

# 导电高聚物的研究进展与展望

万梅香

(中国科学院化学研究所)

导电高聚物是由含一价对阴离子的具有非定域的 $\pi$ -电子共轭体系的高聚物组成,它可以通过化学或电化学掺杂的方法使其电导率在绝缘体、半导体和导体范围内变化。该研究领域虽然只有短暂的十余年历史,但是无论在材料的合成、结构的表征、导电机理、结构与性能的关系以及它在技术上的应用探索等方面都取得了重大的进展,展现了广阔的前景。

本文就导电高聚物的基本性质、研究进展和它在技术上的应用前景等进行综合的讨论和评价。

60年代,每当人们提到高聚物,首先就会想到它的电绝缘性。但是,1977年美国宾夕法尼亚大学的化学家 A. G. MacDiarmid 和物理学家 A. J. Heeger 及日本筑波大学的 H. Shirakawa<sup>[1]</sup> 教授在美国共同发现了用碘掺杂的聚乙炔的室温电导率竟提高了12个数量级,即掺杂后它由绝缘体( $\sigma_{RT} \sim 10^{-9} \text{S/Cm}$ )变成金属态( $\sigma_{RT} \sim 10^5 \text{S/Cm}$ )。从此,高聚物被认为是绝缘体的传统概念被打破了。一个新型的多学科交叉的导电高聚物的研究领域出现了,并愈来愈

显示它的广阔前景。

导电高聚物是含一价对阴离子的具有非定域 $\pi$ -电子共轭体系的高聚物。具有非定域 $\pi$ -电子共轭体系的高聚物可以经过化学或电化学“掺杂”的方法使其由绝缘体转变成导电高聚物。分子结构如图1所示的聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺等均属于典型的导电高聚物,也是当今研究得最多、最深入的导电高聚物体系。

与普通的高聚物相比较,导电高聚物的最

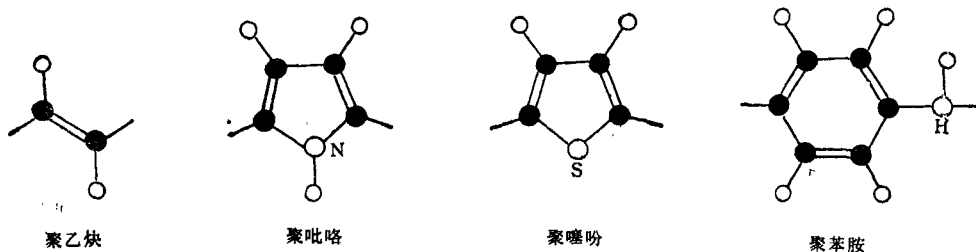


图1 典型的导电高聚物分子结构

显著的特点:一是,通过化学或电化学掺杂它们的电导率可以在绝缘体、半导体和金属态宽广的范围内变化(即 $\sigma_{RT}$ 可在 $10^{-9} \sim 10^5 \text{S/cm}$ 范围内变化),而它的物理化学、电化学行为强烈依赖于掺杂剂的性质和掺杂的程度。二是,在导电高聚物研究领域中所引用的“掺杂”术语是完全不同于传统的无机半导体的“掺杂”概念。在无机半导体中的掺杂是杂质原子取代主体原子位置的过程而且掺杂度是很低的。与无机半

导体相比,导电高聚物的掺杂具有如下特点:(1)掺杂是一个氧化-还原的过程,即导电高聚物的掺杂过程是在高聚物链上有一个电子的得(氧化)失(还原)过程。(2)为了保持体系的电中性,掺杂过程还伴随着一价对阴离子进入高聚物体系的过程,进入高聚物体系的对阴离子也可以脱离高聚物体系,此过程被称为脱掺杂。(3)掺杂和脱掺杂是完全可逆的过程。(4)掺杂量是大大超过无机半导体的掺杂量的限度。

三是,导电高聚物具有较高的室温电导率、可逆的氧化-还原特性、掺杂时伴随着颜色的变化以及高的非线性光学效应等优异的物理化学特性。但是,它们在空气中的稳定性、加工性和机械性能都比较差。这些缺点增加了对它们的结构和性能以及在技术应用上的研究难度。然而,经过近十余年科学家们的努力,上述导电高聚物的稳定性、加工性和机械性等问题都已不同程度地得到了解决,为导电高聚物在技术上的实际应用展现了广阔的前景。

