

柔性导电薄木的微观结构与导电性能研究

吕少一, 傅峰, 常焕君, 郭丽敏, 陈志林

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 为开发木基柔性导电材料, 采用导电高分子对柔性薄木切片进行原位聚合, 制备薄木-聚吡咯 (PPy) 和薄木-聚苯胺 (PANi) 两种导电材料, 并对其微观形态、结构与导电性能进行研究。结果表明: 通过聚合, 薄木切片表面成功地附着了一层 PPy 纳米颗粒或 PANi 纳米棒, 附着量和薄木的导电率均随聚合时间的延长而增加; 弯曲角度对导电薄木的导电性能影响很小, 电导稳定性优良, 作为柔性电极材料, 具有潜在的应用价值。

关键词: 木基复合材料; 柔性导电薄木; 原位聚合; 导电性能

中图分类号: S781.39; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2016) 06-0005-04

Microstructure and Conductivity Properties of Flexible Conductive Wood Slices

LV Shao-yi, FU Feng, CHANG Huan-jun, GUO Li-min, CHEN Zhi-lin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Flexible wood slices were treated by in-situ polymerization of conducting polymers for developing conductive materials. Two kinds of conductive materials, such as wood slice/PPy and wood slice/PANi, were prepared and their microstructure and electrical properties were evaluated. The results showed that the PPy nanoparticles or PANi nano-rods were attached to the surface of the wood slices. With extending the polymerization time, the mass loading of the conducting polymer and conductivity of the slices increased. Bending angles had little effect on the conductivity of the slices. As a flexible electrode material, it showed stable conductivity with application potentials.

Key words: wood-based composite; flexible conductive wood slices; in-situ polymerization; conductivity

导电高分子及其复合材料, 特别是膜材料, 经过加工之后可制成微型器件, 在电学、光学等领域广泛应用, 如用作防静电、防腐涂料、电磁屏蔽材料、有机薄膜太阳能电池、电致变色器件、超级电容器等^[1]。将导电材料与木质材料复合, 制备具有导

电功能的木基导电复合材料, 是开发功能型木质复合材料的重要方向之一^[2]。木基导电复合材料主要通过化学方法制备, 有两种途径:

1) 化学镀, 将铜、镍等金属元素还原并沉积镀覆在木材表面, 形成无机金属导电层;

2) 高分子聚合方法, 将导电高分子, 如聚吡咯 (polypyrrole, PPy)、聚苯胺 (polyaniline, PANi) 等在木材表面原位聚合, 形成有机导电层^[3]。

近年来导电高分子与木质材料复合研究倍受关注, 尤其是以木质材料与导电高分子制备的柔性电

收稿日期: 2016-04-25; 修改日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金“木质基柔性多孔电极材料的微观特性及储能机理研究” (31400504)。

作者简介: 吕少一 (1983—), 男, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

极材料,用于制造可弯曲电子设备、可穿戴设备,是极具前景的研究与应用方向之一^[4]。以往的研究多集中在木屑、木粉、木单板与导电高分子复合材料的宏观性能(电磁屏蔽、阻燃、重金属吸附)方面^[5-10],鲜有涉及柔性薄木切片(横切面、径切面、弦切面)与导电高分子形成的柔性电极材料,及其微观结构等方面的研究。

因此,本研究以薄木切片为柔性骨架,在不破坏其多孔结构的情况下,利用原位聚合法,在其多孔结构上分别负载 PPy、PANi 两类导电高分子,制备木基柔性导电材料。通过对两种导电材料的微观结构、导电性能进行比较,并探讨其在不同弯曲程度下的导电稳定性,为木基电子器件制备及其电化学性能研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试样:杉木(*Cunninghamia lanceolata*)边材,采自湖南,规格为20 mm×10 mm×10 mm(长×宽×厚),用去离子水浸泡12 h,取出擦干表面水分备用。

2) 试剂:吡咯、苯胺、氯化铁、过硫酸铵、盐酸,均为分析纯,外购。

1.2 试验设备与装置

S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM); PHI 5300 型 X 射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectrometer, XPS); ST 2253 型四探针电阻率测试仪; CHI 660E 电化学工作站;恒温水浴槽;轮转式切片机等。

1.3 试验方法

1.3.1 薄木切片的制备

利用轮转式切片机制备横切面、径切面、弦切面三类薄木切片各15份,控制切片厚度在(160±10) μm。60℃真空烘干2 h后,得到完整性和柔韧性最佳的薄木切片。

1.3.2 导电薄木的制备

将薄木在吡咯单体或苯胺单体中浸渍1 min,取出沥干表面液体后,分别转入0.1 mol/L 20 mL 氯化铁或0.1 mol/L 20 mL 硫酸铵与0.3 mol/L 20 mL 盐酸组成的水溶液中,并在4℃进行聚合反应。根据聚合反应动力学,分别在反应20、40、60、180、300 min

