

## 浸渍聚合法制备透明导电聚苯胺薄膜的研究\*

李永明 万梅香\*\*

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 采用浸渍聚合法制备透明导电的聚苯胺薄膜,并系统地研究了基片、反应温度、氧化剂和掺杂剂等因素对聚苯胺透明导电薄膜的电学和光学性能的影响.在最佳的制备条件下,所得薄膜的室温电导率可达 $1\sim 5\text{S/cm}$ .当厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 时,在450至650nm的透光窗口内,该薄膜的透光率可达80%.借助结构表征讨论了薄膜的生长机理和它的结构组成.

**关键词** 浸渍聚合法,聚苯胺,透明导电薄膜

透明导电薄膜或涂层是光电子器件的重要材料之一.商业上一般是用无机材料制备的,如薄的金属膜,金属氧化物膜,以及最常用的 $\text{SnO}_2$ 和铟-锡氧化物膜(ITO导电玻璃).由于这些薄膜的制备需要高真空,以及基片需要一定的耐热性,因此人们希望有更好的替代方法.由于导电高分子的导电性、可加工性和成膜性等不断得到改善,为制备透明导电高聚物薄膜或涂层提供了新途径.近年来关于透明导电高聚物薄膜的制备方法,如旋转涂膜、LB膜技术、电化学聚合、氧化-扩散现场聚合等在文献中已相继报道<sup>[1-4]</sup>,有些已在高聚物整流和发光器件上得到实际应用<sup>[5,6]</sup>.然而这些方法均存在某些局限性,如LB膜技术不仅需要昂贵的设备,而且要对分子进行恰当的修饰;电化学聚合受电极面积大小限制;旋转涂膜必须有合适的溶剂;氧化-扩散现场聚合则难以兼顾高电导和透明性的要求,且耗时太长.所以最近人们对浸渍聚合法<sup>[7,8]</sup>, (Dipping-polymerization)产生了兴趣,因为该方法具有不需要特殊设备、操作简单、膜厚可控、可涂布于各种形状的表面等优点,尤其对找不到合适溶剂的导电聚合物和某些特殊表面具有优势.这一方法已经在电子器件的制造上得到了应用<sup>[9]</sup>.当然上述方法实际上都各有优缺点,应根据实际使用要求选择合适的方法,扬长避短.

聚苯胺是典型的导电高聚物之一,与其它导电高聚物相比,它具有结构多样化,独特的质子掺杂机制,优异的物理化学性能,良好的稳定性,因此在光电子器件上有广阔的应用前景.

本文报道用浸渍聚合法制备透明导电的聚苯胺(PANI)薄膜,研究了基片、反应温度、氧化剂、掺杂剂等因素对聚苯胺透明导电薄膜的电学和光学性能的影响,并借助结构表征手段探讨了其薄膜生长的机理.

### 1 实验部分

浸渍聚合法制备透明导电聚苯胺薄膜的步骤为:先分别配制80mL给定浓度的苯胺

\* 1997-03-22 收稿, 1997-10-05 修稿;得到中国科学院基础性重大项目的资助; \*\* 通讯联系人

酸性(1mol/L)溶液(A)和等体积的同浓度的氧化剂(过硫酸铵、三氯化铁、过氧化氢等)酸性(1mol/L)溶液(B),搅拌使充分溶解;随后将 A 和 B 溶液混合,插入仔细清洗过的基片,在 5℃ 下进行搅拌,反应 60 至 120min(基片薄膜成绿色)后,提出基片,用 1mol/L HCl 酸冲洗,浸泡 20min,再冲洗后吹干即可。

本实验中,采用刀口电极(由聚四氟乙烯间隔 1cm 两平行的 1cm 长的铜电极构成),用 KEITHLEY 196 SYSTEM DMM 测定表面电阻(单位为  $\Omega/\square$ )。样品的室温电导率用四电极法测量,ADVANTEST R6142 Programmable DC Voltage/Current Generator 作恒流源,而用 KEITHLEY 196 SYSTEM DMM 测其电压。采用 UV-Vis-NIR 光谱(岛津 UV-3100),FTIR 吸收光谱(IFS-113V),SEM(Hitachi S-530)等手段对材料的结构进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜质量的影响因素

