

如何讲好聚合物的导电性(I) ——一维结构材料一般不是电导体

王 涛^{1*}, 何平笙²

(1. 南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031; 2. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:一般来说,由共价单键连接起来的高分子链已经没有了能够自由运动的电子(载流子),加上主要靠范德华力堆砌的聚合物分子之间距离较大,电子云交叠差,载流子的离域运动极为困难,因此聚合物通常是绝缘体。但是,即使像聚乙炔那样具有 π 键结构、其主链每个碳原子上带有一个导电电子的聚合物也不能导电,这是因为高分子链是一维体系,空间结构维度性决定了其导电性。一维结构的材料具有派尔斯不稳定性,使得即使每个原子都有导电的价电子,它也不会(在低温下)导电,这是一条普遍的物理规律。

关键词:聚合物; 导电性; 派尔斯不稳定性; 一维体系

聚合物的电学性能是指在外加电压或电场作用下的行为及其所表现出来的各种物理现象,包括交变电场中的介电性能、弱电场中的导电性能(导电性和超导性)、强电场中的击穿现象、在聚合物表面的静电现象、压电性、热电性、铁电性、光导电性以及电致发光等。电学性能是聚合物的基本物性之一,特别是导电聚合物于2000年获得突破,荣获诺贝尔化学奖,因此极需向学生传授这方面的知识。然而由于内容偏重物理,主修高分子学科的化学系学生均表示很难听懂,因此以往的教材大多一带而过,或者泛泛而谈些表面现象,基本不涉及问题的本质^[1~3]。本文以聚合物的导电性为例,试图从最基本的理论出发,结合现代的观点,力求让高分子学科的学生能理解为什么聚合物本体通常是绝缘体,以及通过什么办法能把聚合物变为导体^[4,5]。

1 聚合物为什么通常都是绝缘体?

我们常见的低压电器,像电源开关、电视机、洗衣机和电冰箱以及小型电动工具的外壳绝缘材料,大多由聚合物制成。一般来说,聚合物是绝缘体,其原因可以从以下两个层面来考虑。一是从聚合物的分子链结构来看,聚合物是由成千上万的结构单元通过化学键形成的大分子化合物。作为有机化合物的一种,聚合物中最为普遍的键是共价单键。共价单键是原子的价电子自旋配对所形成的键,具有饱和性和方向性。通过共价单键形成的高分子链已经没有了能够自由运动的电子(载流子),所以其不能导电。另一方面,从凝聚态角度来看,主要靠范德华力堆砌的聚合物分子之间距离较大,电子云交叠差,导致载流子的离域运动极为困难。理论计算表明,纯聚合物的电导率仅为 $10^{-25} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,相比金属的电导率 $3 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,相差了几十个数量级。大部份聚合物理论上是优良绝缘体,之所以实际上没有达到这样低的电导率,是因为聚合物本体中所含杂质的影响。这些杂质包括少量残留的单体和引发剂、各种助剂,甚至吸附的微量水汽,它们可以使聚合物的电导率提高好几个数量级。也就是说,一般聚合物的载流子主要来自外部杂质,这其中无机杂质比有机杂质影响更大。也有一些教材把混有大量导电颗粒(如

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.04.012

收稿:2017-10-22;修回:2017-12-18;

作者简介:王涛,南昌大学材料科学与工程学院特聘副教授;何平笙,中国科学技术大学高分子科学与工程系教授,退休后仍致力于高分子物理的教学研究;

* 通讯联系人, E-mail: wangt0715@ncu.edu.cn.

细微金属粉末或碳微粒)的聚合物材料作为导电高分子详加介绍,似乎也有所不妥^[6]。

2 如何能让聚合物导电

知道了聚合物通常不能导电的原因,就可以想办法从聚合物分子结构着手来解决如何使聚合物能够导电的问题。饱和的碳链聚合物是共价单键相连的,所有的价电子都参与了成键(σ 键), σ 电子定域于 C—C 键上,再没有自由电子可供导电使用。 π 键的两个 π 电子并没有定域在碳原子上, π 电子云的交叠产生了为整个分子所共有的能带,从而赋予了聚合物可能的导电性能,因此我们就可考虑采用含有 π 键的高分子链^[5]。许多大共轭体系聚合物分子链上就有 π 键,它们的 π 电子云有一定程度交叠,可在相邻碳原子之间运动,聚炔类、聚双炔类和聚苯等就是导电聚合物可能的候选。

