

第二章 导电高分子材料

■学习目标

- 描述、比较复合型和结构型导电高分子的结构特征；
- 分析、应用复合型和结构型导电高分子的导电机理与影响因素；
- 说明、分析复合型和结构型导电高分子的基本物理、化学特性；
- 解释、评价复合型和结构型导电高分子的制备及应用。

■素质目标

树立科学精神，批判创新思维，绿色低碳发展理念

第二章 导电高分子材料

■ 主要教学内容

2.1 导电高分子材料概述

2.2 复合型导电高分子材料

2.3 结构型导电高分子材料

■ 重点、难点

- 复合型 and 结构型导电高分子的结构特征、制备与应用
- 复合型 and 结构型导电高分子的导电机理

2.1 导电高分子材料概述

一、导电高分子的基本概念

- 物质按照电学性能分类可分为绝缘体、半导体、导体和超导体四类。
- 高分子材料，通常属于绝缘体的范畴。
- 但1977年，美国科学家黑格（Alan J.Hegger）、
麦克迪米尔德（Alan G.MacDiarmid）和日本科学家白川英树（Hideki Shirokawa）发现掺杂聚乙炔具有金属导电特性以来，
有机高分子不能作为导电材料的概念被彻底改变。
- 导电聚乙炔的出现不仅打破了高分子仅为绝缘体的传统观念，
而且也为低维固体电子学和分子电子学的建立打下基础，
具有重要的科学意义。
- 上述三位科学家，因此分享2000年诺贝尔化学奖。



Alan J. Hegger
(1936—)



Alan G. MacDiarmid
(1927—2007)



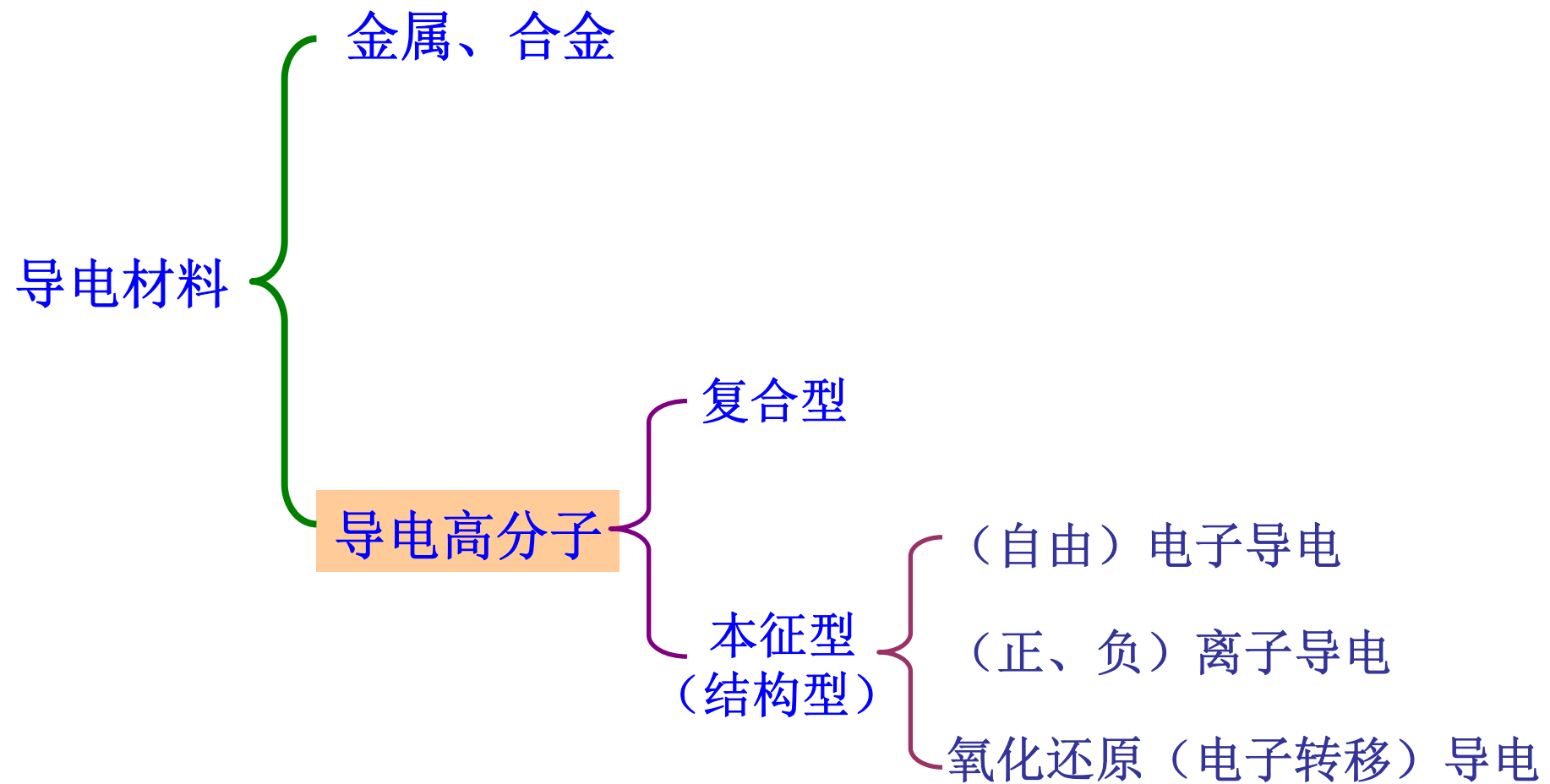
Hideki Shirokawa
(1936—)

2000年Noble 化学奖得主

“for the discovery and development of conductive polymers” (导电高分子)



麦克德尔米德实验室 (The Alan. G. MacDiarmid Laboratory of Jilin University)



-
- 通常导电高分子的结构特征是由有高分子链结构和与链非键合的一价阴离子或阳离子共同组成。

即，在导电高分子结构中，除了具有高分子链外，还含有由“掺杂”而引入的一价阴离子或阳离子。

- 导电高分子不仅具有“掺杂”而带来的金属特性（高电导率）和半导体（p型和n型）特性外，还具有高分子结构的可分子设计性，可加工性和密度小等特点。

从广义的角度来看，导电高分子可归为功能高分子的范畴。

- 导电高分子具有特殊的结构和优异的物理化学性能，使其在能源、光电子器件、信息、传感器、分子导线和分子器件、电磁屏蔽、金属防腐和隐身技术等方面有着广泛、诱人的应用前景。

- 导电高分子自发现之日起就成为材料科学的研究热点，经过持续不断的研究，导电高分子在分子设计和材料合成、掺杂方法和掺杂机理、导电机理、加工性能、物理性能以及应用技术探索都已取得重要的研究进展，并且正向实用化方向迈进。

二、材料导电性的表征

- 根据欧姆定律，

当对试样两端加上直流电压**V**时，若流经试样的电流为**I**，
则试样的**电阻R**为：

$$R = \frac{V}{I}$$

- 电阻的倒数，称为**电导**，用**G**表示：

$$G = \frac{I}{V}$$

- 电阻和电导的大小，不仅与物质的电性能有关，还与试样的面积S、厚度d有关。

实验表明，试样的电阻与试样的截面积S成反比，与厚度d成正比：

$$R = \rho \frac{d}{S}$$

- 同样，对电导则有：

$$G = \sigma \frac{S}{d}$$

ρ 称为电阻率，单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$
 σ 称为电导率，单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或 S/cm

- 电阻率和电导率都不再与材料的尺寸有关，而只决定于它们的性质，是物质的本征参数，都可用来表征材料的导电性。
- 在讨论材料的导电性时，更习惯采用电导率 σ 来表示。

- 材料的导电性是由于物质内部存在带电粒子的移动而引起的。

带电粒子可以是正、负离子，也可以是电子或空穴，统称为载流子。

- 载流子在外加电场作用下沿电场方向运动，就形成电流。

材料导电性的高低与物质所含的载流子数目及其运动速度有关。

-
- 假定在一截面积为 S ，长度为 l 的长方体中，
载流子的浓度（即单位体积中载流子的数目）为 N ，
每个载流子所带的电荷量为 q 。
载流子在外加电场 E 作用下，沿电场方向运动速度（迁移速度）为 v ，
则单位时间流过长方体的电流 I 为：

$$I = Nq vS$$

- 载流子的迁移速度 v 通常与外加电场强度 E 成正比：

$$v = \mu E$$

- μ 为载流子的迁移率，是单位场强下载流子的迁移速度，
单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

-
- 综合以上几式可得，电导率为：

$$\sigma = Nq\mu$$

- 当材料中存在n种载流子时，电导率可表示为：

$$\sigma = \sum_{i=1}^n N_i q_i \mu_i$$

- 载流子浓度和迁移率是表征材料导电性的微观物理量。

-
- 材料的电导率是一个跨度很大的指标，
从最好的绝缘体到导电性非常好的超导体，
电导率可以相差40个数量级以上。
 - 根据材料的电导率大小，
通常可以粗略分为绝缘体、半导体、导体和超导体四大类。
 - 在本课程中，不区分高分子半导体和高分子导体，
统一称作导电高分子。

四大类材料的电导率及其典型代表

材料	电导率/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	典型代表
绝缘体	$<10^{-10}$ (10^{-8})	石英、聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯
半导体	10^{-10} (10^{-8}) $\sim 10^2$	硅、锗、聚乙炔
导体	$10^2\sim 10^8$	银、铜、石墨
超导体	$>10^8$	铌 (9.2K)、铌铝锆合金 (23.3K)、 聚氮硫 (0.26K)

注：上述规定不是绝对的，只有相对意义。

三、导电高分子的类型

按照材料的结构与组成，导电高分子可分为两大类：

- 结构型（也叫本征型）导电高分子
- 复合型导电高分子

1、结构型导电高分子

- 结构型导电高分子本身具有“固有”的导电性，
由聚合物结构提供导电载流子（包括电子、空穴或离子）。
- 这类聚合物经掺杂后，电导率可大幅提高，
其中有些甚至可达到金属的导电水平。

-
- 迄今为止，对结构型导电高分子研究得较为深入的品种有：
聚乙炔、聚对苯硫醚、聚对苯撑、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩以及
TCNQ电荷转移络合物等。
 - 其中以掺杂型聚乙炔具有最高的导电性，
其电导率可达 $5 \times 10^3 \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。
(注：金属铜的电导率为 $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

- 目前，对结构型导电高分子的导电机理、聚合物结构与导电性关系的理论研究十分活跃。应用性研究也取得较大进展，如用导电高分子制作的大功率聚合物蓄电池、高能量密度电容器、微波吸收材料和电致变色材料等，都已获得成功。

- 但总的来说，结构型导电高分子的实际应用尚不普遍，关键的技术问题在于大多数结构型导电高分子在空气中不稳定，导电性随时间衰减明显。此外，导电高分子的加工性往往不够好，也限制了它们的应用。人们正企图通过改进掺杂剂品种和掺杂技术，采用共聚或共混等方法，克服导电高分子的不稳定性，改善其加工性。

2、复合型导电高分子

- 复合型导电高分子是在本身不具备导电性的高分子材料中掺混入导电物质，如炭黑、金属粉、箔等，通过复合的方法构成的复合材料。
- 复合的方法有分散复合、层积复合、表面复合、梯度复合等，



其中以分散复合最为常用，

可制备常见的导电塑料、导电橡胶、导电涂料和导电粘合剂等。

-
- 在复合型导电高分子中，
高分子材料本身并不具备导电性，只充当了粘合剂的角色。
 - 导电性是通过混合在其中的导电性物质如炭黑、金属粉末等获得。
 - 由于它们制备方便，有较强的实用性，因此人们对它们有着极大的兴趣，在导电橡胶、导电涂料、导电粘合剂、电磁波屏蔽材料和抗静电材料等领域发挥着重要的作用。