本实验系统研究了基片、反应温度、氧化剂、掺杂剂等诸因素对浸渍聚合法制备的聚苯胺透明导电薄膜的电学和光学性能的影响,其结果分述如下。

#### 2.1.1 氧化剂和基片 氧化剂和基片的影响如表 1 所示。

Table 1 The influence of substrate and oxidant on the surface conductivity of PANI film\*

| Oxidant       |              | $\text{FeCl}_3$             |                            | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ |                             | $\text{H}_2\text{O}_2$ |
|---------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Reaction time |              | 24h                         | 35h                        | 60min                                 | 100min                      |                        |
| Substrate     | Quartz slide | $>10^5\Omega/\square$       | $>10^5\Omega/\square$      | $20\text{K}\Omega/\square$            | $4.5\text{K}\Omega/\square$ | no PANI                |
|               | PMMA         | $40\text{M}\Omega/\square$  | $30\text{M}\Omega/\square$ | $20\text{K}\Omega/\square$            | $4.0\text{K}\Omega/\square$ | film formed            |
|               | Slide glass  | $200\text{K}\Omega/\square$ | $70\text{K}\Omega/\square$ | $20\text{K}\Omega/\square$            | $4.0\text{K}\Omega/\square$ |                        |

\* Reaction concentration: aniline/ammonium persulfate = 0.044/0.044 mol/L;

Aniline/ $\text{FeCl}_3$  = 0.044/0.088 mol/L; (5℃, 1mol/L HCl)

从表 1 可以看出无论就反应速度还是导电性,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  都是比较好的氧化剂,而且不受基片限制。实验还发现,若用过硫酸铵作氧化剂,即使在溶液浓度极稀( $10^{-4}\text{mol/L}$ )的情况下也能成膜。另外,基片的均匀性(洁净度和粗糙度)主要影响膜的均匀性。

2.1.2 掺杂剂 不同的掺杂剂由于分子结构不同,与聚苯胺的相互作用不同,因而掺杂后的聚苯胺会在电子结构、电导率、透明性等方面表现出差异。表 2 给出酸的性质对薄膜的生长速度、均匀性、稳定性、透明性及导电性的影响。

Table 2 The influence of acid dopant on the quality of polyaniline film\*

| Dopant(1mol/L)                                   | HCl | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | $\text{HClO}_4$ | PTSA |
|--------------------------------------------------|-----|-------------------------|-----------------|------|
| The rate of film growth                          | +   | +                       | +               | +    |
| Uniform                                          | +   | +                       | +               | +    |
| Stability                                        | +   | +                       | +               | +    |
| Transparance                                     | +   | +                       | +               | +    |
| Surface conductivity( $\text{K}\Omega/\square$ ) | 4~6 | 4~6                     | 5~8             | 5~7  |

\* Reaction concentration: aniline/ammonium persulfate = 0.044/0.044 mol/L;  $T = 5^\circ\text{C}$

+++ best; ++ good; + common. PTSA(*p*-methyl benzenesulfonic acid)

从表2可以看出 HCl 和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  最佳. 实验还发现, 当酸的浓度在  $1\text{mol/L}$  以下时, 酸性越大, 反应越快, 导电性和透明性越好.

图1给出掺杂剂种类对浸渍聚合法制备的聚苯胺薄膜的吸收光谱的影响. 从图1中可以看出用浸渍聚合法得到的聚苯胺 HCl 掺杂态的吸收光谱呈现三个明显的吸收峰, 峰位分别位于  $360\text{nm}$ ,  $420\text{nm}$  和  $850\text{nm}$ , 与普通方法<sup>[11]</sup>相比, 所得结果明显不同. 浸渍聚合所制薄膜的极化子峰( $850\text{nm}$ )明显紫移, 这表明聚苯胺共轭程度降低. 从图1还可看出采用大尺寸的掺杂剂, 例如  $\text{HClO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 极化子峰都带有“拖尾”现象<sup>[13,14]</sup>, 这表明大尺寸的掺杂剂有利于聚苯胺分子链的伸展.