## 一、研究进展

导电高聚物独具的优异物理化学特性引起了物理和化学家们的广泛兴趣。虽然导电高聚物的研究只有短暂的十余年历史,但该领域无论在材料的合成、结构的表征、导电机理、结构与性能的关系以及它在技术上的应用探索都取得了重大的进展。

自从1977年发现掺杂的聚乙炔具有金属电导特性以来,物理学家对其载流子的性质、导电机理等问题非常感兴趣。很快,W. P. Su, J. R. Shrieffer 和 A. J. Heeger<sup>[2]</sup>在1978年共同提出了孤子(soliton)理论,成功地解释了掺杂聚乙炔的电导特性以及其他的物理性质,为导电高聚物的导电机理的研究和低维电子体系的物理学奠定了重要的理论基础。

1979年A. G. MacDiarmid首次研制出聚乙炔的模型二次电池,它引起了科学家的极大关注,从而出现了聚乙炔的研究“热”。但是,随着研究的逐步深入,科学家们发现掺杂的聚乙炔在空气中极不稳定。随后,虽然有许多科学家投身于聚乙炔的稳定性的改进研究,但收获甚小。这一严峻现实迫使科学家们去寻找新的体系。因此,以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺为代表的一系列新的导电高聚物体系在1980年至1985年期间相继出现,并进行了大量的研究工作。这些导电高聚物的室温电导率虽比不上聚乙炔( $\sigma_{RT}$ 在 $10^0$ 至 $10^3$ s/cm范围之内),但是它们在空气中的稳定性却大大优于聚乙炔。

导电高聚物具有纤维或颗粒微观形貌,其纤维或颗粒本身是金属态。由微观形貌而引起的接触电阻导致了导电高聚物的电导-温度依赖性呈典型的半导体特性。作者用电压端短路法——VSC (voltage shorted compaction) 消除了导电高聚物纤维或颗粒间的接触电阻,首次成功地观察到掺杂聚乙炔的金属电导-温度依赖性。随后在聚吡咯、聚噻吩和聚苯胺体系也观察到金属的电导-温度特性。

1985至1986年期间,科学家们在解决导电高聚物的加工性方面又取得了重大进展。科学家们成功地获得可溶性导电高聚物。例如含取代基的聚噻吩可溶于一般的溶剂中。中国科学院化学研究所也成功地获得可溶性聚苯胺。

1987年西德的BASF公司的H. Naarmann<sup>[3]</sup>教授宣布用改进的Shirakawa方法合成的聚乙炔在用碘掺杂并经拉伸后,电导率可达到 $1.5 \times 10^5$ S/cm,它竟可以与铜的电导率相比拟,而其重量只有铜的重量的十二分之一。这一爆炸性的消息,震惊了整个导电高聚物研究领域内的科学家们,使导电高聚物的研究又推向了一个新的阶段。

1988至1989年,在导电高聚物的加工性、机械性能以及它在技术应用上又取得了突破性的进展。1988年A. G. MacDiarmid首次获得聚苯胺自支撑膜,中国科学院化学研究所和中国科学院长春应用化学研究所也相继研制成功大面积的自支撑的聚苯胺薄膜。同年,由日本的精工电子公司和桥石公司联合研制的钮扣式聚苯胺二次电池已在日本市场销售。与此同时,联邦德国BASF公司研制的聚吡咯二次电池也在欧洲市场上出现。

