

# 聚苯胺薄膜厚度的表征及原位生长

李冀蜀<sup>1,2</sup>, 顾大伟<sup>1</sup>, 沈临江<sup>1</sup>, 杨南如<sup>2</sup>

(1 南京工业大学理学院, 江苏南京 210009, 2 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

**摘要:** 以石英基片为衬底, 分别在常压 0.1 MPa 和 500 MPa 高压条件下采用原位聚合法制备聚苯胺 (PANI) 薄膜. 通过对 PANI 薄膜的厚度进行原子力显微镜的直接测量和光谱的间接表征, 建立了薄膜厚度  $d_f$  (nm) 与薄膜 UV-Vis 吸收光谱中 400 nm 处吸收强度  $A_{400}$  间的关系:  $d_f = 548A_{400}$  (0.1 MPa) 及  $d_f = 341A_{400}$  (500 MPa). 根据这一关系进一步测量了薄膜的生长曲线, 并通过扫描电镜 (SEM) 形貌观测和电导率测试, 研究了原位聚合 PANI 薄膜在不同合成压力下的生长及导电特性.

**关键词:** 聚苯胺薄膜; 厚度; 压力; 原位聚合; 生长

**中图分类号:** O6331.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-7627(2010)05-0006-06

## Characterization of thickness and in situ growth of polyaniline films

LI Jishu<sup>1,2</sup>, GU Dawei<sup>1</sup>, SHEN Linjiang<sup>1</sup>, YANG Nanru<sup>2</sup>

(1. College of Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** Polyaniline (PANI) films were in situ polymerized on the quartz substrates under the ambient pressures 0.1 MPa and 500 MPa. The thickness of the films was directly measured by AFM and indirectly characterized by the absorption at the wavelength 400 nm on UV-Vis spectra. The relationship between  $d_f$  (nm) and the absorption  $A_{400}$  of PANI films was established, i.e.,  $d_f = 548A_{400}$  for the films prepared at 0.1 MPa and  $d_f = 341A_{400}$  in the case of 500 MPa, respectively. Based on the relationship between  $d_f$  and  $A_{400}$ , the growth curves for PANI films were obtained. By the observation of SEM and the conductivity measurement for the PANI films, the growth process and the electrical property of the films prepared under different pressures were investigated.

**Key words** polyaniline film; thickness; pressure; in situ polymerization; growth

近年来导电聚苯胺 (PANI) 薄膜在实际应用领域展现出越来越大的潜力, 人们对其的关注不断增强. 制备 PANI 薄膜的方法有多种. 相对于旋转涂膜<sup>[1]</sup>、气相沉积<sup>[2]</sup>、团簇沉积<sup>[3]</sup>、电化学聚合<sup>[4]</sup>等薄膜制备技术, 原位聚合法工艺简单, 只需在含有苯胺单体的酸性溶液中添加氧化剂即可实现苯胺的氧化聚合, 在衬底表面形成导电 PANI 薄膜<sup>[5-6]</sup>. 同其他聚合反应一样,

PANI 薄膜的原位生长及其性能与合成条件 (如反应温度、压力以及氧化剂、掺杂剂种类等) 紧密相关, 研究和优化合成条件对改进薄膜的性能意义重大.

在研究薄膜生长的过程中, 不可避免要涉及不同反应时期薄膜厚度的测量. PANI 薄膜厚度的测量方法通常有以下 3 种: 1) 台阶轮廓仪测定<sup>[7]</sup>; 2) 原子力显微镜测定<sup>[8]</sup>; 3) 光谱测定<sup>[6,9-10]</sup>. 前 2 种方法

收稿日期: 2010-02-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10774076)

作者简介: 李冀蜀 (1969-), 女, 重庆荣昌人, 副教授, 主要研究方向为导电聚合物; 沈临江 (联系人), 教授, E-mail: ljshen@njut.edu.cn

属于直接测量法, 采用刻针在薄膜表面刻画出刻痕(台阶), 再对刻痕的深度进行测定以确定薄膜的厚度. 直接测量法虽然可以直接得到薄膜的实际厚度, 但对于极薄的薄膜试样(如反应初期试样)由于存在刻痕刻制的困难而不适用. 第 3 种测量方法属于间接测量法. 光谱测定法在测量极薄试样厚度时具有明显的优势, 可以得到薄膜的相对厚度, 大大地拓展薄膜厚度的测量范围. 如何对光谱法测量膜厚的结果进行定标, 获得更为直接的实验结果成为评估 PANI 薄膜生长的一个重要技术问题.