时取样,经洗涤、干燥,得到薄木/PPy 或薄木/PANi 样品。每种切面类型样品数量为10。

1.4 性能表征

1) 微观形貌 对样品喷金处理后,使用扫描电镜观察导电高分子在薄木表面的附着情况,扫描电镜加速电压5 kV。

2) 表面化学成分 采用XPS仪测定样品表面元素变化情况,单色光源为高性能Al,操作电压15 kV,发射电流15 mA。

3) 导电性能 采用电阻率测试仪测定不同聚合时间下样品的导电性能,确定导电高分子附着量与薄木导电率的关系。

4) 电导稳定性 在恒定电压(1.0 V)下,测定样品首次弯曲时不同弯曲角下的电流,评价其电导稳定性。

2 结果与分析

2.1 微观形貌分析

两类导电高分子聚合前后,薄木横切面微观形貌的变化如图1所示。

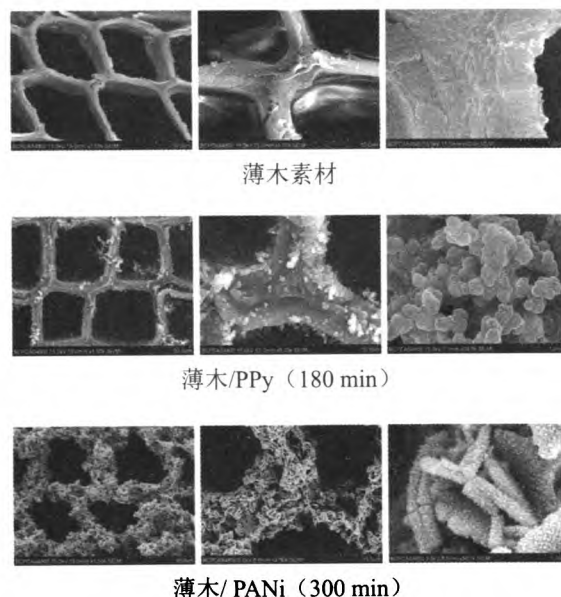


图1 导电薄木横切面的SEM图

Fig.1 SEM of cross section of conductive wood slices

由图1可见,未经处理的木材,其横切面光滑平整。经过PPy或PANi原位聚合后,表面不平整。颗粒状PPy的粒径在200 nm左右,棒状PANi的直径在300 nm左右,均附着在木材细胞壁上,但木材细胞腔并未被堵塞,仍保留了多孔特性。

以聚合时间 180 min 的薄木/PPy 和 300 min 的薄木/PANi 为例(图 1), 聚合时间越长, 导电高分子在细胞腔表面堆积越明显。这是由于不同聚合时间下导电高分子附着量不同所致, 附着量随时间的关系详见 2.3 的分析结果。

