

具有共轭结构的导电聚合物及其应用*

闻 荻 江

(苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

万 影

(武汉工业大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

陈 刚

(上海交通大学复合材料研究所 上海 200030)

摘 要 具有共轭结构的导电聚合物在微电子学和光电子领域有着广泛的应用前景.文章简要介绍了这类聚合物材料的主要合成方法、导电机理及其应用概况,并对目前该领域的研究进展作了扼要评述.

关键词 共轭导电聚合物,微电子学,光电子学

INTRINSIC CONDUCTING POLYMERS AND THEIR APPLICATIONS

WEN Di Jiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

WAN Ying

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

CHEN Gang

(Institute of Composite Material, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Experimental results show that intrinsic conducting polymers can be applied widely in microelectronics and photoelectronics, as well as in intelligent materials. We describe the chief methods of synthesis and the conduction mechanism of intrinsic conducting polymers, with emphasis on their applications, development, and existing problems current progress indicates that soluble intrinsic conducting polymers can be synthesized and their processibility improved by introducing branched chains, copolymerization or intermediate exchange.

Key words intrinsic conducting polymers(ICP), microelectronics, photoelectronics

聚合物材料因具有许多优异性能而在工程材料中占有十分重要的地位.其传统特征之一是绝缘性.自从70年代末合成导电聚乙炔以来,导电性聚合物材料的研究和应用已经取得了许多重要进展.导电聚合物材料按其结构和导电机理的不同通常分为复合导电聚合物材料和共轭导电聚合物材料.复合导电聚合物材料因原料易得、成本较低、工艺相对简单、电阻率可在较大范围内调节,同时具有一定程度的再加工性,目前已有许多工业化产品.复合导电聚合物材料的应用主要集中在抗静电材料、电磁波屏蔽材料、导电材料、开关性能元器件、半导体材料等方面^[1,2].

复合导电聚合物材料通常是依赖其中的导电功能体进行导电,这类材料大多数具有导电相和基体相的分相结构.这种结构可用于制成体积较大的各

种产品和器件,也可用于制造某些功能性元器件,但其功能稳定性和持久性受到器件最小尺度的限制.也就是说,复合导电聚合物材料不适合于微电子器件方面的应用.

共轭导电聚合物材料在导电机理和结构特征方面与复合导电聚合物材料很不相同.由于共轭导电聚合物材料保持其材料性能的加工尺度可达微米级,而且某些共轭导电聚合物材料还具有特殊光学性质,因此,这类材料在微电子学和光电子学领域中的潜在应用价值倍受关注^[3].现已合成出多种共轭导电聚合物材料(主要有聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其各系列衍生物),并应用于微传感器、新型

* 国家教委博士点基金资助项目

1999-01-18收到初稿,1999-04-19修回

电池、分子电子器件、光学器件、半导体器件、隐形材料和导电薄膜等方面。本文简要介绍了共轭导电聚合物(ICP)材料的合成方法、导电机理及其应用概况,并对该领域的研究进展作了扼要评述。

1 ICP的主要合成方法

1.1 化学氧化合成

化学氧化聚合可用于直接合成导电聚苯胺、导电聚吡咯、导电聚噻吩等。化学氧化聚合一般是在酸性介质中使用氧化剂使单体氧化聚合。常用的氧化剂有: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 等; 介质常选用硫酸、盐酸、高氯酸的水溶液。介质酸的种类、浓度、氧化剂的种类、浓度、用量、添加速度以及反应温度等条件对最终得到的共轭导电聚合物的性质有直接影响^[4]。该合成方法中,单体的聚合和质子酸的掺杂是同时完成的,所得到的产品多为聚合物粉末。

1.2 电化学合成

电化学聚合可用于直接合成导电聚吡咯、导电聚苯胺、导电聚噻吩以及导电聚五元并杂环化合物和导电多环芳香族化合物等多种导电聚合物。电化学聚合的基本方法是在适当的溶剂中溶入单体和支持电解质,在电解槽内电解。如果进行阳极氧化聚合,则在阴极产生氢气,在阳极得到导电聚合物。工作电极可以使用石墨、各种金属、金属氧化物和半导体材料。所使用的支持电解质和溶剂(可以是组合溶剂)依不同的单体和电解质而改变。使用不同的支持电解质和不同溶剂(用于单体和用于电解质的溶剂可以不同)所得到的同一类导电聚合物在性能上经常有显著差异。该合成方法中大部分导电聚合物的合成和掺杂也是同时完成的。所得到的产品多为聚合物薄膜。而且可以通过改变电极电位、电流、时间等控制薄膜生成的过程和薄膜的厚度^[5](通常为 $10^{-6} - 10^{-3}\text{cm}$)。

