

基于聚氧化乙烯的离子-电子混合传导聚合物

柳 娜 官建国*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘 要 将聚氧化乙烯(PEO)与电子导电聚合物结合,可获得基于 PEO 的离子-电子混合传导聚合物,它们在各种微电子装置中有着重要应用。本文综述了此类聚合物的合成方法,并详细讨论了聚合物结构控制策略及其与导电性能的关系。

关键词 聚氧化乙烯 导电聚合物 电子导电率 离子导电率

PEO-Based Conducting Polymers with both Ionic and Electronic Conductivity

Liu Na, Guan Jianguo*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Polyethylene oxide(PEO) based conducting polymers with mixed (ionic-electronic) conductivity may be obtained by combination of PEO with electronically conducting polymers. They played a key role in the application of the electronic devices. In this paper, preparation methods of these polymers were reviewed. In addition, the strategies for the structure control of PEO-based conducting polymers with both ionic and electronic conductivity and its effects on conductivity were discussed in detail.

Key words Polyethylene oxide, Conducting polymers, Electronic conductivity, Ionic conductivity

电活性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,同时还具有电化学氧化还原活性,这些特点决定了电活性聚合物材料在能源、信息、光电子器件、化学和生物传感器、电磁屏蔽以及隐身技术等应用领域具有十分广阔的应用前景^[1~3],研制和开发新型电活性聚合物材料已成为微电子装置发展的技术关键。

电活性聚合物的研究工作以往大多集中在仅具有离子导电或电子导电的聚合物材料的合成及研究上。1987 年 Novak 等^[4]首次采用兼具电子和离子导电的聚合物 PPy-P(EO)₈·LiClO₄ 作为复合正极材料与聚合物电解质 P(EO)₈·LiClO₄ 以及锂负极材料一起装配成全固态锂电池,发现其性能与由常规复合正极材料(包括聚合物电解质、导电石墨或乙炔黑及钒氧化物或其它无机嵌入化合物)构成的全固态锂电池相比具有更好的循环伏安特性和更高的电容量。自此人们开始寻找和设计各种兼具离子-电子混合传导的高分子材料以满足不同应用领域的需要。1995 年,Pei 等^[5]将可电化学掺杂的聚对苯乙炔(PPV)与 PEO 的聚合物固体电解质制成复合膜,并置于两电极之间制成了第一个共轭聚合物发光电池(LEC),它克服了共轭聚合物发光二极管(LED)对活泼金属阴极的依赖性,延长了器件的工作寿命,同时大大降低了器件的工作电压,使聚合物发

光器件“获得了新的生命”^[6]。由于聚氧化乙烯(PEO)主链含有强给电子基团——醚氧官能团,在与碱金属(MX)组成的络合体系中,PEO 作为离子传导基质, Li^+ 作为电荷载流子源,在分子链的醚氧原子作用下金属盐解离为电荷载流子,借助聚合物的近程链段运动,离子在聚合物介质中迁移而表现出离子导电性能(见图 1)^[7]。研究表明,PEO 是络合效果较好的主体络合物之一^[8],因而近年来基于 PEO 的离子-电子混合传导聚合物尤为引人注目。本文将对基于 PEO 的离子-电子混合导电聚合物的制备方法、结构与性能的关系等研究现状进行综述。

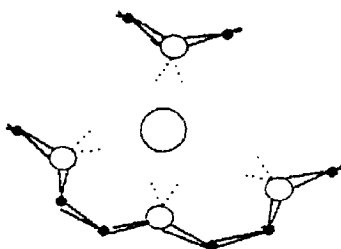


图 1 聚氧化乙烯-碱金属盐络合物的离子导电机制^[7]

Fig.1 Ionically conductive mechanism of poly(ethylene oxide)-alkali metal salt complexes^[7]

