

聚-3,4-乙烯二氧噻吩导电聚合物 纳米粒子的制备及性能

杨亚杰, 蒋亚东, 徐建华, 应智花

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要 采用反向胶束合成法, 以二乙基磺基琥珀酸钠 (AOT) 形成的反胶束为模板制备了导电聚合物聚-3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 纳米粒子. 用紫外-可见-近红外光谱、红外光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜及透射电镜等手段对 PEDOT 粒子进行了表征. 研究了纳米粒子的导电性能并采用石英微天平 (QCM) 对纳米粒子的气敏特性进行了分析, 对相应导电机理及气体敏感机理进行了讨论.

关键词 反胶束; 聚-3,4-乙烯二氧噻吩; 导电聚合物; 纳米粒子; 气敏性能

中图分类号 O647.2 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)09-1739-04

近年来, 以表面活性剂自组装体系为介质制备导电聚合物超微粒子已取得了很大的进展^[1-5]. Ichinohe 等^[6]报道了采用反向胶束法合成导电聚苯胺, 对其结构进行了常规表征; 井新利等^[7]利用氯乙烯基苯基醚为乳化剂, 正己醇为助乳化剂得到了以苯胺盐酸盐为水相, 正己烷为分散介质的反向乳液合成导电聚苯胺纳米粒子. 导电聚合物纳米粒子具有比块体材料大得多的表面积^[8,9], 因而将其作为气体敏感材料时, 能有效地提高器件的灵敏度^[10-13]. 导电聚合物聚-3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 具有高的电导率, 优良的稳定性, 对二氧化氮、氨气以及部分有机气体具有较好的敏感特性. 目前, 对导电聚合物纳米粒子的研究主要集中于制备及表征方面, 而对聚合物纳米粒子的导电及气体敏感性能方面的研究较少. 本文以阴离子表面活性剂二乙基磺基琥珀酸钠 (AOT) 形成的反胶束为模板, 引入三氯化铁为氧化剂, 在反胶束界面进行 3,4-乙烯二氧噻吩单体 (EDOT) 的聚合反应, 制备了粒径小而均匀的 PEDOT 纳米粒子, 研究了纳米粒子的导电性能及气体敏感性能, 并对相应的机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4-乙烯二氧噻吩单体购于德国拜耳公司; 二乙基磺基琥珀酸钠及其它化学试剂均购于 Aldrich 公司(美国); 水为超纯水 (UPH 超纯水系统, 成都康宁实验专用纯水设备厂).

ZK-82V9 型真空干燥箱 (成都弘宇烘箱制造厂); DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器 (浙江华达电子仪器设备公司); SZ82 数字四探针测试仪 (苏州白神科技有限公司); DT-1000CE 型紫外-可见-近红外光谱仪 (美国莱伯泰科有限公司); Nexus 型傅里叶变换红外分光光谱仪; SEM 4200 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司); Scienta ESCA200 型 X 射线光电子能谱分析仪 (英国 Garnett 公司) (真空度为 3×10^{-10} Pa, 单色 Al K α 射线源); TEM 采用 JEC-200 型透射电子显微镜 (NEC); 气敏测试元件为石英晶体微天平, 选用基频为 8 MHz 10AT 切型镀金电极; 膜厚及晶振频率变化分别由 MCQ-5 型膜厚振荡器 (石家庄中仪泰谱有限公司) 和 SS7200 智能计数器 (沈阳托克智能设备公司) 监测, 气体测试室为自制, 所有测试均在室温条件下进行.

1.2 PEDOT 纳米粒子的制备

取 3.8 g AOT 溶于 15 mL 正己烷中, 然后将 0.47 mL 含微量水的三氯化铁溶液 (10.2 mol/L) 缓慢

收稿日期: 2006-12-19.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 60372002) 资助.

联系人简介: 蒋亚东, 男, 博士, 教授, 主要从事有机电子材料及传感器研究. E-mail: jj_eagle@163.com

注入到 AOT 溶液中, 搅拌, 形成 AOT 反向胶束溶液. 再将 0.45 g EDOT 单体加入到混合溶液中, 搅拌, 溶液的颜色由黄色逐步变为黑色, 表明 EDOT 发生聚合. 聚合反应持续 12 h 后, 分离清液及沉淀物, 将黑色沉淀物用乙醇清洗后, 在 60 °C 真空中烘干得到 PEDOT 粒子. 普通 PEDOT 粒子的制备采用油/水化学聚合.

1.3 电导率及气敏性能测试

将分离得到的聚合物粒子用压片机压成圆片后用 SZ82 数字四探针仪进行测量. 气敏性能分析前, 先将聚合物粒子溶于乙醇中并超声处理 15 min 后, 用微量取样器取适量溶液滴于石英晶体微电平电极上, 待溶剂挥发后再进行测量.