聚合时间为 180 min 时, 导电薄木/PPy 不同切面的微观形貌, 如图 2 所示。

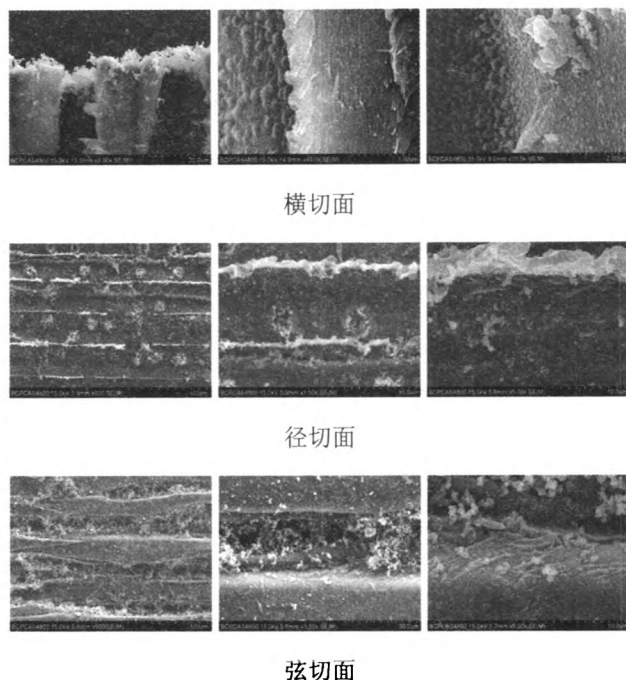


图 2 薄木/PPy 不同切面的 SEM 图

Fig.2 SEM of different sections of wood slice/PPy

图 2 显示, 薄木横切面表面附着了 PPy, 其管胞内壁上亦均匀地附着了一层 PPy 纳米颗粒。表明导电高分子的单体完全可以浸入木材的细胞腔内, 在薄木的所有表面发生聚合反应。此外, 径切面和弦切面薄木因纹理不同, 使其微观结构也略有差别, 但经过 PPy 聚合后, 被切开的横切面管胞表面均附着 PPy 颗粒, 但径切面和弦切面导电薄木无法呈现横切面导电薄木的多孔结构。

2.2 表面化学成分分析

聚合时间为 180 min 时, XPS 仪测定两种导电薄木表面化学元素成分的结果, 如图 3 所示。

由图 3 可见, 导电高分子聚合前后, 薄木表面的化学构成及元素比例发生明显变化。聚合后, 两种导电薄木均出现新的 N 元素峰, 薄木/PANi 样品表面出现 S 元素峰, 薄木/PPy 样品表面出现 Cl 元素峰, Cl 和 S 元素则为质子酸掺杂后引入的阴离子元素。

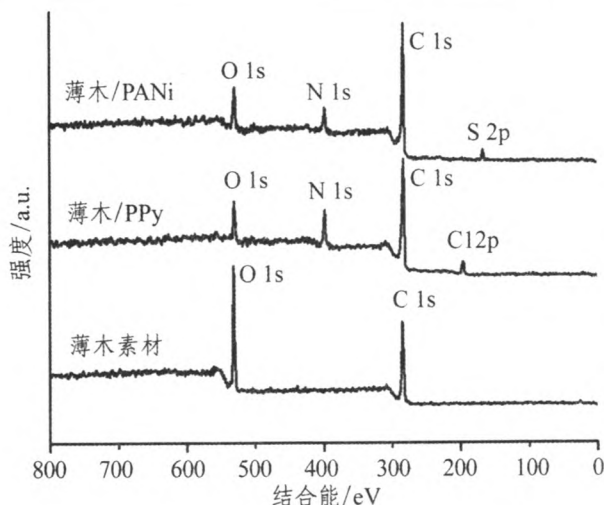


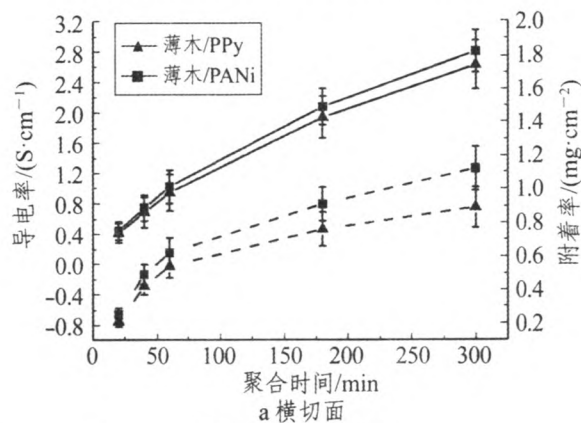
图 3 导电薄木的 X 射线光电子能谱图

Fig.3 XPS spectra of conductive wood slices

另外, C/O 元素比例明显增加, 从薄木本身的 0.30 增加到 1.53 (薄木/PPy) 和 1.82 (薄木/PANi)。表明两种导电高分子均成功地聚合在薄木的表面。

2.3 导电性能分析

导电薄木的导电性能测试结果, 如图 4 所示。



注: —— 导电率; ---- 附着量。

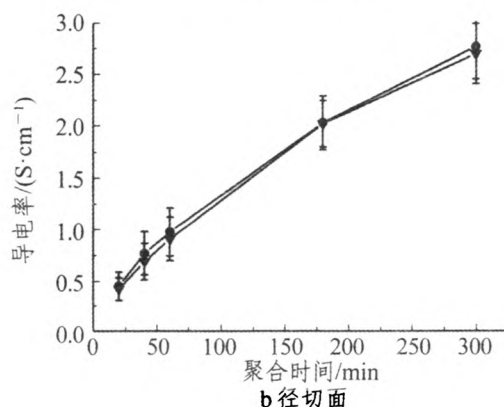


图 4 聚合时间对导电薄木的导电率/附着量的影响

Fig.4 Effect of loading-time on conductivity/mass of conductive wood slices

图4显示,随着聚合时间的延长,两种导电高分子的附着量和导电率均逐渐增加,其中 PANi 的附着量略高于 PPy,这可能是因为苯胺单体的分子量大于吡咯单体。

薄木/PANi 的导电率亦略高于薄木/PPy,原因是这两种导电高分子均具有共轭 π 键的结构,均是通过质子酸 HCl 掺杂而产生导电性,因而导电性能差别不明显。当聚合时间为 300 min 时,前者的导电率为 2.81 S/cm,后者为 2.63 S/cm,这一测定结果与已发表文献的结论相近^[8-9]。