## 二、应用展望<sup>[4]</sup>

由于导电高聚物具有许多优异的物理化学性质,它们在技术上的应用展现了诱人的前景。

### 1. 二次电池

A. G. MacDiarmid在研究聚乙炔的电化学行为时,发现聚乙炔具有很好的可逆的氧化-

还原特性,较高的室温电导率、较大的比面积(微观纤维形貌)和比重轻等特性。这些特点说明它是二次电池的极好的电极材料。1979年他首次研制成聚乙炔的模型二次电池并在当年的纽约学术会议上当众演示了他的全塑电池。当他将具有金属光泽的聚乙炔电极的电池与灯泡相接时,灯泡立刻变亮。从而证明了导电高聚物的导电性。当时他还自豪地宣称“只要十年或再长一点的时间,由导电高聚物制成的电池,无论是从电源开关还是代替飞机上的铜导线都将会有许多应用价值,甚至将来在许多场合会代替普通的电池!”这个重大发现引起了电池专家们的极大兴趣。此后,出现了以聚乙炔为代表的塑料二次电池的研究热潮,研究专利和文章不断增加。但是,聚乙炔的不稳定性使电池专家们非常失望,认为导电高聚物用作普通的二次电池是根本不可能的。美国的GET导电高聚物研究主任 Sukant Tripathy 也预言“长寿命的应用是不可能的!”但是,不到十年后的今天,导电高聚物二次电池已在日本和西欧市场销售。显然, Tripathy 的预言是错误的。然而, MacDiarmid 对第一个导电高聚物电池的出现也过于乐观。从目前来看,他所期望的塑料电源驱动的摩托车还不可能在近期出现。

## 2. 敏感器

由于导电高聚物的电导率与温度极为敏感。位于美国新泽西州的 Allied-Signal 研究和技术公司正在开发一种导电高聚物的温度敏感器。这种敏感器可以用来指示冷冻食物的解冻。

## 3. 电致变色器和节能窗

某些导电高聚物在电化学掺杂时伴随着颜色的变化。这一特性可以用作电致变色器件。这种器件不但可以用于军事上的伪装隐身,而且还可以作为节能玻璃窗的涂层。Allied-Signal 公司的化学家们正在研制一种导电高聚物。它的非导电态带浅蓝色,而它的导电态对可见光是完全透明的,但对红外光不吸收。这种材料可以用作节能窗的涂料。在炎热的夏季,借助玻璃窗上的导电高聚物涂层阻止太阳

能热辐射到室内和汽车内,从而降低了空调费用。Toyota 也宣称他们将在高速摩托车上用这种涂层。由于节能窗涂层的使用效率是取决于当外加电压时,导电高聚物从高导态到低导态以及再回到高导态的能力,因此,这种材料必须与光控制的线路相连接。例如,在寒冷的冬季的白天,光控线路必须保证高聚物对红外是透明的,使太阳光的红外辐射进入室内而使室内变暖。而当太阳下山或阴雨天时,光控线路又要使高聚物处于对红外光不透明的状态,使室内的热量不辐射出去而维持室内温度。因为节能窗涂层是作为建筑材料用,所以材料至少要求在20年内稳定。目前,许多公司正着手解决这些材料的长期稳定性的问题。

## 4. 防止静电

众所周知,静电在许多场合会带来许多害处。例如,在手术室内,静电对电子监视器有害,甚至在心脏手术中,静电会有损于心脏。又如在电子计算机房,静电会损伤电子线路和计算机本身。因此,随着塑料制品使用范围的日益广泛,消除静电是一个重要问题。目前,消除静电多采用将碳或金属碎片填充到高聚物中去或采用接地的方法。可以设想,如果能够制造由导电高聚物编织而成的衣服,那么,在手术室里工作的护士和医生以及在计算机房工作的技术人员穿上“导电服”就能自动地、连续地消除来自人体的静电。显然,这种设想一旦成功,“导电服”将有一个极大的市场。美国的 Milliken 公司正在发展一种将尼龙或聚脂与一些稳定的导电高聚物相浸渍的方法来制备导电高聚物纤维。美国麻省大学的 Frank karasz 已经获得了单独的导电高聚物纤维。这些纤维可以编织成织物或与通常的纤维混纺。看来,导电高聚物的衣服不久就会在市场上出现。

防静电的另一个重要方面是防止闪电雷击。当闪电袭击由金属做成的飞机时,由于金属的“趋肤效应”,电荷分布在金属表面并逐渐地释放到大气中去,从而保证飞机安然无恙。但是,现在许多喷气式飞机是由非金属的复合材料做成。由于这些材料的电绝缘性不能及时地