● 碳原子, O 氧原子, ○ 阳离子, ... 孤对电子

1 溶液共混法

将 PEO 与另一种聚合物采用溶液共混的方法溶解混合均匀后, PEO 经碱金属盐掺杂获得离子导电性, 同时另一种聚合物经掺杂获得电子导电性, 从而可便利地得到兼具离子导电及电子导电的共混物, 并且能通过改变两者的相对含量、掺杂剂浓度等因素来实现对共混体系微观相结构及其导电性能的控制。当 PEO 含量较低时, 由于 PEO 相为分散相, 离子的传导较难进行, 因而体系的离子导电率在低温下变化较慢; 当两种聚合物的含量相当时, 则共混物有可能形成两相连续结构, 从而使体系的混合导电率呈现出协同效应, 即混合导电率大于各自相应的离子或电子导电率。Li 等^[9,10]报道了聚环氧乙烷(MW600,000)与聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP)(MW200,000)或聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP)(MW500,000)共混物的制备。研究表明^[11], PEO/P2VP 共混体系经 LiClO_4 和 7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)掺杂后, 其离子导电率主要由 PEO/ LiClO_4 络合物的导电率决定, 并随着 PEO 含量的增加而增大。两组分重量比为 6/4、5/5 及 4/6 时, 共混物的混合(离子-电子)导电率呈现协同效应。

2 IPN 法

互穿网络聚合物(IPNs)是通过强迫互容作用使两相界面区域不同链段扩散和纠缠达到两相之间良好的结合, 两组分间不存在或含有极少的化学键。这种特有的强迫互容作用能使两种性能差异很大或具有不同功能的聚合物形成稳定的结合, 从而实现组分之间的性能互补; 同时 IPNs 的特殊细胞状结构、界面互穿、双相连续等结构形态特征, 又使得它们在性能或功能上产生特殊的协同作用, 因此 IPNs 在功能材料领域的应用具有独特的优点。如将蓖麻油与 2,4-甲苯二异氰酸酯反应生成预聚体, 再以二月桂酸二丁基锡为催化剂, 过氧化苯甲酰和 N,N -二甲基苯胺为氧化还原引发剂, 使预聚体与聚乙二醇和 2-乙烯基吡啶反应, 得到(蓖麻油-聚乙二醇)聚氨酯/聚 2-乙烯基吡啶的 IPN, 经 LiClO_4 和 TCNQ 掺杂后, 络合物的混合导电率呈现协同效应。25°C 时

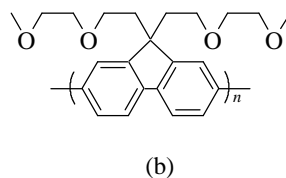
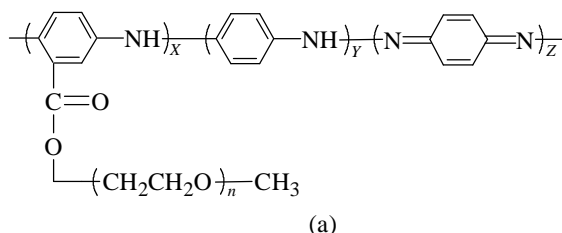
混合导电率达到 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm, 并具有高的抗张强度和断裂伸长率, 使因低 T_g 的 PEO 链段作为主链结构所造成的材料机械性能的下降得到改善^[12]。

上述两种方法所制备的混合导电材料, 其性能与两组分之间的混合均匀程度、相畴尺寸等因素密切相关。特别是用溶液共混法制备离子-电子混合传导聚合物时, 若两种聚合物之间的热力学相容性差, 则其混合分散性及稳定性不好, 将会对共混物的性能产生不利影响。例如在 LEC 中, 用荧光共轭聚合物 PPV 和聚合物固体电解质 PEO 组成的复合膜由于两种聚合物之间存在着较大的极性差异, 导致两聚合物相出现相分离, 从而使 LEC 的性能大大降低^[13]。在具有互穿网络结构的共混物中, 尽管两相之间的复合有所改观, 但仍不能完全避免相分离的发生。因此, 人们试图将两组分以强作用的化学键形式结合, 以制备真正分子水平分散的混合导电体系。