另外,我们也可以考虑电荷转移复合物。所谓电荷转移复合物是指这样一种分子复合物,它是由电子给体分子(D)和电子受体分子(A)组成的。由于电子从给体分子 D 部分或完全地转移到受体分子 A 上,从而导致分子间电子云的交叠,如下示意:



这里 δ 代表相互作用的强度。例如,由电子给体四硫化富瓦烯 TTF 和电子受体 7,7',8,8'-四氰代对二次甲基苯醌 TCNQ 的组合是最著名的电荷转移复合物,其中 TTF 非常容易发生可逆的氧化反应变为 +1 价或 +2 价(见图 1)。如果把 TTF-TCNQ 电荷复合物高分子化,就能得到具有很好力学强度的导电聚合物。当然,实际情况远比设想的复杂。再如,聚-N-乙烯基吡唑和三硝基苋酮组成聚合物类电荷转移复合物作为第一个作为光电导材料具有较重要的实用价值,已经应用于静电复印、激光打印以及全息记录感光材料等方面。该类电荷转移复合物通过吸收光子产生电子与空穴对,形成的载流子在电场作用下定向迁移从而产生光电流。

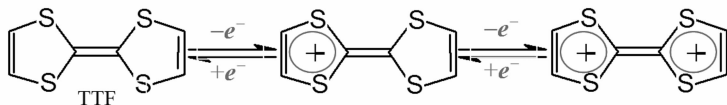


图 1 电子给体四硫化富瓦烯 TTF

Figure 1 The electron donor tetrathiafulvalene TTF

3 派尔斯(Peierls)不稳定性和派尔斯相变

我们现在重点来讲高分子链结构与其导电之间的关系。上面说到,主链中碳-碳单键和双键交替排列的共轭体系聚合物分子链上有 π 键,其 π 电子云有一定程度交叠,可在相邻碳原子之间运动。下面以最简单的聚乙炔(PA)为例进行说明。

在聚乙炔……—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—……链中,每个碳原子有 4 个价电子,其中三个 sp^2 分别组成 σ 键 C—H 和 C—C。这些 σ 键构成了聚乙炔的主链。由于它们的电子云是定域的,不能在碳链中运动,对电导没有贡献。第四个是 π 电子,它的 $2p_z$ 轨道的电子云分布像一个哑铃,其对称轴垂直于分子平面,相邻碳原子中的 π 电子云相互交叠(见图 2),使其可以在相邻碳原子之间跃迁,按理说应该可以导电。因为与聚乙炔大分子链中每个碳原子有一个导电电子(π 电子),且具有相似电子状态的碱金属锂、钾和钠都是良好的电导体,聚乙炔怎么可能不是呢?

事实是,聚乙炔在通常情况下也是一个绝缘体,顶多是个半导体。这是为什么呢?原来,这里还有一个我们以前不知道的物理量在起作用,那就是派尔斯(Peierls)不稳定性,即在低温,等间距点阵结构的一维晶体在能量上是不稳定的^[6]。由于电子与晶格原子间相互作用,必将发生晶体结构的畸变,使其能带在费米(Fermi)面 K_F 附近出现能隙 E_g ,从而导致体系性质由导体(金属性)向绝缘体(非金属性)转变。说得简单一些,就是一维晶体一般不可能具有金属性。因此,即使在聚乙炔中每个碳原子有一个导电电

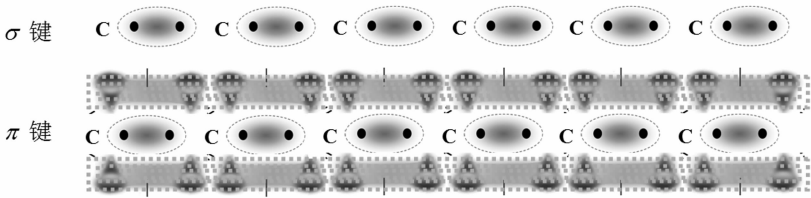


图 2 σ -键和 π -键的电子云示意图

Figure 2 The electron cloud of σ bond and π bond

子(π -电子),但聚乙炔的链状结构与通常金属的结构是完全不同的,这就决定了带有导电电子的聚乙炔不能导电,而同样带导电电子的碱金属是优良的电导体。这就是因为聚乙炔是一维体系,而碱金属是三维体系,空间结构维度性的差别决定了材料的导电性。对一维结构的材料,即使每个原子都有导电的价电子,它也不会(在低温下)导电,这是一条普遍的物理规律^[7],聚乙炔是这样,同是一维结构的电荷转移复合物 TTF-TCNQ 体系也不导电。