1.3 直接掺杂法

先采用合成聚合物的常用方法(如自由基聚合、缩聚、离子聚合和配位聚合等)合成某些主链具有共轭结构的聚合物,然后使用适当的方法对这些聚合物进行掺杂。直接掺杂法可以用于制备多种导电聚合物,如聚乙炔、聚苯胺、聚苯硫醚、聚苯撑、聚二乙炔、聚氮苯等。直接掺杂又包括化学掺杂法和物理掺杂法。化学掺杂的常用方法有液相掺杂和气相掺杂。液相掺杂通常是将聚合物薄膜浸在惰性氛围的溶有掺杂剂的溶剂中,通过控制溶液浓度、温度、压力等

进行掺杂。气相掺杂则是将聚合物薄膜暴露在密闭的含有掺杂剂蒸汽的容器中,通过控制蒸汽浓度、温度、压力、时间等进行掺杂。由于化学掺杂主要是依靠掺杂剂在聚合物中的扩散(同时进行程度不同的氧化反应)进行掺杂,对于结晶性聚合物,使用液相掺杂或气相掺杂,掺杂剂分子通常不能进入聚合物的晶区,被掺杂的部分在无定形区。另外,化学掺杂方法中使用的掺杂剂还可以是多组分掺杂剂。物理掺杂最常用的方法之一是离子注入法。由于被注入的掺杂离子能量可以在很大的范围($150 - 400\text{keV}$)内变化,掺杂离子可以进入被掺杂聚合物薄膜表面层的较深层处,离子注入浓度和被掺杂区域也易于控制。与化学掺杂法相比,使用物理掺杂获得的导电聚合物的导电稳定性相对较高。

1.4 吸附聚合

由于ICP的共轭结构,现在已经获得的许多导电聚合物都是不溶、不熔物,这给最终将它们投入实际应用带来了加工上的困难。吸附聚合的基本方法是在易于加工的非导电聚合物基体上吸附(通常为液相吸附),形成导电聚合物的单体,然后使用化学氧化法或电化学法使吸附在基体上的单体聚合,从而获得基体表面具有“沉积”相的导电复合材料。方法之一是直接将纤维、纺织品、塑料等基材浸在溶有单体和氧化剂的溶液中,“现场”吸附聚合;方法二是先将氧化剂与基体共混,然后将共混物置于含有单体的气氛或溶液中进行聚合。采用吸附聚合可因基体的不同性质得到加工性能不同的导电聚合物,目前被认为是合成可加工性导电聚合物的可行途径^[6]。

2 导电机理

从导电聚合物研究中积累的大量实验事实得出结论,导电聚合物分子结构应该具有的必要条件是:分子链应是一个大 π 共轭体系[共轭双键或共轭双键与带有未成键p-轨道的杂原子(N,S等)偶合];每个链的重复单元与加入到材料中的对离子(亦即掺杂剂)之间有一定程度的电荷转移。与金属导电需要自由电子和供电子运动的轨道一样,聚合物导电也需要有电荷载体和可供电荷载体自由运动的分子轨道。由于大多数聚合物本身不具有电荷载体,导电聚合物所必需的电荷载体是由“掺杂”过程提供的,而导电聚合物链中的共轭结构则为这些电荷载体的自由运动提供了分子轨道^[7]。关于掺杂后导电聚合

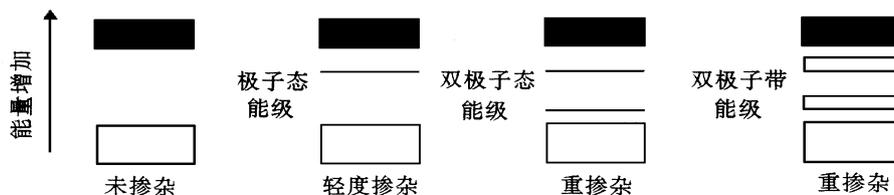


图1 导电聚合物的能级结构
(■为导带层;□为价带层)

物的导电机理,目前比较成熟的观点可用图1来加以简要说明。

主链具有共轭大 π 结构的聚合物,在理想状态下,电子在整个主链或共轭链段上离域,单体的分子轨道相互作用,最高占有轨道形成价带,最低空轨道形成导带.在不考虑热运动及光跃迁时,价带层完全充满,导带层全空,价带层与导带层之间存在能隙 E_g ,因此它们的导电性通常很低.掺杂过程相当于把价带中一些能量较高的电子氧化掉,从而产生空穴(阳离子自由基).与经典能带理论不同的是,阳离子自由基并不完全离域,只是在邻近的聚合物片段上实现离域化,其能量介于价带层与导带层之间.由于阳离子自由基以极化周围介质的方式来稳定自己,因此也称为极化子.如果对共轭链进行重掺杂,则可能在极化子的基础上形成双极化子(离子自由基)或双极子带(双离子).极化子和双极化子可通过双键迁移沿共轭链传递,从而使聚合物导电.