3 接枝共聚法

将低分子量的柔性 PEO 链接枝到芳香族电子导电聚合物的刚性主链上, 形成梳状结构的接枝共聚物, 这样既能解决芳香族电子导电聚合物的溶解性差的问题, 又能提高柔性 PEO 的机械加工性能。接枝共聚物经质子酸和碱金属盐掺杂后, 由于主链可传导电子, 侧链可传导离子, 从而制备得到离子-电子混合传导的聚合物。此外, 通过改变共聚物中各组分的含量以及接枝率, 还能使掺杂后的接枝共聚物形成具有连续的离子导电相和电子导电相的微观相分离结构。目前用于制备离子-电子混合传导的接枝共聚物的方法主要有化学氧化共聚法和大分子单体共聚法。

化学氧化法是制备聚苯胺常用的一种化学方法。这种通过氧化剂作用使苯胺单体在酸性介质中氧化聚合所得到的聚苯胺具有较好的电化学氧化还原可逆性, 在全固态锂电池中具有很高的电化学活性。因此, 人们利用苯胺与在苯环上接有 PEO 链的苯胺衍生物进行化学氧化共聚能制备出以聚苯胺为主链、PEO 为支链的接枝共聚物, 并预期这种在共轭体系上共价接枝醚链的结构对共聚物的电子以及离子导电率均将产生一定的影响^[14~18]。Moon 等^[19]采用化学氧化共聚法合成出苯胺与聚乙氧基-3-氨基苯甲酸酯(PEAB)的接枝共聚物(化合物 a), 发现在一定的接枝率下, 随着 PEO 侧链长度的增加, 共聚物导电率呈显著下降的趋势。其研究还表明, 经盐酸掺杂后的共聚物, 其导电性能随着苯胺衍生物的含量以及接枝率的增加而降低。笔者^[20]将苯胺与间苯二氨基甲酰己二氨基甲酸聚氧乙烯乙酸酯进行化学氧化共聚, 制备出的侧链含 PEO 链段的苯胺共聚物在 *N*-甲基吡咯烷酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺等极性有机溶剂中具有良好的溶解及成膜性能, 较聚苯胺有很大提高。



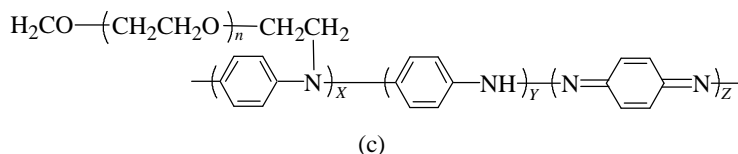
大单体技术是合成具有规整支链接枝共聚物的最有效的方法之一。当大单体与一般单体共聚, 可获得规整接枝共聚物或梳形共聚物, 其中主链由一般单体聚合而成, 侧链为分子量分布比较均匀的大单体。谢洪泉等^[21]先用甲基丙烯酰氯封端聚环氧乙烷制得 PEO 大单体, 再将其与

2-乙烯基吡啶在苯或四氢呋喃中以偶氮二异丁腈为引发剂进行自由基共聚, 合成了主链为聚 2-乙烯基吡啶, 侧链为规整聚环氧乙烷的 P2VP-g-PEO, 这种梳状结构的共聚物接枝率可达 56%, 数均分子量可在 13000~65000 范围内调节。分别经 TCNQ 和 LiClO_4 掺杂后具有离子-电子混合导电性。当 P2VP-g-PEO 中 PEO 含量为 47.1(wt)% 且 Li^+/EO 及 TCNQ/2VP 的摩尔比分别为 0.1 和 0.5 时, P2VP-g-PEO/ LiClO_4 /TCNQ 络合物的室温离子、电子及混合导电率分别可达到 4.10×10^{-6} 、 5.50×10^{-6} 及 $5.40 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 呈现出协同效应。

Pei 等^[22]通过先合成出一种含 PEO 的茚衍生物单体, 然后直接氧化聚合得到含有可传导离子的 PEO 侧链的聚茚 BDOH-PF(化合物 b), 它的聚对苯主链可传输电子和空穴, 并可被氧化和还原掺杂。将其代替由荧光共轭聚合物和聚合物固体电解质所组成的复合膜应用于 LEC 中, 在 3.1V 电压下, 这种 LEC 的发光强度就可达 190 cd/m^2 ; 在 3.5V 偏置电压下, 其发光强度高达 1000 cd/m^2 , 表现出非常突出的优越性。