4 谈谈能隙

按经典电子论的观点,只要体系存在可运动的电子,在电场作用下就会产生电流。但按近代理论,电子具有波粒二象性,要遵从泡里不相容原理,导电的条件不单看是否存在可运动的电子,还要看电子在能带中的填充情况。如果能带未被电子填满,就是导体,如果能带被电子填满,它就将为绝缘体(或半导体)。原因非常简单,若能带未被电子填满,电子可以在这未了的能带上移动,在外场作用下形成电流;若能带已被电子填满,电子在这个能带上找不到可移动的位置,要想运动就必须到第二个能带上,而第一能带和第二能带之间有一能隙 E_g ,跨越这个能隙需要比较大的能量(见图 3)。

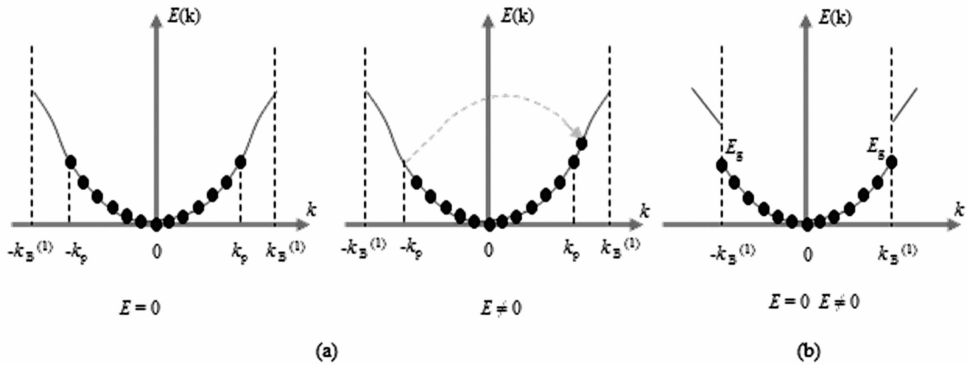


图 3 (a)导体的能带;(b)半导体的能带

其中,导体的能带未被电子填满,因此电子能够在电场作用下从左边向右边迁移,形成电流。

Figure 3 Energy band of conductor (a) and insulator or semiconductor (b)

The band of conductor is unfilled as shown in figure, an electron on the left can move to the right, resulting in the formation of current.

温度当然能帮助电子跨越能隙 E_g ,当温度升高到某个临界温度 T_c ,一维体系可以由绝缘体(半导体)变为导体,发生派尔斯相变。但不同的一维体系,其临界温度 T_c 相差很大,比如 TTF-TCNQ 体系的能隙很小, T_c 远低于室温($T < 54\text{K}$)。但对于聚乙炔,其能隙很大(1.5eV),对应的 T_c 高达数千度。如果把温度升至数千度的高温,聚乙炔早就分解而不存在了,所以在通常的温度下,纯净的聚乙炔是不导电的,也不能通过提高温度的办法来使聚乙炔导电。

5 掺杂

如果在聚乙炔较大的能隙之间添加多个“阶梯”就有可能使之变为导体,这就是所谓的掺杂——因添加了电子受体或电子给体而提高电导率的方法。当掺入百分之几的掺杂剂,就相当于在这能隙之间适当添加若干能级(“阶梯”),使一个宽大的能隙变为若干个窄小的能隙,电子有了可通行的通道就有可能使聚乙炔薄膜导电,从而把聚乙炔薄膜变为像铜一样的良导体,其电导率能提高十个数量级以上,达 $10^2 \sim 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 量级。

在导电聚合物中虽然也用了“掺杂”这个术语,但它与无机半导体的“掺杂”概念完全不同^[8],主要差别见表 1。导电聚合物掺杂方法有化学法和物理法两大类。电化学掺杂就是用电极上的氧化还原反应来改变高分子链上孤子的荷电状态,化学掺杂则是应用高分子链中孤子态链段与掺杂剂间的电子转移来改变高分子链上孤子的荷电状态。物理法有离子注入法等。