电极材料的导电性能越高,其对离子的移动阻抗越小,传输效率也就越高,用其制备的储能器件的性能亦相应提高。以薄木/PPy 样品为例,比较不同切面的导电性能时,发现三个切面的导电率排序为:径切面>弦切面>横切面,但差别并不显著。说明导电薄木导电率主要取决于导电高分子自身的导电性能。

2.4 电导稳定性分析

聚合时间为 180 min 时,在恒定电压 (1.0 V) 下,两种导电薄木按照弯曲角度为 0°、90°、120°、180° 进行弯曲 (图 5),并测其电流,考察薄木不同弯曲状态下的电导稳定性,结果如图 6 所示。

由图 5 可见,薄木/PPy 和薄木/PANi 均具有良好的柔性。图 6 显示,在不同的弯曲角度下,经过导电

薄木的电流基本保持平稳,表明两种导电薄木均具有优良的电导稳定性,弯曲应力对其导电性能影响很小。导电薄木的弯曲电导稳定性,使其可用作柔性电极材料、柔性电子器件,在柔性电池、超级电容器等方面,具有潜在的应用价值。

3 结论

1) 导电薄木三个切面的微观形貌及表面化学元素成分分析显示,经过导电高分子的原位聚合,PPy 纳米颗粒和 PANi 纳米棒,可以成功地附着在薄木的所有表面,且三个切面表现出不同的微观形貌。

2) 在本试验范围内,薄木切片中导电高分子的附着量与其导电率,均随聚合时间的延长而增加;不同切面对导电率的影响不显著。

3) 弯曲角度对导电薄木的导电性能影响亦很小。柔性导电薄木具有优良的电导稳定性,作为柔性电极材料、柔性电子器件,具有潜在的应用价值。其储能机理和特性有待后续深入研究。

参考文献:

- [1] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [2] 刘贤森,傅峰. 木基电磁屏蔽(导电)功能复合材料的研究进展[J]. 世界林业研究, 2005, 18 (2): 57-62.
- [3] Sasso C, Beneventi D, Zeno E, et al. Polypyrrole and polypyrrole/wood-derived materials conducting composites: A review[J]. BioResources, 2011, 6(3): 3585-3620.
- [4] 吕少一,傅峰,王思群,等. 纳米纤维素基导电复合材料研究进展[J]. 林业科学, 2015, 51 (10): 117-125.
- [5] Sapurina I, Kazantseva N E, Ryvkina N G, et al. Electromagnetic radiation shielding by composites of conducting polymers and wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(4): 807-814.
- [6] Stejskal J, Trchová M, Brodinová J, et al. Flame retardancy afforded by polyaniline deposited on wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(1): 24-30.
- [7] Ansari R, Fahim N K. Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr (VI) ion from aqueous solutions[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(4): 367-374.
- [8] Ansari R, Keivani M B, Delavar A F. Application of polypyrrole coated onto wood sawdust for the removal of carmoisine dye from aqueous solutions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2): 804-812.
- [9] Trey S, Jafarzadeh S, Johansson M. In situ polymerization of polyaniline in wood veneers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1760-1769.
- [10] 王立娟,李坚,谷肆静. 聚吡咯/木单板导电复合材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2007, 38 (A08): 3067-3070.

(责任编辑 向琴)



图5 不同弯曲状态的薄木

Fig.5 Curved wood slices with different angles

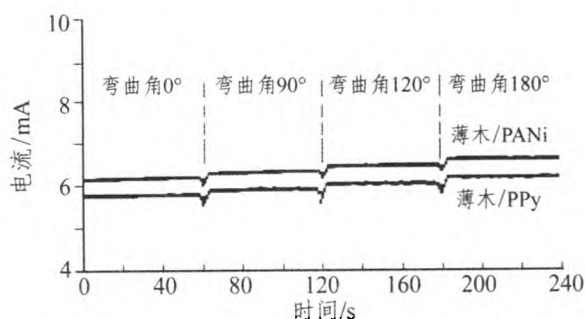


图6 导电薄木在不同弯曲角度的电流-时间曲线

Fig.6 Current-time curves of conductive wood slices with different bending curvatures