由上述讨论可知,ICP的导电能力是由载流子的数目和载流子的可流动性共同决定的.通常重掺杂可以增加载流子的数目,而提高聚合物的结晶度和减少晶体中的缺陷则可以大大提高载流子的流动性.然而,目前已经合成的导电聚合物大部分为无定形结构.另外,上述导电聚合物的导电机理是建立在无机半导体价带理论基础上的,虽然能够较好地解释导电聚合物的实验现象,但是否完全真实地反映了导电聚合物的导电机理尚待进一步研究.

3 应用概括

将ICP用于需要导电的场合(如导线、导电膜、电磁波屏蔽、抗静电等)时,由于聚合物材料本身的一些性质,ICP显示出许多优点.但这仅仅只是ICP

应用范围中很小的一部分,ICP的主要应用价值在微电子学和光电子学领域.下面是ICP除导电性之外的一些重要应用.

3.1 共轭导电聚合物的电致发光

虽然无机半导体电致发光器件(半导体二极管、半导体薄膜、半导体粉末)的发光理论及制备工艺已经相当成熟,但由于其复杂的器件制备工艺、高驱动电压、低发光效率、稳定性差以及难以解决短波长(蓝光)等诸多问题,使得无机电致发光材料的研究进展缓慢^[8].有机小分子作为电致发光材料虽然克服了无机半导体材料的一些缺点,但因它们在电致发光过程中容易结晶,器件稳定性较差,使用寿命也不长.聚合物电致发光材料具有价廉、器件制作工艺简单、启动电压较低、发光效率较高、可调制色彩并具有较高的稳定性等优点^[9].研究得最为充分的导电聚合物电致发光材料是聚对苯撑乙烯(PPV)及其衍生物.调节PPV的能隙 E_g 可以获得不同发光颜色的PPV材料,通过合成前驱聚合物及加上柔性链可改善PPV的加工性能^[10].另一类重要的电致发光材料是聚噻吩及其衍生物.ICP发光二极管的基本结构、原理见图2.通常选用高功函数金属沉积在玻璃基片上作阳极(厚度一般控制在7~10nm),将可溶性导电聚合物薄膜作为发光层,用旋涂或真空热镀法铺在阳极上,选低功函数金属镀在聚合物表面上形成阴极,在两极之间加上电压即可发光.典型的ICP发光二极管如:ITO(In-Sn₂O₃)/PPV/Ca(黄绿光,启动电压10V,量子效率0.1%)、ITO/MEH-PPV/Ca(红光,启动电压2.5V,量子效率1%)、ITO/DP-PPV/Mg(蓝光,启动电压3V,量子效率0.1%).一般认为,电致发光包括如下几个过程^[11]:载流子的注入和传输;电子和空穴的复合;激子的辐射发光.目前由于对激子辐射衰减机理的一



图2 ICP发光二极管的结构

些细节尚不清楚,因此在继续提高电致发光器件的量子效率的研究方面存在困难.但有一点是十分肯定的,高纯度的聚合物是产生高量子效率的必要前提.

3.2 共轭导电聚合物的变色性

某些 ICP 的颜色随掺杂条件的不同,环境温度的改变或处在不同的溶剂中而发生变化.使用电化学法合成的某些 ICP,在掺杂剂不变的条件下,不同的电压常常导致不同程度的掺杂,也导致 ICP 的不同颜色,这种颜色的变化为电致变色性.由于溶剂或温度引起的 ICP 的颜色变化分别为溶致变色和热致变色^[12].某些变色性的 ICP 其颜色变化具有一定的对比度、可逆性和记忆特性.用电化学方法制备的某些 PAn(聚苯胺)在 -0.7—0.6 V 的连续扫描电压下,出现黄-绿-蓝-棕色的多重可逆变化,改变扫描电压范围将引起不同的颜色变化.中性的聚-3-烷基噻吩溶于氯仿中,溶液呈黄色,向其中逐渐加入甲醇,溶液逐渐变成玫瑰红.ICP 的变色性已应用于电显色元件、显示屏幕、特征标识材料和温度显示材料等.

