

导电共轭聚合物的制备与应用

王振杰 聂登攀 耿家锐 李志远 何 灏

(贵州省冶金化工研究所, 贵阳 550002)

摘要 详细阐述了导电共轭聚合物的重要合成方法如化学氧化法、电化学合成法和乳液聚合法的合成原理及其在电池、光电子、电致变色等领域的应用,并指出了当前在研究与开发导电共轭聚合物的过程中存在的问题。

关键词 导电共轭聚合物 化学氧化法 电化学合成法 乳液聚合 应用领域

20 世纪 70 年代后期由于聚乙炔的发现迅速引起了国内外学者的注意并投入了大量的精力,从而使以共轭高分子为基础的导电聚合物相继面世。经过近 30 年的发展,科学家们相继合成了具有很大应用价值的导电聚合物,如聚吡啶、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡啶等共轭导电聚合物^[1-3]。同时,关于导电聚合物的合成、结构、性能与应用也进行了大量的研究工作,并取得了一系列重要的研究成果,这为以后的导电聚合物设计和开发奠定了理论基础。然而,由于本征态共轭聚合物的结构决定了它们具有不溶不熔及与其它树脂相容性差的特点而限制了其应用范围。为了解决共轭聚合物的这些缺点,国内外展开了大量的研究,虽然取得了一定的成就,但是距离广泛应用还有很长的路要走。鉴于目前的状况,笔者就当前的一些关于制备导电共轭聚合物的主要方法进行总结和分析,并对其应用进行介绍。

1 导电共轭聚合物的制备方法

1.1 化学氧化法

化学氧化法制备导电共轭聚合物是将氧化剂加入到共轭单体酸性溶液中,在氧化剂引发、氮气氛围和较低温度条件下,氧化聚合得到导电共轭聚合物。所用的氧化剂一般有 FeCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KIO_3 等。此方法制备导电共轭聚合物简便,适宜大批量生产,也是目前应用和研究最多的方法之一。

Taleghani 等^[4] 分别以水、水/苯、水/甲醇、水/四氢呋喃等为介质, KIO_3 为氧化剂,并加入一定量的硫酸(以增强 KIO_3 的氧化性),合成了导电聚苯胺,并研究了不同合成条件对导电聚苯胺的导电能力、导电粒子大小等的影响。结果表明,当反应条件在 100 mL 介质为水/苯(体积比 1:1)中,氧化剂浓度、苯胺单体浓度分别为 10 g/L、 $10.75 \times 10^2 \text{ mol/L}$ 时,获得导电聚苯胺的粒径为 83 nm,单体的转化率为 78%,电导率最高为 $8.2 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。

将具有卓越的量子尺寸效应、表面效应和宏观

量子隧道效应的纳米粒子与导电共轭聚合物进行复合,可得到多功能的纳米核壳复合粒子,这将进一步拓宽导电共轭聚合物的应用领域。

郭洪范等^[5] 先用共沉淀法制备出平均粒径为 10 nm 左右的纳米 Fe_3O_4 粒子,然后将阳离子表面活性剂 CTAB 吸附在纳米粒子表面,在 CTAB 的引导下,采用化学氧化聚合法合成了聚吡咯/ Fe_3O_4 核壳纳米复合导电材料。产物同时具有导电性和磁性,其导电性随着纳米 Fe_3O_4 含量的增加先增大后减小,而磁性始终随着纳米 Fe_3O_4 含量的增加而增大。

