

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 73/00

C08L101/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98126951.6

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227233A

[22]申请日 98.12.31 [21]申请号 98126951.6

[30]优先权

[32]97.12.31 [33]US[31]09/002091

[71]申请人 凯米特电子公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72]发明人 P·M·勒斯纳 J·T·基纳德

B·J·梅罗蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 使用自再生氧化剂的导电聚合物

[57]摘要

通过自再生氧化系统形成导电聚合物,该系统的构成是,用足量的可逆还原的金属盐通过氧化聚合环状单体,并遗留下还原的金属离子,且氧化剂的量足够的小,且在足以氧化还原的金属离子但避免了聚合物的氧化或降解的条件下进行。最优选的试剂组合包括在 pH 值范围是 2—7 之间的硝酸铁和少量的硝酸铵。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种形成导电聚合物的方法，它是通过接触 (a) 通过氧化以形成导电聚合物的可聚合单体，(b) 一定量的能氧化上述单体以形成导电聚合物和还原的金属盐的可还原金属盐，和 (c) 一定量的足以氧化还原的金属盐成为不具有能明显氧化所述导电聚合物的反应性金属盐的再氧化剂，而实现的。
5
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的单体选自由吡咯和亚乙二氧基噻吩组成的组。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的可还原金属盐是铁盐。
- 10 4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述的可还原金属盐是硝酸铁。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的再氧化剂是硝酸盐。
6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述的硝酸盐是硝酸铵。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中基底用含所述单体的第一种溶液浸渗，接着通过与含所述可还原金属盐和再氧化剂的第二种溶液接触，该基底被聚合物涂
15 敷。
8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述的第二种溶液显示的 PH 值范围是约 2 至约 7。
9. 根据权利要求 7 的方法，其中所述的第一种溶液含用于所述聚合物的掺杂剂。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中所述的掺杂剂是甲苯亚磺酸。
- 20 11. 一种用于制备电容元件的方法，包括下述步骤：
 - (a) 用包含下述成分溶液浸渗阳极化的阳极体：
 - (i) 通过氧化以形成导电聚合物的可聚合单体，(ii) 一定量的能氧化上述单体以形成导电聚合物和还原的金属盐的可还原金属盐，和 (iii) 一定量的足以氧化还原的金属盐成为不具有能明显氧化所述导电聚合物的反应性金属
25 盐的再氧化剂，和
 - (b) 让所述的导电聚合物在浸渗过的阳极体表面上形成。
12. 根据权利要求 11 的方法，其中浸渗步骤的 PH 值范围是 2—7。
13. 根据权利要求 11 的方法，其中浸渗步骤用吡咯单体、作为可还原的金属盐的硝酸铁和作为所述的再氧化剂的硝酸铵进行。
- 30 14. 根据权利要求 11 的方法，其中所述的可还原金属盐的用量是每摩尔单体

0.001—0.1 摩尔金属阳离子。

15. 根据权利要求 11 的方法，其中所述的再氧化剂的用量是每摩尔单体 1—2 摩尔。

16. 一种制备电容元件的方法，包括以下步骤：

5 (a) 用包含通过氧化形成导电聚合物的可聚合单体的第一种溶液浸渗阳极化的阳极体，

(b) 用含有 (i) 一定量的能氧化上述单体以形成导电聚合物和还原的金属盐的可还原金属盐，和 (ii) 一定量的足以氧化还原的金属盐成为不具有能氧化所述导电聚合物的反应性金属盐的再氧化剂的第二种溶液与浸渗的阳极体接触，

10 和

(c) 让所述的导电聚合物在浸渗过的阳极体表面上形成。

使用自再生氧化剂的导电聚合物

5 本发明涉及导电聚合物的制造方法和用途，该导电聚合物是通过单体与含有铁(Fe^{3+})和硝酸盐的组合物氧化得到的。

导电聚合物用于包括纤维、膜和涂料的许多应用领域。掺杂酸的聚苯胺经常是导电聚合物研究工作的焦点，且含有溶于溶剂的聚苯胺的溶液是可商购得到的。

10 对于导电聚合物最重要的用途之一是作为由压制粉制得的电容器中的电解质层。在这样的物质中，一种或多种导电聚合物的涂料可以用作在电介质氧化物层和电极之间的固体电解质。在一些系统中，多孔性的阳极氧化基底用含有所述的一种或多种单体浸渍。添加聚合剂(如果没有与所述单体混合)，且调节反应条件以聚合这些单体。接着清洗该聚合物，所述阳极被“重组”用以激活该阳极。可以
15 使用一些浸渍和重组的步骤。