3.3 非线性光学器件

共轭 π 电子离域化的 ICP 具有很强的非线性光学效应,由于 ICP 结构的维度(通常为一维)较低,分子晶体晶格振子吸收光子后发生较大位移而不稳定,基态恢复过程极快.它在非共振条件下的响应时间约为 10^{-15} s 量级,共振条件下的响应时间约为 10^{-12} s 量级.因 ICP 离域化的 π 电子很容易被极化,一些 ICP 具有较大的三阶非线性光学系数 $\chi^{(3)}$,表 1 给出了几种重要的具有非线性光学性质的本征导电聚合物^[13].极短的光学响应时间和较大的非线性光学系数 $\chi^{(3)}$ 表明,ICP 具有用作快速非线性光学材料的巨大潜力.具有非线性光学性质的 ICP 现已被用于光学双稳态(用于光存储、光演算元件)、位相共轭(用于图像信号传输、实时全息照相)

表 1 几种本征导电聚合物的三阶非线性光学系数

聚合物	波长 / μm	$\chi^{(3)}$ / 10^{-12}esu	条件
PDTS (polydiacetylene - toluene sulfonate)	1.9	900	非共振
PA(polyacetylene)	1.9	30000	共振
PTp(polythiophenes)	0.6	1800	共振
PQuinol(polyquinolone)	0.5	1000	共振
PMePPV (polydimethoxyparaphenylenevinylene)	1.06	300	共振
PDA(polydiacetylene)	1.89	8500	共振
PDES(polydiethynylsilane)	0.62	3000	非共振

和波长变换(用于倍频、激光显示)等领域.因为可以获得 PDA 的几乎完善的单晶,PDA 体系被研究和应用得较多.

3.4 智能性

ICP 的掺杂和去掺杂具有可逆性.伴随氧化态、还原态的转变,聚合物的结构和物理化学性质也发生突变,这种可逆性使得 ICP 成为一类有希望的智能材料.掺杂剂离子通常在 ICP 分子链之间形成柱状(或平面状)组装体或阵列.随掺杂剂浓度的提高,后继嵌入的离子可能进入此前形成的阵列之中,使掺杂密度增大;也可能形成新的阵列,并导致大分子链的相互分离,使 ICP 的体积发生变化.如果掺杂前后 ICP 均保持平面状骨架(分子链构象基本无变化),尺寸变化小且沿分子链高度取向,则可用于设计微执行器,如微镊子、细胞分离器、显微定位器和微阀等^[14].通过改变掺杂剂的种类和掺杂条件,调整材料的形态,可以精确控制 ICP 薄膜的离子通透率、气体通透率或分子尺寸的选择性,而将其应用于选择性分离.用阳离子或阴离子性激素分子掺杂 ICP,则可用于智能性药物释放系统.ICP 与空气中各种气体、油剂中的水分、溶液中的葡萄糖或离子发生电化学氧化/还原反应时,其电导率和几何尺寸会发生不同程度变化,据此设计成的传感器可用于鉴别多种气相或液相化合物^[15].

除上述几个方面的应用之外,ICP 还有一些其他的应用.某些 ICP 具有光电性质,即受光辐照时可以产生光电流.如用 $50\mu\text{s}$ 闪现的白光辐照沉积在“金电极”(在聚酯表面喷涂金而得到的透明电极)上的聚苯胺时,可观察到快速的光响应(光电流约 $20\mu\text{A}$),与同样光脉冲下普通光二级管的响应电流相当.将 ICP 用于可反复使用的塑料电池,既减轻了电池重量,又减小了环境污染,在太阳能利用和电动汽车等方面都有重要意义^[16].另外,许多 ICP 的波谱性质也很独特,利用 ICP 对不同波长电磁波的高吸收或高散射性质,可望获得高性能的隐身材料^[17].

4 研究进展

已经合成的许多 ICP 在常温下为不溶、不熔物,合成易于加工并不损失其原有性质的 ICP 一直是该领域中待解决的首要问题.目前用于改进其加工性能的主要化学改性方法有^[18]:引入侧基、共聚

和中间体转换.在引入侧基时优先考虑的是烷基支链,但对于某些 ICP,引入烷基支链在合成上存在困难.仅考虑加工性时,共聚方法中的接枝共聚又优于无规共聚,因为前者将共轭双键的链段以支链形式完整地联接到可溶性高分子主链上(反之亦然),后者却将共轭结构直接引入到柔性高分子主链中.使用嵌段共聚和中间体转换法获得可溶性 ICP 的例子还很少.