3、超导体高分子

- 超导体是导体在一定条件下，处于无电阻状态的一种形式。
- 超导现象早在1911年就被发现。
- 由于超导态时没有电阻，电流流经导体时不发生热能损耗，因此在电力远距离输送、制造超导磁体等技术应用方面有重要意义。
- 目前，已经发现的许多具有超导性的金属和合金，都只有在超低温下或超高压下才能转变为超导体，这种材料作为电力和电器等工业材料来应用，在技术上和经济上都是不利的。研制具有较高临界超导温度的超导体是人们关切的研究课题。

-
- 超导金属中，超导临界温度最高的是铌（Nb）， $T_c=9.2\text{K}$ 。
 - 超导合金中，超导临界温度最高的是铌铝锗合金（Nb/Al/Ge）， $T_c=23.2\text{K}$ 。
 - 在 高分子材料中，已发现聚氮硫 $(\text{SN})_x$ ，在 0.2K 时具有超导性。
虽然它是无机高分子，但由于聚合物分子结构的可变性非常广泛，
因此，制造出超导临界温度较高的高分子超导体是大有希望的。
研究目标是希望超导临界温度达到液氮温度（ 77K ）以上，
甚至是常温超导材料。

2.2 复合型导电高分子材料

一、复合型导电高分子的基本概念

1、定义

- 复合型导电高分子是以普通的绝缘聚合物为主要基质（即成型物质），并在其中掺入较大量的导电填料配制而成的。
- 因此，无论在外观形式和制备方法方面，还是在导电机理方面，都与掺杂型结构导电高分子完全不同。
- 方法：导电表面膜形成法、导电填料分散复合法、导电填料层复合法等。



2、组成

- 原则上讲，任何高分子材料都可用作复合型导电高分子的基质。
在实际应用中，需根据
使用要求、制备工艺、材料性质和来源、价格等因素综合考虑，
选择合适的高分子材料。
- 目前用作复合型导电高分子基料的主要有：
聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、环氧树脂、
丙烯酸酯树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、聚酰亚胺等。
- 丁基橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和天然橡胶常用作导电橡胶的基质。

- 导电高分子中高分子基料的作用是将导电颗粒牢固地粘结在一起，使导电高分子具有稳定的导电性，同时还赋予材料加工性。

- 高分子材料的性能对导电高分子的机械强度、耐热性、耐老化性能等有重要影响。

- 导电填料在复合型导电高分子中起提供载流子的作用，因此，它的形态、性质和用量直接决定材料的导电性。

- 常用导电填料主要有碳系、金属、金属氧化物和结构型导电高分子。
- 常用导电填料有金粉、银粉、铜粉、镍粉、钯粉、钼粉、铝粉、钴粉、镀银二氧化硅粉、镀银玻璃微珠、炭黑、石墨、碳化钨、碳化镍等。
- 银粉具有最好的导电性，应用最广泛。
- 炭黑虽然电导率不高，但其价格便宜，来源丰富，因此也广为应用。
- 根据使用要求和目的不同，填料还可制成箔片状、纤维状和多孔状等。

材料名称	电导率 / ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	相当于汞电导率的倍数
银	6.17×10^5	59
铜	5.92×10^5	56.9
金	4.17×10^5	40.1
铝	3.82×10^5	36.7
锌	1.69×10^5	16.2
镍	1.38×10^5	13.3
锡	8.77×10^4	8.4
铅	4.88×10^4	4.7
汞	1.04×10^4	1.0
铋	9.43×10^3	0.9
石墨	$1 \sim 10^3$	0.000095~0.095
炭黑	$1 \sim 10^2$	0.00095~0.0095

-
- 高分子材料一般为有机材料，而导电填料通常为无机材料或金属。两者性质相差较大，复合时不容易紧密结合和均匀分散，影响材料的导电性，故通常还需对填料颗粒进行表面处理。
 - 如采用表面活性剂、偶联剂和氧化还原剂等对填料颗粒进行处理后，分散性可大大增加。

-
- 复合型导电高分子的制备工艺简单，成型加工方便，具有较好的导电性能。
 - 在聚乙烯中加入10~300 μm 的导电炭黑，可使聚合物变为半导体（电导率 $10^{-6}\sim 10^{-12}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）；
 - 将银粉、铜粉等加入环氧树脂中，其电导率可达 $10^{-1}\sim 10\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，接近金属的导电水平。
 - 因此，在目前结构型导电高分子研究尚未达到实际应用水平时，复合型导电高分子不失为一类较为经济实用的材料。

3、应用

复合型导电高分子材料应用领域广泛，可用作以下方面：

- 防静电材料
- 导电涂料
- 电路板的制作
- 压敏元件
- 感温元件
- 电磁波屏蔽材料
- 半导体树脂薄膜

■ 导电塑料

- 以聚烯烃或其共聚物，如聚乙烯、聚苯乙烯、ABS等为基料，加入导电填料，抗氧剂、润滑剂等，经混炼加工制得的聚烯烃类导电塑料，可用作电线、高压电缆和低压电缆的半导体层，干电池的电极、集成电路和印刷电路板及电子元件的包装材料等。
- 以PBT为基材加入碳纤维、炭黑等可制得PBT导电塑料，主要用作一般导电塑料、电磁波屏蔽材料、防静电材料等。
- 以炭黑、碳纤维为填充的导电尼龙主要用于消除静电和防静电材料。

■ 导电涂料

- 电磁涂料一般是将合成树脂溶解在溶剂中，再加入导电填料、助剂等配制而成。
- 合成树脂主要有ABS、聚苯乙烯、聚丙烯酸、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺等；
- 导电填料主要有金、银、铜、镍、合金、炭黑等。
- 主要用作电磁波屏蔽材料，电子加热元件和印刷电路板用的涂料，录音机磁头涂层，雷达发射机和接收机的导电涂层。

■ 导电橡胶

- 导电橡胶是在通用橡胶或特种橡胶中加入导电填料，混炼加工而成。产品有薄膜、片材、棒材、泡沫体等。

按功能可分为普通导电橡胶、各向异性导电橡胶和加压性导电橡胶。

- 普通导电橡胶主要用作防静电材料；
- 各向异性导电橡胶用作液晶显示装置、电子仪器和精密机械等；
- 加压性导电橡胶只有在加压时才具有导电性，且仅在加压部位有导电性，未受压部分仍保持绝缘性，可用作防爆开关，音量可变元件，各种压敏感元件等。

■ 导电粘合剂

- 导电粘合剂一般由导电填料、胶黏剂、溶剂和添加剂构成。
- 常用的胶黏剂有丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂等；
尤以环氧树脂粘附性能好、内聚强度高、低收缩、耐高低温、耐化学腐蚀性好、掺和性好，可用多种固化剂固化；
- 常用的导电填料有金、银、铜、镍等金属粉，碳、石墨、炭黑等。
- 导电粘合剂使用范围很广，可粘接引线、导电元件等。
在电磁屏蔽领域可填充狭缝、永久性凹槽、粘接屏蔽窗等。
- 可粘接的材料多种多样，包括金属、陶瓷、塑料等。

二、复合型导电高分子的导电机理

1、渗流理论（也称为导电通道机理）

- 该理论主要认为：

添加并分散到绝缘高分子基体材料中的导电分散相互相接触，
连接构成了导电通路而导电。

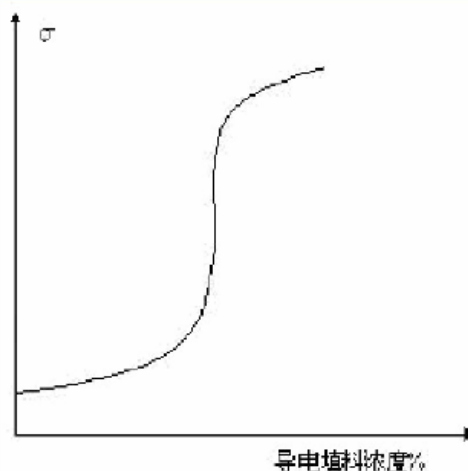
从宏观角度解释了导电现象。

- 实践基础：

导电分散相的添加浓度必须达到一定数值后，才表现出导体性质。

1、渗流理论

- 发现，将各种金属粉末或炭黑颗粒混入绝缘性的高分子材料中，材料的导电性随导电填料的浓度的变化规律大致相同：
 - 在导电填料浓度较低时，材料的电导率随着浓度增加很少；
 - 当填料浓度达到某一值时，电导率急剧上升，变化可达10个数量级以上；
 - 超过这一临界值以后，电导率随浓度的变化又趋缓慢。



电导率与导电填料的关系

-
- 电子显微镜技术研究导电材料的结构发现，当导电填料浓度较低时，填料颗粒分散在聚合物中，互相接触很少，故导电性很低。
 - 随着填料浓度增加，填料颗粒互相接触机会最多，电导率逐步上升。
 - 当填料浓度达到某一临界值时，
体系内的填料颗粒互相接触形成无限网链。
这个网链就像金属网贯穿于聚合物中，形成导电通道，
故，电导率急剧上升，从而使聚合物变成了导体。
 - 显然，此时若再增加导电填料的浓度，对聚合物的导电性并不会再有更多的贡献了，故，电导率变化趋于平缓。
 - 电导率发生突变的导电填料浓度，称为“渗滤阈值”。

2、隧道导电理论

- 对一个聚合物来说，需要加入多少导电填料才能形成无限网链，即，渗滤阈值如何估算？
- 哥尔兰特（**Gurland**）在大量研究的基础上，提出了平均接触数的概念。
平均接触数，是指一个导电颗粒与其他导电颗粒接触的数目。

假定颗粒都是圆球，通过对电镜照片的分析，可得如下公式：

$$\bar{m} = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{M_s}{N_s} \right)^2 \frac{N_{AB} + 2N_{BB}}{N_{BB}}$$

