

聚3-己基噻吩/碳纳米管薄膜的制备及电导性能研究

王奇观¹, 周伟¹, 钱鑫¹, 王晓敏², 郭浩¹, 王瑛³, 王素敏¹

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国建材检测认证集团西安有限公司, 陕西 西安 710061; 3. 中航工业陕西宝成航空仪表有限责任公司, 陕西 宝鸡 721006)

摘要:利用化学氧化法原位聚合制备了聚3-己基噻吩(P3HT)/多壁碳纳米管(MWNT)纳米复合薄膜。透射电子显微镜表明, MWNT在复合薄膜中的分散均匀性得到了提高; 通过UV-Vis光谱证实了MWNT和P3HT之间存在着强烈的相互作用; 四探针法测试表明, P3HT/MWNT纳米复合物具有半导体电导特征, 最高电导率可达0.15 S/cm。

关键词:化学氧化法; 原位聚合; 聚3-己基噻吩; 多壁碳纳米管

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0062-03

Preparation and conductivity properties of poly(3-hexylthiophene)/MWNT films

WANG Qi-guan¹, ZHOU Wei¹, QIAN Xin¹, WANG Xiao-min², GUO Hao¹,
WANG Ying³, WANG Su-min¹

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China;
2. China Building Material Test & Certification Group Co., Ltd., Xi'an 710061, China;
3. Avic Shanxi Baocheng Aviation Instrument Co., Ltd., Baoji 721006, China)

Abstract: The poly(3-hexylthiophene) (P3HT)/multi-walled carbon nanotube (MWNT) composite films are prepared by in-situ oxidized polymerization method. The morphology and conductivity of the obtained nanocomposite are characterized by TEM and four-probe method. The results show that the dispersion homogeneity of MWNT in the composite film is enhanced. The strong interactions between MWNT and P3HT are proved by UV-vis analysis. The obtained P3HT/MWNT nanocomposite shows the behavior of semiconductor with the maximum conductivity of 0.15 S/cm.

Key words: chemically oxidized method; in-situ polymerization; poly(3-hexylthiophene); multi-walled carbon nanotube

与其他共轭高分子如聚苯胺等相比,以聚噻吩为基体形成的复合材料具有更好的化学稳定性和很高的潜在应用价值^[1-7]。然而,由于聚噻吩本身的溶解性较差,致使其应用范围受到限制。相反,聚3-己基噻吩(P3HT)衍生物具有优异的溶解性能,可望广泛应用在有机光伏器件中,近年来受到人们的日益重视^[8]。另外,由于具有优良的电学性能,聚3-己基噻吩(P3HT)与碳纳米管的复合材料近来亦受到了研究者的广泛关注^[9-10]。易文辉等^[11]采用原位聚合的方法,合成了聚[(3-己基噻吩-2,5-二(4-羟基-3-甲氧基苯甲烯)]包覆的多壁碳纳米管(MWNT)。对材料的分子结构与结晶形态的特征发现,共轭聚合物与MWNTs之间形成光诱导电子转移体系,导致荧光量子产率随着碳纳米管含量的增加而逐步减小,但P3HT主链上有机基团的过多存在,在一定程度上降低了其导电特性。为此,笔

者通过原位聚合法制备了聚3-己基噻吩/MWNT薄膜,得到了较高电导率的纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWNT,纯度>98%)购于中国科学院成都有机化学研究所;3-己基噻吩(分析纯)购于大中原化学有限公司;无水三氯化铁(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS)、氯仿、甲醇、无水乙醇、浓HNO₃均为分析纯试剂;水为二次蒸馏水。

UV-1901紫外-可见分光光度计(Shimadzu,日本);RTS-8四探针测试仪(四探针科技,广州);JEM-2010透射电子显微镜(JEOL,日本);红外光谱分析在美国Thermo-Nicolet-Nexus的傅里叶变换红外光谱仪上进行,采用KBr压片法。

收稿日期:2014-06-08

基金项目:陕西省自然科学基金(2013JM6012);教育部留学归国启动基金;陕西省教育厅专项科研项目(2013JK0928)