实验还发现反应介质的酸度明显影响聚苯胺的电子结构, 如图2所示.

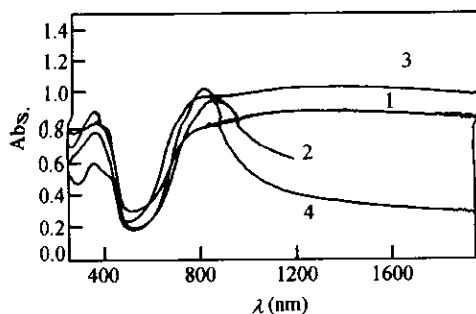


Fig.1 The influence of dopant on the UV-Vis absorption spectra of PANI film

Preparation conditions: ANI/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044/0.044$  mol/L,  $5^\circ\text{C}$

Dopant: 1.  $\text{HClO}_4$ , 2. HCl, 3.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 4. PTSA

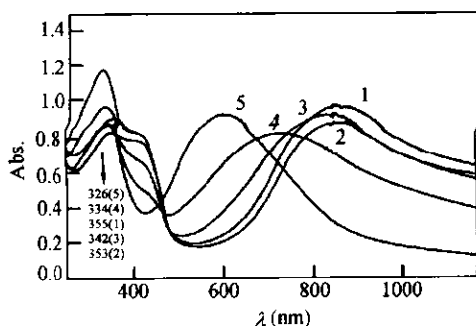


Fig.2 The influence of doping degree on the UV-Vis absorption spectra of polyaniline

Preparation condition: ANI/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044/0.044$  mol/L ( $1\text{mol/L}$  HCl,  $5^\circ\text{C}$ )

1. pH=0; 2. pH=2; 3. pH=3; 4. pH=4; 5. Emeraldine base form

从图2可见, 随着质子化程度的提高(pH值降低), 不仅极化子峰的吸收强度增加, 而且峰位红移; 另外,  $420\text{nm}$  的峰强也随质子化程度的增加而增加, 但它的峰位却不变. 这些结果与普通方法制备的聚苯胺的吸收光谱与质子化程度的依赖有所不同<sup>[11]</sup>.

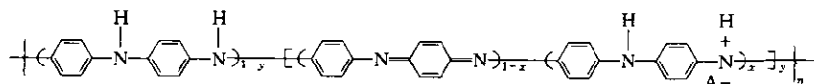
**2.1.3 反应温度** 反应温度越高, 反应速度越快, 膜的饱和厚度(反应到一定程度不再增长时的厚度)越薄. 在  $0$  至  $25^\circ\text{C}$  内聚苯胺薄膜的电导率基本不受影响. 以 HCl 作反应介质时发现当温度大于  $35^\circ\text{C}$  时则成膜困难, 而且聚苯胺与基片的粘附性明显下降.

通过上述研究, 用浸渍聚合法制备聚苯胺透明导电薄膜的最佳条件为: 苯胺单体的浓度为  $0.044 \sim 0.15$  mol/L, 氧化剂为过硫酸铵而且苯胺单体与氧化剂之比为  $1:1 \sim 0.5$ , 反应的介质为  $1.0$  mol/L 的盐酸和磷酸, 反应温度为  $0 \sim 25^\circ\text{C}$ . 在上述条件下所得到的聚苯胺薄膜的室温电导率可达  $1 \sim 5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 厚度为  $0.5 \mu\text{m}$  时, 在  $450$  至  $650\text{nm}$  透光窗口内, 其透光率可达  $80\%$ .