2 结果与讨论

2.1 PEDOT 纳米粒子的表征

图 1 为未分散 PEDOT 纳米粒子的 SEM 及分散后的 TEM 形貌图. 由图 1 可见, PEDOT 纳米粒子的大小均匀, 粒径约为 30 ~ 40 nm. 说明当 AOT/正己烷溶液与含微水相的 FeCl₃ 溶液混合后, AOT 形成反向纳米胶束. 同时, Fe³⁺ 离子吸附于 AOT 离子化基团并附着于反胶束界面上形成氧化剂活性点, 引入的 EDOT 单体在氧化剂活性点上发生聚合, 形成小粒径的 PEDOT 纳米粒子.

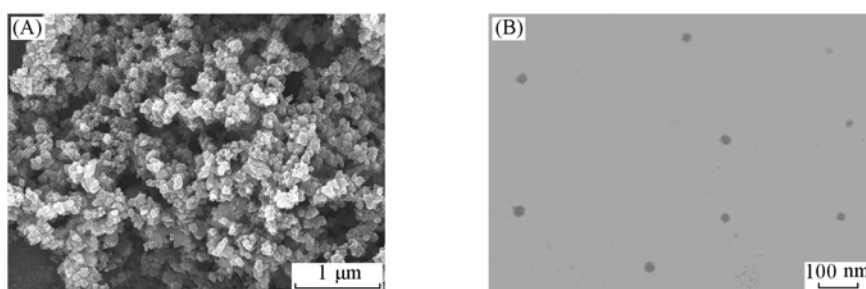


Fig. 1 SEM (A) and TEM (B) images of PEDOT nanoparticles prepared by reverse micelles method

图 2 为 PEDOT 纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图. 由图 2 可见, PEDOT 纳米粒子在 880 nm 左右出现强吸收峰, 用 HCl 气体后处理后, 发现 880 nm 处的峰值得到增强, 用氨水对纳米粒子进行处理后发现, 880 nm 处的峰强减弱, 而在 590 nm 处出现强吸收峰. 其中 880 nm 处的谱峰对应于 PEDOT 中的极化子和双极化子吸收, 表明生成的 PEDOT 导电聚合物被 Cl⁻ 部分掺杂^[9], 而 HCl 气体的进一步处理使得 PEDOT 纳米粒子被进一步掺杂, 更多的 Cl⁻ 进入到 PEDOT 主链中, 极化子和双极化子数量增加. 590 nm 处的吸收峰对应于脱掺杂后 PEDOT 中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁^[9], 表明氨水的处理使得 PEDOT 纳米粒子恢复到未掺杂的状态. 粒子的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析也表明生成的 PEDOT 纳米粒子被 Cl⁻ 部分掺杂 (如图 3). XPS 谱图于 168.9 和 172.5 eV 处出现双峰结构, 前者对应于 PEDOT 中的 S, 后者对应于被 Cl⁻ 掺杂的 S. 在用 HCl 气体对制备的粒子进行处理后, 发现 172.5 eV 处的峰值得到增强, 说明有更多的 Cl⁻ 进入到 PEDOT 的主链中, 进一步对 PEDOT 进行掺杂.

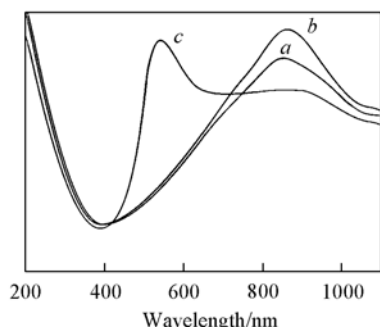


Fig. 2 UV-Vis-NIR spectra of PEDOT nanoparticles

a. As-prepared; b. treated by HCl for 15 min;
c. treated by ammonia for 15 min.

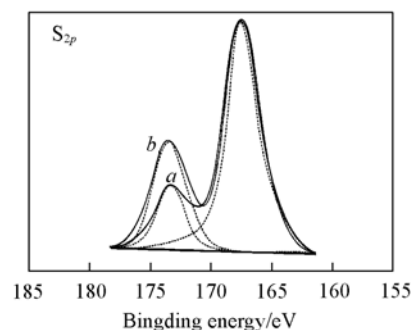


Fig. 3 S_{2p} XPS spectra of as-prepared PEDOT (a) nanoparticles and after being treated by HCl (b)

The float line corresponding to fit peaks of PEDOT.