4 化学接枝法

化学接枝法是制备溶解性能较好的离子-电子混合传导聚合物的另一个有效途径。Kang 等^[23]通过 *N*-烷基化将氯封端的聚乙二醇单甲醚(mPEGCl, MW~2000)接枝到完全还原态的聚苯胺主链上, 并通过改变 mPEGCl 与苯胺单元的摩尔投料比得到一系列接枝率不同的接枝共聚物(化合物 c), 它们在有机溶剂和水中表现出较好的溶解性能, 其中接枝率为 25.7% 的 mPEGCl-g-PANi 在水中的溶解度达到 $1.0 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 。

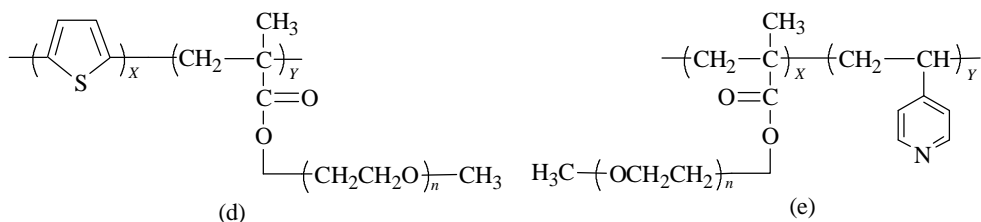


5 离子活性聚合法

阴离子活性聚合是一种合成可控结构聚合物的有效手段, 利用它可制备出由柔性 PEO 嵌段与含刚性杂环结构的嵌段所组成的离子-电子混合传导聚合物。这是因为嵌段共聚物经碱金属盐掺杂后, 聚氧乙烯嵌段成为离子导电相, 而聚杂环嵌段经低分子电子受体掺杂后形成电荷转移络合物而成为电子导电相。这种嵌段共聚物往往由于不同嵌段间存在热力学不相容的特性而形成微观相分离结构, 这样它们一方面能够改善含刚性链的电子导电聚合物的加工性能, 另一方面又能增加柔性离子导电聚合物的机械强度^[24,25]。

Li 等^[26]通过阴离子活性聚合制备了甲基丙烯酸 *w*-甲氧基八(氧乙烯)酯(MG8)与 3-甲基噻吩(3MT)的嵌段共聚物(化合物 d), 其中 3-甲基噻吩嵌段和氧乙烯嵌段经 TCNQ 和 LiClO_4 掺杂后分别成为电子导电相和离子导电相。当共聚物中 MG8 含量分别为 24% 和 31%, $\text{Li}^+/\text{EO}=0.1$ 时, 络合物的室温离子导电率均低于 10^{-9} S/cm 。增加共聚物中 MG8 的含量而其它条件不变, 离子导电相逐渐由非连续的分散相变成连续相, 当 MG8 含量增至 68% 时, 络合物的离子导电率提高了两个数量级, 达到 $5.6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。同样, 当 3MT 的含量由 27% 增至 76%, 络合物的室温电子导电率则在 $3.2 \times 10^{-7} \sim 3.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 之间变化, 其中 3MT 含量为 76% 的络合物具有最高的

电子导电率。他们^[27]还报道了甲基丙烯酸 ω -甲氧基八(氧乙烯)酯与 4-乙烯基吡啶(4VP)的嵌段共聚物(化合物 e), 经 TCNQ 和 LiClO_4 掺杂后所得络合物的混合导电率介于相应的离子与电子导电率之间。



6 结束语

人们对离子-电子混合传导聚合物的研究, 主要目的是为了利用它来提高微电子装置的导电性。它能同时提供离子和电子导电通道, 并能形成宏观均一的微观相分离结构, 用其代替电子导电聚合物与离子导电聚合物组成的简单复合物, 可避免材料的非均相性对装置性能产生的不利影响。因此, 离子-电子混合传导聚合物可用作全固态锂二次电池的正极活性材料、LEC 中的电致发光材料、电致变色器件中的对电极层材料、固态传感器中的敏感元件以及光刻技术等^[26,28-30]。