与旋转涂膜法(Spin coating)相比, 浸渍聚合法具有操作简单, 适于任意形状的基片和与基片有良好的粘附性等优点, 这为导电高聚物的光电子器件的制备开辟了新的有效途径.

## 2.2 膜的结构表征

聚苯胺的分子结构式一般可表示如下<sup>[11]</sup>:



其中,  $x$  和  $y$  参量分别表示质子化和氧化程度, 且  $0 \leq y, x \leq 1$ ; 而  $A^-$  表示对阴离子, 例如  $A^- = \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$  等. 当  $y = 0.5$  时, 称为中间氧化态(Emeraldine base form). 它可以经质子掺杂由绝缘体转变为导体.

图3为浸渍聚合法制备的聚苯胺薄膜的红外光谱图.  $1123\text{cm}^{-1}$  处的强吸收和  $1241\text{cm}^{-1}$  的吸收为聚苯胺掺杂态典型的吸收<sup>[14]</sup>,  $1559\text{cm}^{-1}$  为醌式吸收,  $1479\text{cm}^{-1}$  反映苯环吸收, 符合 Asturias 等<sup>[15]</sup> 的设想, 这表明浸渍聚合制备的聚苯胺的主链结构与上述的分子结构式相吻合, 与普通方法相似<sup>[16]</sup>.

由浸渍聚合法制备的聚苯胺的掺杂态的吸收光谱如图4-1所示. 可以看出, 它存在  $360\text{nm}$ 、 $420\text{nm}$  和  $850\text{nm}$  三个吸收峰.  $360\text{nm}$  峰来源于  $\pi\text{--}\pi^*$  吸收,  $850\text{nm}$  峰来源于掺杂形成的极化子<sup>[13]</sup>. 与普通方法制备的掺杂态聚苯胺吸收光谱相比较<sup>[11]</sup>, 浸渍聚合所得的极化子峰明显蓝移, 即从  $960\text{nm}$  移至  $850\text{nm}$ ;  $\pi\text{--}\pi^*$  吸收则有些红移( $320 \rightarrow 360\text{nm}$ ). 在普通方法中,  $420\text{nm}$  有时出现有时不出现, 与具体的制备条件有关.

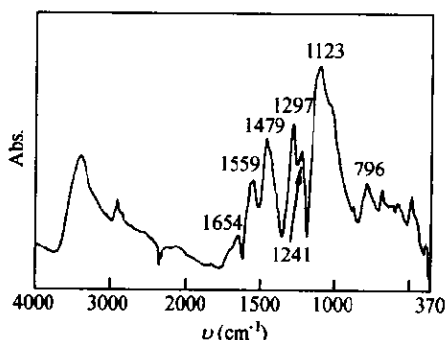


Fig. 3 The FTIR spectra of polyaniline film prepared by dipping polymerization method

Preparation condition:  $\text{ANI}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044/0.044\text{mol/L}$  ( $1\text{mol/L HCl}$ ,  $5^\circ\text{C}$ )

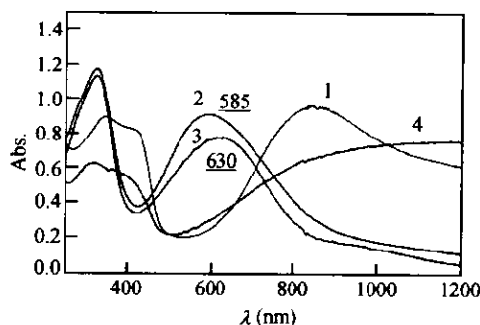


Fig. 4 The influence of solvent on the UV-Vis absorption spectra of PANI film

(1) Doped PANI film by dipping polymerization; (2) 1 was neutralized by  $1\text{mol/L}$  ammonia water; (3) 2 was solved with NMP, and then was spin-coated; (4) 3 was doped with  $1\text{mol/L HCl}$  for 30min

图4-2给出浸渍聚合法制备的聚苯胺中性态的吸收光谱, 从图中可以看出, 极化子峰几乎完全消失, 而在  $325\text{nm}$  和  $585\text{nm}$  处有较强吸收.  $585\text{nm}$  峰可归属于聚苯胺链上醌环的元激发<sup>[11]</sup>. 与普通方法相比, 该峰也发生了紫移, 即从  $630\text{nm}$  移至  $585\text{nm}$ . 这些结果均表明实验方法影响聚苯胺的电子结构.