一种重要的聚合剂是作为氧化剂的铁(Fe^{3+})盐以 1: 1 的摩尔比与单体混合，以聚合吡咯或亚乙二氧基噻吩(EDT)单体。该聚合反应可以在有机或水系统中进行，且得到的膜或粉是高导电的。参见，美国专利 US4697000 和 4847115(将强氧化剂和掺杂剂阴离子的组合用于吡咯聚合)和美国专利 US5035926(铁(III)盐用于
20 EDT 的聚合反应)。

不幸的是，上述反应的聚合反应速率是非常难以控制的。也难以去除所有通过该反应产生的亚铁(Fe^{2+})盐，特别是当氧化聚合反应在多孔体上就地发生时。在电容器中遗留的铁可以导致在潮湿的环境中高的泄漏电流率或离子迁移，或两者都会发生。

25 以前的人们曾经试图用另一种氧化剂代替铁盐，但不能生产出商业上可行的系统。过硫酸铵将足以进行氧化反应，但比铁盐更难以控制。使用分子氧以再生亚铁盐能降解该聚合物，并造成控制氧化活性水平的问题。参见，美国专利 US4604427，它公开了多种氧化剂将环状单体聚合成导电聚合物的用途。

具有用于氧化单体以形成导电聚合物而没有遗留下不能接受的含量的不需要的导电盐的可靠的系统是有益的。
30



本发明的一个目的是提供用于单体的氧化聚合以产生可控制反应的系统。

本发明的另一个目的是提供用于氧化聚合反应的系统，该系统能不降解或负面影响得到聚合物的聚合反应。

5 本发明还有的一个目的是提供一种氧化聚合反应系统，它可以用于在多孔表面上形成导电涂层。

通过本文的说明，根据本发明的这些以及其它的目的就会变得显而易见，根据本发明的方法，包括以下步骤：

10 本发明的氧化系统使用就地再氧化剂用以再氧化可还原的金属盐成分，以进行单体的氧化作用。通过减少可还原金属盐的量和再氧化剂的量以及所需的时间的这种组合可以使聚合反应的速度和程度得到控制，以在额外的单体可被聚合之前进行再氧化。

15 通过将通过氧化能够聚合的单体与自再生氧化系统接触，来形成导电聚合物。该氧化系统的自再生方面允许使用较少量的可还原金属盐且，因此，减少了潜在的残余的金属量，而不氧化或负面影响该聚合物。然而该再氧化剂由于在单体和再氧化剂之间的反应上有动态的或静态的限制，和聚合反应的速度没有关系。

20 本发明有益的可聚合单体包括在氧化条件下能聚合的物质，且该物质在用于涂敷单体和/或氧化系统成分的溶剂中或溶剂系统中不可溶。这样的物质一般包括环状单体例如，吡咯、亚乙二氧基噻吩(EDT)、苯胺和这样单体的替代类似物(例如，N-甲基吡咯、3-甲基吡咯、3, 5-二甲基吡咯、2, 2'-二吡咯、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺和N-苯基-1, 4-二氨基苯)。

该单体以足够的浓度被使用以形成所需链长度和厚度的聚合物，同时该聚合物为了对抗限制使用溶液的粘度的任何竞争需要，例如，渗透进细孔中以构成覆盖整个外露表面的均匀的涂层，而被平衡。

25 对于单体溶液，根据所需聚合物结构的种类，一般使用的浓度是在0.01-25wt%的范围内。精选的和最优化的单体溶液的浓度是在专用于制备聚合物产品的本领域普通技术人员已知掌握的范围内。对于覆盖具有细孔的物体的聚合物层，有益的单体浓度在合适溶剂中，一般是在约0.01-0.1wt%的范围内。

