

硅烷自组装膜对制备于多孔性基底上导电聚吡咯薄膜性能的影响

Effects of Self-assembled Silane Layers on Performance of Conducting Polypyrrole Film Formed on Porous Substrate

沈腊珍, 胡 明, 阎 实, 刘志刚
(天津大学 电子信息工程学院, 天津 300072)

SHEN Laxhen, HU Ming, YAN Shi, LIU Zhirgang (School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 采用硅烷偶联剂对多孔性绝缘 Al_2O_3 膜基底上形成的导电聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 薄膜的形貌及导电性能进行了改善, 并探讨了硅烷自组装膜与导电 PPy 薄膜的形成机理。用硅烷偶联剂对 Al_2O_3 膜表面进行改性后, 形成了与基底牢固结合的硅烷自组装膜, 然后通过化学聚合法在自组装膜上制备得到了均匀致密的 PPy 薄膜。结果表明: 硅烷偶联剂有效地改善了 PPy 薄膜的均匀性及其与基底的附着性, 电导率从 5.4 S/cm 提高到了 16.6 S/cm。

关键词: 硅烷偶联剂; 自组装膜; 聚吡咯薄膜; 多孔性

中图分类号: O633.5; O69 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)08-0045-04

Abstract: The microstructure and conductivity of conducting polypyrrole (PPy) film prepared on porous insulated Al_2O_3 layer substrate were improved using silane coupling agent, and the forming mechanism of self-assembled silane coupling agent layers and conducting PPy film also were discussed. The self-assembled silane layers could link firmly with Al_2O_3 layer surface after the substrate being modified by silane, subsequently a uniform and compact conducting PPy film was synthesized on the self-assembled layer by chemical polymerization. The results showed that silane coupling agents can increase the uniformity and the adhesion of PPy film with substrate efficiently, and the electric conductivity increases from 5.4 S/cm to 16.6 S/cm.

Key words: silane coupling agent; self-assembled layer; PPy film; porosity

分子自组装膜技术是基于自组织原理发展起来的一种新兴微观技术, 是通过分子与基底之间的化学作用, 使分子自发吸附在固-液或固-气界面上, 与基底形成化学键连接的、热力学稳定的、规整排列的二维有序单层膜技术^[1]。分子自组装可以方便地得到有序、致密、稳定的超薄膜, 被认为是理想的表面改性技术, 能有效地改善物体的表面状态。

导电聚吡咯 (Polypyrrole, 简称 PPy) 具有导电率高、环境稳定性好、易于掺杂及特殊的光、电、声等特性, 近年来在传感器、太阳能电池、电极、固体电解电容器等方面的应用得到了广泛的关注和研究^[2,3]。其中很多应用需要在某些基底上聚合形成导电聚吡咯薄膜, 如在生物传感器^[4,5]、电磁屏蔽^[6]和二次电池^[2]等方面的应用。Souza 等^[7]采用原位聚合法在玻璃电极上制备的聚吡咯薄膜可用于气敏传感器。聚吡咯薄膜的制备方法主要有电化学聚合和化学聚合。一般电化学聚合成膜只能发生在导电性基底上; 而化学聚合法

既适用于导电性基底, 也适用于非导电性基底。本工作对多孔性绝缘 Al_2O_3 膜基底上采用化学聚合法制备导电 PPy 薄膜进行了研究, 由于 Al_2O_3 膜基底表面凹凸不平且呈多孔状, 直接影响到制备在其表面的 PPy 薄膜的覆盖性、附着性及导电性能, 通过采用硅烷偶联剂对基底表面进行改性, 在基底表面制得均匀连续、附着性好且导电率高的 PPy 薄膜。硅烷偶联剂是一种特殊类型的表面活性剂, 分子两端分别由亲水基和憎水基组成, 亲水基可与 Al_2O_3 膜基底产生牢固的共价键形成硅烷自组装膜, 来改善基底表面微观状态。在此基础上研究了硅烷自组装膜对化学聚合形成导电 PPy 薄膜的电导率与附着性的影响。

