

聚苯胺的低温比热研究*

许 杰¹⁾²⁾ 雒建林^{1)†} 陈兆甲¹⁾ 龙云泽¹⁾ 白海洋¹⁾ 万梅香³⁾ 王万录²⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾重庆大学数理学院应用科学与技术系,重庆 400044)

³⁾中国科学院化学研究所,北京 100080)

(2002 年 7 月 23 日收到,2002 年 8 月 27 日收到修改稿)

测量了聚苯胺的中间氧化态以及掺杂盐酸后的样品在 1.8 至 45K 范围内的比热,比热数据可以用非晶态和晶态两部分的贡献来解释.利用声子-分形子模型成功地解释了低温下比热高于德拜理论趋势的反常现象.从本文的实验数据来看,没有观察到电子对比热容的贡献.

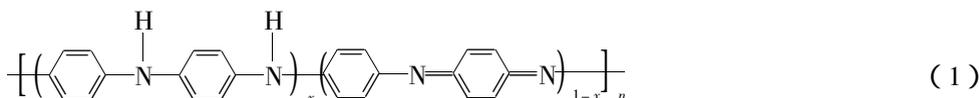
关键词:低温比热,聚苯胺,分形

PACC: 6540E, 3620, 6140K

1. 引 言

在众多的导电高聚物中,聚苯胺(polyaniline)由于结构多样化、独特的掺杂机理、良好的稳定性以及广泛的技术应用前景而备受关注.聚苯胺是由还原单元和氧化单元两部分组成的(见(1)式),且根据其氧化原程度($0 \leq x \leq 1$),可以分为全还原态($x = 1$, 简称 LEB),全氧化态($x = 0$, 简称 PNB),以及中间氧化态($x = 0.5$, emeraldine base 简称 EB).目前关于聚苯胺的研究集中在它的中间氧化态(EB)上,这不仅是因为该状态稳定,而且它能通过质子掺杂(如盐酸、硫酸、奈磺酸等),使其由绝缘体转变为导体.通常用化学或者电化学聚合的方法可以很方便地得到聚苯胺的掺杂中间氧化态(ES).低温比热容测量是研究固体的电子能态结构、相变、界面结构、晶体的晶格振动状态等很有效的手段之一^[1-4].对于大分

子聚合物(polymer)的低温比热容有一些报道,Reese 和 Tucker^[5]测量了低温下的线性聚合物(如纯聚乙烯)的比热,他们提出对不同晶态比例的聚乙烯,它们的比热可用晶态和非晶态两部分贡献的叠加来描述. Kelham 等^[6]测量了环氧树脂(epoxyresin)在 0.1 至 80K 的热导和比热,并用态密度模型来解释他们的结果. Clare 等^[7]测量了有机玻璃的热导和比热,提出了一个简单的唯象模型,拟合并解释了热导和比热.龙云泽等^[8]还测量了萘磺酸掺杂对纳米管结构聚苯胺低温电阻率的影响.此外,还有很多有价值的模型和理论被提出,如隧道模型、分形理论等.但关于聚苯胺的比热研究的报道还很少,目前只有 Raghunathan 等^[9]研究了掺杂聚苯胺以及它和聚甲基丙烯酸盐(polymethylmethacrylate)的混合物的低温比热,他们发现低温下存在着比较大的与温度呈线性关系的比热,并引入自由电子模型解释了这一线性规律.



我们测量了聚苯胺及其掺杂盐酸后在 1.8 至 45K 的比热,对获得的数据进行处理,利用声子-分形子模型来处理非晶态对比热容的贡献,并用晶态贡献和非晶态贡献叠加的方法成功地拟合了实验数据,解释了聚苯胺掺杂盐酸后比热升高的原因.在测

量温区内,没有观察到电子对比热容的贡献.

2. 样品制备与实验方法

将苯胺(aniline)和盐酸按一定摩尔比配制,在

* 国家自然科学基金(批准号:10074080)资助的课题.

† 通讯联系人.

