

多孔模板法制备PEDOT气体敏感性的研究

郑华靖, 蒋亚东, 徐建华, 杨亚杰, 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】采用单体聚合-溶液浸润-聚合物成管同时进行的方法在氧化铝多孔模板(AAO)中制备了PEDOT纳米管。气体敏感性测试发现纳米管对多种挥发性有机气体有不同的敏感性能, 尤其对挥发性醇类, 如甲醇、乙醇表现出比普通块材好得多的敏感性。测试结果表明PEDOT纳米管对1 000 ppm甲醇气体的响应时间约为10~20 s, 测试可重复性超过15次, 说明PEDOT纳米管不仅提供了较大表面积供气体分子吸附, 而且管中分子链取向一致, 从而体现出较好的敏感性能。

关键词 气体敏感性; 纳米管; PEDOT; 多孔模板法

中图分类号 O647.2

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2009.03.029

Gas Sensitivity of PEDOT Nanotube Fabricated by a Template Synthesis Method

ZHENG Hua-jing, JIANG Ya-dong, XU Jian-hua, YANG Ya-jie, and YING Zhi-hua

(School of Optoelectronic Information, State Key Laboratory of Electronic Thin Films Integrated Devices,

University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanotube was fabricated by a template synthesis method. This nanotube shows different sensitivities to various volatilization gases, especially faster response to the methanol and ethanol than conventional bulk material. The response time of PEDOT nanotube to 1 000 ppm methanol was 10~20 s and the reproducing times of tests was more than 15. This indicates that the nanotube has larger surface area and better orientation of PEDOT molecular chain in nanotube.

Key words gas sensitivity; nanotube; PEDOT; template synthesis method

聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)是一种新型的导电聚合物, 它由德国Bayer公司在1991年首先合成, 具有导电率高、环境稳定性好、薄膜易制且透明性好等优点^[1-4]。PEDOT在抗静电包装、制备有机发光二极管及有机太阳能电池、电化学电容器领域有重要的应用^[5-7]。其制备方法多种多样, 本文以多孔氧化铝(AAO)为模板, 采用聚合物溶液浸润模板的方法^[8-9], 以单体聚合-溶液浸润-聚合物成管同时进行的方式制备了PEDOT一维纳米结构, 并对PEDOT纳米管的气体敏感性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 PEDOT纳米管的制备

(1) PEDOT溶液的制备: 取0.3 ml EDOT单体加入30 ml丙酮中, 搅拌。然后加入0.9 ml三氯化铁溶液, 缓慢搅拌。溶液反应30 min分钟后放置待用。

(2) 先将多孔氧化铝模板在去离子水中超声5 min, 再在无水乙醇中超声5 min以去除孔道中的杂物, 然后对模板进行亲水处理。

(3) 取0.5 ml聚合物溶液滴于玻片上, 将处理后的氧化铝模板平放于液滴上, 并用玻片盖于模板上, 让溶液浸润AAO模板, 浸润过程在温度40 ℃环境中进行, 以保持溶液流动性。待模板浸润完全后, 将模板在80℃烘箱中干燥1 h, 然后在乙醇中浸泡20 min以去处多余的单体及氧化剂, 并再次干燥。

(4) 将填充有PEDOT的氧化铝模板溶于4 mol/L的NaOH溶液中, 去除氧化铝模板得到PEDOT聚合物纳米管。

1.2 结构和性质测试手段

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。

2 结果与讨论

为了研究PEDOT纳米管的气体敏感性能, 将纳米管溶于溶剂(5% wt)后采用旋涂方式沉积于叉指电极上(电极间距为60 μm), 测试纳米管对不同气体的敏感特性。同时通过观察纳米管溶于溶剂后再旋涂到叉指电极上是呈纳米管形貌。PEDOT纳米管在电极之间形成导电网络, 提供足够的面积作为叉指电极的敏感层, 如图1所示。图中纳米管的长度较短, 更接近于一种杆状结构, 这种杆状结构可以通过控制浸润溶液的量 and 反应温度来实现。

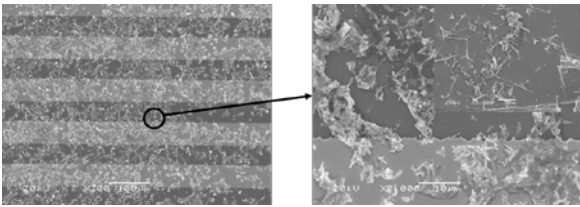


图1 沉积于叉指电极上的PEDOT纳米管形成的敏感

首先测量PEDOT纳米管对挥发性有机气体的敏感特性, 结果如图2所示。图中曲线为PEDOT纳米管对四碘化碳(2 000 ppm)和氯仿(1 500 ppm)气体的响应曲线, ΔR/R₀为纳米管电阻的变化率。由图可见, 不同挥发性气体均产生了叉指电极电阻变化, 其变化的大小决定于以下因素: (1) 气体的特性, 如类型和浓度; (2) PEDOT聚合物对气体的响应机制, 如质子化/去质子化、氧化/还原、膨胀效应等。当挥发性气体在PEDOT纳米管内扩散后, 吸附于较大表面的纳米管内外, 由不同的作用原理导致纳米管电阻的变化, 进一步由叉指电极间电阻变化反应出来。