虽然通过上述传统方法可合成高电导率产物,但此类产品均只溶于特定的有机溶剂,而有机溶剂对环境的污染大且成本高,限制了此类产品的推广。而水溶性导电共轭聚合物取代仅稳定分散或溶解于有机溶剂的导电共轭聚合物不仅可以避免环境污染而且会带来更大的经济效益。故研制反应条件温和、可适合大批量生产的水溶性导电共轭聚合物引起了人们极大的关注。通常在聚合物的主链上引入亲水性取代基团可制备水溶性聚合物,但引入的亲水性取代基团在影响聚合物溶解性的同时,还影响聚合物的电导性。一般衍生物单元的含量越高,复合物的溶解度得到相应提高,相反,其电导率相应减小。I. Shoji 等^[6] 将 HCl 掺杂的聚苯胺放在二氯乙烷中用氯磺酸直接磺化得到水溶性的掺杂态聚苯胺。通过调节氯磺酸可控制 S/N 的比例,从而控制聚苯胺的电导率和水溶性。当 S/N 比例从 0.65 增加到 1.3 时,掺杂态聚苯胺的水溶性从 22 g/L 增加到 88 g/L,但电导率从 0.023 S/cm 降低到 $1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

1.2 乳液聚合法

乳液聚合是将单体在胶乳中进行氧化聚合而生成聚合物复合材料的方法,该法适合制备分散性好

的纳米导电聚合物。胶乳的稳定性是该技术的关键,只有在稳定的胶乳体系中,才有可能获得性能均一的复合材料。乳化剂的选择则是乳液聚合最重要的环节,一般选用大分子功能质子酸,如十二烷基苯磺酸、樟脑磺酸、对苯磺酸。这些酸既可作乳化剂和掺杂剂,又可提供反应所需的酸性环境,还可以起模板和稳定剂的作用。

杨渊等^[7]用去离子水与十二烷基苯磺酸首先搅拌成透明溶液,然后向溶液中加入苯胺单体,形成水包油的乳白色絮状体系,最后向乳液中滴加引发剂过硫酸铵,并加入丙酮破乳,最终获得电导率最大达 0.2195 S/cm 的十二烷基苯磺酸掺杂聚苯胺。研究还发现,当引发剂用量较少时,得到的聚苯胺大分子聚合度低,产物中缺乏长的导电通道,电导率很低,样品也呈现出电导率较低的褪色翠绿亚胺的翠绿色。当引发剂的用量过大时,反应的活性中心多,反应速度较快,但不利于生成高分子量和规整性好的聚苯胺大分子,而且过量的氧化剂可使生成的聚苯胺主链进一步氧化,破坏主链的结构,以至裂解为低分子化合物。甚至可能被过氧化为导电性能较差的全苯胺黑而不利导电。林生岭等^[8]用乳液聚合法制备了十二苯磺酸(DBSA)掺杂的导电聚吡咯纳米复合粒子。DBSA掺杂到聚吡咯的链段后,DBSA的长烷基链使得粒子与粒子之间存在一定程度上的协同作用,聚吡咯链的归整度和取向性差的结构缺陷得到了一定弥补,共轭性较好,从而提高了电导率。

1.3 电化学合成法

电化学聚合是以电极电位为引发力和驱动力,使单体在电极表面进行电化学氧化直接聚合成膜的方法,也是在材料表面制备导电膜的最主要方法。电化学合成法具有反应步骤简单,后处理方便,产物的纯度较高,能直接获得与电极基体结合力较强的高分子薄膜,通过改变聚合电势和电量可以方便地控制导电膜的氧化态和厚度等优点,缺点是不适合大规模生产。

肖迎红等^[9]以水为溶剂,分别选用对甲苯磺酸、对甲苯磺酸钠、高氯酸锂等为支持电解质,研究了各因素对聚吡咯电性能及物化性能的影响。结果发现,聚合时间长、电流密度小时生成的聚吡咯膜表面较为平整、致密,反之表面较为粗糙、疏松多孔;最佳聚合时间为 20 min 、电流密度可达到 $100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$;酸性电解液有利于吡咯的电化学聚合,而在碱