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,放入真空箱,室温下干燥 24h,即可得到具有导电性的粉末状 ES;再用 3wt% 的氨水进行脱掺杂 6h,得到中性的 EB.在室温下,我们用四引线法测量了压成长方体形状的 EB 和 ES 样品的电阻率,ES 为 $5\Omega\cdot\text{cm}$,EB 为 $5\times 10^7\Omega\cdot\text{cm}$,ES 的电阻率比 EB 小 7 个量级.尽管与普通金属相比 ES 的电阻率较大,但 ES 仍是导电的.

我们用热弛豫方法来测量 EB,ES 在 1.8 至 45K 范围内的热容.取 24mg 的 EB 压成 $5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 的长方体形状,秤 27.9mg 的 ES 和 30mg 的银做成 $5\text{mm}\times 2.5\text{mm}$ 的长方体形状.把涂有少量油脂的样品放在蓝宝石样品架的中心上,样品架底装有温度计和加热器,样品架由八根铜金合金丝与热屏连接,一方面,它们使热量从样品架输运到环境,同时,又是加热器和温度计的电引线.在测量时,每个热脉冲后,样品温度弛豫率都能被监测到从而获得弛豫时间常量 τ_1 和 τ_2 (τ_1 表征样品架与环境趋于热平衡的快慢, τ_2 表征样品与样品架趋于热平衡的快慢).系统总的比热容就可以通过获得的热弛豫时间常量 τ_1 和 τ_2 求得.样品的热容用总的热容减去样品架等附加的热容获得.热弛豫法要求 $\tau_1 > \tau_2$,EB 具有很好的导热性,能满足这一要求;而 ES 的导热性却很差,我们认为可能原因是 ES 掺杂盐酸后,分子链受到了破坏或者隔离,导致分子与分子、链与链之间热耦合不好,以致于导热性较差,从而使样品的内部热平衡时间需要很长时间,致使 $\tau_2 \gg \tau_1$.为了使 $\tau_1 > \tau_2$,我们在 ES 中掺入了质量近似 1:1 的比例的银进行测量.在计算 ES 的热容时,从总的热容中减去银的热容.

3. 实验数据与分析

图 1 为 EB 和 ES 的比热 C 与温度 T 的关系.从图 1 中可以看出,在比较低的温度下(小于 5K),EB 和 ES 的比热值几乎没有差异;但在 5 至 45K 时,ES 的比热值大于 EB 的比热值,且它们都随温度呈线性增长.我们发现,两个样品的比热数据均不能用德拜模型和爱因斯坦模型来描述.

图 2 给出了 EB 和 ES 的 C/T 与 T^2 的关系,插图为放大的 1 至 4.5K 线性关系.对实验数据进行线性拟合,在实验误差内截距为零,说明了比热在这一