30 用于本发明的氧化系统包括以下组合：(a) 足够量的可逆还原的反应性金属盐通过氧化聚合可聚合单体以形成还原的金属盐和导电聚合物；和(b) 足够量的



再氧化剂在聚合条件下氧化还原的金属盐并再生上述反应性金属盐。优选，再氧化剂是要消耗掉的成分，作为再生氧化反应的结果，它被完全降解，且在聚合物中没有残留。用清洗溶剂清洗该聚合物将除去附着在聚合物表面上残留的盐。

用于本发明的反应性金属盐包括与再氧化剂阴离子相容的铁盐(Fe^{3+})、铜盐(Cu^{2+})和铈(Ce^{4+})盐，例如，硝酸铵再氧化剂建议使用硝酸铁作为金属盐。优选的反应性金属盐是铁盐。

反应性金属盐的用量在每摩尔单体约 0.001-0.5 摩尔的金属盐的范围内。优选，反应性金属盐使用浓度在每摩尔单体约 0.01 至约 0.1 摩尔金属阳离子的范围内。

再氧化剂是可还原化学品，能再生反应性金属盐，且形成无害的副产品或由氧化反应完全降解而不负面影响该聚合物或以足够高的浓度存在以引发单体的氧化反应。重要的是，没有适当地考虑到本发明的氧化系统仅仅是各个有用的氧化剂的混合物。合适的再氧化剂包括硝酸盐（例如，硝酸铵）、氧和其它化学用氧源。

再氧化剂的用量在每摩尔单体约 0.5 至约 2 摩尔之间的范围内。优选，再氧化剂的用量在每摩尔单体约 1 至约 2 摩尔之间的范围内。

当硝酸铁作为氧化剂而硝酸铵作为再氧化剂时，氧化系统的 PH 值优选被调节成约 2 至约 7 之间的范围内，优选范围是 4 至 7。在这些范围内，且典型的聚合温度是约 35°C 至约 85°C ，硝酸铵以充足的活性氧化铁盐，且形成反应性铁盐以完成没有出现氧化成品聚合物的聚合反应。

用具有互相相容的溶剂或溶剂系统，所述单体和氧化系统可以分别或同时被涂敷（在不利于聚合反应条件下）。本发明适于使用的合适的溶剂包括水、醇（甲醇、乙醇、异丙醇等）、酮（例如，苯乙酮）、卤化烃（例如二氯甲烷、氯仿和四氯化碳）、酯（例如、乙酸乙酯或乙酸丁酯），芳香烃（例如，苯、甲苯或二甲苯）、脂族烃（例如、戊烷、己烷、庚烷和环己烷）、腈（例如、乙腈和苄腈）、亚砷（例如，二甲基亚砷），和事实上不负面影响单体的沉积和聚合的任何其它溶剂。

聚合物掺杂剂一般通过与所用的单体溶液混合或通过含氧化系统的溶液加入到聚合物中。用于聚苯胺基聚合物的酸掺杂剂一般选自磺酸阴离子（例如，二壬基萘磺酸（DNSA）、甲苯磺酸、十二烷基汽油磺酸、樟脑磺酸、烯丙基磺酸、1



一丙烷磺酸、1-丁烷磺酸、1-己烷磺酸、1-庚烷磺酸、苯磺酸、苯乙烯磺酸、萘磺酸，包括其同系物和类似物)和羧酸(例如，乙酸和草酸)。优选的有机磺酸掺杂剂包括甲苯磺酸、十二烷基汽油磺酸和樟脑磺酸。

5 由本方法得到的聚合物可以用来形成许多不同的导电物质包括纤维、膜、涂料(特别是用于消除静电的涂料)、涂敷的物品、电池、电解传感器和电容元件。该聚合物可以用许多技术手段包括喷涂、刮涂、刷涂、印刷、浸渍和浸渗在有或没有加压或真空的外部支援下，涂敷到基底上。