为什么浸渍聚合法制备的聚苯胺薄膜的 UV-Vis 吸收光谱与普通方法会有这些差别呢? 我们知道, 普通方法是将聚苯胺溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)后旋转涂膜得到的, 薄

膜中残存的一些 NMP 和溶剂效应也许是浸渍聚合法和普通方法产生差别的一个重要原因. 为了证实这一想法做下列实验加以验证: 将用浸渍聚合制得的脱掺杂的聚苯胺溶于 NMP, 旋转涂膜, 得到如图 4-3 所示的吸收光谱. 比较图 4-2 和 4-3, 可以看出 NMP 溶剂的存在导致醌环元激发的吸收红移, 即从 585nm 移至 630nm. 同样, NMP 溶剂对聚苯胺掺杂态的吸收光谱也有影响, 如图 4-4 所示. 可以看出, NMP 不仅导致极化子峰红移, 而且极化子峰具有“长尾”特征. 这些结果表明 NMP 有利于聚苯胺链由缠结状态向伸展状态转化.

扫描电镜(SEM)结果表明用浸渍聚合法制备的聚苯胺薄膜的表面形貌均呈颗粒状(如图 5), 这与普通方法所得到的形态相似<sup>[11]</sup>, 所不同的是旋转涂膜的颗粒要小一些.

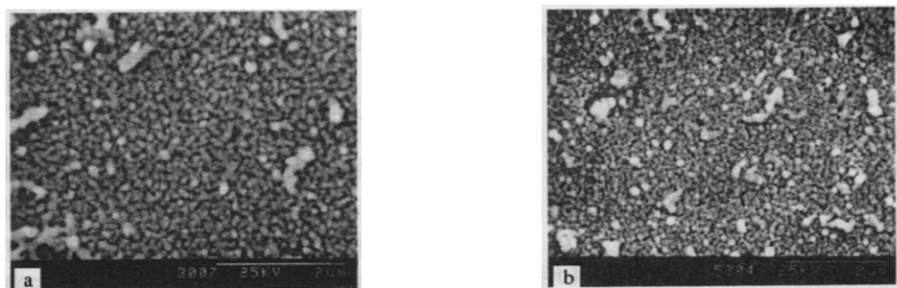


Fig. 5 The SEM morphology of polyaniline film prepared by dipping polymerization  
a. Quartz glass substrate; b. PMMA substrate

### 2.3 生长机理

通过对反应过程现象的观察、UV-Vis 光谱、SEM 和电导率的测量来全面考察浸渍聚合制备聚苯胺薄膜的生长过程, 我们认为浸渍聚合生长聚苯胺薄膜经过成核、生长、饱和三个阶段, 其实验依据分述如下:

用浸渍聚合法制备聚苯胺薄膜时, 发现反应溶液的颜色经历无色-蓝色-绿色的转变过程. 根据色度学原理, 这说明溶质分子的可见吸收不断红移, 即聚苯胺的共轭程度和聚合度不断增长. 在无色阶段, 在基片上用肉眼难以观察到聚苯胺薄膜的生成; 在蓝色阶段, 膜的厚度和室温电导率都随反应时间的增加而增加; 而在绿色阶段, 膜厚和电导率都不再随时间而变化. 因此, 反应溶液的无色、蓝色和绿色阶段大体上分别对

