

聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的合成与表征

哈恩华¹, 黄大庆¹, 哈恩平², 王智勇¹, 一鹤雁¹

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 石家庄石焦化工有限责任公司, 石家庄 050031)

摘要: 为制备出导电性能优良的有机透明导电涂层, 需要把具有导电性的碳纳米管在树脂中组装成一体化导电结构网络。本文运用可以在树脂中自组装的导电聚乙撑二氧噻吩来实现碳纳米管自组装的方法, 合成出了导电聚乙撑二氧噻吩纳米薄膜均匀覆盖的导电聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物, 并运用透射电镜 (TEM)、傅立叶红外光谱 (FTIR) 和四探针法对其进行了分析与表征, 结果发现在碳纳米管含量为 1% 时, 纳米复合物的导电率可达到 100 S/cm, 而碳纳米管和聚乙撑二氧噻吩的导电率分别为 10.4 S/cm 和 14.3 S/cm。

关键词: 聚乙撑二氧噻吩; 碳纳米管; 纳米复合物

中图分类号: TQ316.6 O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)05-0062-04

聚合物透明导电材料因其导电性可在大范围内可调、韧性好、易加工成型、易大规模工业化生产而逐渐引起广大研究者的兴趣^[1,2]。目前研究的聚合物基透明导电材料主要有网络掺杂聚合物、本征导电聚合物以及超微导电颗粒 / 超细导电纤维填充聚合物等三种类型, 虽然导电相不同, 加入导电相的方式也不同, 但它们都是通过再在聚合物绝缘介质中把超细导电相变成相互连接的导电网络, 从而实现整体材料既具有透明性又有导电性。碳纳米管 (CNTs) 由于兼具一维纳米线性和导电性能, 使得其在透明导电材料中的应用成为可能, 但要使得填充后的复合物达到填充物的导电水平, 碳纳米管在树脂中的填充量要达到 20% 以上^[3], 这使得材料透明性能难有好的表现。如果把纳米碳管这种一维纳米线性材料在树脂内形成一种首尾互相连接的网络结构, 那么它就好比单纯的填充使复合物具有更好的透明性和更高的导电性, 并能大量节省碳纳米管材料, 正是基于这种思路或其它相关研究, Hamon A 等研究利用单壁碳纳米管制成均相的溶液体系^[4]; Martin C R 等研究了把单壁碳纳米管通过一定的分散方法制成可组装的单元^[5]; Anna C 等发展了把碳纳米管和碳纳米棒等材料利用三相体系组装成二维和三维立体一体化导电网络的计算机模拟结果, 目前

尚未报道有实验结果^[6]。

人们对导电高聚物聚苯胺的深入研究发现, 用导电聚苯胺通过一定的方法制备的复合导电材料在填充量为 1% 时仍能表现出导电聚苯胺材料的本征导电性能, 有时甚至表现出比本征导电性更高的电性能, 研究发现有分散在树脂中的导电聚苯胺微相具有自组装功能, 自动在绝缘树脂中形成三维互穿结构导电网络, 而且通过一定的分散方法实现了导电聚合物的剪切取向提高了导电聚苯胺分子的有序性, 从而使少量的填充取得了本征甚至比本征导电性更高的电性能^[7]。由于高聚物在树脂中的自组装特性和碳纳米管的一维纳米结构特征, 根据 Martin C R 有关导电高聚物内孔合成导电聚苯胺纳米纤维发现其导电性随内孔模板孔径的减小, 其导电性有大幅度提高的报道^[8], 我们以碳纳米管为模板, 合成了聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物, 希望这种纳米复合物既结合碳纳米管和导电聚乙撑二氧噻吩的导电性, 又结合碳纳米管一维线性纳米形态和导电聚乙撑二氧噻吩的自组装特性, 制备出新型高性能聚合物基透明导电材料。

以碳纳米管作为一维纳米级模板, 合成出了聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物, 运用 TEM, FTIR 和四探针法对其进行了分析与表征, 结果发现这种复合物的导电性较碳纳米管和聚乙撑二氧噻吩自身导电性都有较大程度的提高。

1 实验部分

将一定量的碳纳米管超声分散在溶解有 FeCl_3

收稿日期: 2007-04-02; 修订日期: 2007-06-11

基金项目: 总装预研重点基金 (6140510) 与航空基金 (04G21008)