Stejska 等<sup>[9]</sup>从实验上证实 PANI 薄膜紫外光谱中 400 nm 处吸收强度与薄膜厚度间存在线性关联. Ayad 等<sup>[10]</sup>用 QCM 技术研究 PANI 薄膜生长时也发现, PANI 薄膜 345 nm 处紫外吸收强度与薄膜厚度间存在相似的线性相关. 从紫外-可见吸收光谱的测试原理看, 薄膜对某个确定波长光波的吸收与薄膜厚度应该成线性比例关系. 然而, 测试条件的不同(如灵敏度、视窗大小等)和试样本征性能(如表面状况、薄膜致密度引起的色散等)的差异将影响定标系数. 本文分别在常压和高压条件下原位聚合 PANI 薄膜, 在尽可能消除测量误差的前提下对不同厚度试样进行膜厚的直接测量和光谱的间接表征并建立两者间的关系. 在此基础上进一步研究 PANI 薄膜在常压和高压下的原位生长及相关性能.

## 1 实验

以过硫酸铵 (APS) 为氧化剂, HCl 为掺杂剂, 苯胺单体与 APS 的初始摩尔比为 1:10, 分别在常压 0.1 MPa 和 500 MPa 高压条件下原位聚合 PANI 薄膜<sup>[7]</sup>.

用 SH MADUZ UV3101PC 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对 PANI 薄膜试样进行光谱分析, 用 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜进行形貌表征, 用 Benyuan CSPM-3400 原子力显微镜测量厚度  $d_f$ . 采用四探针法测量薄膜试样的电阻  $R$ , 表面电极用导电银漆 (HKWentworth Ltd. ELECTROLUBE) 制作, 电压测量用数字多用表 (Agilent 34401A). 对宽度为  $b$  的薄膜试样, 由  $R = \frac{1}{bd_f} \cdot \frac{1}{R}$  计算得到薄膜的电导率 ( $l$  是电压测量端之间的距离).

## 2 结果与讨论

### 2.1 PANI 薄膜的光谱与形貌表征

分别对 0.1 MPa 和 500 MPa 合成压力下不同反

应时间制备的 PANI 薄膜试样进行 UV-Vis 吸收光谱测试, 结果如图 1 和图 2 所示. 由图 1、图 2 可见: 在 810~880 nm 处各试样的吸收峰对应质子酸掺杂的 PANI 极化子峰<sup>[6,9]</sup>, 表明试样已处于掺杂状态, 具有导电性能. 随着反应时间的增加, 该吸收峰的强度均呈增长趋势. 相对于高压合成试样, 常压下原位聚合 PANI 薄膜的极化子峰强度的增长速度明显缓慢. 在 500 MPa 高压条件下, 当反应时间为 4 min 时, 基片表面已经开始出现具有掺杂态本征吸收特征的 PANI 膜层. 纵观 2 组光谱, 还可以发现 500 MPa 高压下合成试样的极化子峰位较常压下合成试样的峰位有红移现象发生. 一般来说, 这种发生在 UV-Vis 吸收光谱上的红移表明对应试样的分子链共轭长度的增加. 就 PANI 材料而言, 分子链共轭长度的增加总是伴随着导电性能的改善<sup>[7]</sup>, 这预示着高压条件下合成的 PANI 材料的导电性能可从本质上获得提高.