性电解液中几乎不生成聚合物。

2 导电共轭聚合物的应用

2.1 在电池领域的应用

(1) 太阳能电池

太阳能是理想的新能源,它具有取之不尽用之不竭的优点,同时也是清洁能源,不产生任何的环境污染,是解决能源危机的新途径。无机太阳能电池虽然能量转换效率高且已成熟,但受到资源短缺或是有毒性等缺点而限制了其发展。而导电共轭聚合物由于具有无机太阳能电池所无法比拟的优点如可制备在柔性衬底上、可采用印刷或打印的方式实现工业化生产、可大面积制备、较低的生产成本、绿色能源等,而受到人们的广泛关注。根据 SRI Consulting 的最新报告,全球太阳能市场将在 2013 年翻番,并达到 700 亿美元。

G. Yu 等^[10]采用共轭聚合物的电子受体和给体复合膜制作的太阳能电池,可以得到 0.6 V 的光电压和 6% 的光电转换量子效率。许名飞等^[11]发明了一种用纯有机染料制备的染料敏化太阳能电池。在此染料敏化太阳能电池中,获得了 90% 以上的光电转换效率和高于 10% 的电池效率。

虽然以导电聚合物材料制备太阳能电池取得了很大的成就,但是,不论是使用寿命,还是电池能量转换效率等方面都不能和无机材料特别是硅电池相比。能否发展成为具有实用意义并能替代无机材料电池,还有待于进一步研究探索。

(2) 二次电池

由于导电共轭聚合物具有高电导率、可逆的氧化-还原特性、密度小、廉价、能量密度高等特点而成为二次电池的理想材料。由导电共轭聚合物制成的第一个商品化的硬币式电池出现在 1987 年。其电池结构是以锂-铝合金为阳极,导电共轭聚苯胺为阴极,有机液体作为电解液。这种电池的直径为 20 mm ,厚为 1.6 mm ,电压为 3 V ^[14]。20 世纪 90 年代初日本关西电子和住友电气工业合作试制以聚苯胺为正极, Li-cl 合金为负极, LiBF₄ 硫酸丙烯酸酯为电解液的锂-聚合物二次电池,该电池的输出功率可达 106.9 W ,电容量为 $855.2\text{ W}\cdot\text{h}$ 。最近,邓姝皓等^[13]研制了一种以低熔点、高活性的镁合金为负极、导电聚苯胺为正极的新型海水激活电池。新型镁合金负极在海水中极化较小,自腐蚀速度低,与导电聚苯胺组成电池的工作电压高,放电电流大。在 $40\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.5% NaCl 溶液中有适宜的抑氢剂存

在时, Mg - 导电聚苯胺海水激活电池以 $2.2\ \Omega$ 恒电阻放电,其工作电流密度在 $85\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 以上。任丽等^[14]先用化学氧化法制备导电聚吡咯,然后以其作为正极,组装成锂 - 聚吡咯二次电池。该电池的比容量高、电化学稳定性好且可逆性好,经 50 次充放电循环后,电池的库仑效率仍达 99.2%,放电比容量为 $80.48\ \text{mAh}/\text{g}$,其降幅仅为起始容量的 5.5%。

2.2 电致变色器件

由于物质的颜色取决于其分子中电子排列的状况,而导电共轭聚合物经电荷转移,在能带间隙间生成新的能阶,使电子转移能量降低而有新吸收光谱(吸收波长较长),此种因电化学氧化还原反应所产生的变色现象即称为电致变色。故导电共轭聚合物可用于电致变色显示器、光信息储存组件、智能窗等领域。日本科学家于 20 世纪 90 年代在一含有半导体二氧化钛微粒的聚苯胺薄膜上形成了彩色图像,而且图像可以由电控制方式或采用“开关”方式擦去,从而可反复成像^[15]。沈庆月等^[16]以聚砜和聚酰胺作为红外透过多孔薄膜(微孔尺寸在 $0.4\ \mu\text{m}$) 基质检测聚苯胺电致变色薄膜的红外反射效应。结果表明,不同掺杂剂、掺杂浓度、电压 - 电流条件及红外辐射时会得到不同的红外反射率值。