1 实验

用阳极氧化法将在被腐蚀成凹凸不平的高纯铝箔表面形成的 Al_2O_3 薄膜作为沉积导电 PPy 薄膜的基

底。铝箔被腐蚀后表面呈多孔状, 随腐蚀程度增强, 铝箔的有效表面积与实际几何表面积之比, 即比表面积增大。将比表面积相同的 Al_2O_3 膜基底分为两组作对比实验, 来研究硅烷偶联剂的影响。其中一组不用硅烷偶联剂进行表面改性(基底 A), 另一组基底表面涂覆硅烷偶联剂, 形成硅烷自组装膜(基底 B)。经提纯的吡咯单体与无水乙醇配制成一定浓度的吡咯单体溶液; 用 FeCl_3 与去离子水配制成一定浓度的氧化剂溶液。将基底 A 和 B 先分别浸入吡咯单体溶液中, 再浸入 FeCl_3 溶液中进行氧化, 此时在基底表面聚合形成 PPy 薄膜, 用去离子水和无水乙醇充分清洗, 待干燥后就得到了分别附着在基底 A 和 B 上的导电 PPy 薄膜(即样品 A 与样品 B)。用 XL30 型环境扫描电子显微镜(SEM)分析材料微观形貌; 采用 SDY-5 型双电测四探针测试仪测定样品的电导率。

2 结果与分析

2.1 多孔性 Al_2O_3 膜的表面形貌

通过 SEM 分析观察到多孔性 Al_2O_3 膜基底的表面形貌如图 1 所示。

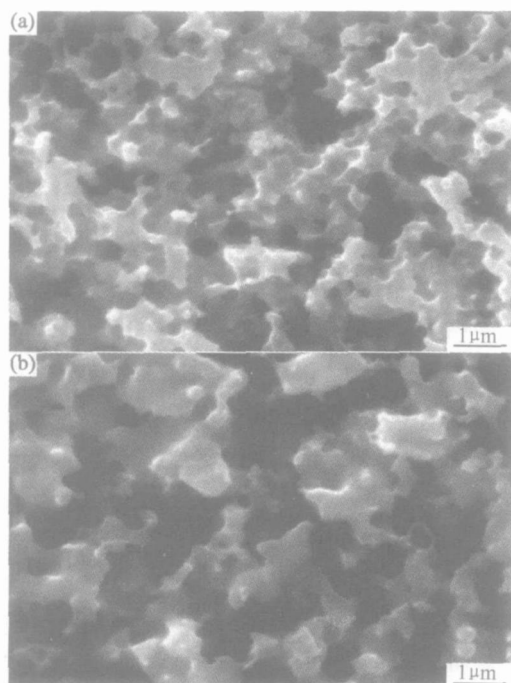


图 1 不同腐蚀程度的多孔性 Al_2O_3 膜基底表面的 SEM 图 (a) 腐蚀程度低; (b) 腐蚀程度高
Fig. 1 SEM micrographs of porous Al_2O_3 layer substrate's surface with different corrosion degrees (a) low corrosion degree; (b) high corrosion degree

从图 1 可以看出, Al_2O_3 膜表面凹凸不平, 充满了很大大小不等、不规则排列的孔洞, 部分孔洞已连成

了孔隙沟道。图 1a, b 为腐蚀程度不同的两个高纯铝箔表面形成的 Al_2O_3 膜, 二者孔隙结构也存在很大差别。多孔性 Al_2O_3 膜的比表面积 S 可采用式(1)作近似计算^[8]:

$$S = 4n\pi r^2 = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (1)$$

式中: n 为每克物质包含的孔隙数; r 及 d 分别为小颗粒的半径和直径; ρ 为固体的密度。可见比表面积 S 与孔隙大小成反比, 孔隙越小, 比表面积越大, 而且较大的孔洞内壁上往往还存在许多小孔洞, 这就使比表面积更大。

2.2 硅烷自组装膜对 PPy 薄膜形貌的影响

多孔性 Al_2O_3 基底 A 和 B 上制备所得的 PPy 薄膜 SEM 形貌如图 2 所示。可以看出, Al_2O_3 基底的孔隙特性对 PPy 的成膜有很大影响。图 2a 形成的 PPy 膜表面仍存在一些孔洞, PPy 没有完全覆盖基底表面, 形成的 PPy 薄膜不连续; 图 2b 中 PPy 薄膜很均匀、致密; 从图 2c 剖面图看到 PPy 进入了 Al_2O_3 膜的孔隙内, 并与表面的 PPy 连接充分, 说明基底表面涂覆了硅烷偶联剂后, 形成的硅烷自组装膜有效地改善了制备在多孔性基底上 PPy 薄膜的连续性和附着状态。