作者简介: 哈恩华 (1974—), 男, 硕士, 工程师, (E-mail) haenhua@yahoo.com.cn

的溶液中,控制反应温度,加入一定数量的乙撑二氧噻吩单体后,搅拌反应 24h 后,经过滤、洗涤和真空干燥得到聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物。

通过微栅法制得透射电镜样品,利用日立 H-800 型透射电镜在 200kV 下对材料进行形貌分析;通过 KBr 压片法制样,利用 NZXUS-470 型 FTIR 对这种纳米复合物及相关材料的红外特征进行了分析对比;用压机压成 $\phi 12\text{mm}$ 的试样片,利用 SDY-4 型四探针电阻测试仪测定其电导率。

2 结果与讨论

2.1 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的形态

图 1 为碳纳米管的 TEM 原貌,从图中可以看出,碳纳米管的直径在 10~30nm 之间,并且碳纳米管长径比很大。图 2 和图 3 为放大不同倍数聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物 (CNTs 含量为 1%) 的 TEM 照片,可以看出,聚乙撑二氧噻吩均匀复合在碳纳米管的表面,而且是较理想的纳米复合。在合成过程中通过不断调整合成物的浓度来调整导电聚乙撑二氧噻吩的生长速度和其在碳纳米管上的沉积速度,同时通过调节速度减少或消除聚乙撑二氧噻吩在溶液中自动聚集成核的可能性,从而实现碳纳米管表面均匀包覆上一层导电聚乙撑二氧噻吩,并且在碳纳米管之外没有游离聚乙撑二氧噻吩颗粒存在。从图 2 中我们还可以看出,在碳纳米管上的聚乙撑二氧噻吩是呈毛刺状,可以推断出慢慢沉积在碳纳米管表面的聚乙撑二氧噻吩应是逐渐成核生长,而不是无定形态沉积,更像是晶体的生长,因而可以进一步推断,导电高聚物的这种生长方式可以使它以更规则的方式排列在一起,碳纳米管在聚乙撑二氧噻吩的生长过程中起到模板的作用,它可以作为导电高聚物生长成核点的聚集地,因而导电聚乙撑二氧噻吩通过这种方式所获得的产物应具有更大的分子有序性和取向性。

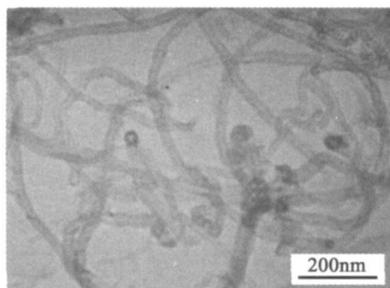


图 1 碳纳米管 TEM 照片

Fig. 1 TEM of carbon nanotubes

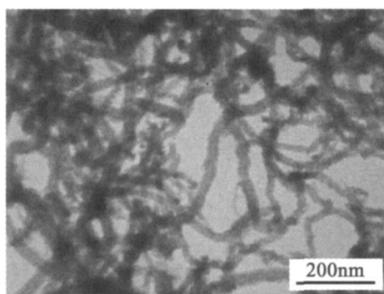


图 2 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管 (1%) 复合物的 TEM 照片

Fig. 2 TEM of PEDOT / CNTs (1%) nanocomposites

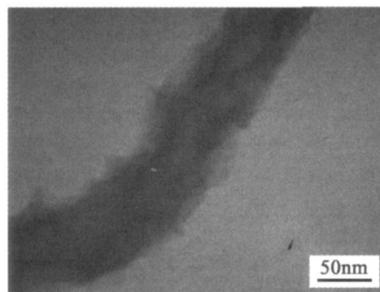


图 3 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管 (1%) 复合物的单根 TEM 照片

Fig. 3 TEM of one of PEDOT / CNTs (1%) nanocomposites

2.2 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的红外光谱分析

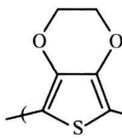


图 4 为聚合物 $[-C-O-]_n$ 的红外光谱图,如

图中所示, 1058cm^{-1} , 969cm^{-1} 分别对应于聚合物结构中的 $[-C-O-]$, $[-C-S-]$ 结构, 1145cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1666cm^{-1} 分别对应于 $[=C-C=]$, $[-C-C-]$, $[-C=C-]$ 结构, 1508cm^{-1} , 2920cm^{-1} 分别对应于 $[-CH_2-]$ 结构中 $[C-H]$ 键的弯曲振动和伸缩振动,另外单体结构中的 $[=CH-]$ 本应在 $3000-3100\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰而在聚合物红外谱图中没有出现,因此可以断定此处的 H 已经被氧化并且已经打开进行连接。