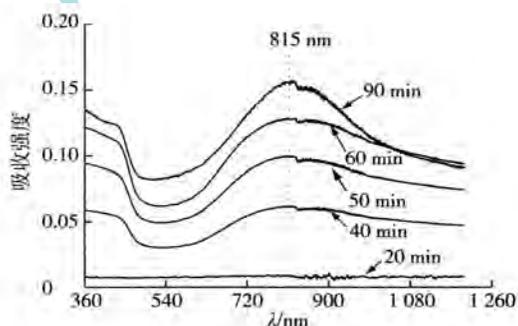


图 1 0.1 MPa 压力条件下不同反应时间的 PANI 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis spectrum of PANI films prepared at 0.1 MPa with various reaction time

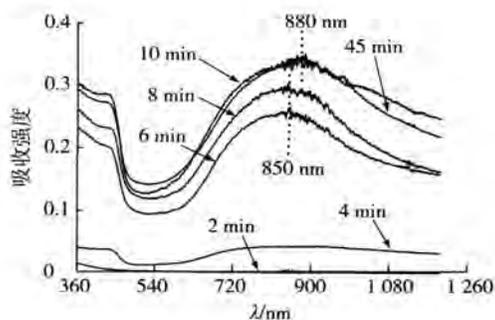


图 2 500 MPa 高压条件下不同反应时间的 PANI 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectrum of PANI films prepared at 500 MPa with various reaction time

图 3 为 0.1 MPa 及 500 MPa 压力条件下 PANI 薄膜形成过程的微观形貌变化状况. 由图 3 可见: 在 0.1 MPa 合成压力下, 当反应时间为 30 min 时, 基片表面有少量 PANI 生成 (图 3(a)). 随着聚合反应的进行, PANI 颗粒不断长大, 同时新的颗粒不断生成 (图 3(b)), 最终得到颗粒状形貌的 PANI 薄膜 (图 3(c)). 此过程符合原位聚合 PANI 薄膜的生长特征. 这种颗粒形貌特征普遍被认为是由于 PANI 薄膜的原位刷状生长机制所致<sup>[6-11]</sup>.

由图 3 还可见: 500 MPa 高压合成条件下 PANI 薄

膜形成过程的形貌变化与常压条件明显不同. 反应至 2 min 时, 基片表面就有聚苯胺生成 (图 3(d)). 4 min 时, PANI 链出现分支, 呈现一定的网络状雏形 (图 3(e)). 随着聚合的深入, 薄膜的表面形貌为致密的纳米网络状 (图 3(f)). 由于薄膜的生长机制决定着薄膜的结构和表面形貌<sup>[12]</sup>, 高压合成条件下, PANI 薄膜表面形貌的变化表明对应条件下的生长机制发生了改变. 从宏观导电性角度考虑, 这种致密的网络结构会加大 PANI 分子链间的接触, 有利于载流子在晶粒间的迁移, 进而起到改善试样导电性能的作用.

