

水溶性自掺杂导电高分子

张志标 赵 平 周馨我

(北京理工大学化工系, 北京, 100081)

摘要 本文对近年来新出现的水溶性自掺杂导电高分子的合成、结构与溶解性的关系、导电机理与其研究方法以及它们的应用前景等方面进行了介绍和评述。

关键词 自掺杂机理、水溶性、导电性、聚杂环衍生物、QCM方法

引 言

有机导电高分子材料要投入实际应用, 不仅在电学特性等方面要满足性能要求, 能否具有良好的机械性能也是不可缺少的重要条件。最初人们合成出来的导电高分子大多是一些刚性长链共轭聚合物, 它们大多为不溶不熔物, 虽然电学性能满足要求, 但是加工困难, 机械性能很差, 从而大大限制了它们的实际应用。直到80年代中后期, 这一领域取得了一些新的进展, 许多可溶或者部分可溶的有机导电高分子相继出现^[1,2]。最近, Wudl和 Heeger的研究小组首次发现, 当聚噻吩的3位上被烷基磺酸或者烷基磺酸盐取代后, 得到了水溶性的导电聚合物(P3-ETSH和P3-ETSNa), 而且具有自掺杂特性^[3,4]。之后, 相继又发现聚3-烷基磺酸盐吡咯^[5,6], 聚N-烷基磺酸盐吡咯^[7,8], 聚N-烷基磺酸盐咪唑(PCPS-TBA)^[9], 聚N-烷基磺酸盐苯胺^[10]以及吡咯与N-烷基磺酸盐吡咯的共聚物^[11]都是水溶性的且具有自掺杂特性。这一类聚合物很容易用其水溶液在各种基质上浇注成膜^[12]。水溶性导电高分子的出现, 无疑给加工带来了极大的方便, 目前各国研究人员正在对其表征及掺杂机理等方面进行探讨。本文拟对该类聚合物的合成与性能, 掺杂导电机理及其应用前景等方面作一介绍和评述。

一、合成与性能

1. 合成

水溶性导电高分子目前主要采用电化学方法^[12]制备, 通常直接生成聚两性离子膜。电化学聚合时, 一般选用亲核性差的非质子溶剂, 如CH₃CN; 溶解度和离解度大且亲核性小的电解质, 常用的是四烷基季铵盐; 采用Pt、Ni或氧化铟锡导电玻璃(ITO)等材料作工作电极, Pt为对电极, Ag/AgCl为参比电极; 聚合温度在-30~25℃之间^[13,18], 扫描电压以及聚合时间的控制用以改变成膜厚度。已知的水溶性导电高分子的合成条件及性能参见表1。

Wudl和Heeger^[4]在最初的尝试中发现由3位乙基磺酸取代噻吩(3-ETSH)和3位乙基磺酸钠取代噻吩(3-ETSNa)不能直接进行电化学聚合而必须通过间接聚合磺酸甲酯而后转化的办法才能获得相应产物,



张志标 男 1966年8月出生。1984年考入北京防化学学院防化学专业, 1988年荣获理学学士学位, 同年9月考取了北京防化指挥工程学院军用电化学专业的硕士研究生, 现正在北京理工大学从事“可溶性导电高分子”这一

国际前沿课题的研究。

表 1 几种水溶性导电高分子的合成条件与性能

单 体	聚合物外观	聚 合 条 件			电导率 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
		电 极	电流/电压	电 解 液	
	褐色粉末	Pt	2mA/cm ²	Bu ₄ NClO ₄ CH ₃ CN	2×10^{-7}
	粉 末	—	—	FeCl ₃ ·H ₂ O	10^{-6}
+	膜	Pt	1.1V	Bu ₄ NBF ₄ CH ₃ CN	10^{-2}
	粉 末	Pt或ITO	0.7V	—	$0.1 \sim 10^{-3}$
	膜	Pt	1.0V	Et ₄ NClO ₄ CH ₃ CN	10^{-5}
	膜	Pt	1.0V	Bu ₄ NClO ₄ CH ₃ CN	10^{-2}
	粉 末	—	—	Cu(ClO ₄) ₂	10^{-5}