表 1 关于导电聚合物掺杂与无机半导体掺杂之间的对比

无机半导体掺杂	导电聚合物掺杂
本质上是原子的替代过程	本质上是氧化还原反应过程
掺杂量非常低(10^{-4} 量级)	掺杂量通常在百分之几到百分之几十的量级,导电聚合物一般在掺杂量达到 6% 以上具有较高的电导率。
掺杂物进入到无机半导体的晶格当中,形成电子或者空穴载流子,从而参与到导电过程。	掺杂物并不进入到聚合物的主链上,而仅仅是在主链之间通过形成正电荷或者负电荷从而与导电聚合物主链相互作用,掺杂物本身不参与到导电过程。
不存在去掺杂过程,即掺杂过程不可逆	掺杂过程完全可逆

6 二维体系的导电聚合物

由于一维固体的派尔斯不稳定性,一维聚合物不能导电,这是维度性的特征之一。那么马上可以想到的是,将一维聚合物扩展其维度,从而达到抑止派尔斯相变,这就是二维体系的导电聚合物。自然界中存在的石墨以及通过各种合成方法来制得的二维导电聚合物就是这样的二维导电体(见图 4)^[6],这都是大家熟知的事实。

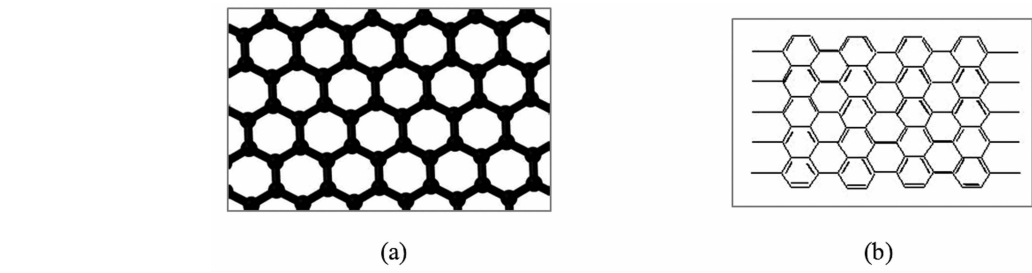


图 4 (a) 石墨结构; (b) 聚萘结构

其中聚萘是通过 PTCDA 在高温下聚合得到,具有与石墨类似的结构。

Figure 4 (a) Graphite structure and (b) the polynaphthalene with graphite-like structure is produced by high temperature polymerization from 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride(PTCDA)

参考文献:

[1] 何曼君,张红东,陈维孝等.《高分子物理》(第三版).上海:复旦大学出版社,2007.

[2] 华幼卿,金日光.《高分子物理》(第四版).北京:化学工业出版社,2013.

[3] 符若文,李谷,冯开才.《高分子物理》.北京:化学工业出版社,2005.

[4] 何平笙.《新编高聚物的结构与性能》.北京:科学出版社,2009.

[5] He P S. “Structure and Properties of Polymers”. London: Alpha Science, 2014.

[6] 赵文元,赵文明,王亦军.《聚合物材料的电学性能及其应用》.北京:化学工业出版社,2006.

[7] 赵成大.《固体量子化学》第二版.北京:高等教育出版社,2003.

[8] 殷敬华,莫志深主编.《现代高分子物理学》(上册).北京:科学出版社,2001.

How to Teach the Conductivity of Polymer (I) —The Materials with One-dimensional Structure Are Nonconductive

WANG Tao^{1*}, HE Ping-sheng²

(1. *School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;*

2. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Generally, polymer is an insulator due to that polymer chain connected by the covalent single bond does not contain free electrons (carriers). In addition, macromolecular chains are coherent with each other through Van der Waals forces, and hence have large distance between them resulting in poor electron clouds overlapping, so that it is much difficult for carriers’ delocalization. Likewise, polymer even with π -bond and conductive electrons, such as polyacetylene, is nonconductive as well. The reason is the one-dimensional chain structure in which Peierls instability occurs.

Key words: Polymer; conductivity; Peierls instability; One-dimensional system