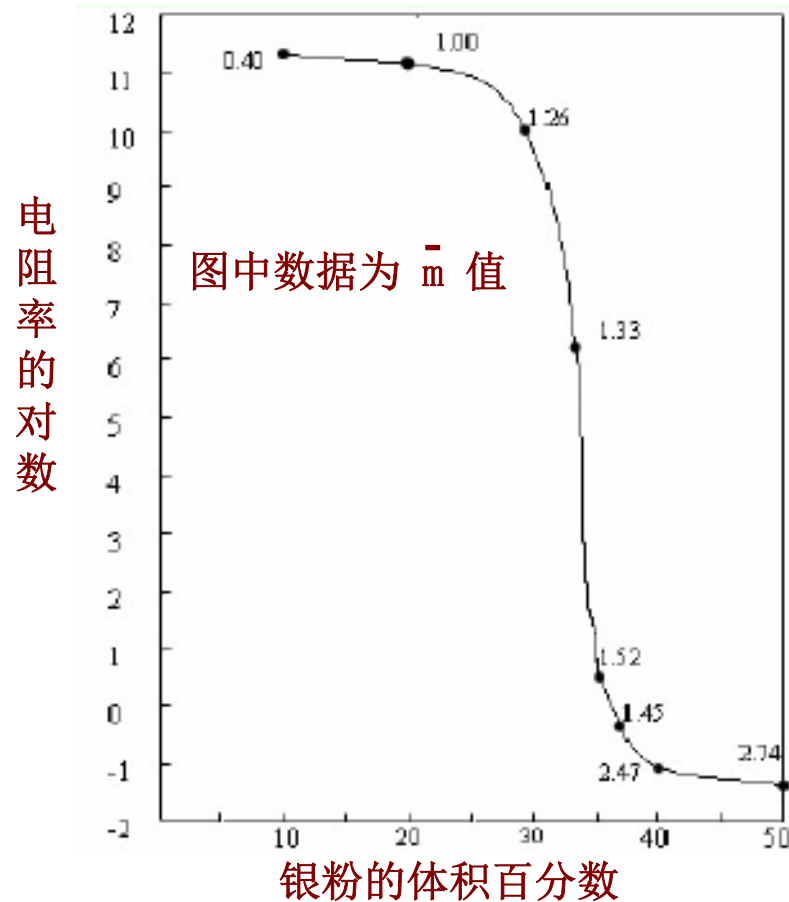
\bar{m} ：平均接触数

M_s ：单位面积中颗粒与颗粒的接触数

N_s ：单位面积中的颗粒数

N_{AB} ：任意单位长度的直线上颗粒与基质（即高分子材料）的接触数

N_{BB} ：上述单位长度直线上颗粒与颗粒的接触数



电阻与银粉浓度的关系

哥尔兰特研究了酚醛树脂-银粉体系电阻与填料体积分数的关系，并用上式计算了平均接触数。

结果表明：

在 $\bar{m}=1.3\sim1.5$ 之间，电阻发生突变；

在 $\bar{m}>2$ 以上时，电阻保持恒定。

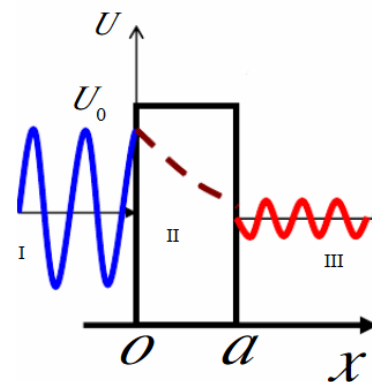
从直观考虑， $\bar{m}=2$ 是形成无限网链的条件，故似乎应该在 $\bar{m}=2$ 时电阻发生突变。

然而实际上，

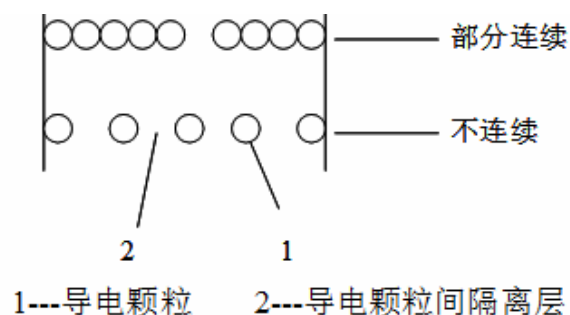
$\bar{m}<2$ 时就发生电阻值的突变，

这表明导电填料颗粒并不需要完全接触就能形成导电通道。

- 当导电颗粒间不互相接触时，颗粒间存在聚合物隔离层，使导电颗粒中自由电子的定向运动受到阻碍，这种阻碍可看作一种具有一定势能的势垒。

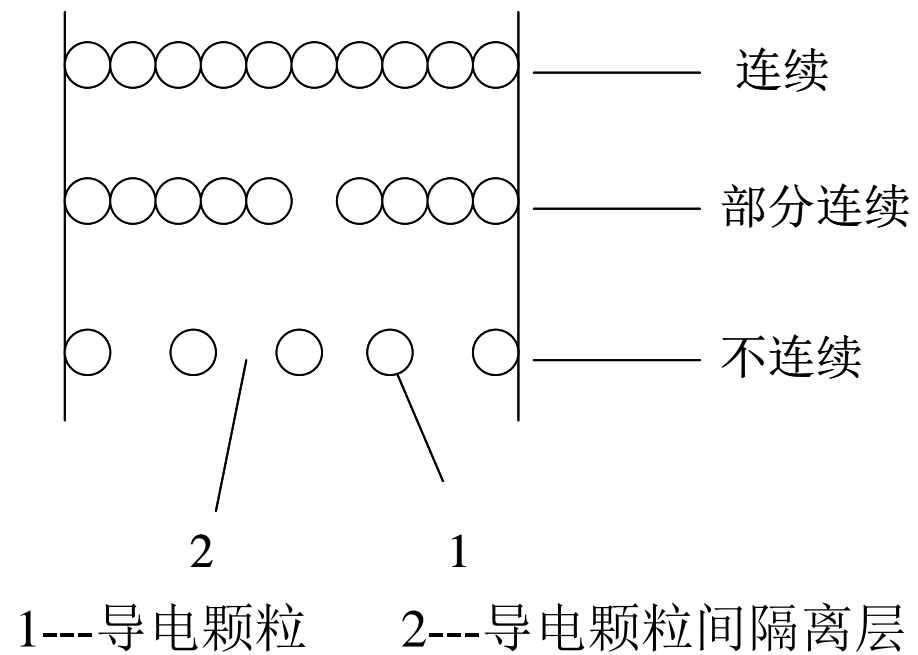


- 根据量子力学的知识可知，对于一种微观粒子来说，即使其能量小于势垒的能量时，它除了有被反弹的可能性外，也有穿过势垒的可能性。
- 微观粒子穿过势垒的现象称为贯穿效应，也称“隧道效应”。

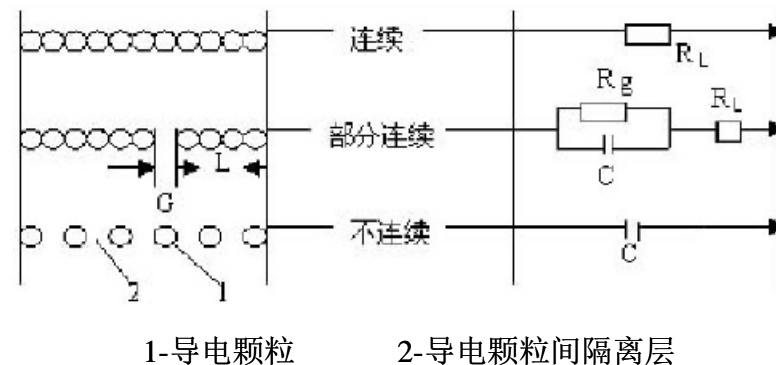


-
- 电子是一种微观粒子，
因此，它具有穿过导电颗粒之间隔离层阻碍的可能性。
这种可能性的大小，与隔离层的厚度 α 、隔离层势垒的能量 μ_0 与电子能量 E 的差值（ $\mu_0 - E$ ）有关。
 α 值和差值（ $\mu_0 - E$ ）越小，电子穿过隔离层的可能性就越大。
 - 当隔离层的厚度小到一定值时，电子就能容易地穿过，
使导电颗粒间的绝缘隔离层变为导电层。
 - 由隧道效应而产生的导电层可用一个电阻和一个电容并联来等效。

导电高分子内部的结构，有以下三种情况：



- 一部分导电颗粒完全连续的相互接触形成电流通路，相当于电流流过一个电阻；
- 一部分导电颗粒并不完全连续接触，其中不相互接触的导电颗粒之间由于隧道效应而形成电流通路，相当于一个电阻与一个电容并联后再与电阻串联；
- 一部分导电颗粒完全不连续，导电颗粒间的聚合物隔离层较厚，是电的绝缘层，相当于电容器的效应。



二、复合型导电高分子的导电机理

- 总的来说，复合型导电高分子材料的导电能力，主要由接触性导电（导电通道）和非接触性导电（隧道导电）实现，一般认为，前一种的贡献更大。

- 在实际应用中，为了使导电填料用量接近理论值，必须使导电颗粒充分分散。

若导电颗粒分散不均匀，或在加工中发生颗粒凝聚，则即使达到临界值（即渗滤阈值），无限网链也不会形成。

2.3 结构型导电高分子材料

■ 结构型导电高分子材料

- 结构型导电高分子是本身具有导电能力的高分子材料，也叫本征型导电高分子。
- 根据导电载流子的不同，
结构型导电高分子有两种导电形式：电子导电和离子传导。
- 对不同的分子，导电形式可能有所不同，但在很多情况下，
分子的导电是由这两种导电形式共同引起的。
如，测得尼龙-66在120℃以上的导电，就是电子导电和离子导电的共同结果。

■ 结构型导电高分子材料

- 根据载流子的属性和导电形式，结构型导电高分子可分为：

电子导电高分子、离子导电高分子和氧化还原导电高分子。

电子导电高分子是结构型导电高分子中种类最多，研究最早和最多的。

- 一般认为，四类聚合物具有导电性：

高分子电解质、共轭体系聚合物、电荷转移络合物和金属有机螯合物。

高分子电解质以离子传导为主，其余三类聚合物都是以电子传导为主。

2.3.1 电子导电高分子

一、共轭体系的导电机理

- 共轭聚合物是指整个分子处于共轭体系的聚合物。
一般情况下，分子主链中碳-碳单键和双键交替排列，
也可以是碳-氮，碳-硫，氮-硫等共轭体系。

典型代表是聚乙炔： —CH=CH—CH=CH—

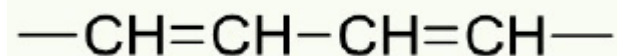
- 由于分子中双键的 π 电子的非定域性，
这类聚合物大都表现出一定的导电性。

-
- 在电子导电高分子的导电过程中，
载流子是聚合物中的自由电子或空穴，
载流子在电场的作用下，能够在聚合物内部做定向迁移形成电流。
 - 因此，在聚合物内部具有定向迁移能力的自由电子或空穴
是聚合物导电的关键。

-
- 在有机化合物中电子以4种形式存在：内层电子、 σ 电子、n电子和 π 电子；其中，只有 π 电子在孤立存在时具有一定的离域性。
 - 与金属导体不同，有机化合物，包括聚合物，是以分子形态存在的。
 - 虽然有机化合物中的 π 键可以提供一定的离域性，但在通常情况下， π 电子不是自由电子，不能定向迁移，因而不能导电。
 - 当有机化合物中具有共轭结构时， π 电子体系增大，电子的离域性增强，可移动范围扩大。共轭体系越大，离域性也越大。当共轭结构足够大时，化合物即可提供自由电子。
 - 有机聚合物成为导体的必要条件是具有大的共轭结构（共轭 π 电子体系）。

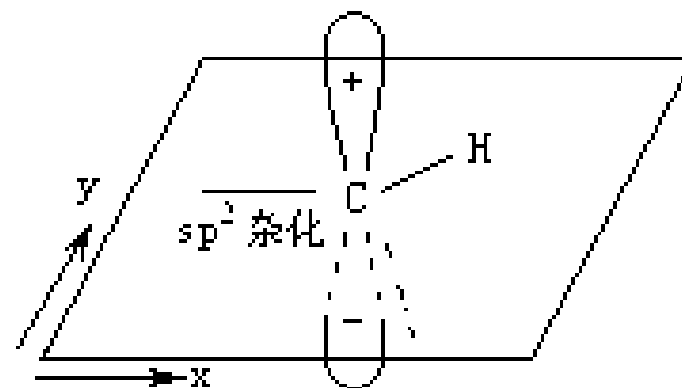
-
- 按量子力学的观点，
具有本征导电性的共轭体系必须具备两个条件：
分子轨道能强烈离域和分子轨道能互相重叠。
满足这两个条件的共轭体系，能通过自身的载流子产生和输送电流。
 - 在共轭聚合物中，
电子离域的难易程度，取决于共轭链中 π 电子数和电子活化能的关系。
 - 理论和实践都表明，共轭聚合物的分子链越长， π 电子数越多，
则电子活化能越低，也即电子越易离域，则其导电性越好。