作者简介:王奇观(1976-),男,博士,副教授,主要从事功能纳米碳材料研究,qiguanwang@163.com。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米管的纯化

将 20 mg 的 MWNTs 悬浮于 20 mL 浓 HNO_3 中,于 80°C 加热回流处理 5 h,抽滤,再用二次蒸馏水反复洗涤数次直至滤液变为无色,最后在 80°C 下干燥 5 h,研磨备用。

1.2.2 聚3-己基噻吩/多壁碳纳米管复合材料的制备

将 0.5 mL 3-己基噻吩和一定质量的 MWNTs 加入到 10 mL 氯仿溶液中并超声分散 1 h,同时称取 1.9 g 无水 FeCl_3 加入到 20 mL 氯仿溶液中,搅拌 1 h。然后将上述无水 FeCl_3 的氯仿溶液加入到 3-己基噻吩/MWNT 的氯仿溶液中,室温搅拌聚合 24 h。聚合完成后,蒸干氯仿溶剂,即可得到聚3-己基噻吩/多壁碳纳米管(P3HT/MWNT)的膜状产物。将膜状复合物用甲醇/乙醇的混合溶剂(体积比为 1:1)进行抽提,直至抽提液为无色,最后将产物在 50°C 下真空干燥 24 h。反应过程如图 1 所示。

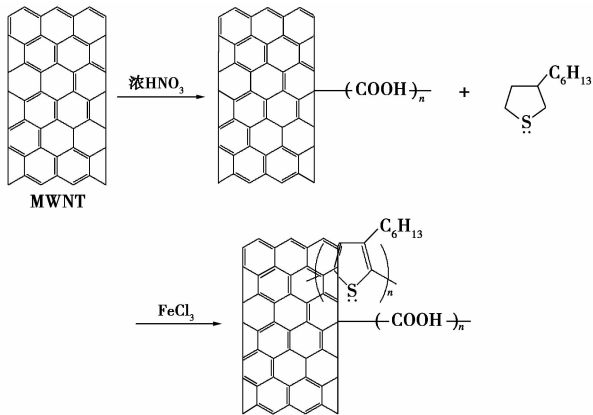


图 1 聚合反应过程

1.2.3 P3HT/MWNT 复合物的表征

用氯仿溶解 P3HT/MWNT 复合物进行紫外光谱测定;采用 KBr 粉末压片法对产物进行红外光谱测试;通过四探针法测量 P3HT/MWNT 薄膜的电导率。

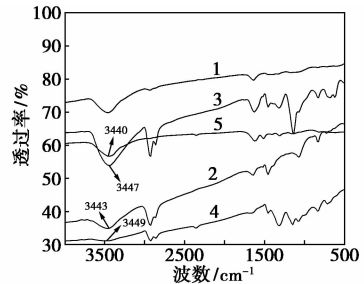
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

不同质量分数的 P3HT/MWNT 复合物的红外吸收光谱如图 2 所示。图 2 谱线 1 中, 3055 cm^{-1} 的峰为噻吩环上不饱和 C—H 的伸缩振动, 2953 、 2921 、 2853 cm^{-1} 为己基上的饱和 C—H 伸缩振动, 1576 、 1460 、 1377 cm^{-1} 为噻吩环的特征吸收峰, 826 cm^{-1} 为噻吩环上不饱和 C—H 的面外弯曲振

动, 719 cm^{-1} 为 C—H 的面外摇摆振动。

图 2 谱线 5 为碳纳米管经硝酸氧化提纯后的红外吸收光谱。图中—OH、C=O 和 C—C—O 基团的振动吸收峰分别为 3440 、 1719 cm^{-1} 和 1215 cm^{-1} 。 3440 cm^{-1} 左右的吸收峰代表的是 O—H 官能团的振动, 1610 cm^{-1} 和 1511 cm^{-1} 的吸收峰是 MWNTs 上的碳环平面的骨架振动, 1401 cm^{-1} 左右的吸收峰是羟基官能团的 O—H 键的弯曲振动峰。