ICP 的稳定性是该领域中的重要问题. ICP 的导电性来自于外部掺杂剂,这也使得 ICP 易被氧化而不稳定.对某些共轭聚合物可以使用自掺杂方法,即不必从外部引入对离子,而是通过图 3 的机制进行掺杂^[19].这类聚合物可通过失去 M^+ 使分子链发生氧化,对(阴)离子(X^-)以共价键的方式与聚合物骨架相连,从而形成自掺杂体系.这种掺杂机理就是 M^+ 的离去(掺杂)与结合(去掺杂).

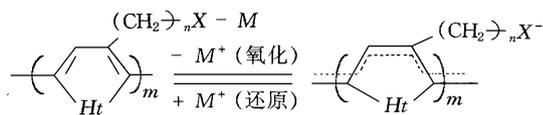


图 3 某些 ICP 的自掺杂机制

(Ht : NH, S, \dots ; X^- : CO_2^-, SO_3^-, \dots ; M^+ : $H^+, Na^+, Li^+, K^+, \dots$)

如何进一步提高 ICP 的电导率,合成具有较大二阶非线性光学系数 $\chi^{(2)}$ 的 ICP,将 ICP 应用于分子电子器件以及将智能化 ICP 应用于生物医学领域,也是目前的重要研究方向^[20].由于提高聚合物的结晶度和减少晶体中的缺陷可以大大提高 ICP 的电导率,因此,仅从分子结构方面考虑需要提高聚合物链排列的规整性以及增加共轭链段的长度(在链的共轭结构中所含的单体单元数).已经合成大部分并具有非线性光学性质的 ICP 的 $\chi^{(2)}$ 都很小,这是因为 $\chi^{(2)}$ 效应只能在没有对称中心的聚集体中才能观察到,通过分子设计控制分子排列有可能获得较大的 $\chi^{(2)}$.

参 考 文 献

- [1] Wan Y, Xiong, C X, Wen D J. J. Wuhan Univ. Technology, Mater. Sci. Ed., 1998, 13(2) :19
- [2] 万影,闻荻江.功能高分子学报,1998,11 :65
WAN Ying, WEN Di Jiang. Journal of Functional Polymers, 1998, 11 :65(in Chinese)
- [3] Burn P L, Kraft A, Baigent D R *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1993, 115 :10117
- [4] 王利祥,王佛松.应用化学,1990,7(5) :1
WANG Li Xiang, WANG Fo Song. Chin. J. Appl. Chem., 1990, 7(5) :1(in Chinese)
- [5] 陈敏元.高分子通报,1991,(2) :81
CHEN Min Yuan. Polymer Bulletin, 1991, (2) :81(in Chinese)
- [6] Zoppi R A, Felisberti M I, De paoli M A. J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1994, 32 :1001
- [7] Qian Ren Yuan. Makromol. Chem. Macromol. Symp., 1990, 33 :327
- [8] Bradley D D C. Synth. Mat., 1993, 54 :401
- [9] Aratani S, Zhang C, Pakbaz K *et al.* J. Electron Mater., 1993, 22 :745
- [10] Holmes A, Bradley D D C, Brown A R *et al.* Synth. Mat., 1993, 54 :4031
- [11] Braund, Heeger A J. J. Appl. Phys. Lett., 1991, 59 :878
- [12] Iwasaki K I, Fujimoto H, Matsuzaki S. Synth. Mat., 1994, 63 :101
- [13] Nie W. Adv. Mater., 1993, 5(7-8) :520
- [14] Hu X, Stanford J L, Young R J. Polymer, 1994, 35(1) :80
- [15] Dogan S, Akbulut U, Yalcin T *et al.* Synth. Met., 1993, 60(1) :27
- [16] Arnold S, Li J, Pratt L *et al.* Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, 72 :170
- [17] 马金库,周馨我,倪基华.高分子通报,1994,(3) :186
MA Jin Ku, ZHOU Xin Wo, NI Ji Hua. Polymer Bulletin, 1994, (3) :186(in Chinese)
- [18] 戴黎明,冒怀庆,钱人元.高分子通报,1995,(1) :1
DAI Li Ming, MAO Hua Qing, QIAN Ren Yuan. Polymer Bulletin, 1995, (1) :1(in Chinese)
- [19] 张志标,赵平,周馨我.高分子通报,1991,(4) :216
ZHANG Zhi Biao, ZHAO Ping, ZHOU Xin Wo. Polymer Bulletin, 1991, (4) :216(in Chinese)
- [20] 陈其道,卢建平,洪啸吟.材料研究学报,1997,11 :587
CHEN Qi Dao, LU Jian Ping, HONG Xiao Yin. Chin. J. Mater. Res., 1997, 11 :587(in Chinese)