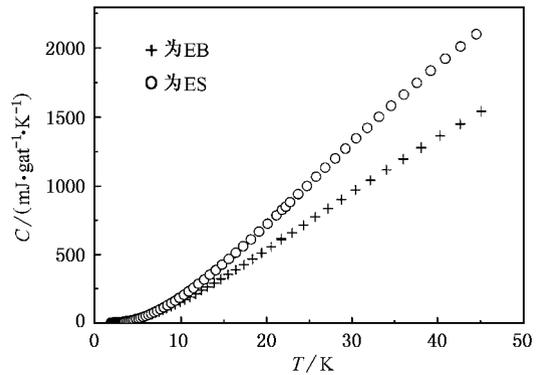


图 1 EB 和 ES 的比热 C 与温度 T 的关系图

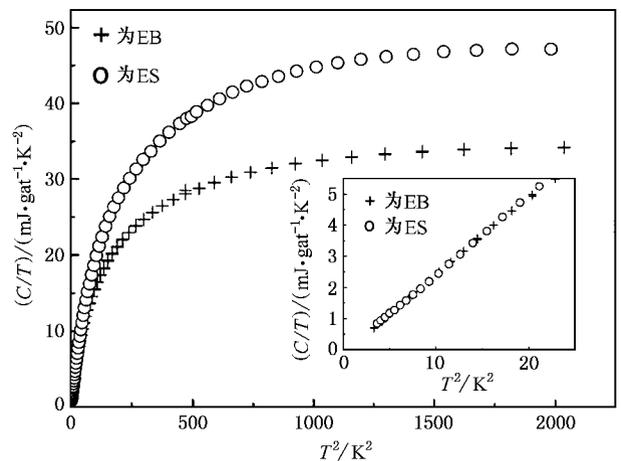


图 2 EB 和 ES 的 C/T 与 T^2 的关系图 插图为放大的 1.8 至 4.5K 线性关系图

温区内与温度的立方成正比.按照费密统计,只有在费密面附近能量为 kT 的电子对热运动有贡献,所以电子对比热的贡献应与温度成线性关系,并与费米面上的电子态密度成正比.在我们的两个样品实验数据中都没有发现温度的线性项,EB 为绝缘体,不存在线性项是合理的,但导电的 ES 在低温下也不存在线性项,说明 ES 的比热中不存在自由电子的贡献.事实上虽然导电聚合物的导电机理尚不清楚,但一般认为导电来源于极化子或者孤子这一类元激发而不是自由电子.因此在 ES 中没有发现比热的线性项也是合理的.我们的结果与 Raghunathan 等的掺杂聚苯胺的比热结果有差异,Raghunathan 发现电子对掺杂聚苯胺的比热有贡献,而我们没有观测到电子比热贡献,这可能是由于测量材料不同而引起的.Raghunathan 用的是掺杂聚苯胺(文中没有说明掺杂物)我们用的是聚苯胺的中间氧化态以及

掺杂盐酸后的样品。

已有的研究表明,在大分子聚合物中,晶格振动模式中除了声子的德拜振动模式外,还存在一些其他的振动模式,这是大分子聚合物材料中普遍存在的现象。这些额外的振动模式会产生一个大而宽的能带^[10-12],导致比热容测量结果偏离德拜理论。并且这些额外的振动模式被证明是来源于大分子聚合物的非晶态^[5, 13, 14]部分。

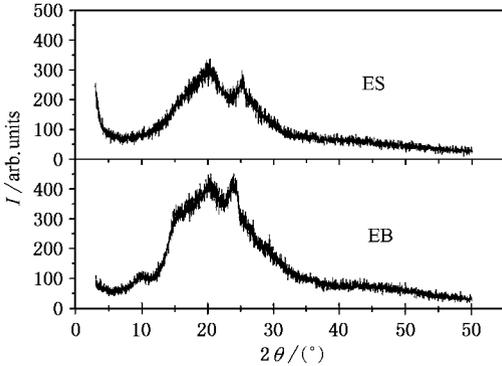


图3 EB和ES的x射线衍射强度 I 随x射线衍射角 2θ 的关系

聚苯胺是一种典型的大分子聚合物。图3为两个样品的x射线衍射图,给出了x射线衍射强度 I 与衍射角 2θ 的关系,由图3可以看到,EB和ES样品的x射线衍射强度在 2θ 为 10° — 35° 范围内有一个漫散的衍射峰,在漫散衍射峰上叠加有微弱的晶态峰,表明EB和ES主要由非晶态构成,晶态比例很小。因此它的总的比热中应由非晶态和晶态两部分组成:

$$C = D_g C_{cr} + (1 - D_g) C_{am}, \quad (1)$$

式中 D_g 表示聚苯胺所含晶态的比例,对于晶态比热 C_{cr} 的贡献^[15],可以用德拜模型解释:

$$C_{cr} = \left[9vR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]} dx \right], \quad (2)$$

式中

$$\theta_D = \left(\frac{6\pi^2 N_A \rho v}{P_M} \right)^{1/3} \frac{\hbar}{k_B} u,$$

式中 N_A 为阿佛加德罗常量, ρ 为密度, v 为每个化学式单元的原子个数, u 为平均超声波速, P_M 为摩尔分子质量, k_B 为玻耳兹曼常量。

非晶态贡献则用声子-分形子模型解释^[5]。分形理论适用于大分子的振动模式^[13],这个模型用 d_f 表示分形维数(fractal dimension)也称 Hausdorff 维数,