聚乙炔具有最简单的共轭双键结构：

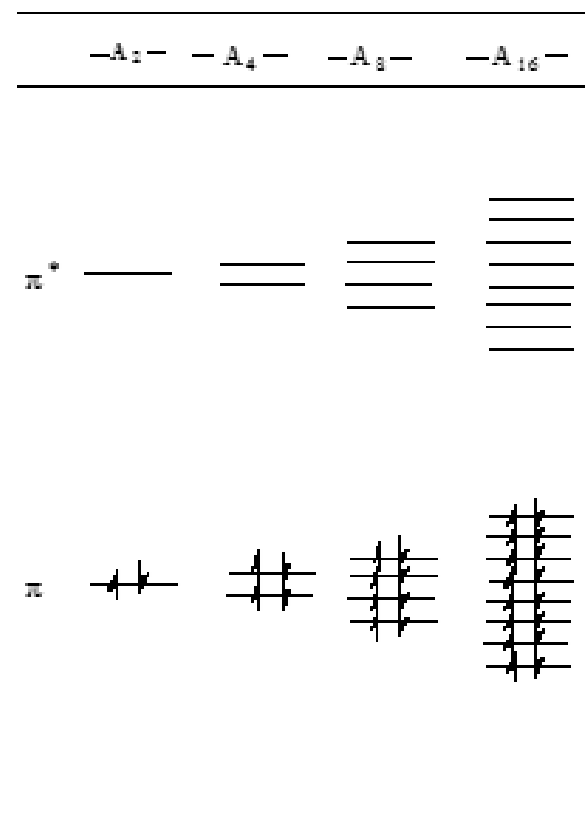
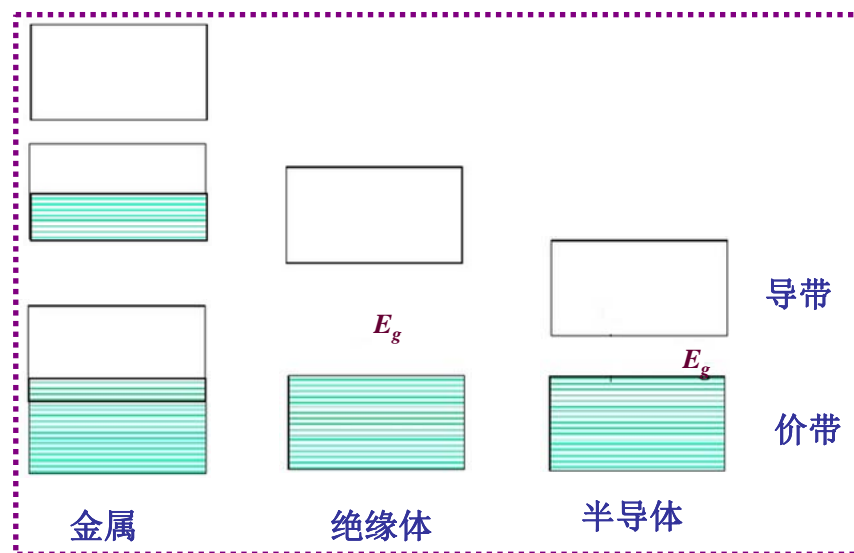


组成主链的碳原子有四个价电子：

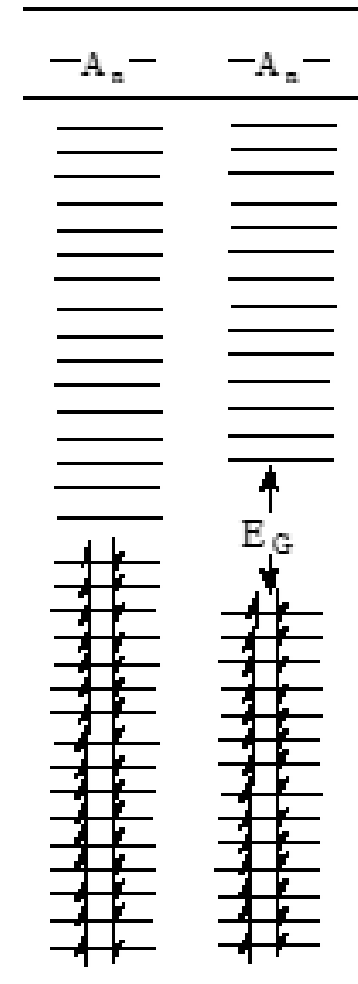
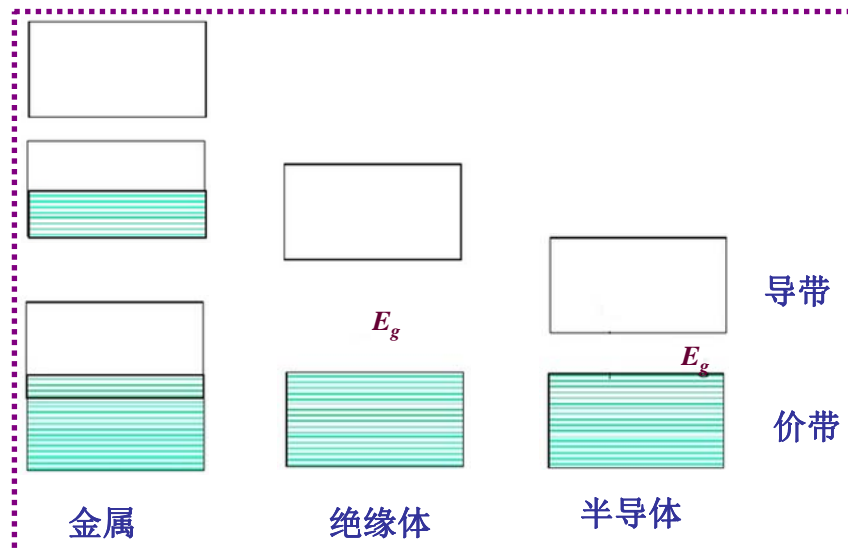
- 其中三个为 σ 电子 (sp^2 杂化轨道) :
 - 两个与相邻的C原子连接,
 - 一个与H原子连接,
- 余下的一个为 π 电子(P_z 轨道)与聚合物链所构成的平面相垂直。



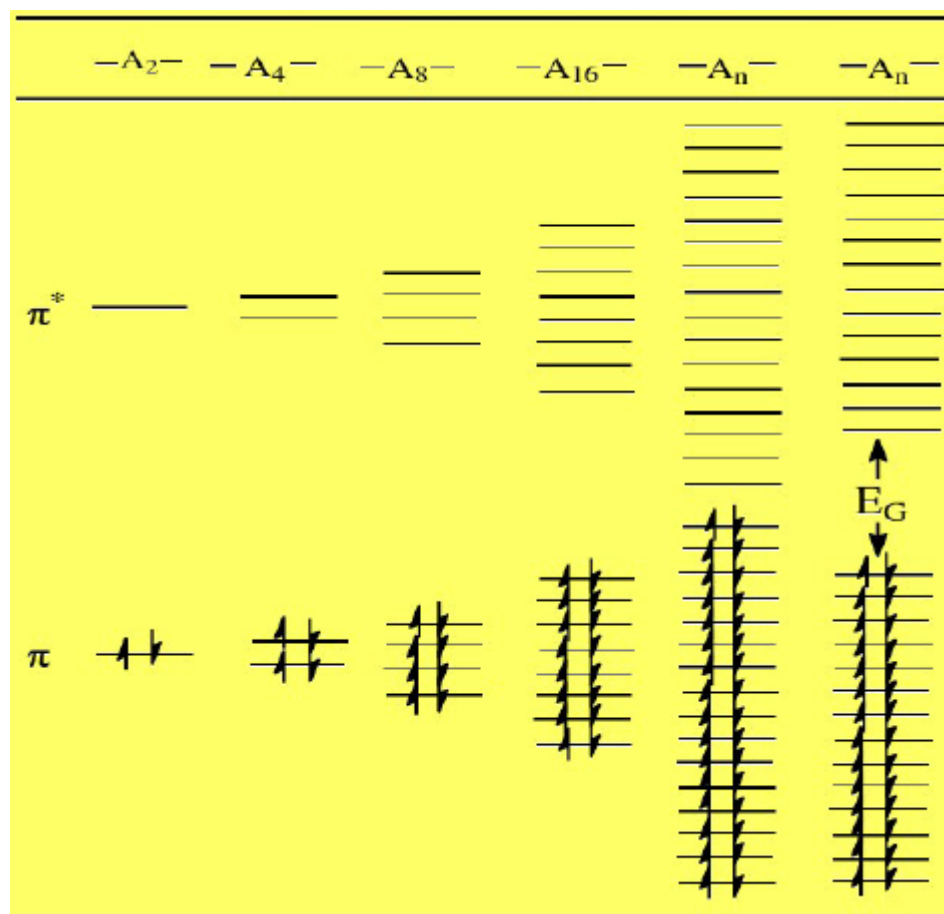
- 随 π 电子体系的扩大，
出现被电子占据的 π 成键态和空的 π^* 反键态。
随着分子链的增长，形成能带，
其中 π 成键状态形成价带（HOMO），
而 π^* 反键状态则形成导带（LUMO）。



- 如果 π 电子在链上完全离域，
并且相邻的碳原子间的键长相等，
则 $\pi-\pi^*$ 能带间的能隙（或称禁带 E_G ）消失，
形成与金属相同的半满能带而变为导体。



● 共轭体系 A_x 长度 x 与成键 π -反键 π^* 电子状态的关系示意图

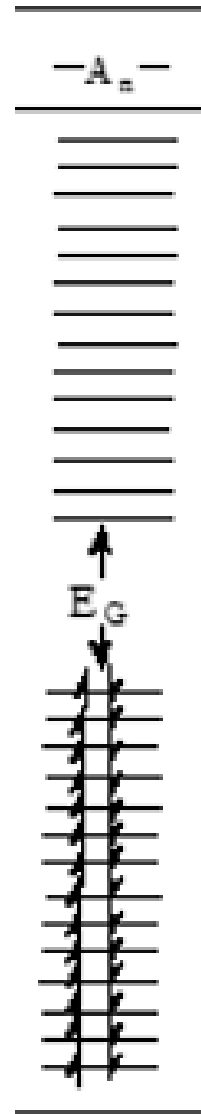


●要使材料导电，

π 电子必须具有越过禁带宽度的能量 E_G ，

即电子从其最高占有轨道（HOMO，基态）向

最低空轨道（LUMO，激发态）跃迁的能量 ΔE （电子活化能）
必须大于 E_G 。



研究表明，线型共轭体系的电子活化能 ΔE 与 π 电子数 N 的关系为：

$$\Delta E = 19.08 \frac{N+1}{N^2} (eV)$$

- 聚乙炔的禁带宽度推测值为**1.35 eV**，

若用上式推算， $N=16$ ，可见聚乙炔聚合度为**8**时，即有自由电子导电。

- 随着共轭高分子链的延长， π 电子数增多，能隙减小，导电性能提高。

-
- 除了分子链长度和 π 电子数外，共轭链结构也影响聚合物的导电性。
 - 从结构上看，
共轭链可分为无阻共轭和受阻共轭两类，
前者导电性较高，后者导电性则较低。