1—纯 MWNT; 2—0.8% MWNT; 3—0.9% MWNT;
4—1.0% MWNT; 5—纯 P3HT

图 2 不同质量分数的 P3HT/MWNT 复合物的红外吸收光谱

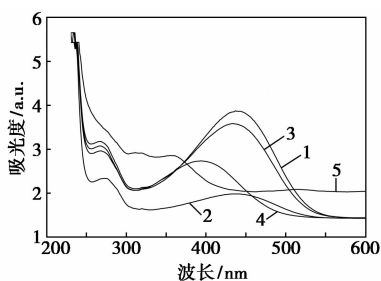
图 2 谱线 2 ~ 谱线 4 为具有不同质量分数 MWNTs 的 P3HT/MWNT 复合物的红外吸收光谱。可以看出,随着 MWNTs 质量分数从 0.8% 增加到 1.0%,位于波数 3440 cm^{-1} 左右代表 O—H 官能团的振动吸收峰分别红移了 3、7、9 个波数。另外,比较各条谱线中的碳架指纹区吸收峰发现,随着碳纳米管质量分数的增加吸收峰发生明显的红移现象,说明 MWNT 与 P3HT 之间存在着强烈的相互作用。

2.2 紫外-可见光谱分析

不同质量分数的 P3HT/MWNT 复合物的紫外光谱如图 3 所示。由图 3 的谱线 1 可知,P3HT 在 268 nm 处有一吸收峰,此处为 P3HT 分子链的共轭体系发生的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 438 nm 处的吸收峰对应于 P3HT 中 S 原子上的孤对电子发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。对于 MWNTs 而言(图 3 中谱线 5), $200 \sim 300\text{ nm}$ 处有强而且宽的吸收峰,此处对应于 MWNTs 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

对于 P3HT/MWNTs 复合体系而言(图 3 中谱线 2 ~ 谱线 4),其在近紫外光区域($250 \sim 300\text{ nm}$)最大吸收波长与纯 P3HT 相比都产生了红移;且随着碳纳米管引入量的不同,红移的程度不同。当 MWNT 的质量分数为 0.8% 时, P3HT 的吸收波长为 267 nm ,相对于纯的 P3HT 红移了 1 nm 。而当 MWNT 的质量分数为 1.0% 时,吸收波长为 274 nm ,

相对于纯的 P3HT 红移了 7 nm。这是由于碳纳米管的大 π 键与 P3HT 体系的大 π 键发生了 $\pi-\pi$ 共轭相互作用,提高了聚噻吩主链上的电荷密度,相应地增加了噻吩主链的有效共轭长度,从而使吸收波长产生红移。同样,在对应于 P3HT 中 S 原子上的孤对电子发生的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁(300 ~ 600 nm),随着碳纳米管的引入量的不同,吸收波长亦都产生了较大的变化。当 MWNT 的质量分数为 1.0% 时,S 原子上的孤对电子发生的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁,吸收峰位于 435 nm 处,相比于纯 P3HT 的吸收波长(438 nm)蓝移了 3 nm。当 MWNT 的质量分数为 0.9% 时,体系在该区域的吸收波长为 435 nm,相对于纯的 P3HT 蓝移了 5 nm。当 MWNT 的质量分数为 0.8% 时,复合体系在该区域的吸收波长为 393 nm,相对于纯的 P3HT 蓝移了 45 nm。这是由于在高 MWNT 质量分数时,P3HT 与 MWNT 之间主要以 $\pi-\pi$ 相互作用为主,而碳纳米管与 P3HT 的 S 原子上的孤对电子之间的相互作用不明显。随着 MWNT 质量分数的降低,P3HT 与 MWNT 之间的 $\pi-\pi$ 相互作用被削弱;而碳纳米管与 P3HT 的 S 原子上的孤对电子之间的电荷转移作用被加强。MWNT 质量分数愈低,碳纳米管与 P3HT 的 S 原子上的孤对电子之间的电荷转移作用就愈强,因此,S 原子上的孤对电子发生的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收峰的蓝移就愈大。