表1中列举的其它单体则可以直接进行电化学聚合,这说明直接聚合并非没有可能,关键在于选择适当的聚合条件。

2. 溶解性

要使聚合物可溶,一种方法是通过接枝的手段,即在聚合物母体上接上适当的侧基,从而减弱分子链间的相互作用。上述一类聚合物的可溶性就是通过这种方法实现的。至于它们能够溶于水,似乎与 $(-\text{SO}_3\text{M})$

这种特殊的基团有关,而与母体的种类关系不大(参见表1)。

嵌段共聚也是一种实现可溶性的可行方法。乙炔通过与烯烃共聚得到了可溶性导电材料^[15,16],烯烃链段提供可溶性,乙炔链段提供导电性。这种方法用来制备水溶性共聚物同样也是有效的(参见表1)。

水溶性高分子也可制备或复合材料^[13],如果与之复合的材料同样也具有水溶性,如

与聚乙烯醇、多糖类一起复合,则加工也是十分方便的,所得到的聚合复合材料还具有柔韧性强,脆性低等优点。

3. 导电性

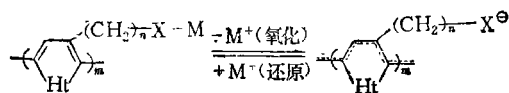
水溶性导电高分子本身的电导率目前尚不高,然而可通过进一步掺杂得到提高。 P_3 -ETSH本身的电导率为 $10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$,当用 NOPF_6 掺杂后电导率则上升到 $10 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$; P_3 -ETSNa^[4]和PCPS-TBA^[9]暴露于 Br_2 或者 I_2 蒸气后,电导率都可得到相应提高。

二、自掺杂机理

传统的高电导聚合物一般是通过掺入电子受体或给体(对离子)而使其成为导电的物质^[17,18]。在受体掺杂时,聚合物被氧化,从而将正电荷引入聚合物电结构体系。在给体掺杂时,聚合物被还原,聚合物链中引入相应的负电荷,正是这些从外部引入聚合物链内的活动性正负电荷才导致了不含任何金属元素的聚合物的导电性。因此,在传统的掺杂方法中,对离子均来自外部的电子受体或者给体。在中性和离子态之间的电化学循环中,对离子必须迁入和迁出聚合物体系,而这种从外部引入的对离子的固态扩散往往是循环过程中的速率控制步骤,如果能够缩短扩散所需时间或者能避免这一慢速步骤,那么掺杂与脱掺杂过程就会很快,从而能满足一些希望具有这种快速掺杂动力学特点的特殊需要,如电子开关元器件,传感器等。从空间效应来分析,传统掺杂方法中的掺杂剂在形态大小方面也是有限制的。而且非本征导电体还存在着不稳定等缺点。

由掺杂导电高分子克服了传统掺杂方法的不足。这类高分子不必通过常用的掺杂技术从外部引入对离子,可能的对离子是以共价键的方式与高分子骨架相结合的,其掺杂机制被认为如下^[14](见右栏上)。

这类高分子能够通过失去 M^+ 使分子链发生氧化,对(阴)离子(X^-)以共价



式中 Ht---NH , $\text{S}, \dots$

X^- --- CO_2^- , ---SO_3^- , $\dots$

M^+ --- H^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , $\dots$

键的方式与高分子骨架相连,从而形成自掺杂体系。换句话说,这种自掺杂机理就是 M^+ 的离去(掺杂)与结合(脱掺杂)。

自掺杂机理已经得到了几个方面实验结果的证实。Havinga, E. E.^[5]在用电化学方法制备聚3-丁基磺酸钠吡咯时,没有加任何电解质,排除了外加掺杂离子的可能性,所得到的聚合物是水溶性的且电导率为 $0.1 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$,这无疑是部分以共价键与高分子骨架相连的磺酸根阴离子起了掺杂剂的作用,它连同骨架上离域的正电荷形成了两性聚合物离子,部分未参与掺杂的磺酸根阴离子仍和 M^+ 结合保持电中性,其结果可用图1表示。

