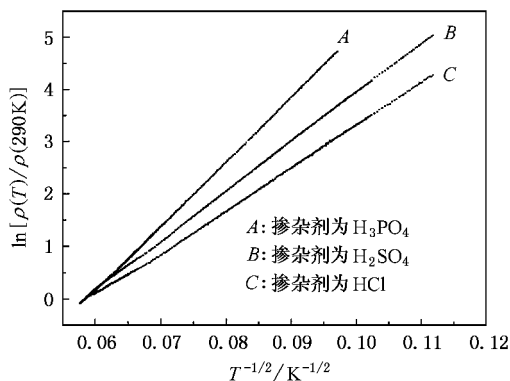


图 2 不同质子酸(即不同对阴离子)掺杂的纳米管结构聚苯胺的电阻率-温度曲线

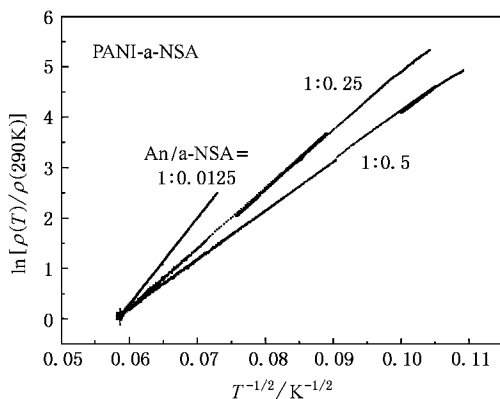


图 3 α -萘磺酸不同掺杂浓度的纳米管结构聚苯胺的电阻率-温度曲线

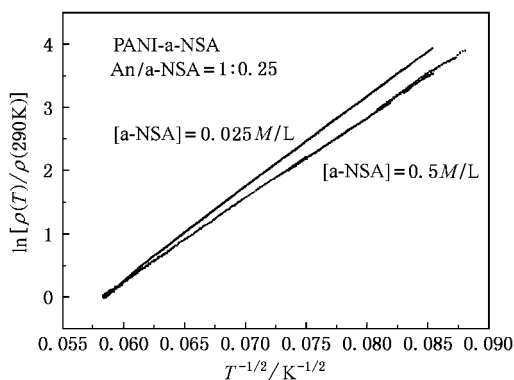


图4 α -萘磺酸不同掺杂浓度的纳米管结构聚苯胺的电阻率-温度曲线

式中 T_0 为载流子跳跃传导所需克服的能垒, n 为载流子传导的维数. 从(1)式中可以得出 $\ln\rho = \ln\rho_0 + T_0^{1/(n+1)} \cdot T^{-1/(n+1)}$. 对准一维变程跳跃传导, $n = 1$, 于是有

$$\ln\rho = \ln\rho_0 + T_0^{1/2} \cdot T^{-1/2}, \quad (2)$$

$\ln\rho \cdot T^{-1/2}$ 为直线, 这与实验结果非常吻合.

另一方面, 根据电镜所看到的形貌, 可以认为每根纳米管是由一束聚苯胺一维分子链卷曲而成^[12], 分子链之间存在耦合. 图1表明样品确实具有较大的不均匀性. 聚苯胺纳米管之间被绝缘的空洞分隔, 只有少数纳米管靠得比较近并且相互接触, 而且纳米管之间的取向是无序的. 这将导致管与管之间的耦合比较弱, 远远小于管内聚苯胺分子链之间的耦合. 也就是说, 样品本身的形貌结构特点不仅表明样品是无序不均匀的, 而且暗示管间电阻率远大于管内电阻率. 在本文实验中, 样品是由聚苯胺粉末压制而成, 管与管之间接触不是很紧密, 而聚苯胺本身具有较高电导^[6], 因此, 我们认为样品电阻主要来源于管间接触电阻.