图4为PEDOT纳米粒子和用氨水处理后的PEDOT纳米粒子的傅里叶红外光谱图,由图4可见,在 1507 和 1322 cm^{-1} (对应苯环中的C—C和C=C的伸缩振动); 1189 , 1073 和 1044 cm^{-1} (对应噻吩环中的C—O—C键的伸缩振动)及 983 , 825 和 688 cm^{-1} (对应于噻吩环中C—S键的伸缩振动)处出现吸收峰,同时在 1640 cm^{-1} 左右谱图出现吸收峰(箭头所示),Ram等^[11]认为 1640 cm^{-1} 左右吸收峰反映了PEDOT的掺杂程度.用氨水对制备的PEDOT纳米粒子进行处理发现, 1640 cm^{-1} 处的峰削弱并向波数较低的位置移动(图4谱线*b*).氨水处理使PEDOT恢复到未掺杂的状态,由于其它峰的位置未发生变化,而只有 1640 cm^{-1} 处的峰发生位移,说明 1640 cm^{-1} 处的峰可以反映PEDOT被掺杂的程度,这与Ram等^[11]的推断一致.

2.2 PEDOT 纳米粒子的导电性

PEDOT纳米粒子的电导率采用四探针测试仪进行测试,其薄片(约 0.5 mm)的电导率为 10.2 S/cm ,比普通PEDOT粒子的电导率(1.3 S/cm)高一个数量级.对纳米粒子用甲基苯磺酸处理后发现,电导率值(60.5 S/cm)增加较大,说明PEDOT被进一步掺杂,用氨水对掺杂的PEDOT纳米粒子处理 20 min 后,电导率值(0.28 S/cm)下降幅度较大.甲基苯磺酸的处理使得更多的掺杂对离子进入PEDOT主链,导致极化子与双极化子的增加,电导率增加,氨水的处理则使得PEDOT恢复到未掺杂状态,电导率下降^[9].实验还发现,用甲基苯磺酸和氨水对复合膜进行处理后,电导率上升的程度不如下降的明显,这可能是由于PEDOT纳米粒子在制备过程中已经被部分掺杂,导致对PEDOT氧化(还原)的程度不同.

2.3 纳米粒子的气体敏感性

图5为不同PEDOT粒子气敏特性的比较.在 $2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 氨气条件下,有PEDOT纳米粒子沉积的器件响应时间约为 30 s ,用氮气稀释氨气后,PEDOT粒子的脱附较快,器件基本恢复到起始频率(图5谱线*a*).而对于普通PEDOT粒子,响应时间较长,而且器件的恢复特性较差(图5谱线*c*).说明PEDOT纳米粒子提供了较好的吸附脱附条件,使得氨气较快地吸附并从纳米粒子表面脱附,器件具有较快的响应及恢复速度.

实验中还发现,在PEDOT纳米粒子的合成过程中加入了适量的甲基苯磺酸,对PEDOT纳米粒子的气敏性能有一定程度的影响,加入适当的甲基苯磺酸后所获得的粒子其气体响应恢复速度更快(图5谱线*b*).对两种合成方法所获得的粒子进行SEM电镜分析,结果表明,这两种粒子的粒径大小

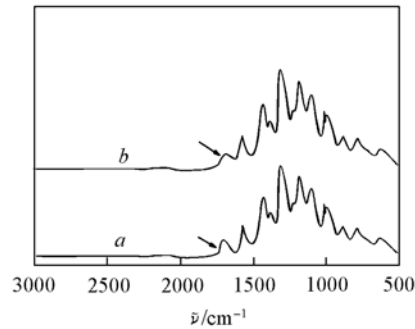


Fig. 4 FTIR spectra of PEDOT nanoparticles

a. Doped; *b.* treated by ammonia.

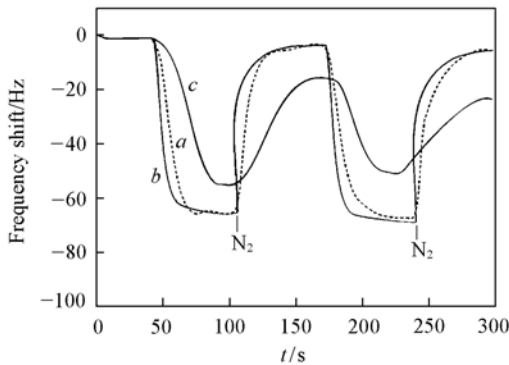


Fig. 5 Response of as-prepared PEDOT nanoparticles (*a*), toluene-*p*-sulfonic acid doping PEDOT nanoparticles(*b*) and conventional PEDOT particles to NH_3 gas($2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$) (*c*)