另外还测定了不同碳纳米管含量的聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的红外谱,如图 5 所示。对比聚乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 红外谱图,可以发现碳纳米管 (CNTs) 含量 30% 和碳纳米管含量 10% 谱图中对应的 $[-C-O-]$, $[-C-S-]$, $[=C-C=]$, $[-C-C-]$, $[-C=C-]$, $[C-H]$ 所处的波数在

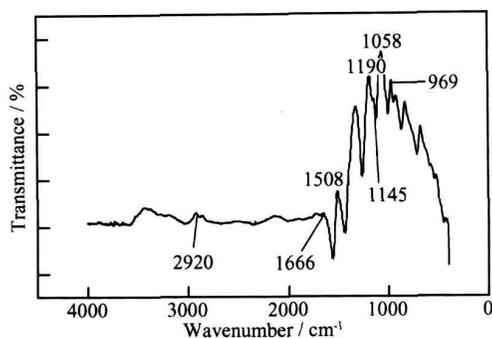


图 4 聚乙撑二氧噻吩的红外光谱图

Fig. 4 The FTIR spectrum of PEDOT polymer

不断降低, 并且碳纳米管含量 10% 复合物比含量 30% 的要低, 这说明复合物的共轭效应提高后, 电子更易于流动。但是在 1% 时, 这些峰值所处的波数相对于 10%, 30% 含量的聚乙二氧噻吩 / 碳纳米管复合物所处的波数有所提高, 并且和聚乙二氧噻吩聚合物的波数基本相近。这可能是由于在碳纳米管低含量时, 在红外测试时, 其过低的含量很难在红外中表现出来造成的。

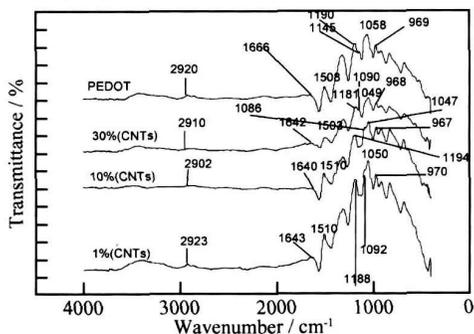


图 5 不同含量 (CNTs) 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物及 PEDOT 红外光谱图

Fig. 5 The FTIR spectrum of PEDOT and PEDOT / CNTs composites

2.3 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的导电性能

图 6 为不同碳纳米管含量时的聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的导电性能, 从图中可以看出, 复合体系的导电性当碳纳米管含量低于 10% 时明显高于聚乙撑二氧噻吩和碳纳米管单独测量的导电性能。Martin C R 利用纳米孔作为模板合成碳纳米管 / 聚苯胺导电复合物^[8], 并测得该材料的导电性随纳米孔径的减小而逐渐增加, 而且纳米孔径越小, 导电聚苯胺在孔径的取向性越高, 导电性也就越高, 证明这种导电性的提高是因为合成的导电聚苯胺分子在纳米孔内壁附聚生长过程中增加了导电聚苯胺分子的取向性, 从而提高了整体材料的导电性。在

本实验中同样发现导电性提高的现象。根据 Martin C R 理论推断, 在碳纳米管和导电聚乙撑二氧噻吩纳米复合的过程中, 碳纳米管对导电聚乙撑二氧噻吩的产物形态同样起到了模板的作用, 在这里这种模板是碳纳米管的外壁而不是内壁, 这种外壁模板为导电聚乙撑二氧噻吩分子晶体有序性以及更长范围的分子有序性提供了基础, 因而使其导电性得以提高; 如果纳米管的直径更小, 促使合成上去的导电高聚物均沿着碳纳米管外壁排列, 聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物的导电性还可以进一步提高。