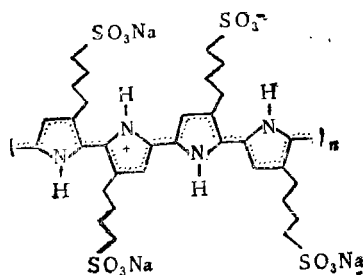


图1 聚3-丁基磺酸钠吡咯自掺杂过程示意图

Wudl^[14]等用现场循环伏安法研究了 P_3 -ETSH和 P_3 -ETSNa的自掺杂体系,结果见图2及图3。

由图2及图3看出,在电化学循环中,电解质溶液中的 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{Na}^+]$ 发生了明显的变化,这证明其掺杂过程为电荷引入共轭高分子链 π 电子体系,同时伴随着 H^+ 和 Na^+ 的离去。

QCM (Quartz Crystal Microbalance)

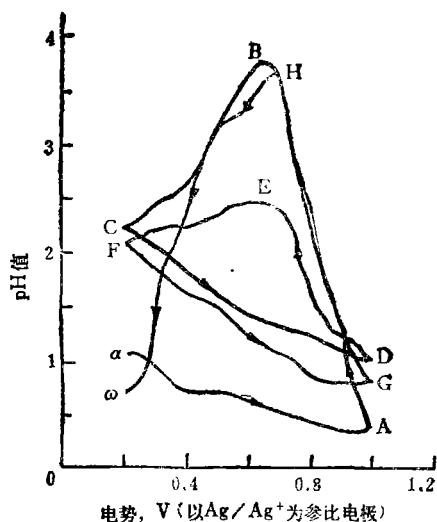
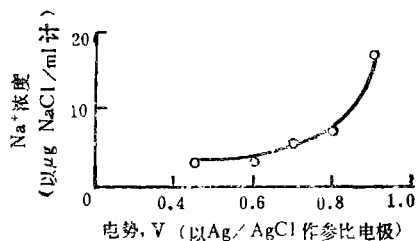


图2 P-3TETSH电循环过程中pH变化

图3 P-3TETSNa电循环过程中 $[Na^+]$ 的变化

方法是用来测量电活性物质中质量传递方向和定量变化的物理方法,其基本原理是流经电极的电荷量与石英晶体的振动频率成对应关系,从而推算出物质中质量的变化情况。该系统已被认为是研究掺杂机理及其相关问题的极好方法。Reynolds, J. R.^[9]利用QCM方法和循环伏安法研究了PCPS-TBA的自掺杂过程,其测量结果见图4及图5。

在0~1.0V之间发生了两个过程,一个是在循环伏安(CV)曲线的 A_p 处,PCPS-TBA被氧化,此时振动频率升高,表示聚合物膜失去质量,实验检测到 Bu_4N^+ 从PCPS-TBA膜中离去,中性的高分子被键合的磺酸根阴离子所“掺杂”-自掺杂。另一个过程发生在 B_p 处,电势升高,高分子进一步氧化,此时振动频率下降,显示聚合物膜的质量增加,

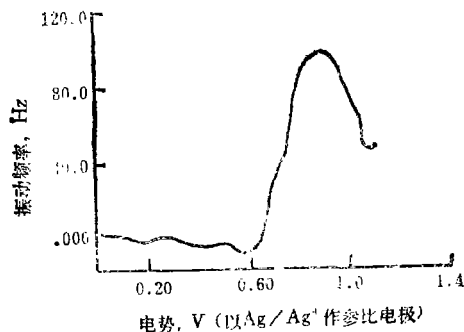


图4 QCM响应曲线

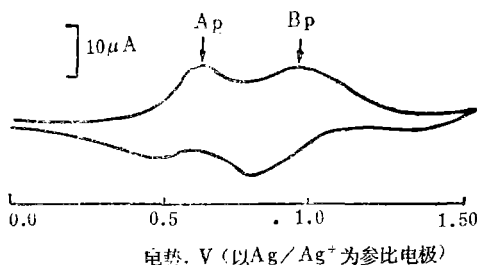


图5 CV曲线

实验检测到 ClO_4^- 从电解液中进入膜内,这说明进一步对高分子骨架的充电可以由电解质中的阴离子得到补偿,最终得到深度掺杂的导电PCPS-TBA高分子膜。上述过程可用图6形象地描述。