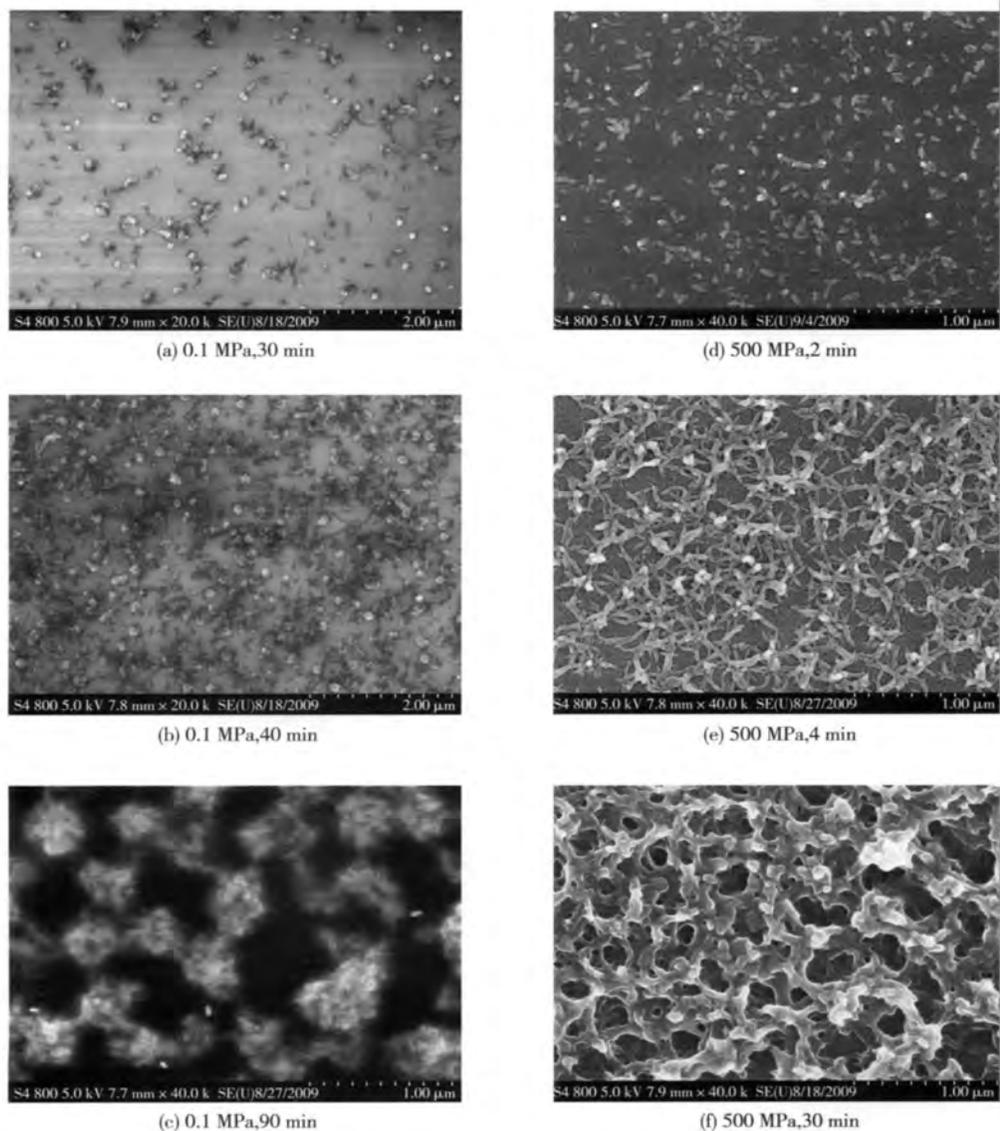


图 3 不同合成压力、不同反应时间制备的 PANI 薄膜试样的 SEM

Fig 3 SEM of PANI film s prepared under different pressures with various reaction time

### 212 PANI 薄膜紫外吸收光强与厚度的线性关系

在 0.1 MPa 和 500 MPa 的压力合成条件下, 控制聚合时间制备不同厚度的 PANI 薄膜试样. 对同一试样, 分别采用紫外 - 可见分光光度计测试其光谱、原子力显微镜测试其厚度. 对薄膜厚度  $d_f$  与 UV - Vis 吸收光谱中 400 nm 处的吸收强度  $A_{400}$  进行关联, 得到的实验结果如图 4 所示. 对实验数据进行线性拟合, 在 0.1 MPa 和 500 MPa 的合成压力下, 拟合结果 (图 4 中直线) 分别为

$$d_f = k_1 A_{400} = 54.8 A_{400} \quad (1)$$

$$d_f = k_2 A_{400} = 34.1 A_{400} \quad (2)$$

按照 Stejskal 等<sup>[9]</sup>的观点, 式 (1)、式 (2) 中比例系数  $k_1$ 、 $k_2$  与 PANI 薄膜在 400 nm 处的质量吸光系数  $E_{400}$  和薄膜的密度  $Q$  (PANI) 有关, 即  $k = \frac{1}{E_{400} Q \text{ (PANI)}}$ . 比较式 (1) 和式 (2), 500 MPa 高压条件下合成的 PANI 薄膜的  $k_2$  值比 0.1 MPa 常压条件下的  $k_1$  值明显减小. 结合前面对薄膜表面形貌的 SEM 观测结果 (图 3), 可以认为高压合成薄膜试样致密的纳米网络状形貌, 导致了 PANI 薄膜紫外吸光系数  $E_{400}$  以及密度  $Q$  (PANI) 的综合作用比常压合成试样有显著提高. Ayad<sup>[10]</sup> 在研究 PANI 薄膜紫外吸收强度与薄膜厚度间的线性关系时也指出, 不同合成条件下制备的 PANI 薄膜表面颗粒尺寸的差异会影响此比例系数值的大小.