驱散由雷击而引起的电荷积聚。为了解决上述问题，科学家采用在材料中添加一些导电的碳纤维或金属碎片。但是，这种方法不但增加了机身的重量，而且还降低了材料的机械性能。现在，美国的 Lockheed 公司正研制含有导电高聚物的复合材料来制造飞机骨架。

### 5. 电磁屏蔽

高电导率的导电高聚物具有类似于金属的电磁屏蔽效应。美国保密局预计导电高聚物乳胶可以涂复在计算机房或整个建筑物上以阻止电磁波的辐射防止对话或电子讯号的窃听。美国的 Los Alamos 国家实验室的 Matt Aldissi 已提出了一个制造导电高聚物乳胶的方法，并宣称这种导电高聚物乳胶可以喷涂到任何大小的表面和墙壁上。目前，美国保密局正在研究这个问题。预计在不久的将来，美国的大使馆将会用导电乳胶涂覆整个建筑物以防止电磁波的辐射。

### 6. 药物释放

由于导电高聚物的掺杂和脱掺杂是一个对阴离子嵌入和脱嵌入过程。MacDiarmid 坚信“将来可能设计一种导电高聚物来释放像多巴胺药物那样大的带正电的离子”。在医学上，离子电疗法就是当药物释放时，电化学过程驱动药物离子通过皮肤而进入体内。因此，Miller 设想可以研制一种含药物的导电高聚物电池。当需要时，只要将这个电池的二个电极与皮肤相接触，然后接通电流，药物就能释放出来并通过皮肤而进入血液。

### 7. 非线性光学器件

导电高聚物成为有用的材料不仅是它们的高导电能力，而且还在于它们具有不寻常的光学特性。近年来，科学家发现导电高聚物具有很高的三阶非线性光学系数  $\chi^{(3)}$ 。这些导电高聚物的非寻常的光学特性可以用在初期的光计算机系统里。即它们可以用来代替那些由电和光驱动微型元件。美国 Bellcore 公司的科学家和工程师们正在研究某些导电高聚物作为光开关器件的可能性。到目前为止，Bellcore 小组的工作已证明由聚二乙炔制成的器件可具有

微微秒级的光开关速度。由于这种材料具有非常高的非线性光学系数，因此它可以用低能的染料激光器，从而大大降低了成本。遗憾的是，像所有其它已知的非线性的高聚物一样，聚二乙炔对光有较强的吸收而使它不能成为实际应用的对象。但是，Bellcore 小组仍在探索具有透明的高非线性的材料与导电高聚物复合的可能性。

### 8. 高导电率的导电高聚物

在上述的各种应用中，只要求材料具有低的电导率和化学家容易得到的一些材料。显然，将来也需要具有高导电率的导电高聚物。Aldissi 和他的同事最近研制出由不带电的主链和带电的长侧基构成的聚噻吩体系。该材料像普通的肥皂一样可以溶解于水中，并且得到呈液晶状态的混浊溶液。他根据液晶分子在强磁场作用下会取向排列的原理，将这种溶液放置在强磁场中，经除去水分后所得到的聚噻吩纤维的电导率仅低于铜的电导率一个数量级。另外，美国明尼苏达大学的 Fennel Evans 博士和他的同事们发现，如果将多晶型的聚吡咯变成块状，那么它的电导率将会大大提高。这些研究成果均表明获得高电导率的导电高聚物是完全可能的。

回顾和展望导电高聚物的发展，可以说 80 年代的导电高聚物的研究状态与 50 年代普通高聚物的发展状态相类似。普通的高聚物的发展史说明，只有导电高聚物在技术上的应用取得突破性的进展，它的研究才会推向一个更新、水平更高的阶段。然而，要取得导电高聚物在技术上的突破性进展，科学家们必须充分利用导电高聚物的不寻常的物理、化学特性去满足特殊的应用需要，而不是一般性的材料替代。

- [1] H. Shirakawa et al., *Chem. Commun.*, (1977), 578.
- [2] W. P-Su, J. R. Schriëffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1698.
- [3] H. Naarmann, N. Theophilou 193rd ACS National Meeting, Denver, Colorado April 5-10 (1987) I and EC 0040; *Chemical and Engineering News*, **22** (1987), 20.
- [4] Joseph Alper, *Science*, **246**(1989), 208.