● 无阻共轲：

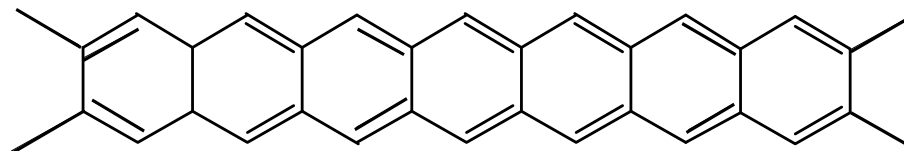
共轲链分子轨道上不存在“缺陷”，整个共轲链的 π 电子离域不受影响。

因此，这类聚合物是较好的导电材料或半导体材料。

例如，反式聚乙炔，聚并苯、热解聚丙烯腈等，都是无阻共轲链的例子。

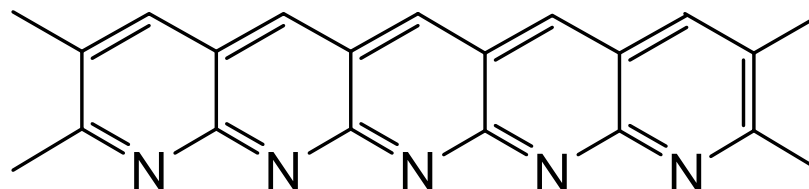
➤ 聚并苯

$$\sigma = 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



➤ 热解聚丙烯腈

$$\sigma = 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



●受阻共轭：

共轭链分子轨道上存在“缺陷”，
当共轭链中存在庞大的侧基或强极性基团时，
往往会引起共轭链的扭曲、折叠等，从而使 π 电子离域受到限制。

● π 电子离域受阻程度越大，则分子链的电子导电性就越差。

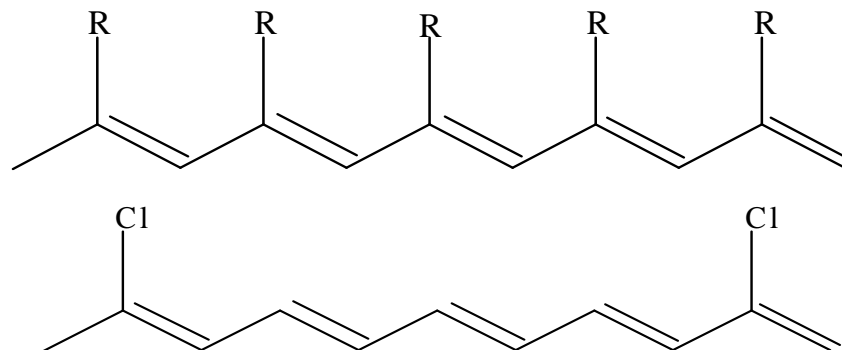
如，聚烷基乙炔和脱氯化氢PVC，都是受阻共轭聚合物的典型例子。

➤聚烷基乙炔

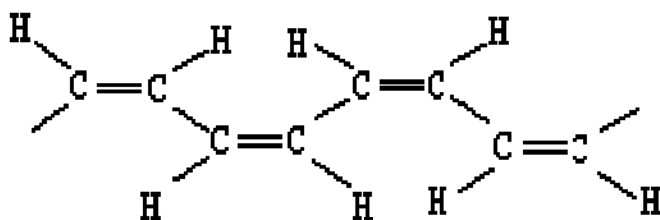
$$\sigma = 10^{-15} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

➤脱氯化氢PVC

$$\sigma = 10^{-12} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

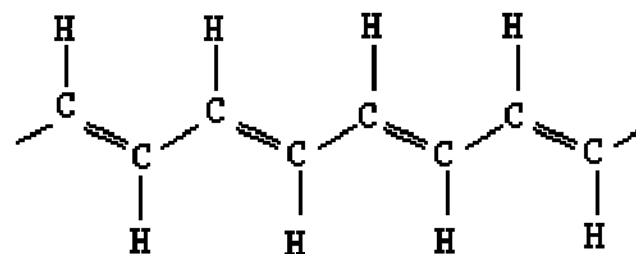


- 顺式聚乙炔分子链发生扭曲， π 电子离域受到一定阻碍，因此，其电导率低于反式聚乙炔。



顺式聚乙炔

$$\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



反式聚乙炔

$$\sigma = 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

二、共轭体系的掺杂及导电性

- 尽管共轭聚合物有较强的导电倾向，但电导率并不高。
真正纯净或真正无缺陷的共轭聚合物，其实并不导电，是绝缘体。
- 反式聚乙炔虽具有较高的电导率，
但精细的研究发现，这是由于电子受体型的聚合物催化剂残留所致。
- 如果完全不含杂质，聚乙炔的电导率也很小。

-
- 然而，共轭聚合物的能隙很小，电子亲和力很大，
这表明它很容易与适当的电子受体或电子给体发生电荷转移。
共轭聚合物经过“掺杂”后可得到好的导电性。
 - 如，在聚乙炔中添加碘或五氧化砷等电子受体，
由于聚乙炔的 π 电子向受体转移，电导率可增至 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，
达到金属导电水平。
 - 另一方面，由于聚乙炔的电子亲和力很大，
也可以从作为电子给体的碱金属接受电子而使电导率上升。
 - 因添加了电子受体或电子给体而提高电导率的方法，称为“掺杂”。

-
- “掺杂”的实质是在共轭结构高分子上发生的电荷转移或氧化还原反应。
 - 共轭结构高分子中的 π 电子具有较高的离域程度，
既表现出足够的电子亲和力，又表现出较低电子离解能。
 - **p-型掺杂**：高分子链被氧化（失去或部分失去电子）；
 - **n-型掺杂**：高分子链被还原（得到或部分得到电子）”。
 - 掺杂目的是为了
在聚合物的空轨道中加入电子（**n-型掺杂**），
或从占有轨道中拉出电子（**p-型掺杂**），
进而改变现有电子所带有的能级，出现能量居中的半充满能带，
减少能带间的能量差，从而减小自由电子或空穴迁移时的阻碍。

- 导电高分子的掺杂与无机半导体的掺杂完全不同：

- 无机半导体的掺杂是原子的替代，

- 而导电高分子的掺杂是氧化还原过程，实质是电荷转移；

- 无机半导体的掺杂量极低，只有万分之几，

- 而导电高分子的掺杂量很大，可高达50%，

- 随着掺杂量的增加，电导率可由半导体区增至金属区。

- 掺杂的方法有化学掺杂和物理掺杂两大类。

- 化学掺杂有质子掺杂，气相、液相掺杂，电化学掺杂，光引发掺杂等；

- 物理掺杂有离子注入法等。

●电子受体型掺杂剂:

- 卤素: Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , IBr , IF_5 等;
- Lewis酸: PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SO_3 等;
- 质子酸: HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , ClSO_3H 等;
- 过渡金属氧化物: TaF_5 , NbF_5 , MoF_5 , TiCl_4 , ZrCl_4 , FeCl_3 等;
- 过渡金属化合物: AgClO_3 , AgBF_4 , H_2IrCl_6 等;
- 有机化合物: 四氰基乙烯 (TCNE), 四氯对苯醌, 四氰代二次甲基苯醌 (TCNQ), 二氯二氰代苯醌 (DDQ) 等。

●电子给体型掺杂剂:

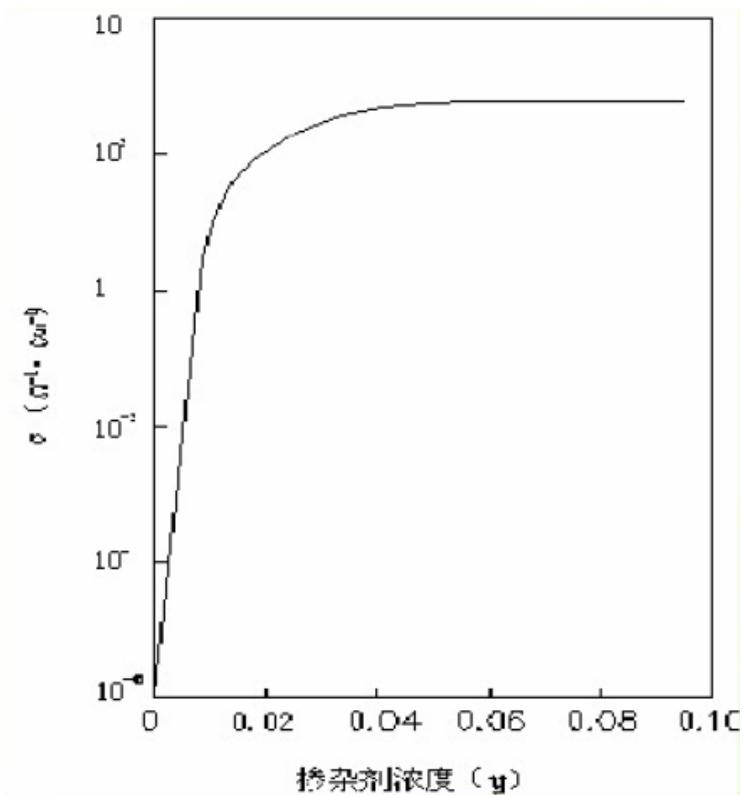
- 碱金属: Li , Na , K , Rb , Cs 等;
- 电化学掺杂剂: R_4N^+ , R_4P^+ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ 等)

- 用 \mathbf{P}_x 表示共轭聚合物， \mathbf{P} 表示共轭聚合物的基本结构单元， \mathbf{A} 和 \mathbf{D} 分别表示电子受体和电子给体，
则掺杂可用以下电荷转移反应来表示：

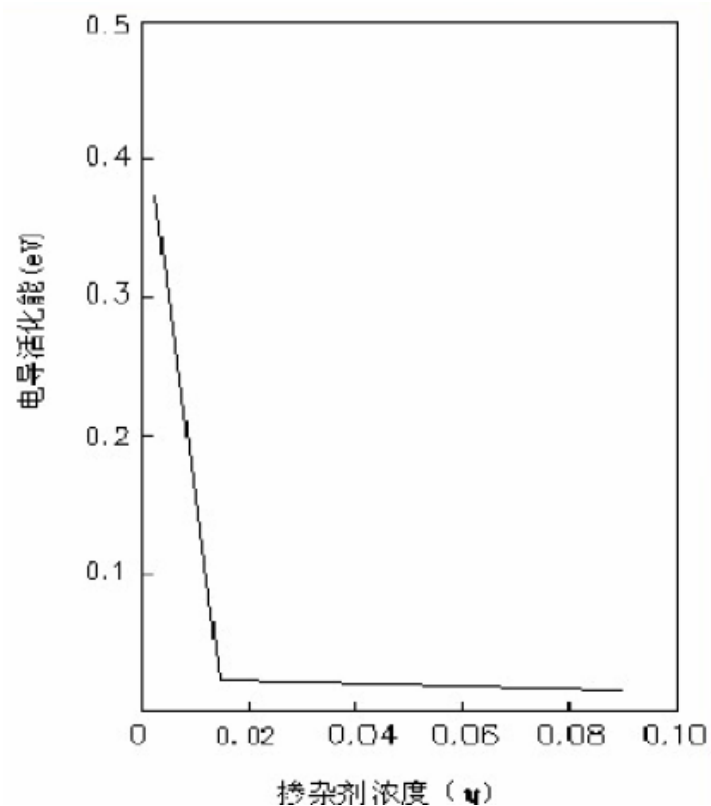


- 电子受体接受一个电子变成负离子 \mathbf{A}^- ，
电子给体给出一个电子变成正离子 \mathbf{D}^+ ，
- 但共轭聚合物中每个链节 \mathbf{P} 却仅有 y ($y \leq 0.1$)个电子发生了转移。
- 这种部分电荷转移是共轭聚合物出现高导电性的极重要因素。

- 当聚乙炔中掺杂剂含量 y 从0增加到0.01时，其电导率增加了7个数量级，电导活化能急剧下降。
- 共轲聚合物的掺杂浓度可以很高，最高可到每个链节0.1个掺杂剂分子。