在离子-电子混合传导聚合物的研究中, 需要解决以下几个问题: (1)在不牺牲导电聚合物的电子导电率的同时提高其离子导电率; (2)提高其热性能和机械性能, 以利于加工利用。而目前文献中报道的基于 PEO 的离子-电子混合传导聚合物的制备方法主要有溶液共混法、IPN 法、接枝共聚法、化学接枝法以及阴离子活性嵌段共聚法, 这些方法各有优缺点。因此, 改进现有的制备方法或探索新的方法, 合成在微观相层次上结构可控的, 且性能良好的实用型材料, 是今后离子-电子混合传导聚合物的主要发展方向之一。

总之, 随着微电子技术的迅速发展, 兼具离子、电子导电性能的聚合物将会受到人们更多的关注, 并可能成为导电聚合物研究领域的一个新方向。

参考文献

- [1] I D Park. J. Appl. Phys., 1994, 75:1656~1666.
- [2] F Hide, M Diaz-Garcia, B Schwartz et al. Science, 1996, 73:1833~1836.
- [3] G Yu, J Gao, J C Hummelen et al. Science, 1995, 270:1789~1791.
- [4] P Novak, O Inganas, R Bjorklund. J. Power Sources, 1987, 21:17~24.
- [5] Q B Pei, G Yu, C Zhang et al. Science, 1995, 269:1086~1088.
- [6] G F Service. Science, 1995, 269:1042~1044.
- [7] J M Cowie, S H Cree. Rev. Phys. Chem., 1989, 40:85~92.
- [8] D F Shriver, B L Papke, R Dupon et al. Solid State Ionics, 1981, 5:83~88.
- [9] J Li, I M Khan. Macromolecules, 1993, 26:4544~4550.
- [10] J Li, I M Khan. Polym. Prep., 1994, 35:777~784.
- [11] 崔敏慧, 过俊石, 谢洪泉. 高等学校化学学报, 1996, 17(4):655~658.
- [12] H Q Xie, X D Huang, G G Wang. Eur. Polym. J., 1994, 30:1227~1230.
- [13] Q J Sun, H Q Wang, C H Yang et al. Thin Solid Films, 2002, 417:14~19.
- [14] J Roncali, F J Garnier. Phys. Chem., 1991, 95:8983~8989.
- [15] A Watanabe, K Mori, A Iwabuchi et al. Macromolecules, 1989, 22:3521~3525.
- [16] M Leclerc, G Daperno, G Zotti. Synth. Met., 1993, 55-57:1527~1533.
- [17] M Fabrizio, G Mengoli, M Musiani. Synth. Met., 1991, 44:271~278.

- [18] Y Wang, M F Rubner. *Macromolecules*, 1992, 25:3284~3290.
- [19] H S Moon, J K Park. *Macromolecules*, 1998, 31:6461~6468.
- [20] 柳娜, 官建国. *武汉理工大学学报*, 2003, 25(3): 1~3.
- [21] H Q Xie, J Liu, H Li. *Macromol. Sci. Chem.*, 1990, A27:725~731.
- [22] Q B Pei, Y Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118:7416~7417.
- [23] K L Tan, E T Kang, K G Neoh. *Chem. Mater.*, 2001, 13:581~587.
- [24] H S Nalwa. *Polymer*, 1991, 32:745~752.
- [25] I M Khan, D Fish, Y Delaviz et al. *Makromol. Chem.*, 1989, 190: 1069~1075.
- [26] J Li, E A Mintz, I M Khan. *Polym. Prep.*, 1993, 34: 485~486.
- [27] J Li, I M Khan. *Polym. Prep.*, 1993, 34:662~663.
- [28] 崔敏慧, 过俊石, 谢洪泉 等. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(4): 72~74.
- [29] Q J Sun, H Q Wang, C H Yang et al. *Synth. Met.*, 2002, 128: 161~165.
- [30] 陈希文, 李仲晓, 谢洪泉 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(8): 1301~1304.