10 特别有重要性的一个涂敷的物质是电容元件，它使用导电聚合物作为涂敷在电介质基层上的固体电解质。构成电容元件的电子管金属优选是由当物体带正电时构成绝缘膜的物质制成的。当该物体带负电时，该膜会导电。合适的物质包括IV族和V族的金属(特别是铌、钽、锆和钛)和铝。

15 当阳极元件由粉构成时，合适的粉粒径是在0.05至50微米之间。这些粉末是在采用或不采用粘合剂的情况下压制的，以构成具有约30—70%理论密度的绿色阳极物体。该绿色物体接着在约1200°C至约1800°C的范围内被烧结。铝优选以

20 该阳极元件接着通过在电解质溶液中在3—4倍于元件额定电压的形成电压下悬浮所述烧结的物体，从而被“阳极化”。例如，额定电压是10伏的典型部件，将会在30—40伏，经常是35伏处形成。合适的电解质溶液包括具有或不具有增稠剂、溶剂、助溶剂、表面活性剂或其它常用添加剂的溶于水中的磷酸或硝酸铵。

25 一旦被阳极化，该阳极元件通过将溶剂中含单体或任何掺杂剂的溶液中的电容元件浸渗的方式，用一层或多层导电聚合物涂敷。如果在成熟的促进聚合的条件下进行，用于单体和掺杂剂的溶剂系统也可以包括本发明的氧化系统成分。被涂敷元件接着被加热以聚合上述单体并去除溶剂。合适的加热温度是在约35°C至约120°C的范围内，优选35°C至85°C。涂敷有聚合物的电容元件接着通过在酸性重组溶液中一次或多次浸渍该元件而被“重组”。

30 在加热步骤期间通过由可还原金属盐的氧化，上述单体聚合。该金属盐从而被还原。除非另外去除，该还原金属盐会令人不愉快地导致在成品元件中高的泄漏电流值或在潮湿的环境中的离子迁移。然而在合适的条件下，本发明的再氧化成分具有足够的氧化潜能以氧化还原的金属盐形成更稳定的、可还原的金属盐结构。这种盐在原始溶剂中可溶且可以从元件中被去除，在最终的电容元件中伴随

99.01.00 9999999999

的任何残留单体或副产品物料是不受欢迎的，可以通过用水、溶剂/或表面活性剂清洗的方式，容易地被去除。优选清洗剂包括甲醇、异丙醇或丙酮。

电解质层的厚度可以通过重复上述方法步骤直至实现足够的厚度的方式来增加。一般来说，该聚合物涂层可以用1—20次的浸渗、加热和清洗步骤建造。

5 该重组的电容元件接着就进行收尾工作以制成为成品。收尾产品一般需要一个无掺杂固体电解质聚合物的外涂层，用电极图案印刷该元件，用非导电物质例如，环氧树脂对该装置进行包装密封，并形成多元件的组合（如果需要的话）。这样的电容器的阳极体优选由象铝或钽这样的电子管金属制成，且钽在这两者之间一般更优选。特别优选的是烧结的钽粉块。

10 在本发明的一种方法中，烧结的钽阳极体用相对稀的单体溶液浸渗。真空或加压可以用来增强上述溶液渗透进该阳极体的微孔和空隙。上述浸渗过的阳极体接着与PH范围是2至7，优选是4—7，含硝酸铁和硝酸铵的溶液接触，用来在整个阳极体表面和其孔隙中进行聚合物的聚合。硝酸铵具有足够的反应活性以再氧化由反应中形成的铁盐，且使得铁盐可用于进一步聚合直到单体或再氧化剂耗尽。残留的金属盐接着从表面清洗掉。

实施例

实施例 1

硝酸铵（1gm）、硝酸铁（0.13gm）和对甲苯磺酸（1.05gm）和亚乙二氧基噻吩（2.25gm）被加入到50ml的异丙醇中。该溶液是桔黄色且PH值范围是4—7。

20 将几滴溶液置于载玻片上。蒸发掉醇溶剂，遗留下粉状的黑色沉淀物。该沉淀物经测试发现能导电。