原因是多孔状基底虽然具有较大的比表面积, 很容易吸附液相中的分子来降低表面能, 以达到相对稳定的状态, 但吸附遵循极性相似相吸的规律。 Al_2O_3 是极性亲水性物质, 吡咯属于非极性亲油性物质, 基底对吡咯有一定的排斥作用, 使吸附到基底表面的吡咯分子数量较少, 进入孔隙中的吡咯分子更少, 最终导致 Al_2O_3 膜基底表面形成的 PPy 薄膜不连续。而硅烷偶联剂的头基是极性亲水基, 与 Al_2O_3 同性相吸, 很容易吸附到基底表面并进入孔隙内部附着在内壁上, 然后与附着在表面的硅烷分子聚合, 形成与基底化学键相结合、烷基链紧密排列的硅烷自组装薄膜。硅烷偶联剂的末端基是具有一定反应活性的有机基团, 能与 PPy 分子产生牢固的化学键合, 形成均匀、致密的 PPy 薄膜。

2.3 硅烷偶联剂对 PPy 薄膜电导率的影响

导电 PPy 薄膜的电导率取决于所选用的氧化剂种类、氧化剂溶液和吡咯单体溶液的浓度、反应温度和反应等因素。然而, 对于沉积在凹凸不平的多孔性基底表面上的导电 PPy 薄膜, 其电性能除了与上述制备条件有关外, 基底的表面状态及孔隙特性也是非常重要的影响因素, 所以表面预处理工艺对导电 PPy 薄膜的电导率影响较大。实验共选取了四种不同比表面积的基底, 从样品 1[#] 到样品 4[#] 比表面积呈减小的趋势, 四种基底均分为基底 A 和 B, 测不同基底上制得的导

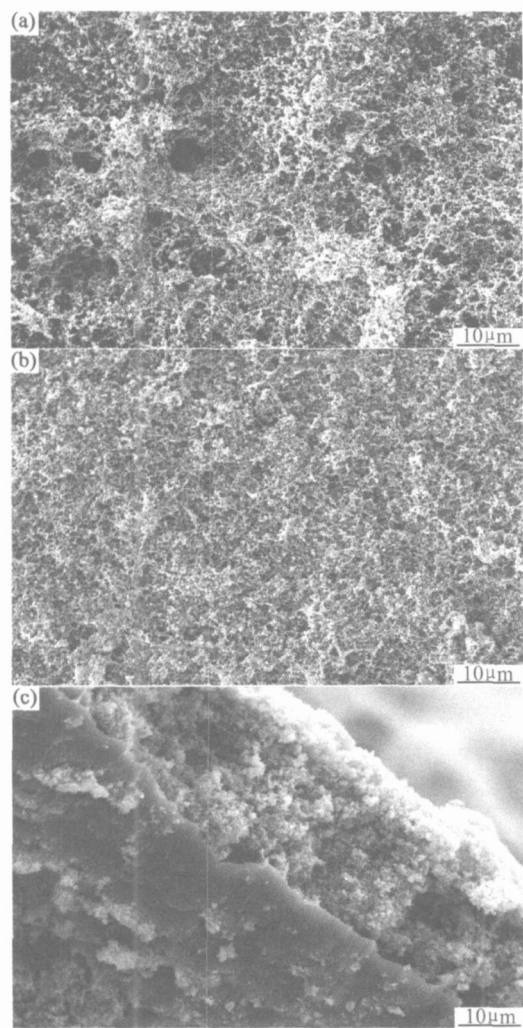


图2 聚吡咯薄膜的 SEM 图 (a) 基底 A 上的样品表面; (b) 基底 B 上的样品表面; (c) 基底 B 上的样品剖面
Fig. 2 SEM micrographs of PPy film (a) sample's surface on substrate A; (b) sample's surface on substrate B; (c) sample's section on substrate B

电 PPy 薄膜(样品 A 与样品 B)的电导率, 结果如表 1 所示。

表 1 硅烷偶联剂对 PPy 薄膜电导率的影响
Table 1 Effect of silane coupling agent on electric conductivity of conducting PPy film