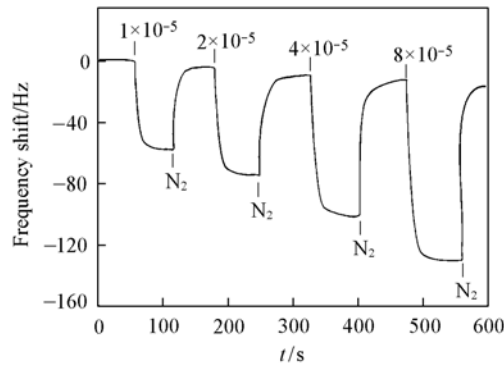


Fig. 6 Reversible and reproducible response of PEDOT nanoparticles upon the periodic exposure to the NH_3 gas with varied concentrations

相当,表明苯磺酸的引入并没有影响到纳米粒子的粒径大小.在聚合过程中,由于苯磺酸掺杂的作用使得聚合物粒子的导电性增加,影响到粒子的敏感性能.另外还发现,用苯磺酸掺杂的纳米粒子在溶液中分散性能更好.对于引入甲基苯磺酸能改善 PEDOT 粒子分散性的原因,可能是苯磺酸引起纳米粒子的荷电状态变化,降低了粒子团聚的可能性,使得粒子能够更好地分散.

为了进一步研究在不同氨气浓度条件下 PEDOT 纳米粒子的响应恢复特性,将 PEDOT 粒子的周期性暴露于氨气中,响应恢复曲线如图 6 所示.由图 6 可见,随着不同浓度氨气的注入,扩散进入纳米粒子的气体分子增加,导致吸附量的增加,器件的频率出现不同的变化,且呈现出一定的线性响应趋势,说明采用反向胶束法合成的 PEDOT 纳米粒子对氨气具有较好的敏感特性.

参 考 文 献

- [1] LIU Cheng-Zhan(刘成站), CHU Ying(褚莹), XING Shuang-Xi(邢双喜), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(12): 2239—2242
- [2] HE Xu(何煦), LI Hong-Bo(李宏波), HUANG Jian-Bin(黄建滨). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(2): 287—290
- [3] XING Shuang-Xi(邢双喜), CHU Ying(褚莹), SUI Xiao-Meng(隋晓萌). Chinese J. Appl. Chem.(应用化学)[J], 2004, **21**(12): 1315—1319
- [4] HUANG Mei-Rong(黄美荣), LI Xin-Gui(李新贵). J. Tongji University(同济大学学报)[J], 2005, **33**(1): 83—87
- [5] LIAN Hong-Zhou(连洪洲), SHI Chun-Shan(石春山). Chemistry(化学通报)[J], 2004, **10**(5): 333—348
- [6] Ichinohe D., Arai T., Kise H.. Synth. Met. [J], 1997, **110**(1): 17—22
- [7] JING Xin-Li(井新利), ZHENG Mao-Sheng(郑茂盛), LAN Li-Wen(蓝立文). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)[J], 2000, **16**(2): 23—25
- [8] McQuade D. T., Pullen A. E., Swager T. M.. Chem. Rev. [J], 2000, **100**(25): 2537—2544
- [9] Kim B. J., Oh S. G., Han M. G., *et al.*. Synth. Met. [J], 2001, **122**(16): 297—304
- [10] Pfluger P., Street G. B.. J. Chem. Phys. [J], 1984, **80**(13): 544—549
- [11] Ram M. K., Adami M., Faraci P., *et al.*. Polymer[J], 2000, **41**(2): 7499—7506
- [12] Groenendal B. L., Jonas F., Freitag D., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2004, **23**(17): 81—88
- [13] Vilanova X., Liobet E., Brezmes J., *et al.*. Sens. Actuators B[J], 1998, **48**(9): 425—433

Preparation and Properties of Conducting Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanoparticles

YANG Ya-Jie, JIANG Ya-Dong*, XU Jian-Hua, YING Zhi-Hua

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films & Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) nanoparticles was prepared by reverse micelles technique. The nanoparticles were characterized by UV-Vis-near IR(UV-Vis-NIR) adsorption spectrum, IR spectrum, X-ray photoelectron(XPS), scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). The results confirmed that size distribution of this particle was 30—40 nm and the nanoparticles has been doped by Cl⁻ during synthesis process. The conductivity of nanoparticles was investigated by four-probe and it has been found that this nanopartices showed higher conductivity(10.2 S/cm) than conventional one. Furthermore, the gas sensitivity of nanoparticles deposited on quartz crystal microbalance(QCM) was studied and the nanopartices deposited device exhibited excellent sensitivity to NH₃ gas at low concentration. The mechanism of conductivity and gas sensitivity of the nanoparticles are also included in this paper.

Keywords Reverse micelle; PEDOT; Conducting polymer; Nanoparticle; Gas sensitivity

(Ed.: S, I)