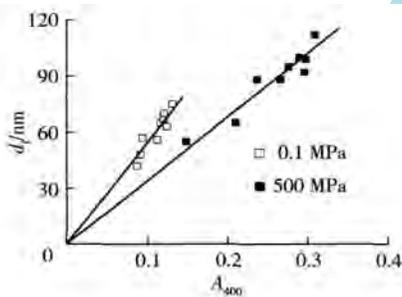


图 4 PANI 薄膜厚度  $d_f$  与紫外吸收强度  $A_{400}$  的关系

Fig 4 Relationship between the thickness  $d_f$  and absorption  $A_{400}$  of PANI films

### 213 PANI 薄膜的生长

利用不同反应时间的 PANI 薄膜的紫外 - 可见光谱测量, 以及光谱中 400 nm 处的吸收强度  $A_{400}$  与薄膜厚度  $d_f$  间的变换关系式 (1)、式 (2), 得到原位

聚合 PANI 薄膜在常压 0.1 MPa 和 500 MPa 高压下的生长曲线, 如图 5 所示.

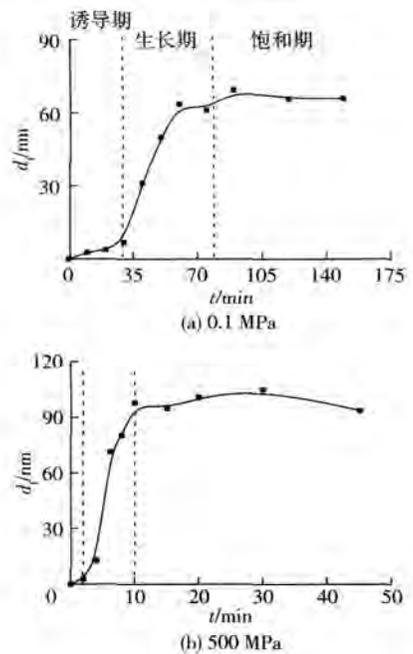


图 5 不同合成压力下 PANI 薄膜的生长曲线

Fig 5 Growth of PANI films prepared under different pressures

原位聚合 PANI 薄膜的生长过程一般可划分为诱导期、生长期和饱和期 3 个阶段<sup>[11]</sup>. 由图 5 可见: 常压 0.1 MPa 和 500 MPa 高压下 PANI 薄膜的形成都符合这一生长特点. 但高压条件下 PANI 薄膜的生长速率及产率等生长性能与常压条件下的情况明显不同. 有关数据见表 1. 表 1 中  $d_s$ 、 $D$ 、 $R$  分别是 PANI 薄膜试样在饱和期内厚度、掺杂程度及电导率的平均值. 鉴于 PANI 薄膜 UV - Vis 吸收光谱中极化子峰的强度反映着试样掺杂程度的平均水平,  $H^+$  掺杂程度  $D$  由光谱测量数据计算得到<sup>[13]</sup>.

$$D = \frac{\Delta A}{A_{400}} = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{A_{400}} \quad (3)$$

式中  $A_{\max}$  和  $A_{\min}$  分别为 UV - Vis 吸收光谱中极化子峰极大值和 510 nm 附近吸收极小值的强度. 一般来说, PANI 分子链中  $H^+$  掺杂程度将影响试样的导电性能. 掺杂程度越大, PANI 分子链上的电荷离域性越充分, 从而使其具有更高的电导率.