三、应 用

自掺杂导电高分子在作为电化学电池的电极,电致变色显示器、场效应管、肖特基二极管、各种传感器^[13]、才的去离子作用、阴离子检测器^[9]或者其它希望具有快速掺杂动力学特征的导电高分子的应用方面都具有广阔的前景。

在用作电化学电池的电极时,自掺杂导电聚合物明显地优于传统的导电高分子。由于对离子是以共价键的方式与高分子母体相结合的,所以电池容量不受电解液浓度和溶解度的限制,这就意味着在最佳电池中,电解液和溶剂的总量能够大大减少,从而可使电池的能量密度得到增加。由这种新型的自掺

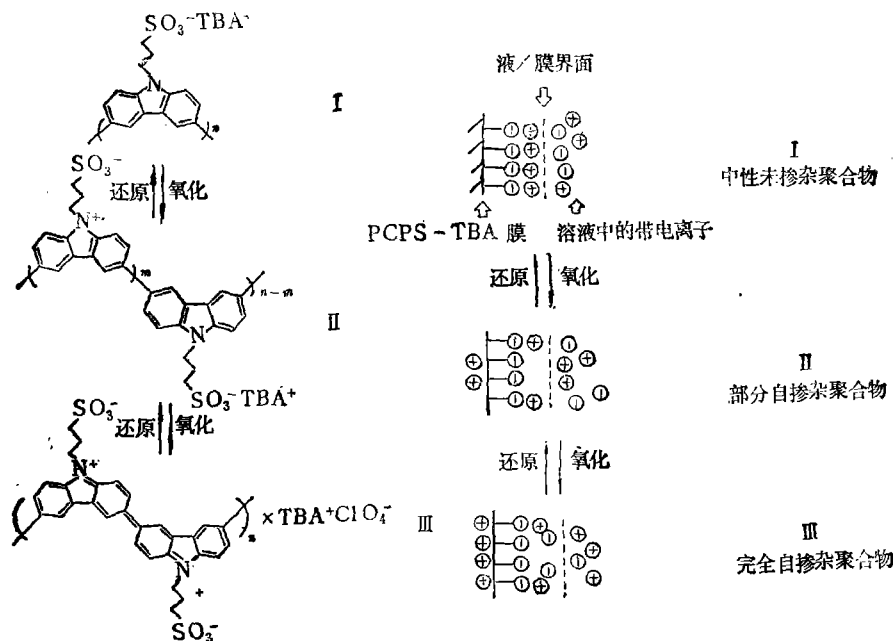


图 6 PCPS-TBA 自掺杂过程示意图

杂结构所提供的流畅的离子迁移动力学，导致了快速的充放电，从而也加快了电致变色的速度。该电极可由自掺杂导电高分子的水溶液方便地浇注成膜或由这种高分子材料的普通基材制得。

对于要求掺杂离子（对离子）不作连续迁移，长时间工作的各种装置的应用方面，自掺杂导电高分子也胜过普通的导电高分子，这是由于在自掺杂导电高分子中，掺杂离子是以共价键的形式与高分子骨架相连，所以离子的扩散问题得以解决。这方面应用的例子包括肖特基二极管和场效应管等的制造。