聚乙炔电导率与掺杂剂浓度的关系



聚乙炔电导活化能与掺杂剂浓度的关系

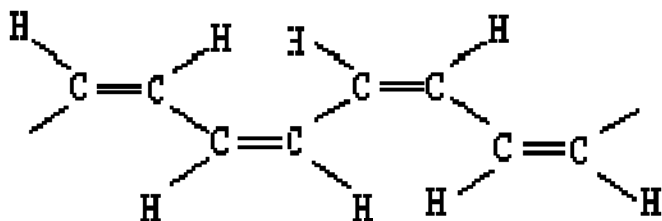
三、典型的共轭聚合物

1、聚乙炔 —CH=CH—CH=CH—

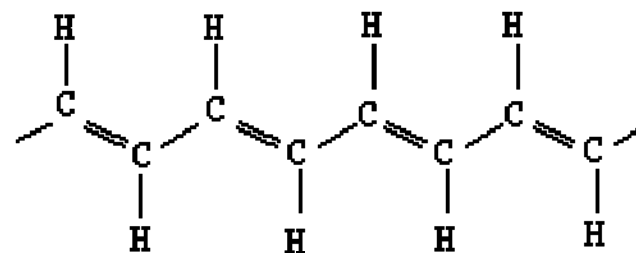
- 聚乙炔是一种研究得最为深入的共轭聚合物。
- 由乙炔在钛酸正丁酯-三乙基铝-甲苯体系中催化聚合而成；
 - 当催化剂浓度较高时，可制得固体聚乙炔；
 - 当催化剂浓度较低时，可制得聚乙炔凝胶，可纺丝制成纤维。

1、聚乙炔

- 聚乙炔为平面结构分子，有顺式和反式两种异构体，在150℃左右加热或用化学、电化学方法可以将顺式聚乙炔转化成热力学上更稳定的反式聚乙炔。



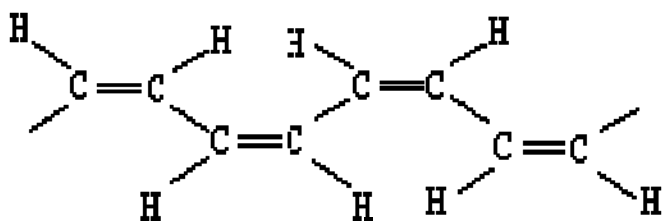
顺式聚乙炔



反式聚乙炔

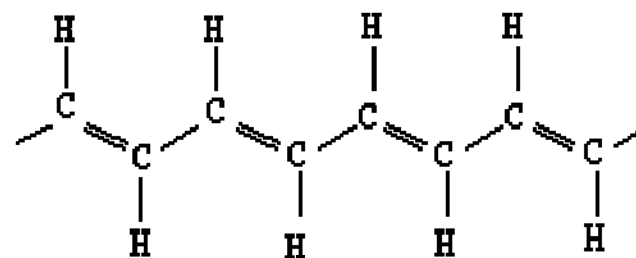
1、聚乙炔

- 聚乙炔虽有较典型的共轭结构，但电导率并不高。



顺式聚乙炔

$$\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



反式聚乙炔

$$\sigma = 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

1、聚乙炔

- 聚乙炔极易被掺杂，经掺杂的聚乙炔，电导率可大大提高。
如，顺式聚乙炔在碘蒸气中进行p-型掺杂（部分氧化），
可生成 $(\text{CHI}_y)_x$ ($y=0.2\sim 0.3$),
电导率可提高到 $10^2\sim 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，增加9~11个数量级，
掺杂效果非常显著。

1、聚乙炔

- 聚乙炔最常用的掺杂剂有：

五氟化砷(AsF_5)、六氟化锑(SbF_6)，碘(I_2)、溴(Br_2)，
三氯化铁(FeCl_3)，四氯化锡(SnCl_4)、高氯酸银(AgClO_4)等，
掺杂量一般为0.01~2%（掺杂剂/ $-\text{CH}=\text{$ ）。

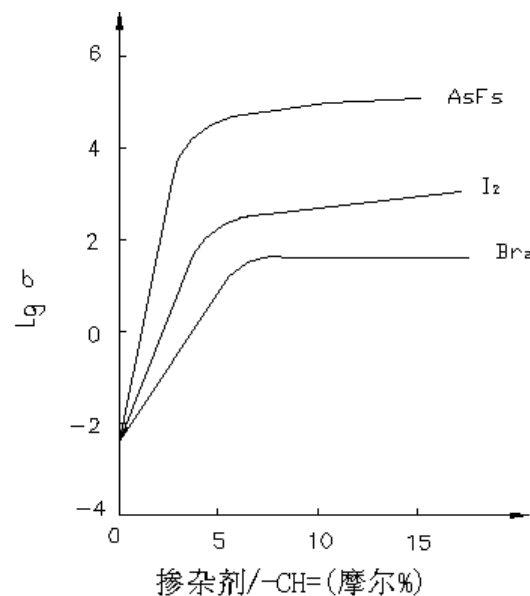
1、聚乙炔

- 研究表明：

聚乙炔的导电性随掺杂剂量的增加而上升，最后达到定值。

当掺杂剂用量达到5%之后，

电导率几乎不再随掺杂剂用量的增加而提高。



电导率与掺杂剂量的关系

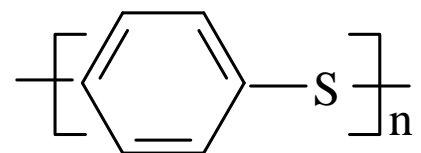
1、聚乙炔

- 若将掺杂后的聚乙炔暴露在空气中，
其电导率随着时间的延长而明显下降，
这是聚乙炔至今尚不能作为导电材料推广使用的主要原因之一。
例如，电导率为 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的聚乙炔，
在空气中存放一个月，电导率降至 $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

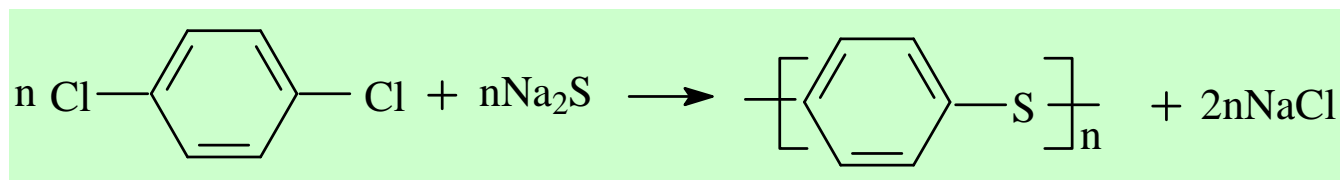
1、聚乙炔

- 聚乙炔是高度共轭的刚性聚合物，不溶不熔，加工十分困难，也是限制其应用的一个因素。
- 开发可溶性导电聚乙炔具有重要意义。

2、聚苯硫醚（PPS）



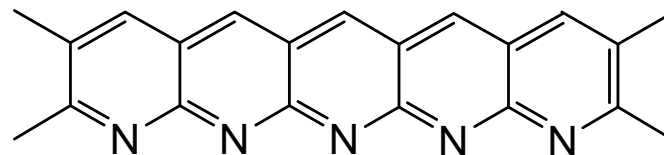
- 聚苯硫醚是近年来发展较快的一种导电高分子。
- 由二氯苯在N-甲基吡咯烷酮中与硫化钠反应制得的。



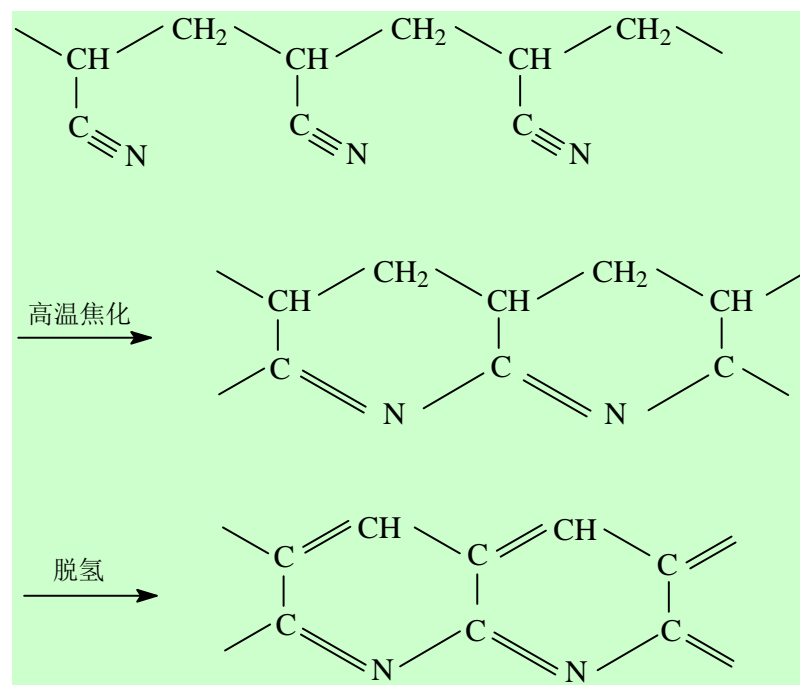
2、聚苯硫醚（PPS）

- 聚苯硫醚是一种具有较高热稳定性、优良耐化学腐蚀性以及良好机械性能的热塑性材料，既可模塑，又可溶于溶剂，加工性能良好。
- 纯净的聚苯硫醚是优良的绝缘体，电导率仅为 $10^{-15} \sim 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。
但经 AsF_5 掺杂后，电导率可高达 $2 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3、热解聚丙烯腈



- 热解聚丙烯腈是由聚丙烯腈在400~600℃温度下，热解环化、脱氢形成的梯型含氮芳香结构的产物。



3、热解聚丙烯腈

- 热解聚丙烯腈是一种本身具有较高导电性的材料，不经掺杂的电导率就达 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。
- 如果产物进一步热裂解，可得到电导率高达 $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高抗碳纤维。