No.	Conductivity of sample A/(S·cm ⁻¹)	Conductivity of sample B/(S·cm ⁻¹)
1 [#]	5. 43	16. 58
2 [#]	4. 76	7. 17
3 [#]	1. 47	2. 21
4 [#]	1. 14	1. 74

由表 1 可知, 随基底比表面积的减小, PPy 薄膜的电导率逐渐降低。而基底表面涂覆了硅烷偶联剂所制得的导电 PPy 薄膜的电导率普遍高于没有进行表面改性处理获得的 PPy 薄膜的电导率, 而且比表面积越

大的基底, 电导率提高的越多, 这说明硅烷自组装膜的形成有效地提高了 PPy 薄膜的导电性能。结合图 2 可知, 没有经过表面改性处理制得的 PPy 薄膜连续性和致密性差, 限制和影响了薄膜内导电载流子的自由传输, 导致 PPy 薄膜电导率较低; 而基底表面涂覆硅烷偶联剂后, 形成的硅烷自组装膜为继续制备 PPy 提供了有利条件, 形成了连续、均匀的导电 PPy 薄膜, 使导电载流子可以自由传输, 电导率得到提高。

2. 4 硅烷自组装膜形成机理

硅烷自组装膜在 Al₂O₃ 基底表面的形成机理为: 硅烷偶联剂的头基[- Si(OC₂H₅)₃] 与 Al₂O₃ 膜均为亲水性物质, 头基能够吸收 Al₂O₃ 膜表面的水, 发生水解, 生成活性的硅烷醇基[- Si(OH)₃], 然后 Si- OH 与膜表面的- OH 形成氢键, 同时硅醇之间脱水缩合成以 Si- O- Si 链聚合的低聚硅氧烷, 低聚物中的 Si- OH 再与 Al₂O₃ 膜表面的- OH 形成氢键, 加热脱水后由氢键变成共价键, 使得硅烷偶联剂与 Al₂O₃ 膜之间形成牢固的结合, 硅烷分子中的烷基链之间靠范德华力作用在其表面形成一层亲水基在下、疏水基在上的排列紧密而有序的自组装薄膜结构, 如图 3 所示。

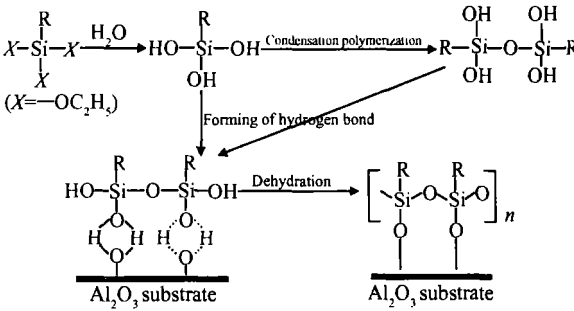


图 3 Al₂O₃ 膜表面的硅烷自组装单分子膜
Fig. 3 Self assembled silane monolayer absorbed on the surface of Al₂O₃ layer

2. 5 PPy 薄膜形成机理探讨

PPy 与基底间的结合主要有三种方式: (1) 通过范德华力吸附到基底表面; (2) 正负离子静电吸引形成离子对; (3) 共价键结合。吡咯单体的氧化聚合过程为^[9]: 单体失去一个电子而被氧化为阳离子自由基, 阳离子自由基之间发生偶合反应, 脱去两个质子成为比单体更易氧化的二聚物, 继续氧化偶合形成三聚物、四聚物, …… , 直到生成长链聚吡咯。

在未用硅烷偶联剂处理的 Al₂O₃ 膜上沉积 PPy 薄膜时, Al₂O₃ 膜基底与吡咯异性相斥, 吡咯单体只能通过范德华力作用吸附到基底表面形成生长中心, 部分进入微孔中, 随着反应的进行, 吡咯单体继续进行链