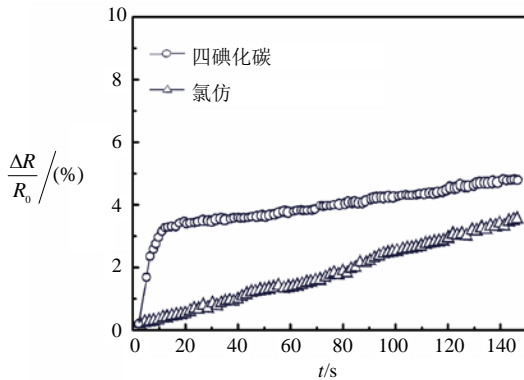


图2 PEDOT纳米管对四碘化碳(2 000 ppm)和氯仿(1 500 ppm)响应曲线

图3为PEDOT纳米管对挥发性醇类甲醇和乙醇

的响应曲线, 气体浓度为2 000 ppm。由图可见, 当暴露于醇类气体中后, PEDOT纳米管显示出较快的响应特性。而甲醇是一种对人体有害的气体, 因此本文主要研究了PEDOT纳米管对甲醇气体的敏感特性。

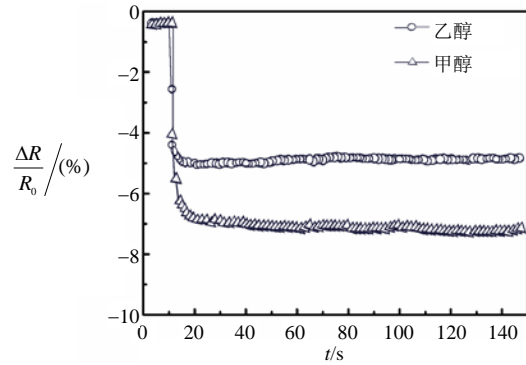


图3 PEDOT纳米管对2 000 ppm乙醇和甲醇的响应曲线

在测试PEDOT纳米管对有机气体敏感性之前, 为了证明醇性气体对纳米管电导率的影响, 先将PEDOT纳米管暴露于饱和有机气体中, 然后用紫外-可见光-近红外(UV-Vis-NIR)光谱对其进行分析。实验发现制备的纳米管在1.5 eV(对应极化子吸收带)和1.0 eV(对应双极化子吸收带)出现吸收峰, 这表明制备的PEDOT纳米管处于高度氧化态^[10]。当纳米管暴露于醇类有机气体时, 由于溶剂效应使PEDOT纳米管的吸收峰发生明显变化, 载流子吸收带发生明显增加, 表明醇类气体进一步氧化了氧化态的PEDOT纳米管, 从而引起电导率的变化。另外, 也可以用醇类气体的介电性质来解释PEDOT纳米管电导率的变化: 甲醇和乙醇的介电常数分别为33.0和25.3, 当高介电常数的有机极性气体进入PEDOT纳米管后, 由于屏蔽效应降低了聚合物链间和链上对离子间的库仑作用, 使得载流子之间的跃迁增加, 进而导致电导率增加^[11]。

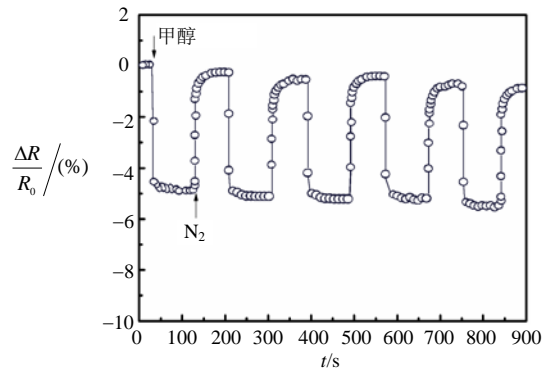


图4 PEDOT纳米管对1 000 ppm甲醇气体的响应恢复特性

为了测试PEDOT纳米管对有机气体响应的可重复性, 将沉积有纳米管的叉指电极周期性暴露于

甲醇气体中,然后测量其电阻的变化。响应和恢复时间分别定义为测试值达到饱和值和初始值的90%后所需要的时间,结果如图4所示。由图可见,当PEDOT纳米管暴露于甲醇气氛中后,叉指电极的电阻值急剧下降,当用氮气进行稀释后,由于甲醇气体的脱附,器件迅速恢复到起始值,响应和恢复时间约为10~20 s(1 000 ppm)。PEDOT纳米管对甲醇气体敏感性表现出较好的可重复性,循环测试超过15次。