另外，自掺杂导电高分子可以认为是一种准本征导体，“掺杂”态稳定，对于各种需要都较传统的掺杂聚合物有更多的优点。

四、展 望

水溶性自掺杂导电高分子研究领域已经取得了长足的进步，但目前仍处于实验室研究阶段。至今，仅烷基磺酸盐取代类聚合物被证实是水溶自掺杂的。Wudl 提出凡布朗

斯台酸的盐（如磷酸、羧酸、磺酸等）与高分子骨架以共价键相连都应具有水溶性自掺杂特性，其自掺杂特性与母体种类关系不大，只要有提供一个 π 电子的共轭体系如聚吡咯，聚苯撑，聚异硫茛等均聚或共聚物都可成为自掺杂导电高分子，而取代烷基链的长短也应有所影响，这些都有待于进一步的实验证实。

到目前为止，自掺杂导电高分子本身的电导率仍不高，品种也有限，随着研究工作的不断深入，对掺杂机理，掺杂程度与各种外界因素的相关性，新的制备方法以及聚合条件改进的不断探索，可以预想，将会有更多性能良好的导电高分子材料问世。

考 参 文 献

- [1] Stephen, V. L., et al., *J. Polym. Sci.*, 1989, pt. A, 27, 4087.
- [2] Patil, A. O., *Synth. Met.* 1989, 28, C495.
- [3] Patil, A. O., Ikenoue, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 1858.
- [4] Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *Synth. Met.*, 1987, 20, 151.
- [5] Havinga, E. E., TenHoeve, W., et al., *Chem. Mater.*, 1989, 1(6)650-9.
- [6] Havinga, E. E., et al., *Polymer Bulletin*,

- 1987, 18, 277-81.
- [7] Reynolds, J. R., Sundaresan, N. S., *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 250, 355-71.
- [8] Reynolds, J. R., Jose, P. R., *Synth. Met.*, 1989, 28, 621.
- [9] Yong-Jian Qin, Reynolds, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(3)900.
- [10] Jean-Yves Bergeron, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 180.
- [11] a. Sundaresan, N. S., et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 621.
b. Bidan, G., et al., *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 1988, 21, 1043.
- [12] Pickup, P. G., *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 225, 273.
- [13] a. CN 86107279.
b. Pct. Int. Appl. Wo. 8705914.
- [14] a. Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *Synth. Met.*, 1989, 30, 305.
b. Ikenoue, Y., Chiang, J., Patil, A. O., Wudl, F., Heeger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2983.
- [15] Baker, G. L., Bates, F. S., *Macromolecules*, 1984, 17, 2619.
- [16] Aldissi, M., *Synth. Met.*, 1986, 13, 87.
- [17] 雀部博之编, 曹镛等译, 《导电高分子材料》. 科学出版社, 1989.
- [18] Skotheim, T. A., "Handbook of Conducting Polymers," Vols. 1, 2, 1986.

Self-Doped Water-Soluble Conducting Polymers

Zhang Zhibiao, Zhao Ping and Zhou Xinwo

(Applied Chemical Section, Dep. of Chem. Eng., Beijing Institute of Technology 100081)

Summary A review with 18 references on water-soluble conducting polymers' synthesis, relationship between structure and solubility, self-doped mechanism and their application is given.

Key words Self-doped mechanism, Water-soluble, Conductivity, Polyheterocycle derivatives, QCM method

(上接第234页)

- trochem. Soc.*, 135:1071.
- [20] Diaz, A. F., et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 535.
- [21] Rao, B. M. L., *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124(10):1490.
- [22] Kersteer, P., Gerwood, J. M., Holmes, C. F., Mead, R. T., *J. Power Sources*, 1985, 15:239.
- [23] Wang Jiqiang, Raistrick, I. D., Huggings, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133(3), 457.
- [24] 松田好晴, 电气化学, 1987, 55:111.
- [25] Naoi, K., Osaka, T., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134:2497.
- [26] 逢坂哲弥, 上山健一, 日本化学会第57秋季年会, 讲演予稿集 I, 1988, p250.

Conducting Polymer/Li Rechargeable Battery

Xie Demin, Zhang Changshan and Wang Rongshun

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Summary Working Principle, development and application potential of rechargeable polymer battery are briefly summarized and prospect to future is given in this paper.

Key words Conducting Polymer, Li-Secondary Battery