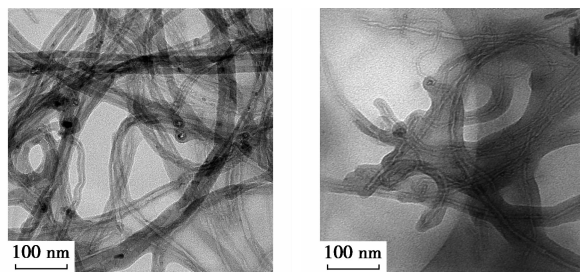
1—纯 P3HT;2—1.0% MWNT;3—0.9% MWNT;
4—0.8% MWNT;5—纯 MWNT

图 3 不同质量分数的 P3HT/MWNT 复合物的紫外光谱图

2.3 产物的 TEM 图分析

多壁碳纳米管及 MWNT 质量分数为 0.9% 的复合材料的 TEM 照片如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出,纯碳纳米管分散不均匀,相互缠绕聚集。而与 P3HT 复合后[图 4(b)],由于聚 3-己基噻吩原位包覆在碳纳米管表面而使碳纳米管变粗。另外,聚 3-己基噻吩原位包覆在碳纳米管表面减弱了碳纳米管间的 Vander Waals 作用力,因此制得的 P3HT/MWNTs 复合物薄膜中碳纳米管分散更加均匀,并形成

成了连续分布的网状结构。



(a) 多壁碳纳米管

(b) MWNT 质量分数为 0.9% 的复合材料

图 4 多壁碳纳米管及 MWNT 质量分数为 0.9% 的复合材料的 TEM 照片

2.4 导电性能

网状分布的导电通道有力地提高了 P3HT 的导电性能。P3HT/MWNT 的电导率随 MWNT 质量分数的变化情况如图 5 所示。由图 5 可知,P3HT/MWNT 的电导率随着 MWNT 质量分数的增加呈现出先增大后减小的趋势。纯 P3HT 的电导率很低,几乎为绝缘体。当 MWNT 质量分数增加到 0.9% 时,电导率达到最大,为 0.15 S/cm;然后随着 MWNT 质量分数的增加,电导率呈现下降趋势。这是由于 MWNTs 作为一种掺杂剂,和 P3HT 之间存在强的相互作用,形成相对独立的导电单元,并在复合材料的导电体系中起主要作用。随着 MWNT 质量分数的增加,这种导电单元数量亦增加,MWNT 与 P3HT 之间的电荷转移变得强烈,能掺杂更多的 P3HT 成为导体。但 MWNT 质量分数过大时,导致 MWNT 本身发生聚集,使得 P3HT/MWNT 复合物分子间距增大,导电通路减少,从而使导电性能降低。

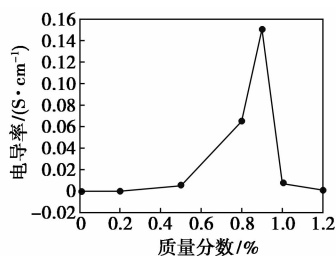


图 5 P3HT/MWNT 的电导率随 MWNT 质量分数的变化情况

3 结论

通过化学氧化法原位聚合制备了聚 3-己基噻吩(P3HT)/多壁碳纳米管(MWNT)纳米复合薄膜。透射电子显微镜分析表明,MWNT 在复合薄膜中的

(下转第 66 页)

福兴旺化学试剂厂生产);十三氟辛基三乙氧基硅烷(FAS,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司生产)。电热鼓风干燥箱(101AS-1型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产);离子刻蚀镀膜仪(JFC-1600型,日本JEOL公司生产);场发射扫描电镜(JSM-7001F型,日本JEOL公司生产);光学视频接触角测试仪(DSA100型,德国KRUSS公司生产)。

1.2 实验过程

模板压印试片制备流程如图1所示。首先将AAO模板放置在普通玻璃基片上,然后在其上平铺一层HDPE颗粒覆盖试片表面,置于温度为220℃的烘箱里塑化30min,待颗粒完全熔融成透明的液体时,迅速加盖另一块已经预热的玻璃基片,并在玻璃基片上加一定的重物施压,在压力诱导的流变和毛细力的作用下,HDPE进入到AAO模板的微孔中,得到有序的HDPE柱状阵列结构。烘箱中稳定5min,然后取出置于室温下自然冷却。用3mol/L的NaOH溶液腐蚀去除AAO模板,将分离后的HDPE试片清洗干净,60℃烘干静置保存。采用离子刻蚀镀膜仪对制备好的压印试片表面溅射10nm左右金膜,再进行十三氟辛基三乙氧基硅烷修饰。另外将HDPE颗粒放置在2块普通玻璃基片之间,加热熔融,冷却后经直接剥离获取平滑HDPE表面,