图5为随甲醇气体浓度变化器件频率变化的曲线。可见随气体浓度增大电阻的变化也逐渐增加,且呈非线性,在达到一定浓度范围后两种材料均逐渐出现饱和吸附,但PEDOT纳米管饱和吸附的浓度要大得多。这表明PEDOT纳米管可以提供较大的表面积使更多的气体分子能吸附在纳米管表面。当气体浓度达到一定范围后,电阻的变化很小,这是由于此时PEDOT纳米管已经没有足够的活性点供气体分子吸附。总之,PEDOT纳米管对醇类有机气体,如甲醇等具有很好的识别能力,显示出比块材优异的气体敏感性,这主要归因于纳米管较大的表面积和管中PEDOT分子链的有序取向。

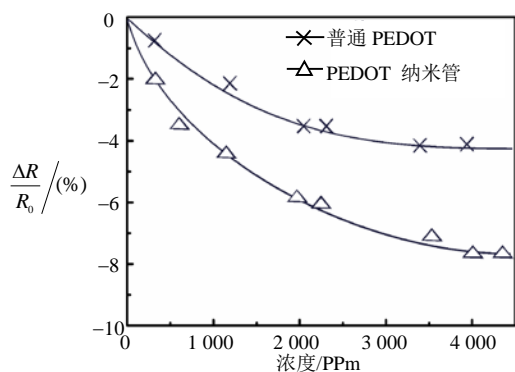


图5 阻值变化随气体浓度增加的变化关系

3 结 论

采用模板法制备了PEDOT纳米管, PEDOT纳米管的管径约为400~500 nm,复制了模板孔道的形状和尺寸,孔径的大小和孔道的形状对PEDOT纳米管形状进行调节。PEDOT纳米管对多种挥发性有机气体显示出不同敏感性能,尤其对挥发性醇类,如甲醇、乙醇表现出比普通块材好得多的敏感性:实验发现纳米管对1 000 ppm甲醇气体的响应时间约为10~20 s,测试可重复性超过15次,这是由于PEDOT纳米管不仅提供了较大表面积,而且管中分子链取向非常有序,从而体现出较好的敏感性能。

参 考 文 献

- [1] YOON H, CHANG M, JANG J. Formation of 1D poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials in reverse microemulsions and their application to chemical sensors[J]. *Adv Func Mater*, 2007, 17(3): 431-436.
- [2] 谢德民, 谢忠巍, 王荣顺. 聚噻吩衍生物的性质及其应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(1): 19-25.
XIE De-min, XIE Zhong-wei, WANG Rong-shun. Properties and applications of poly (3-alkylthiophene) [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1996, 12(1): 19-25.
- [3] KIEBOOMS R, ALESHIN A, HUTCHISON K, et al. Doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: Thermal, electromagnetic and morphological analysis[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101: 436-437.
- [4] CRISPIN X, MARCINIAK S, OSIKOWICA W, et al. Conductivity, morphology, interfacial chemistry and stability of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate): A photoelectron spectroscopy study[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(3): 2561-2583.
- [5] 黄 钊, 李银奎, 李中华, 等. 新型电致发光材料——导电聚合物[J]. *国防科技*, 1996, 16(4): 32-35.
HUANG Shan, LI Yin-gui, LI Zhong-hua, et al. The new electroluminescent material—the conducting polymer[J]. *The National Defense Science and Technology*, 1996, 16(4): 32-35.
- [6] 侯士峰, 方惠群, 陈洪渊. 乙撑二氧噻吩在非水体系中的电化学聚合及其性质[J]. *济宁医学院学报*, 1997, 20(1): 9-11.
HOU Shi-feng, FANG Hui-qun, CHEN Hong-yuan. The electrochemical polymerization and its properties of ethylenedioxy thiophene in non-aqueous system[J]. *Journal of Jinning Medical College*, 1997, 20(1): 9-11.
- [7] 钱先锋, 李寒旭, 丁立明, 等. 新型有机导电发光材料聚乙撑二氧噻吩的研究现状[J]. *化工新型材料*, 2005, 33(12): 17-21.
QIAN Xian-feng, LI Han-xu, DING Li-ming, et al. Research progress of a new organic conductive and luminescent material-poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)[J]. *New Chemical Material*, 2005, 33(12): 17-21.
- [8] YING J Y, MEHNERT C P, WONG M S. Synthesis and application of supramolecular templated mesoporous materials[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1999, 38(5): 56-57.
- [9] XIAO R, CHO S I, LIU R, et al. Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotubes structures[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(3): 4483-4489.
- [10] KIM T Y, PARK C M, KIM J E, et al. Electronic, chemical and structural change induced by organic solvents in tosylate-doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-OTs)[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 149(8): 169-174.
- [11] SKOMPSKA M, MIECAKOWSKI J, HOLZE R, et al. In situ conductance studies of p- and n- doping of poly (3,4-dialkoxythiophenes)[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 577(7): 9-17.