刻画分形几何的反常长度标度特性;用 d_s 表示分形子维数(fracton dimension),刻画分形的反常时间或者频率标度特性; d 为欧氏维数(Euclidean dimension);三者关系为 $d \geq d_f \geq d_s$ ^[14]。按照动力学标度理论,在 $a \leq l \leq L$ (这里 a 是微观晶格常量, l 为长度标度参量, L 为关联长度)长度标度范围内,体系具有很好的局域自相似性,具有分形特征,非晶态的态密度能够被很好地描述,而且在这个反常范围内,预期所有物理测量均应反映出几何结构上的自相似性质,即呈现 l 的幂律行为而根本不依赖于 L ,因此 $l = L$ 成为一条界限,当 l 大于 L 时,样品看上去像是均匀的。在类似德拜激发(长波)和分形子激发(短波)有一个交叉频率 ω_{co} ,在 $\omega > \omega_{co}$ 时,具有分形特征,态密度 $\rho(\omega) \propto \omega^{d_s-1}$,在极低温下相应的比热容 $C \propto T^{d_s}$,而在 $\omega < \omega_{co}$ 时,长波声子具有类似德拜规律,比热容 $C \propto T^3$ 。分形子维数 $d_s = d_f/a$,这里 a 为微观晶格常量,交叉频率 $\omega_{co} = (a/L)\omega_D$ 。长波声子频谱能被看作德拜近似,因此声子态密度 $\rho_p(\omega) = d(d/L^d)\omega^{d-1}/\omega_D^d$,其中 ω_D 为近似德拜频率,受到关联长度 L 的限制,而分形结构中,分形态密度 $\rho_f(\omega) = d_s(d/L/a)^{d_f/L^d}\omega^{d_s-1}/\omega_f^{d_s}$,其中 ω_f 为分形频率。从经验上来看分形子维数 d_s 与链链间的结合力有关,对于链链间弱结合力的聚苯胺而言,假定 $d_s = 1$ 。根据态密度就能导出非晶态比热贡献形式^[15]

$$C_{am} = \left[9vR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_{co}/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]} dx \right] + 9vR \left(\frac{T}{\theta_D} \right) Q \int_{\theta_{co}/T}^{\theta_{co}^m/T} \frac{x^2 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]} dx, \quad (3)$$

这里最高频率 ω_m 受归一化条件约束: $\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = 3N_A v(1 - A)$, Q 为一个无量纲常量,且 $Q = \rho(\omega) k_B \theta_D / 9N_A v$,德拜温度 θ_D 表示整个聚合物的平均振动行为,这样可以减少拟合参量的个数。

利用(1)式对EB和ES分别进行拟合,在1.5至50K范围内都能拟合得非常好,拟合曲线如图4和图5所示,所得拟合最好的参量如表1所示。

在图4和图5中,EB(+)和ES(0)的比热容曲线都能拟合得很好(EB和ES拟合实线),并绘出了拟合中非晶态和晶态贡献的比热容曲线。表1中晶态比例的拟合参量很小,与x光射线衍射实验结果接近。图4中,EB的比热在1.8至28.7K是非晶态贡献占主导,而28.7至45K则是晶态贡献占主