2.3 光电子器件

随着 1990 年聚合物发光二极管的发现,导电聚合物本征半导体态的光生伏打效应、激光特性、电致发光特性等引起了人们的广泛关注。由于导电共轭聚合物既具有金属和无机半导体的电学和光学特性,又具有有机聚合物的柔韧性和可加工性的突出优点,而且还具有电化学氧化还原活性,决定了导电共轭聚合物将在有机光电子器件和电化学器件的开发中发挥重要作用。导电共轭聚合物可以用来制作二极管、晶体管和相关的电子器件,如肖特基二极管、整流器、光电开关和场效应管等。Y. Hisao 等^[17]以噻吩 - 苯乙撑齐聚物(BP2T)为原料,制备了其单晶的电致发光器件,该单晶器件在 9 V 的驱动电压下实现了电致发光。石伟等^[18]通过 Suzuki 偶合反应合成了三苯胺交替相连的聚苯胺。该聚合物在固体薄膜状态下发射蓝色荧光,三苯胺基团的引入可大大提高聚合物的空穴传输能力。此类材料是一类具有潜在应用前景的蓝光及高分子发光二极管中的主体材料。

2.4 抗静电及电磁屏蔽材料

随着电器制品和电子器件在商业、军事和科学

应用领域的迅速增长,电磁环境污染问题变得日渐严重,电磁干扰屏蔽日益受到关注。因此,如何解决电子设备、集成电路等的抗静电电磁屏蔽问题成了一个迫切课题。金属具有优良的导电性,是传统的抗静电、电磁屏蔽材料,但金属材料存在密度大、价格贵、难加工、易腐蚀、抗静电和屏蔽性能难以调解等缺点而限制了其应用范围。导电共轭聚合物由于具有较无机材料质量轻、韧性好、易加工和电导率易于调节的优势,是一种优良的可替代金属材料的抗静电和电磁屏蔽材料。美国联合信号公司、美州化学公司及德国的齐普林凯斯勒公司联合开发的导电聚苯胺 - 聚氯乙烯材料,其电导率达 $10\ \text{S}/\text{cm}$, $3.2\ \text{mm}$ 厚的样件具有很好的近场和远场屏蔽效果,在 30 ~ 1000 MHz 下屏蔽效果可达 70 dB。美国密里肯公司将聚吡咯与纤维复合,制备出商品名为 Context 和 Intrigue 的导电纤维,并制成了轻型伪装网。该材料可用于隐形轰炸机的隐身涂料,显示了导电高分子巨大的军事应用价值^[19]。

2.5 在其它方面的应用

由于导电共轭聚合物的特性而决定了其应用的广泛性,还可利用它能够吸收微波的特性用于军事武器的隐身涂料;利用它对电信号变化的敏感性用作传感器;利用它的防腐蚀能力用在船舶、火箭、石油管道、污水管道中作为防腐涂层等。

3 导电共轭聚合物研究面临的问题

尽管导电共轭聚合物向世界预示了一个美好的明天,大量的基础性理论研究工作也取得了很大的成就,但是真正的实用性导电共轭聚合物还有待去开发。目前的研究中还存在着一些亟待解决的问题:

(1) 较无机材料而言,导电共轭聚合物的性能价格比有待提高;

(2) 导电共轭聚合物的性能稳定性需要加强,特别是脱掺杂问题有待解决;

(3) 导电共轭聚合物的加工性能和力学性能料较常规塑料差,且与其它塑料的相容性很差。

(4) 很多导电聚合物只能溶于特殊的、有毒且对环境污染的溶剂,如何开发出可溶于环保型溶剂的导电共轭聚合物亦是当前需要解决的重点。

随着各国加大对导电聚合物研究和开发的投入,相信在不久的将来,以导电共轭聚合物和功能高分子为主体的材料,将在无机半导体材料之后带来另一场新的技术革命。

参考文献

[1] Tran H D, Shin K, Hong W G, et al. A template-free route to polypyrrole nanofibers [J]. Macromolecular Rapid Commun, 2007, 28(24) : 2289 – 2293.