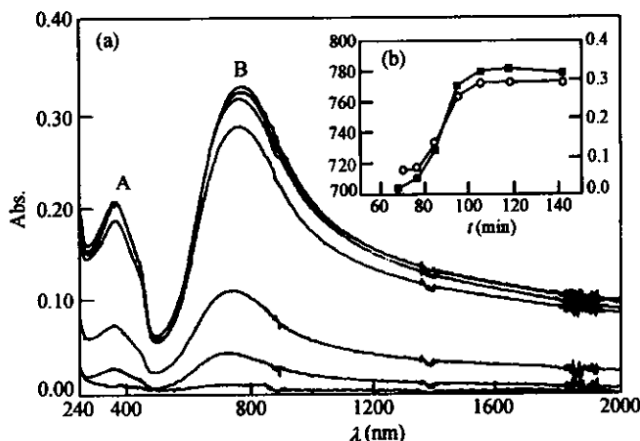


Fig. 6 The effect of reaction time on the UV-Vis absorption spectra of polyaniline  
Preparation condition: ANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 0.044/0.018 mol/L (1mol/L HCl, 5℃)

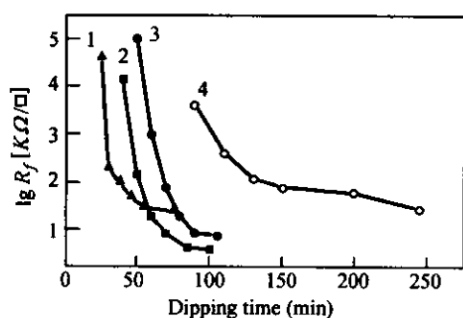


Fig. 7 The relation between surface conductivity of polyaniline film and reaction time

1. ANI:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044 : 0.022 \text{ mol/L}$  (1mol/L HCl, 25°C);

2. ANI:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044 : 0.044 \text{ mol/L}$  (1mol/L HCl, 5°C);

3. ANI:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044 : 0.022 \text{ mol/L}$  (1mol/L HCl, 5°C);

4. ANI:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044 : 0.022 \text{ mol/L}$  (0.1mol/L HCl, 5°C)

应于聚苯胺薄膜的成核、生长和饱和三个阶段。

上述三个生长阶段在 UV-Vis 和室温电导率随时间的变化曲线上也可以得到进一步的证实. 由图 6 可见 360nm 的峰位不随时间变化, 而质子峰的波长则不断红移, 即由 700nm 红移到 780nm 左右. 这说明链的共轭程度随反应时间的增加而增加, 分子量在增加; 而吸光度的增加不仅表明膜厚的增加, 而且也表明膜的生长经历成核, 生长和饱和三个明显过程, 如图 6-b 所示。

图 7 为几种条件下聚苯胺膜的表面电阻与反应时间的关系。

从中可见聚苯胺薄膜导电性的变化也符合上述的三阶段变化关系. 成核期的长短依赖于温度、酸度和反应浓度, 即反应液浓度和酸度越大, 温度越高, 成核期越短以至于消失。