实验表明, 聚苯胺中的载流子主要是极化子^[11]. 样品中极化子密度的大小, 与掺杂条件(对阴离子的性质、掺杂浓度等)密切相关. 根据 $\ln\rho \cdot T^{-1/2}$ 为直线, 可从直线的斜率算出样品的 T_0 . T_0 越小, 载流子跳跃传导所需克服的能垒越小, 表明样品的导电性越好. 从图2可以看出, 在苯胺单体与质子的摩尔比均为 1:0.5 的情况下, 盐酸、硫酸和磷酸掺杂聚苯胺的 T_0 分别为 6560K, 8840K 和 15100K. 产生这么大差别的原因在于, 相同摩尔浓度下三种质子的酸性由强到弱(相应的对阴离子 Cl^{-1} , HSO_4^{-1} 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ 的电负性由大到小), 换句话说, 酸性越强,

氢离子(H^+)浓度越大, 聚合反应时氢离子越容易掺杂到聚苯胺链上形成的极化子, 其密度就越大, 样品的导电性也就越好. 实际上, 三种质子酸掺杂聚苯胺的室温电导率也是由大到小, 分别为 6.4, 1.5 和 0.35S/cm, 与实验结果一致.

如果从掺杂的具体过程来分析, 更能说明氢离子浓度与 T_0 的关系. 聚苯胺的质子酸掺杂过程是这样的: 在掺杂初期, 质子酸向聚苯胺链扩散, 一旦掺杂剂达到聚苯胺链上, 氢质子(H^+)就进入聚苯胺链, 结合在聚苯胺醌环的氮原子上, 并使聚苯胺链带正电荷, 为保持链的中性, 质子酸的对阴离子(如 Cl^{-})也随之进入聚苯胺链. 聚苯胺链上产生的极化子就被束缚在掺杂剂的对阴离子附近.

图3表明, 当苯胺与 α -萘磺酸的摩尔比由 1:0.0125 增大到 1:0.5 时, T_0 由 3.0×10^4 K 迅速减小到 9290K. 图4直接表明, 在苯胺与 α -萘磺酸的摩尔比相同的情况下, 聚合反应时 α -萘磺酸溶液的摩尔浓度由 $[\alpha\text{-NSA}] = 0.025\text{M/L}$ 增大到 0.5M/L, T_0 明显减小(分别为 2.2×10^4 K 和 1.6×10^4 K).

因此, 无论是改变掺杂质子的酸性、掺杂浓度, 或者是改变聚合反应时质子的摩尔浓度, 都是直接或间接改变氢离子掺杂到聚苯胺链上产生的极化子密度, 从而影响样品的导电性能.

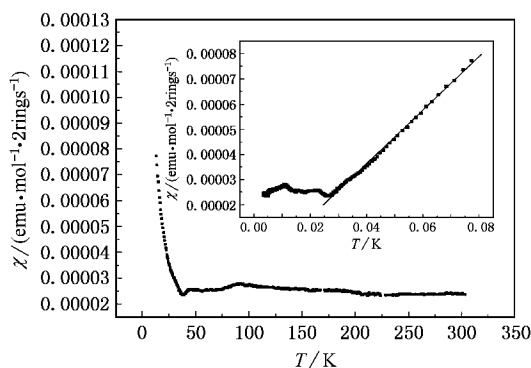


图5 α -萘磺酸掺杂的纳米管结构聚苯胺的磁化率-温度曲线

3.2. 磁化率

图5给出了 α -萘磺酸掺杂聚苯胺(苯胺与 α -萘磺酸的摩尔比 $\text{An}/\alpha\text{-NSA} = 1:1$) 的磁化率(χ)随温度(T)变化的关系. 当 $T > 36$ K 时, 磁化率与温度无关; 当 $T < 36$ K 时, 磁化率随温度的降低而迅速增加. 图5中的插图给出了磁化率(χ)随温度倒数($1/T$)变化的关系, 表明 $T < 36$ K 时磁化率与温度成反比. 根据

图 5 的结果, 纳米管结构聚苯胺的磁化率可以表示为与温度无关的泡利顺磁磁化率和定域自旋的居里顺磁磁化率之和^[13], 即

$$\chi = \chi_P + \chi_C = \chi_P + C/T, \quad (3)$$

式中 χ_P 和 χ_C 分别为泡利磁化率和居里磁化率, C 为居里常数. 由图 5, 可以算出 χ_P 和 C 的数值分别为 $2 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2\text{rings}^{-1}$, $4.5 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2\text{rings}^{-1}$.