3、热解聚丙烯腈

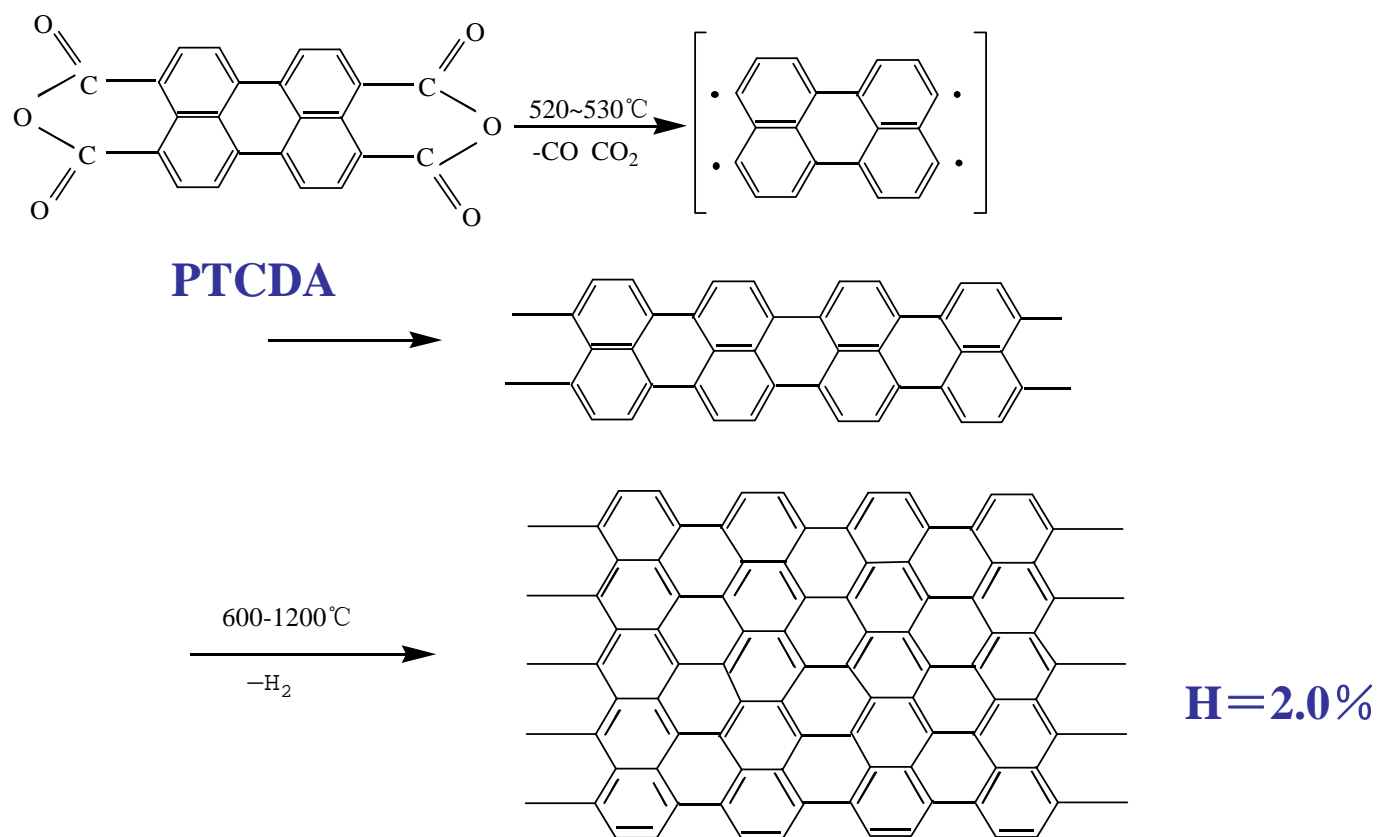
- 通常是先将聚丙烯腈加工成纤维或薄膜，再进行热解，因此其加工性可从聚丙烯腈获得，同时由于其具有较高的分子量，故导电性能较好。
- 将溴代基团引入聚丙烯腈，可制得易于热裂解环化的共聚聚丙烯腈，这种溴代基团在热裂解时起催化作用，加速聚丙烯腈的环化，提高热裂解产物的产率。
- 聚乙烯醇、聚酰亚胺经热裂解后都可得到类似的导电高分子。

4、石墨

- 石墨是一种导电性能良好的大共轭体系。
- 研究人员用3, 4, 9, 10—二萘嵌苯四酸二酐（PTCDA）进行高温聚合，制得了有类似石墨结构的聚萘，具有优良的导电性。

4、石墨

● 聚萘的合成过程



4、石墨

- 聚萘的导电性与聚合反应温度有关：

温度越高，石墨化程度也越高，导电性就越大。

反应温度	$\sigma / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
530	2×10^{-1}
600	10
800	2×10^2
1000	5.7×10^2
1200	1.1×10^3

4、石墨

- 聚萘的贮存稳定性良好，在室温下存放4个月，其电导率不变。
- 聚萘的电导率对温度的依赖性很小，显示了金属导电性的特征。
- 聚萘有可能用作导电碳纤维、电磁屏蔽材料、高能电池的电极材料和复合型导电高分子的填充料等。

四、电子导电高分子的制备

电子导电高分子是由线形大共轭结构组成的，
导电分子材料的制备研究就是围绕如何通过反应形成这种共轭结构。

制备方法可分为化学聚合和电化学聚合两大类：

- 化学聚合又可分为直接法和间接法。
 - 直接法是直接以单体为原料，一步合成大共轭结构；
 - 间接法在先聚合得到的聚合物并不包含线形共轭结构，还需要通过一个或多个转化步骤，生成共轭结构。
- 电化学聚合法是采用电极电位作为聚合反应的引发和反应驱动力，在电极表面进行聚合反应，并直接生成导电高分子膜。

五、电子导电高分子的性质与应用

1、导电性能与应用

- 具有线型共轭结构的聚合物属于本征型导电高分子材料，其导电能力在非掺杂状态下处于半导体范围，经掺杂后，其导电能力可以接近金属范围。

1、导电性能与应用

- 目前开发的电子导电高分子材料仍有不少缺陷，
在综合性能方面与现有金属导电材料还有较大差距：
 - 多数导电聚合物在非掺杂状态下电导率相对较低，
而在掺杂状态下其化学稳定性较差，导电性能在空气中衰减较快；
 - 导电聚合物具有的不溶不熔的固有特征，使其在加工方面存在一定难度；
 - 作为抗静电材料和电磁波屏蔽材料不需要很高的导电能力，
但与复合型导电高分子相比，在价格方面也缺乏竞争力。
- 因此，作为导电性能的应用，
电子导电高分子可用作二次电池（可充电电池）电极材料和微波吸收材料。

2、电致变色性能与应用

- 电致变色是材料的光吸收特性在施加的电场作用下发生可逆改变，
即施加电场时，材料的光吸收波长发生变化，
去掉电场时，又能够恢复的性质。
- 在外观性能上，表现为颜色的变化。

2、电致变色性能与应用

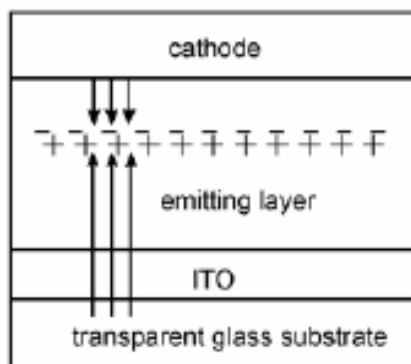
- 导电聚合物在掺杂和非掺杂状态，其分子的能级结构会发生变化，因而光吸收特性也会发生变化。
- 导电聚合物发生电致变色的主要依据是在电场的作用下，聚合物本身发生电化学反应，氧化还原反应的同时，材料的颜色在可见光区发生明显变化。
- 可以通过电压来控制高分子材料的颜色。

2、电致变色性能与应用

- 20世纪60年代主要研究无机电致变色材料，
80年代以后开始研究有机电致变色材料。
- 聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺等是显色性和稳定性较好的电致变色材料。
- 制备电致变色聚合物膜主要采用电化学聚合法，
主要应用在信息显示器、智能窗等领域。

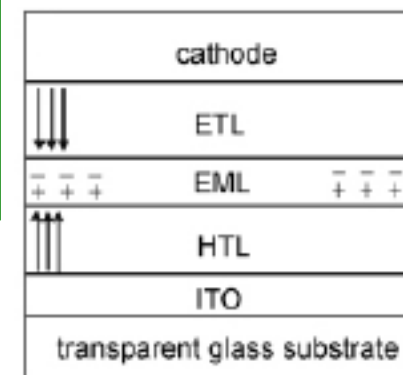
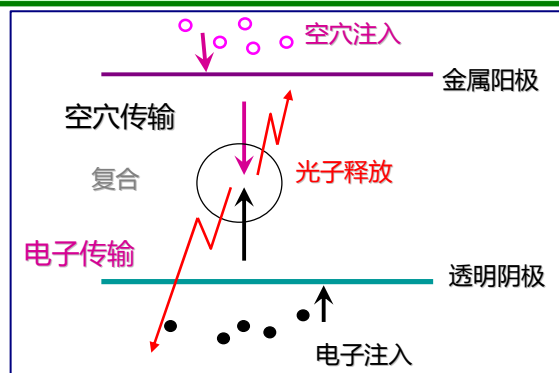
3、电致发光性能与应用

- 电致发光指材料在电场作用下可以发出光（荧光和磷光）的性质。
- 电致发光器件主要有单层和多层结构；
 - 单层结构是正极/电致发光材料/负极。
 - 典型的多层结构是正极/空穴传输层/电致发光材料/电子传输层/负极。
- 注入的电子和空穴在电致发光材料内部复合成高能态的激子，
处在高能态的激子回到低能态时又以光的形式发出。



单层结构

- 正极一般为ITO，起空穴注入作用
- 负极一般为铝等低功函数材料，起电子注入作用
- 空穴或电子传输层，起提高发光效率作用



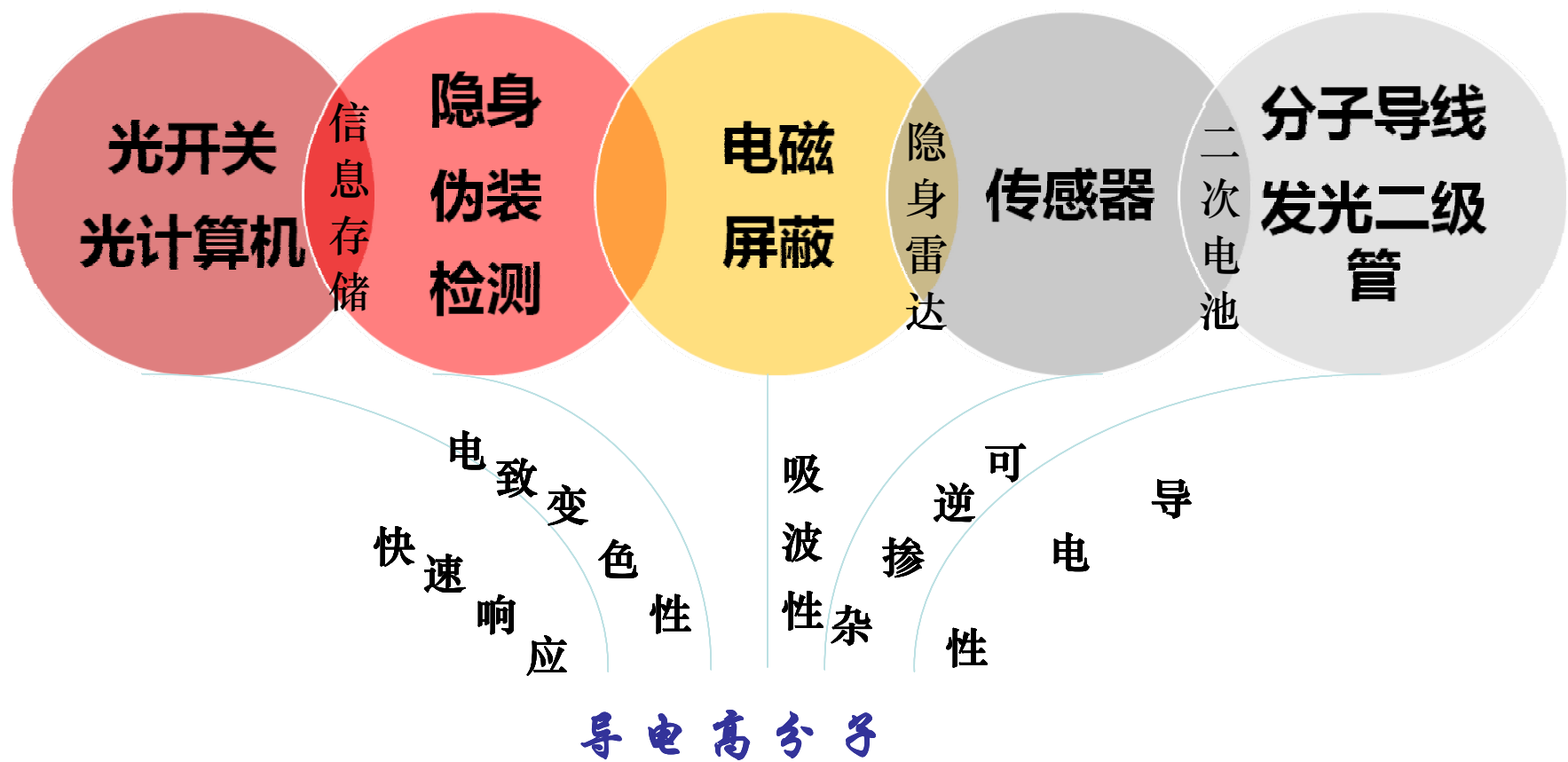
多层结构

3、电致发光性能与应用

- 电子导电高分子材料，
因其能隙处于可见光区，且摩尔吸收系数很高，
因此，是理想的电致发光材料。
- 聚对亚苯基乙烯（PPV）及其衍生物，聚噻吩及其衍生物等，
是目前使用较多材料。
- 有机电致发光材料具有成本低廉、品种多样、可加工性能好、
稳定性良好等优点，具有重要的应用前景。