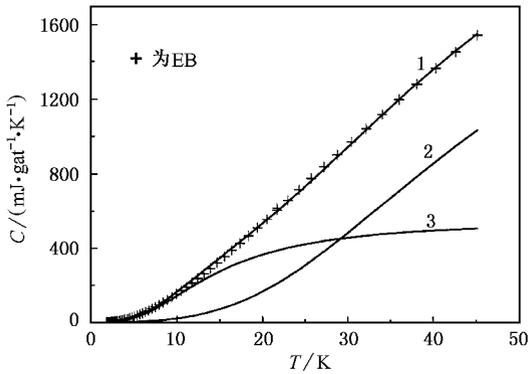


图4 EB的比热 C 随温度 T 的变化关系 (+)为EB的实验数据曲线,实线1表示EB的拟合曲线,实线2和实线3分别表示晶态和非晶态部分的贡献曲线

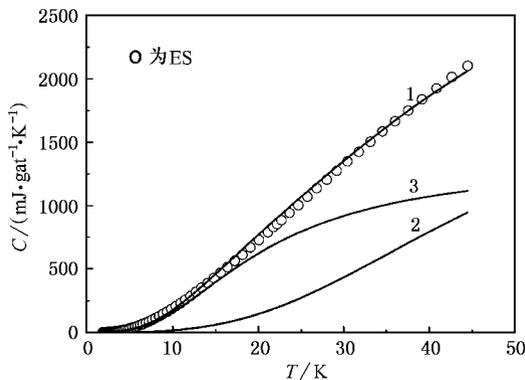


图5 ES的比热 C 随温度 T 的变化关系 (o)为ES的实验数据曲线,实线1表示ES的拟合曲线,实线2和实线3分别表示晶态和非晶态部分的贡献曲线

导,但是在图5中,ES的比热在1.8至45K则一直是非晶占主导,从表1中也可看出,EB和ES的德拜温度相近,即EB和ES的晶态贡献相近.但对于非晶态部分,ES的 θ_{co} 和 θ_M 均明显大于EB的,这导致了ES的非晶态比热明显大于EB的非晶态比热.这也是ES的总比热大于EB的总比热的原因,可能是因为掺杂盐酸后,ES的结构变得更加无序,导致ES的非晶态比热的贡献变大.

表1

	德拜温度 θ_D/K	交叉频率温度 θ_{co}/K	最高频率温度 θ_M/K	晶态比例 D_g
EB	208	60.8	213.1	0.1
ES	218.5	84.7	318.6	0.1

4. 结 论

我们测量了纯聚苯胺EB和掺杂盐酸的聚苯胺ES的1.8到45K的比热.EB和ES的比热数据均不符合德拜理论,超出德拜模型的比热来源于非晶态的贡献.我们引进声子-分分子模型,对非晶态贡献作了分析,很好地拟合了实验数据,并解释了ES比热大于EB比热的原因;在低温下没有观察到电子比热贡献.

[1] Hu X H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2109 (in Chinese) [胡小华等 2000 物理学报 **49** 2109]
 [2] Mong J B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 7127 (in Chinese) [孟继宝等 2002 物理学报 **51** 7127]
 [3] Zhang J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 6540 (in Chinese) [张杰等 2002 物理学报 **51** 6540]
 [4] Luo J L *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 820
 [5] Tucker J E *et al* 1967 *J Chem. Phys.* **46** 1388
 [6] Kelham S *et al* 1981 *J Phys. C* **14** 1737
 [7] Clare C Y *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7620

[8] Long Y Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2090 (in Chinese) [龙云泽等 2002 物理学报 **51** 2090]
 [9] Raghunathan A *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 955
 [10] Rosenberg H M *et al* 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 704
 [11] Buchenau U *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2344
 [12] Tua P F *et al* 1983 *Phys. Lett. A* **98** 357
 [13] Alexander S *et al* 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4615
 [14] Rammal R *et al* 1983 *J. Phys. (Paris)* **44** L-13
 [15] Carini G *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15056

The specific heat of polyaniline at low-temperature *

Xu Jie^{1,2)} Luo Jian-Lin¹⁾ Chen Zhao-Jia¹⁾ Long Yun-Ze¹⁾ Bai Hai-Yang¹⁾ Wan Mei-Xiang³⁾ Wang Wan-Lu²⁾

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

²⁾ *Department of Applied Sciences and Technology, Institute of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

³⁾ *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 23 July 2002 ; revised manuscript received 27 August 2002)

Abstract

The specific heat of the emeraldine base form of polyaniline and the emeraldine salt of polyaniline has been measured at temperatures between 1.8 and 45K. The experimental results have been interpreted in terms of the contributions from both the crystalline and the amorphous phases characterizing the polymer. Anomaly of the specific heat, which is much larger than that expected from the Debye theory, has been successfully explained by the phonon-fracton model at low temperatures. The electronic specific heat has not been observed from the present data.

Keywords : specific heat, polyaniline, fractal

PACC : 6540E, 3620, 6140K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074080).