[2] Bhadra S, Singha N K, Khastgir D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline [J]. J Appl Poly Sci, 2007, 104(3) : 1900 – 1904.

[3] Anna B, Barbara V, Gianni Z. Polythiophene and polypyrrole-based mono- and multilayers [J]. Journal of Macromolecular Science, 2008, 48(3) : 493 – 530.

[4] Taleghani H G, Aleahmad M, Eisazadeh H. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles using various solutions [J]. World Applied Sciences Journal, 2009, 6(12) : 1607 – 1611.

[5] 郭洪范, 朱红, 林海燕, 等. 聚吡咯 - Fe_3O_4 纳米复合材料的制备与表征及性能 [J]. 北京交通大学学报, 2007(6) : 38 – 41.

[6] Shoji I, Kazuhiko M, Seiichi T. Simple synthesis of water soluble conducting polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1998, 96: 161 – 163.

[7] 杨澜, 刘小珍, 宋玲玲, 等. 不同掺杂态聚苯胺的合成及其红外光谱的研究 [J]. 上海应用技术学院学报, 2007, 7(1) : 18 – 22.

[8] 林生岭, 曹旭, 马建华, 等. 十二苯磺酸 - 聚吡咯纳米复合材料的合成与表征 [J]. 材料开发与应用, 2009, 4: 39 – 41, 47.

[9] 肖迎红, 王静, 孙晓亮, 等. 导电聚吡咯的电化学行为及表面形貌研究 [J]. 南京理工大学学报, 2005, 29(4) : 483 – 485, 490.

[10] Yu G, Heeger A J J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor - acceptor heterojunctions [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(7) : 4510 – 4515.

[11] 许名飞, 秦浩, 高飞飞, 等. 纯有机染料和由其制备的染料敏化太阳能电池: 中国, CN101240117 [P]. 2008-08-13.

[12] 宋登元. 导电聚合物及其应用研究展望 [J]. 电子材料, 1993, 7: 14 – 17.

[13] 邓姝皓, 易丹青, 郑康丽, 等. 新型 Mg/导电 PANI 海水激活电池性能研究 [J]. 船电技术, 2007, 27(6) : 334 – 338.

[14] 任丽, 张雪峰, 王立新, 等. 聚吡咯电导率对锂/聚吡咯二次电池性能的影响 [J]. 能材料, 2007, 38(增刊) : 1459 – 1460.

[15] 黄维恒, 闻建勋. 高技术有机高分子材料进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 181.

[16] 沈庆月, 陆春华, 许仲梓. 电致变色材料的变色机理及其研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(F05) : 284 – 288, 292.

[17] Hisao Y, Takayuki M, Hotta S. Electroluminescence from low-dimensional confined crystals of thiophene/p-phenylene co-oligomers. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1512 – 1514.

[18] 石伟, 马兴雄, 吐尼莎古丽·阿吾提, 等. 主链含有非共轭结构的聚芳类蓝光聚合物的合成与性能研究 [J]. 化学学报, 2009, 67(7) : 680 – 686.

[19] 何莉, 刘军, 沈强, 等. 导电高分子的应用 [J]. 化学试剂, 2003, 25(3) : 145 – 149.

PREPARATION AND APPLICATION OF CONDUCTING CONJUGATED POLYMERS

Wang Zhenjie, Nie Dengpan, Geng Jiarui, Li Zhiyuan, He Hao

(Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Engineering, Guiyang 550002, China)

ABSTRACT The synthesis methods and mechanism of conducting conjugated polymers such as chemical oxidation, electrochemical and latex synthesis methods are reviewed. The applications of conducting conjugated polymers in cell, photoelectron and electrochromic field are introduced. Problems in the course of researching and developing conducting conjugated polymers are presented.

KEYWORDS conducting conjugated polymer, chemical oxidation method, electrochemical synthesis method, latex synthesis, application field

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031