进行实验对比。HDPE压印试片与AAO模板分离的方法分2种:直接剥离AAO模板和3mol/LNaOH溶液腐蚀去除AAO模板。HDPE压印试片与模板分离后,将分离后的HDPE试片清洗干净,60℃烘干静置保存。

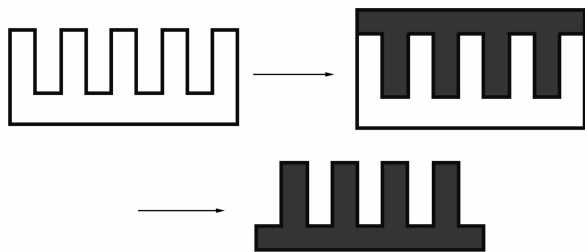


图1 模板压印试片制作流程

2 实验结果分析

2.1 表面形貌

用导电胶将样品粘到样品台上喷金4min,在15kV加速电压下进行扫描电子显微镜观察。三维孔状结构的AAO试片表面SEM图如图2所示。由图2可以看出,所采用的AAO试片多孔层的膜胞为六角形紧密堆积排列,每个膜胞中心有1个纳米级的微孔,微孔大小孔径分布均匀,排列紧密,与基体表面垂直,彼此之间相互平行。

(上接第64页)

分散均匀性得到了提高,形成连续分布的导电网络;通过UV-Vis光谱分析证实了MWNT和P3HT之间存在着强烈的相互作用;四探针法测试表明,P3HT/MWNT纳米复合物具有半导体导电特征,最高电导率可达0.15S/cm。该方法制备的P3HT/MWNT复合材料作为二次电池、超级电容器等能源器件的电极材料将具有较大的应用潜力。

参考文献

- [1] Takagi S, Makuta S, Veamatahau A, *et al.* Organic/inorganic hybrid electrochromic devices based on photoelectrochemically formed polypyrrole/TiO₂ nanohybrid films [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22181-22189.
- [2] Jang J, Chang M, Yoon H. Chemical sensors based on highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods [J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1616-1620.
- [3] Huang J X, Virji S, Weiller B H, *et al.* Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 314-315.
- [4] Xie K Y, Li J, Lai Y Q, *et al.* Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors

[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 2202-2207.

- [5] Roux S, Audebert P, Pagetti J, *et al.* Design of a new bilayer polypyrrole-xerogel hybrid coating for corrosion protection [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 3360-3366.
- [6] Shao J, Li X Y, Zhang L, *et al.* Core-shell sulfur@polypyrrole composites as high-capacity materials for aqueous rechargeable batteries [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1460-1464.
- [7] Chen Y P, Yang G, Zhang Z H, *et al.* Polyaniline-intercalated layered vanadium oxide nanocomposites—one-pot hydrothermal synthesis and application in lithium battery [J]. *Nanoscale*, 2010, 2: 2131-2138.
- [8] Li P, Chen L J, Pan J, *et al.* Dispersion of P3HT gelation and its influence on the performance of bulk heterojunction organic solar cells based on P3HT:PCBM [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2014, 125: 96-101.
- [9] Konkin A, Bounioux C, Ritter U, *et al.* ESR and LESR X-band study of morphology and charge carrier interaction in blended P3HT-SWCNT and P3HT-PCBM-SWCNT solid thin films [J]. *Synth Met*, 2011, 161(21/22): 2241-2248.
- [10] Lo C L, Lee Y L, Hsu W P. Behavior of mixed multi-walled carbon nanotube/P3HT monolayer at the air/water interface [J]. *Synth Met*, 2010, 160(19/20): 2219-2223.
- [11] 易文辉, 徐友龙, 封伟, 等. 可溶性聚噻吩甲烯包碳纳米管的三阶非线性光学响应 [J]. *物理学报*, 2006, 55(7): 3736-3742. ■