由图 5 还可见: 高压原位聚合 PANI 薄膜过程

的诱导期较常压情况大为缩短. 其数值从常压时的 30 min 缩短为 500 MPa 时的 2 min, 反应明显加快. 对原位聚合 PANI 薄膜的生长, 目前普遍认为在薄膜形成的诱导期, 对应着苯胺阳离子自由基(即活性单元)的形成及其被吸附到基片表面而成为初级成核中心的过程<sup>[11]</sup>. 如果活性单元被吸附的速率变化不大, 诱导期的大幅缩短就意味着诱导期结束时基片表面初级成核中心的数量将大为减小, 导致的结果必然是 PANI 薄膜的产率降低. 然而对饱和期薄膜试样厚度的测试结果(表 1)却表明, 高压合成条件下薄膜产率得到了大幅度提高. 因此, 高压下合成诱导期的明显缩短、饱和期厚度显著增大这一事实说明, 高压条件显著提高了活性单元的吸附速率, 使得基片表面单位时间内单位面积上吸附的活性单元数量远远大于常压情况下的数量. 这样, 沿基片表面切线方向上 PANI 分子链的生长要比沿基片法线方向上的生长更占优势. 这与高压下 PANI 薄膜生长初期的形貌观测结果(图 3(e))是一致的. 于是, 在基片表面形成分子链的二维生长. 可以认为, 二维生长机制正是导致高压合成 PANI 薄膜表面形貌呈现网络状结构(图 3(f))的关键.

表 1 0.1 MPa 和 500 MPa 压力条件下 PANI 薄膜的生长特性

Table 1 Properties of the growth of PANI films prepared at 0.1 MPa and 500 MPa

合成压力 / MPa	诱导期 / min (起止时间)	生长期 / min (起止时间)	$d_f / \mu\text{m}$	$D$	$R / (\text{S cm}^{-1})$
0.1	30 (0~30)	50 (30~80)	65	0.161	114
500	2 (0~2)	8 (2~10)	102	0.173	1218

对 PANI 薄膜的原位生长, 多个课题组研究了合成温度对生长性能的影响<sup>[9, 14-16]</sup>. 将本文的实验结果与之比较, 可以看出, 合成温度与合成压力对原位聚合 PANI 薄膜生长的影响规律及效果是大不相同的. 提高合成温度, 加剧了聚合速度, 降低了产率, 薄膜表面形貌都为颗粒状; 增加合成压力, 既加速聚合又提高产率, 得到的薄膜呈网络状形貌. 提高合成温度或压力, 虽然都加速了聚合反应, 但对薄膜性能

的影响是不尽相同的. 关键就在于高压所引起的反应加速导致了薄膜生长机制的改变. 如上所述, 温度升高所导致的聚合反应加速没有改变薄膜生长机制, 而高压合成条件使得 PANI 薄膜的生长由垂直于基片的刷状生长机制变为沿基片表面切线方向的二维生长.

从导电性能上看, 合成压力对 PANI 薄膜性能的影响很明显. 对 PANI 薄膜电性能的测试表明, 500 MPa 高压下合成薄膜的电导率值 1218 S/cm 比常压情况 114 S/cm 提高了一个数量级(表 1). 按照目前普遍的观点, PANI 薄膜的电导率取决于 2 个因素, 一是分子链内载流子的迁移, 另一个是分子链间的电接触. 与常压合成条件相比, 高压合成试样 PA2 NI 分子链具有更长的共轭长度,  $\text{H}^+$  掺杂程度也较高, 将有益于链内载流子的迁移; 而高压合成试样其致密的纳米网络结构又增强了试样的电接触. 这些都有利于提高薄膜试样的导电性能.

### 3 结 论

对 PANI 薄膜的厚度进行了原子力显微镜的直接测量和光谱的间接表征. 在 0.1 MPa 和 500 MPa 的合成压力下, 聚苯胺薄膜厚度  $d_f$  与薄膜 UV-Vis 吸收光谱中 400 nm 处的吸收强度  $A_{400}$  间的关系分别为:  $d_f = 548A_{400}$  及  $d_f = 341A_{400}$ . 比例系数的不同是由于 2 种不同压力条件下制备的薄膜表面形貌及致密程度的差异所导致. 合成压力对 PANI 薄膜生长特性影响的研究结果表明: 高压合成条件加速了 PANI 薄膜的生长, 同时提高了薄膜的产率及导电性. PANI 薄膜的高压原位生长属于二维生长, 表面形貌呈现致密的纳米网络状特征; PANI 分子链共轭长度的增加、薄膜试样掺杂程度的提高以及颗粒间接触的加强是改善薄膜试样导电性能的主要因素.