从居里常数 C 可以算出居里定域自旋对室温磁化率的贡献约为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2\text{rings}^{-1}$, 与泡利磁化率 χ_P 相当. 对于忽略相互作用的电子气, 泡利磁化率与费米能级上的态密度 $N(E_F)$ 的关系为

$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_F), \quad (4)$$

居里常数 C 与居里自旋数 N_C 的关系为

$$C = N_C \mu_B^2 / 3k_B, \quad (5)$$

式中 μ_B 为玻尔磁子, k_B 为玻耳兹曼常数. 从上面两式可以估算 $N(E_F)$ 和 N_C 的大小. 例如, 从(5)式算出 $N_C \approx 2.7 \times 10^{17}$ (per mole two rings), 与阿伏加德罗

常数 N_A 相比非常小, 表明 α -萘磺酸掺杂聚苯胺中居里自旋数所占比例较小.

4. 结 论

本文研究了用自组装法制备的质子酸掺杂的纳米管结构聚苯胺的电阻率和磁化率. 通过实验, 可得如下结论:

1. 纳米管结构聚苯胺的电阻率表现出 $\ln \rho$ 和 $T^{-1/2}$ 呈线性的关系, 可以用准一维变程跳跃传导模型来解释. 这归结为样品的不均匀性和纳米管取向的无序性. 样品电阻主要来源于管间接触电阻.

2. 质子酸掺杂浓度的增加、掺杂质子酸酸性的增强、以及苯胺与质子酸聚合时反应浓度的增大, 都能够使载流子跳跃传导所需克服的能垒和聚苯胺的电阻率明显减小, 原因在于直接或间接的改变了氢离子掺杂到聚苯胺链上形成极化子的密度.

3. 纳米管结构聚苯胺的磁化率可以表示为与温度无关的泡利顺磁性和符合居里定律的顺磁性之和, 两者的转变温度约为 36K.

- [1] (a) Wang M X et al 1999 *Synth. Met.* **101** 708
 (b) Jiang Zhijie and Mo Dang 2000 *Chin. Phys.* **9** 290
- [2] Chiang J C and MacDiarmid A G 1986 *Synth. Met.* **13** 193
- [3] Mott N F 1969 *Phil. Mag.* **19** 835
- [4] Sheng P and Klasfiter J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 2583
- [5] Sheng P et al 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 44
- [6] Ginder J M, Epstein A J and MacDiarmid A G 1989 *Synth. Met.* **29** 395
- [7] (a) Penner R M and Martin C R 1986 *J. Electrochem. Soc.* **133** 2206
 (b) Wang Y H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1751 (in Chinese) [王银海 2001 物理学报 **50** 1751]

- [8] Wan M X et al 2001 *Synth. Met.* **119** 71
- [9] Wan M X et al 2000 *J. Polymer Science* **38** 2359
- [10] (a) Jing Liu, Meixiang Wan 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 404
 (b) Zhou Weiya et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 218
- [11] Menon R, Yoon C O, Moses D, and Heeger A J 1998 *Handbook of Conducting Polymers* T. Skotheim, R. Elsenbaumer, and J. Reynolds, eds (New York: Marcel-Dekker)
- [12] Long Y Z et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2090 (in Chinese) [龙云泽等 2002 物理学报 **51** 2090]
- [13] Wan M X and Zhou W X 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 41 (in Chinese) [万梅香、周维侠 1992 物理学报 **41** 41]

Resistivity and magnetic susceptibility of nanotubular polyaniline doped with protonic acids^{*}

Long Yun-Ze¹⁾ Chen Zhao-Jia¹⁾ Zhang Zhi-Ming²⁾ Wan Mei-Xiang²⁾ Zheng Ping¹⁾ Wang Nan-Lin¹⁾

¹⁾*Laboratory of Extreme Condition Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾*Organic Solid Laboratory, Center for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 22 March 2002 ; revised manuscript received 22 April 2002)

Abstract

Nanotubular polyaniline (PANI) doped with protonic acids have been synthesized by a “ template-free ” method. The temperature dependence of resistivity (ρ) and magnetic susceptibility has been studied. The influences of different protonic acids (counterions), doping concentration and the synthesizing concentration of dopant on resistivity also have been investigated. It is obvious from experimental results that $\ln \rho$ is linear against $T^{-1/2}$. With increasing acidity of protonic acids doping concentration and the synthesizing concentration of dopant, the resistivity of the samples decreases, and the magnetic susceptibility can be written as a sum of a temperature-independent Pauli spin susceptibility term and a Curie-law term.

Keywords : polyaniline, nanotubes, resistivity, magnetism

PACC : 6140K, 6146

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29974037 and 50133010).