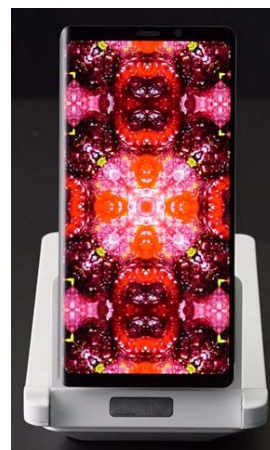
4、其他方面的性质与与应用

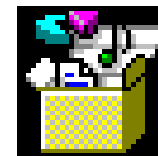
- 催化
- 化学分析、传感器
- 超级电容器
- 防腐蚀等



●显示与照明

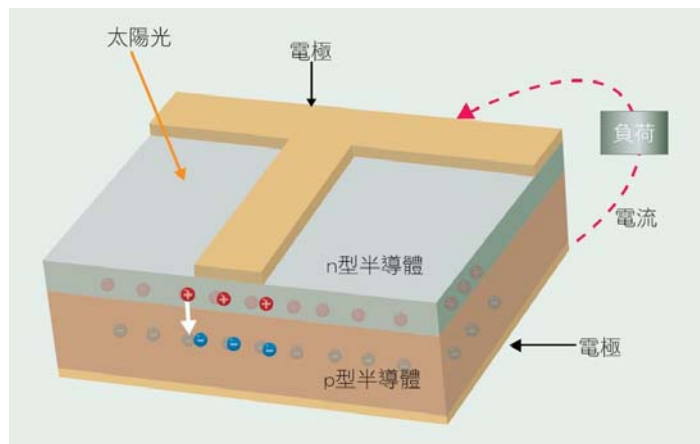
有机发光二极管（Organic Light-Emitting Diode, OLED）



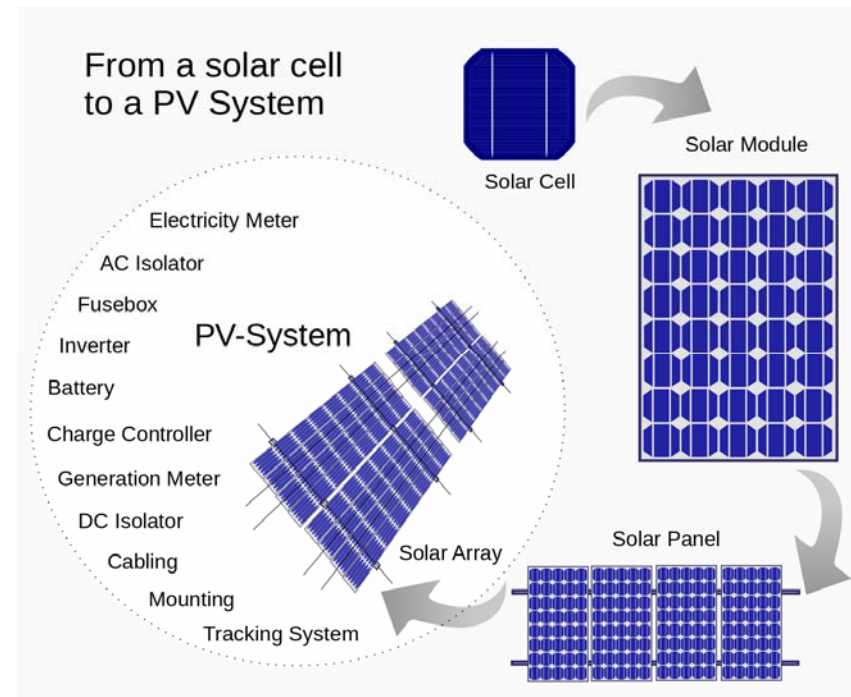


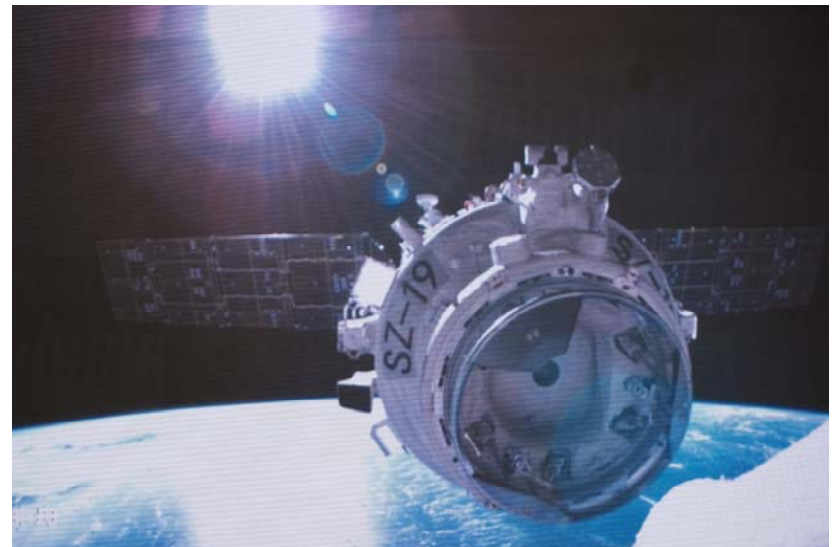
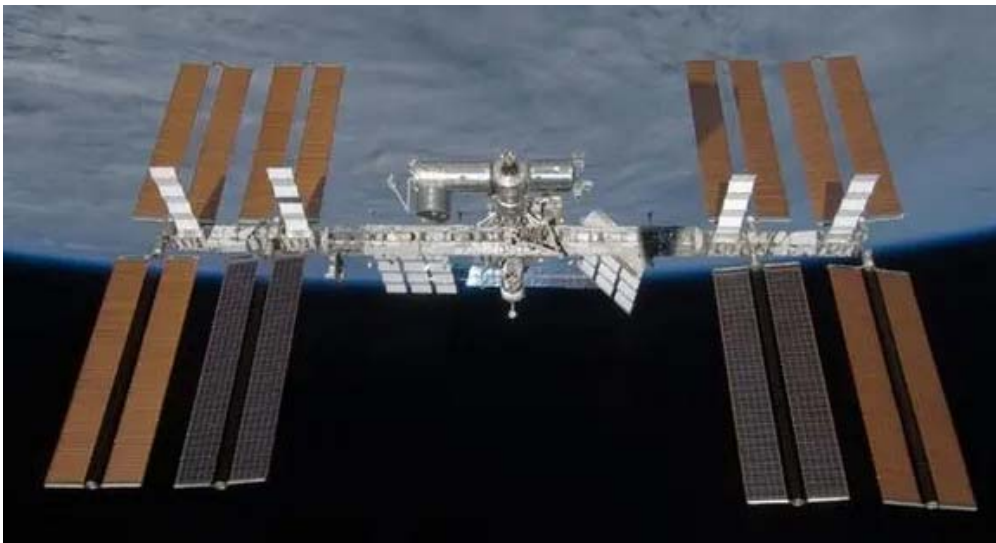
小米OLED透明电
视

● 有机太阳能电池

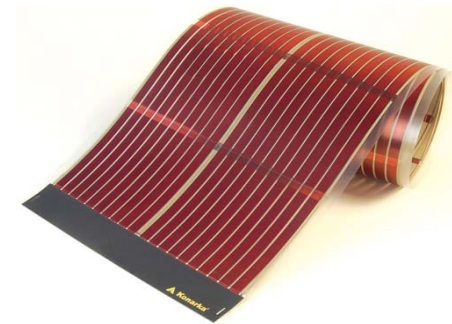
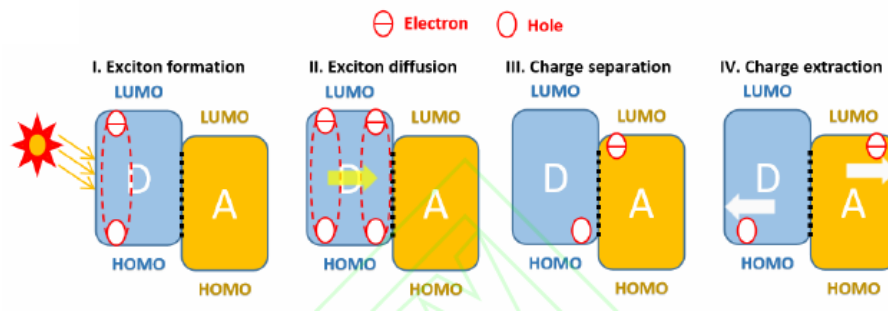
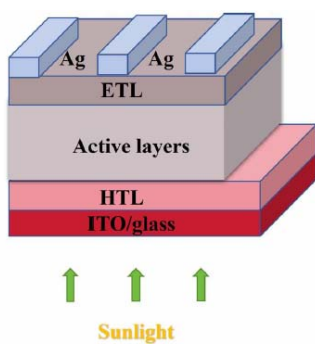


光生伏打效应（光伏效应）

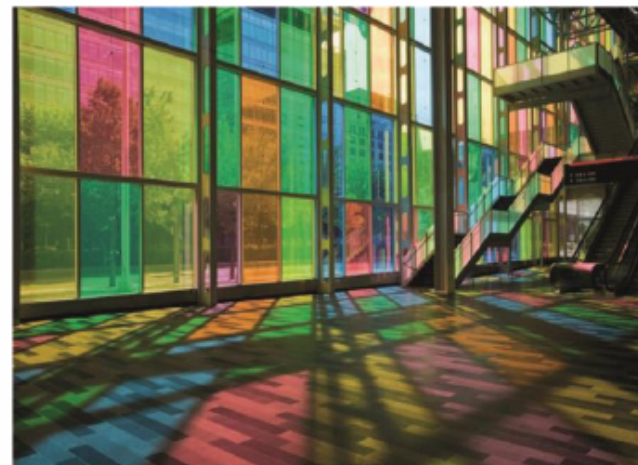




● 有机太阳能电池



可穿戴太阳能电池器件



半透明太阳能电池用于彩色半透明窗户

● 人造肌肉/机器鱼



2.3.2 离子导电高分子

- 在电场作用下，
材料内部由正、负离子组成的载流子定向移动形成电流，
具有这种性质的材料，称为离子导电材料，也被称为电解质。
在电化学领域中是必不可少的材料。
- 以高分子材料为基体的这类材料，称为离子导电高分子材料。
- 离子导电高分子材料具有力学性能好，容易加工成型，无挥发性，
使用寿命长，坚固耐用，能量密度高等优点。
- 离子导电高分子材料最重要的应用领域就是
作为固体电解质替代液体或半固体电解质，
在全固态和全塑电池、高性能电解电容器、化学敏感传感器、
电致发光和电致变色等领域有重要应用。