### 参考文献:

- [1] Bemask A, W lodarczyk M, Iskiewicz J, Luzny W, et al. Lamellar structures formed in spin-coated blends of insulating and conducting polymers [J]. *Synthetic Metals* 2004, 144(3): 253-257.
- [2] Misra S C K, Yadav M, Mathur P. Nonlinear dielectric properties of vacuum deposited nanocrystalline polyaniline thin films [J]. *Thin Solid Films* 2006, 514(1/2): 272-277.
- [3] Lim H, Kim B J, Choi J H. Characterization of polyaniline thin films prepared by cluster beam deposition methods [J]. *Synthetic Metals* 2003, 135: 81-82.

- [ 4 ] Guo Y P, Zhou Y. Polyaniline nanofibers fabricated by electrochemical polymerization: a mechanistic study [ J ]. *European Polymer Journal* 2007, 43 ( 6 ): 2292- 2297.
- [ 5 ] Macdiarmid A G. Polyaniline and polypyrrole where are we headed [ J ]. *Synthetic Metals* 1997, 84: 27- 34.
- [ 6 ] Travain S A, de Souza N C, Balogh D T, et al Study of the growth process of in situ polyaniline deposited films [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 316 ( 2 ): 292- 297.
- [ 7 ] Gu D W, Li J S, Liu J L, et al Polyaniline thin films in situ polymerized under very high pressure [ J ]. *Synthetic Metals* 2005, 150: 175- 179.
- [ 8 ] Braga G S, Paterno L G, Lima J P H, et al Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films [ J ]. *Materials Science and Engineering C*, 2008 28 ( 4 ): 555- 562.
- [ 9 ] Stejskal J, Sapurina J, Proke J, et al In situ polymerized polyaniline films [ J ]. *Synthetic Metals* 1999, 105: 195- 202.
- [ 10 ] Ayad M M, Sheneishin M A. Film thickness studies for the chemically synthesized conducting polyaniline [ J ]. *European Polymer Journal* 2003, 39: 1319- 1324.
- [ 11 ] Sapurina J, Riede A, Stejskal J. In situ polymerized polyaniline films: 3 film formation [ J ]. *Synthetic Metals* 2001, 123: 503- 507.
- [ 12 ] Srinivasarao M, Collings D, Philips A, et al Three dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film [ J ]. *Science* 2001, 292 ( 6 ): 79- 83.
- [ 13 ] 李冀蜀, 林晨, 顾大伟, 等. 聚苯胺薄膜在不同质子酸溶液中的生长 [ J ]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2009, 31 ( 2 ): 5- 9.  
Li Jishu, Lin Chen, Gu Dawei, et al Growth of polyaniline film in different protonic acids [ J ]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition* 2009, 31 ( 2 ): 5- 9.
- [ 14 ] Ayad M M, Gemaey A H, Sakhuddin N, et al The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation [ J ]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 263 ( 1 ): 196- 201.
- [ 15 ] 李永明, 万梅香. 浸渍聚合法制备透明导电聚苯胺薄膜的研究 [ J ]. *高分子学报*, 1998 ( 2 ): 177- 183.  
Li Yongming, Wan Meixiang. Studies of transparent and conducting film of polyaniline by a dipping polymerization method [ J ]. *Acta Polymerica Sinica* 1998 ( 2 ): 177- 183.
- [ 16 ] 李冀蜀, 赵云, 沈临江, 等. 反应温度对聚苯胺薄膜生长的影响 [ J ]. *功能材料*, 2007, 38 ( 增刊 ): 916- 918.  
Li Jishu, Zhao Yun, Shen Linjiang, et al The effect of reaction temperature on the growth of in situ polymerized polyaniline films [ J ]. *Journal of Functional Materials* 2007, 38 ( S ): 916- 918.