表面形貌随时间的变化结果也证实上述的生长过程. 图 8-a, 图 8-b 和图 8-c 分别为聚苯胺薄膜生长初期、生长中期和饱和期的表

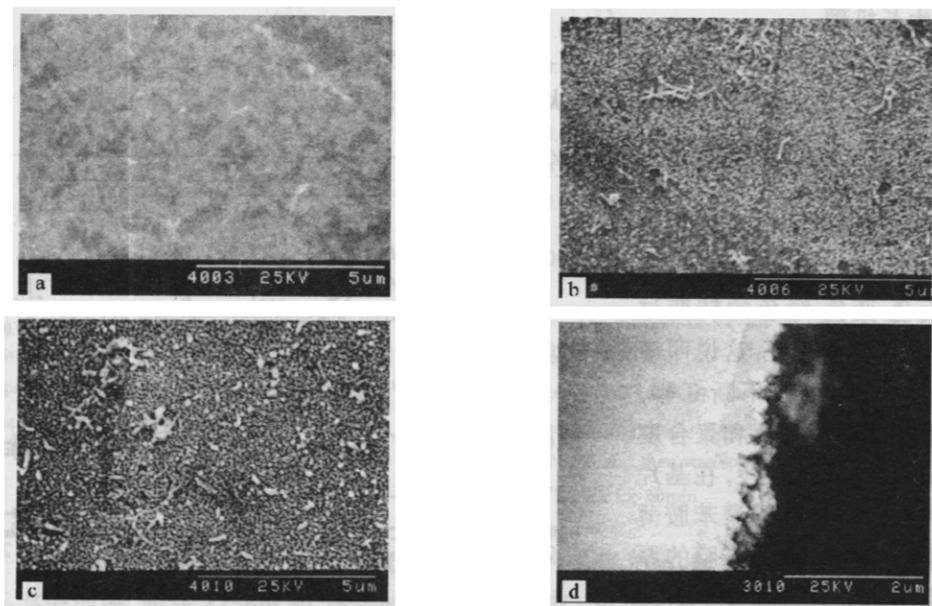


Fig. 8 The relationship between morphology of polyaniline film and reaction time

a. 60min(200MΩ/□); b. 80min(0.5MΩ/□); c. 100min(20KΩ/□); d. Cross section, 110min(8KΩ/□)

Preparation condition: ANI:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.044 : 0.022 \text{ mol/L}$  (1mol/L HCl, 5°C)

面形貌,反映了颗粒逐渐增大的趋势.图 8-d 为聚苯胺薄膜的断面形貌,可以看出从内向外,聚苯胺颗粒也逐渐增大.

## REFERENCES

- 1 Morita M, Hashida I. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41:1073~1086
- 2 Cao Y, Treacy G M, Smith P, et al. *Appl Phys Lett*, 1992, 60:2711~2713
- 3 Wan M, Yang J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49:1639~1645
- 4 Wan M, Li M, Li J, et al. *Thin Solid Films*, 1995, 259:188~193
- 5 Pei Q, Yu G, Zhang C, et al. *Science*, 1995, 269:1086~1088
- 6 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. *Nature*, 1992, 357:477~479
- 7 Schoch K F, W A Byers, Buckley L J. *Synth Met*, 1995, 72:13~23
- 8 Avlyanov J K, Josefowicz J Y, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1995, 73:205~208
- 9 Beiesy A, Nicolau Y F, Ermolieff A, et al. *Thin Solid Films*, 1995, 255:43~48
- 10 Chiang J C and Macdiarmid A G. *Synth Met*, 1986, 13:193~205
- 11 Wan M, *J Polym Sci, Part A*, 1992, 30:543~549
- 12 Macdiarmid A G, Epstein A J. *Synth Met*, 1995, 69:85~92
- 13 Cao Y, Smith Paul. *Synth Met*, 1995, 69:191~192
- 14 Kim Y H, Footer C, Chiang J, et al. *Synth Met*, 1988, 26:49~59
- 15 Asturias G E, Macdiarmid A G, McCall R P, et al. *Synth Met*, 1989, 29:E157~162
- 16 The master thesis, Zhou Weixia. The Investigation on the Conductivity, Optics and Magnetic Quality of Polyaniline Self-Standing Film, 1990

## STUDIES OF TRANSPARENT AND CONDUCTING FILM OF POLYANILINE BY A DIPPING POLYMERIZATION METHOD

LI Yongming, WAN Meixiang

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

**Abstract** A conducting and transparent film of doped polyaniline was prepared by a dipping polymerization method. The electric and optic properties of the resulting film were measured as a function of oxidant, dopant, substrate, reaction time and temperature. In proper condition, for the 0.5 $\mu$ m polyaniline film, the conductivity at room temperature and the transmittance at 450~650nm can be achieved of 1~5S/cm and 80%, respectively. The growth mechanism and structure composition of polyaniline film were discussed.

**Key words** Dipping polymerization, Polyaniline, Transparent and conducting film