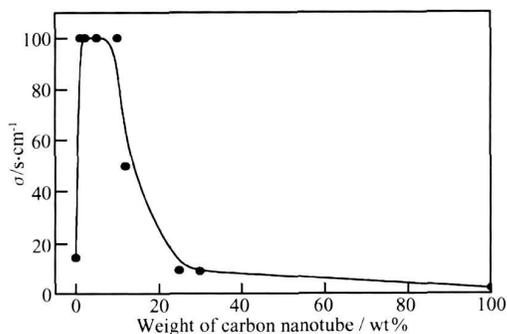


图 6 不同碳纳米管含量的复合物的导电率变化

Fig. 6 Conductivity vary with different CNTs content

从图 6 中也可以看出在碳纳米管含量较高时, 如在 30%, 25% 时, 其电导率反而不如纯聚乙撑二氧噻吩的电导率高, 究其原因, 在碳纳米管含量较高时, 其复合物仍然大部分以游离状态存在, 一方面是由于碳纳米管的高含量使得其复合物内部的无序性影响了电子的定向流动; 另一方面是由于碳纳米管的添加所带来的影响不能补偿这种导电高聚物本身的电导率的损失。

3 结论

以碳纳米管作为导电聚乙撑二氧噻吩的合成模板, 通过化学合成方法制备了聚乙撑二氧噻吩 / 碳纳米管复合物, 在一定的碳纳米管含量时所制备的纳米复合物的导电性较碳纳米管和聚乙撑二氧噻吩自身的导电性都有了较大幅度的提高。在碳纳米管含量为 1% 时, 纳米复合物的导电率可达到 100 S/cm, 而碳纳米管和聚乙撑二氧噻吩的导电率分别为 10.4 S/cm 和 14.3 S/cm。证明复合在碳纳米管上的导电聚乙撑二氧噻吩具有更大的分子有序性和取向性, 为制备新型高性能的聚合物基透明导电材料提供了可能。

参考文献:

- [1] FENG W, YOSHINO K. Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization [J]. *Carbon*, 2003, 41(8): 1551– 1557.
- [2] MOHAMMAD R K, CHUL J L, YONG T P. SWNTs coated by conducting polyaniline. Synthesis and modified properties [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 151(2): 131– 135.
- [3] KRYSZEWSKI M, PRZYLUCKI J, ROTH S. Heterogeneous conducting polymeric systems: dispersions, blends, crystalline conducting networks: an introductory presentation [J]. *Synthetic Metals*, 1991, 45(3): 289– 296.
- [4] HAMON A, CHEN J, HADDON R. C. Dissolution of single-walled carbon nanotubes [J]. *Adv Mater*, 1999, 11(10): 834– 840.
- [5] SILVIA D V, MARTIN C M. Toward colloidal dispersions of template-synthesized polypyrrole nanotubes [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1738– 1741.
- [6] PENG D W, VALERI F Q, BALAZSA C. Forming supramolecular networks from nanoscale rods in binary phase-separating mixtures [J]. *Science*, 2000, 288(5472): 1802– 1804.
- [7] WESSLING B. Scientific and commercial breakthrough for organic metals [J]. *Synthetic Metals*, 1997, 85(1): 1313– 1318.
- [8] MARTIN C R, CAI Z H. Molecular and supramolecular origins of enhanced electric conductivity in template-synthesized polyelectrocyclic fibrillar. Supramolecular effects [J]. *Chem Mater*, 1991, 3: 960– 967.

Preparation and Characterization of Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) / Carbon Nanotube Nanocomposites

HA En-hua¹, HUANG Da-qing¹, HA En-ping², WANG Zhi-yong¹, DING He-yan¹

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Shijiazhuang Shijiao Chemical Co., Ltd, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract The preparation of transparent conductive coating with excellent transparency and conductivity was necessary to self-assemble carbon nanotubes into an integrated conductive network effectively in resin media. The combination of carbon nanotubes with polymers offers an attractive route to introduce new electronic properties based on morphological modification or electronic interaction between the two components. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) /carbon nanotube composites were prepared by in situ potentiostatic deposition of PEDOT onto carbon nanotubes and characterized with TEM, FTIR and Standard four-probe method. TEM studies on the composites showed that a layer of conducting poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) capsules the carbon nanotube. The use of standard four-probe method supports results in carbon nanotube, PEDOT and PEDOT/carbon nanotube composites with 10.4 S/cm, 14.3 S/cm and 100 S/cm. The synthesis of the nanocomposites with microscopic structure not only forges a solid basis for both the self-assembling of all kinds of nanocomposites for versatile application.

Key words Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene); carbon nanotubes; nanocomposites