增长,接着又有新的吡咯单体或聚合物吸附到基底表面,但由于孔隙填充性差且只通过物理吸附相结合,形成的导电 PPy 薄膜附着性差且不连续。

PPy 薄膜在硅烷自组装膜上沉积过程为:硅烷自组装膜分子的末端是一种疏水性很强的基团,将 Al₂O₃ 膜由亲水性变为亲油性,同时引入了阴离子基团,进行聚合反应时,除存在范德华力物理吸附外,吡咯还与硅烷末端基团产生化学键合吸附在 Al₂O₃ 膜上,同时被氧化形成的吡咯阳离子自由基与自组装膜上的阴离子相互作用形成离子对而吸附在基底上,形成生长中心,继续进行聚合物的链增长,同时新的吡咯又通过化学键力或范德华力继续吸附到 Al₂O₃ 膜表面,最终制得了与多孔性 Al₂O₃ 膜牢固结合、连续致密的导电 PPy 薄膜。

3 结论

(1) 通过多孔性 Al₂O₃ 膜表面涂覆硅烷偶联剂,在其表面形成一层排列紧密的硅烷自组装薄膜,有效地改善了制备在多孔性基底上 PPy 薄膜的表面形貌和附着状态,制得了附着性好、均匀、连续、致密的 PPy 薄膜。

(2) 硅烷偶联剂的使用提高了 PPy 薄膜的电导率,相同比表面积基底上制备的 PPy 薄膜的电导率由 5.4S/cm 提高到了 16.6S/cm。

参考文献

[1] SKOTHEIM T A. Handbook of conducting polymers [M]. New York: Dekker, 1986. 489- 499.

(上接第 35 页)

参考文献

[1] 张小农,吴人洁,张荻,等.高阻尼金属基复合材料的发展途径[J].材料工程,1997,(7):34- 37.

[2] 高慧婷,包晓军,曹占义,等.金属基抗震复合材料的 research 现状与展望[J].中国冶金,2003,(11):34- 36.

[3] 刘维镐,朱劲松.高阻尼铝基复合材料的研究[J].功能材料,2001,(4):440- 442.

[4] WOLFENDEN A, WOLLA J M. Dynamic mechanical properties [A]. EVERETT R K, ARESENAULT R J. Metal Matrix Composite: Mechanisms and Properties [C]. San Diego: Academic Press Inc, 1991. 92- 101.

[5] 黄明志,石德珂,金志浩.金属力学性能[M].西安:西安交通大学出版社,1986.

[2] SCHMEIßER D, BARTL A, DUNSCH L, et al. Electronic and magnetic properties of polypyrrole films depending on their one dimensional and two dimensional microstructures [J]. Synthetic Metals, 1998, 93(1): 43- 58.

[3] WANG Lir xia, LI Xir gui, YANG Yur liang. Preparation, properties and applications of polypyrroles[J]. Reactive and Functional Polymers, 2001,47 (2): 125- 139.

[4] DERONZIER A, MOUTET J-C. Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1996, 147: 339- 371.

[5] KIM H S, CHO J H, SHIN M C. Electrochemical adsorption of glucose oxidase onto polypyrrole film for the construction of a glucose biosensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 30 (2): 137- 141.

[6] KIM M S, KIM H K, BYUN S W, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding [J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2- 3): 233- 239.

[7] SOUZA DE J E G, SANTOS DOS F L, BARROS-NETO B, et al. Polypyrrole thin films gas sensors [J]. Synthetic Metals, 2001, 119(1- 3): 383- 384.

[8] 严继民,张启元.吸附与凝聚固体的表面与孔[M].北京:科学出版社,1979.

[9] ALAN R J, GERRITT P B. The chemistry of pyrroles [M]. London: Academic Press, 1977.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60071027);天津市自然科学基金资助项目(023603811)

收稿日期:2005-08-09;修订日期:2006-01-05

作者简介:沈腊珍(1978-),女,博士研究生,研究方向为功能薄膜材料与器件,联系地址:天津大学电子信息工程学院 27 号信箱(300072)。

[6] GOODWIN, FRANK E. Progress on developing an improved creep resistant zinc alloy[J]. Die Casting Engineer, 2004, 44(4): 32- 35.

[7] LUKAS P, KUZ L. Cyclic plasticity and substructure of metals [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 322: 217- 227.

[8] 孙庆鸿,张启军,姚慧珠.振动与噪声的阻尼控制[M].北京:机械工业出版社,1993.

基金项目:长春市科技攻关计划资助项目(03- 045G18)

收稿日期:2005-05-09;修订日期:2006-04-08

作者简介:包晓军(1961-),男,博士,高级工程师,研究方向为金属基抗震复合材料,联系地址:吉林省地震局(130022)。