

http://pmse.scu.edu.cn

聚3,4-乙烯二氧噻吩的化学氧化条件及性能

曹潇尹, 邓华, 傅强

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)的原位氧化聚合目前被广泛应用于复合功能材料的制备,而如何优化PEDOT的氧化聚合条件使其原位生长后材料的电导率提高成为研究的一大重要方向。文中采用化学氧化聚合法,以九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)为氧化剂合成了导电聚合物PEDOT,研究了掺杂剂种类、聚合温度、单体浓度、单体与氧化剂比例对聚合得到的PEDOT链结构和电导率的影响。研究表明,在水作为反应溶剂,九水合硝酸铁为氧化剂的条件下,在60 °C反应时间4 h,单体浓度7 g/L,单体与氧化剂的摩尔比为1:1时,聚合得到的PEDOT电导率最高。

关键词: 导电聚合物; 化学氧化聚合; 聚3,4-乙烯二氧噻吩

中图分类号: O626.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)08-0041-07

导电聚合物聚3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)由于其共轭结构的存在,具有在环境中显著稳定的电学行为。由于其制备成本低、易于合成、成膜性强等优点,广泛地在诸多领域得到应用(热电材料^[1]、光热材料^[2]、超级电容器^[3,4]、电极^[5]等)。了解PEDOT的导电行为对于优化相关PEDOT纳米复合材料的综合性能至关重要。

目前,基于PEDOT的复合功能材料的制备方法主要涉及到的PEDOT合成方法有化学氧化聚合法、气相聚合法、电化学氧化聚合法等。其中,采用电化学氧化聚合方法时EDOT单体需要在电压作用下沉积在导电衬底上的加工方式而限制了PEDOT的应用^[6]。气相聚合法需要将单体以气相的形式输送,沉积、氧化、掺杂在1个步骤内完成,这种方法虽然能得到一定程度上的高电导率,但其沉积过程条件的调控和沉积后薄膜的均匀性控制存在一定的困难^[7]。化学氧化聚合法主要是通过有机/水介质中EDOT单体在氧化(掺杂)剂的氧化过程中进行的,所以化学氧化聚合法无疑为一种更快捷、更可控、更简便的PEDOT与材料复合的制备方法。化学氧化聚合法的一些常见的氧化剂有Fe(III)盐、Cu(II)盐、Ce(IV)盐、二氧化锰、过氧化物和高价碘化物^[8,9]。

Jia等^[10]将PEDOT原位化学氧化生长在细菌纤维素(BC)上,BC上原位生长PEDOT的复合薄膜在最优条件(探究不同反应时间、单体与氧化剂摩尔比)下电导率仅为1.4 S/cm,同时加入SWCNT以合成纳米多孔的PEDOT/SWCNT/BC气凝胶则可以将电导率提升到290.6 S/cm。原位聚合虽然能使PEDOT均匀地涂覆在BC纳米纤维和SWCNTs的表面上,但对原位聚合的条件还需一定的优化。Zhang等^[11]通过低温界面聚合构建了具有蠕虫状结构的聚(3,4-乙烯二氧噻吩):对甲苯磺酸(PEDOT:Tos)涂层的聚丙烯(PP)非织造布。虽然合成方法成本低且简便,但这种具有核壳结构织物仅具有2.19 S/cm的电导率。

基于此,本文对化学氧化法聚合PEDOT的条件进行了探究,得到最优条件下的掺杂剂种类、聚合温度、单体浓度、单体和氧化剂比例,并对PEDOT进行形貌和微观表征。得到了水体系条件下PEDOT化学氧化聚合的最优条件,旨在为PEDOT基原位氧化聚合的复合材料制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0170

收稿日期:2023-04-15

基金项目:国家自然科学基金委优秀青年基金项目(51922071)

通讯联系人:邓华,主要从事功能高分子复合材料的研究,E-mail:huadeng@scu.edu.cn

3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT):上海阿达玛斯Admas-beta试剂有限公司;九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、对甲苯磺酸铁($\text{Fe}(\text{TOS})_3$):购自上海阿达玛斯试剂有限公司;六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):购自上海泰坦科技股份有限公司;乙醇(EtOH):购于成都科隆化学品有限公司;去离子水:实验室超纯水机自制。以上所有试剂均不经过任何提纯处理原样使用。

循环水式真空泵:型号SHZ-D(III),巩义市予华仪器有限责任公司;恒温磁力搅拌水浴锅:型号DU-3GW,上海一恒科学仪器有限公司;精密电子秤:型号ME204E,瑞士梅特勒托利多。

1.2 材料制备

将4.04 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入200 mL去离子水中搅拌均匀,放入60 °C的水浴锅中加热备用。称取1.42 g(1 mmol)EDOT单体,加入溶液中反应4 h,反应后的溶液呈深蓝色。将反应后的分散液倒入直径40 mm的滤杯中,在孔径0.22 μm 的有机系滤膜上进行抽滤(负压0.1 MPa),反应产物用乙醇和去离子水交替洗涤3次以去除多余的单体和氧化(掺杂)剂。然后将滤膜连同样品放置在烘箱中60 °C烘干4 h,将黑色粉末样品在研钵中手动研磨10 min后保存备用。

按照上述流程,改变掺杂剂种类为对甲苯磺酸铁与六水合氯化铁;聚合温度分别为25 °C,30 °C,45 °C,60 °C和75 °C;单体浓度分别为3 g/L,5 g/L,7 g/L和9 g/L;单体和氧化剂摩尔比分别为1:0.5,1:1和1:2,作为4组对比实验。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜分析:将导电胶带粘在样品台上,然后将PEDOT颗粒分散地粘在导电胶带上,通过扫描电子显微镜在20 kV加速电压下拍摄对PEDOT颗粒进行形貌表征。扫描电子显微镜(SEM)型号为Thermo Fisher Scientific FEI Apreo S HiVoc,使用Nano measure1.2软件对400个完整的微粒进行尺寸统计。

1.3.2 电学性能测试:采用四探针系统(ST2253型数字四探针测试仪,北京博伦经纬科技发展有限公司)测试PEDOT粉末的电导率。将经研钵研磨后的PEDOT粉末放入10 mm模具中,使用压片机在20 MPa压力下作用20 s后取出,测量厚度后输入四探针测试系统进行测试。

1.3.3 拉曼光谱分析:使用共焦拉曼显微镜(LabRAM HR Evolution, HORIBA Japan),激发光波长为532 nm,测试范围为1000~2000 cm^{-1} 。

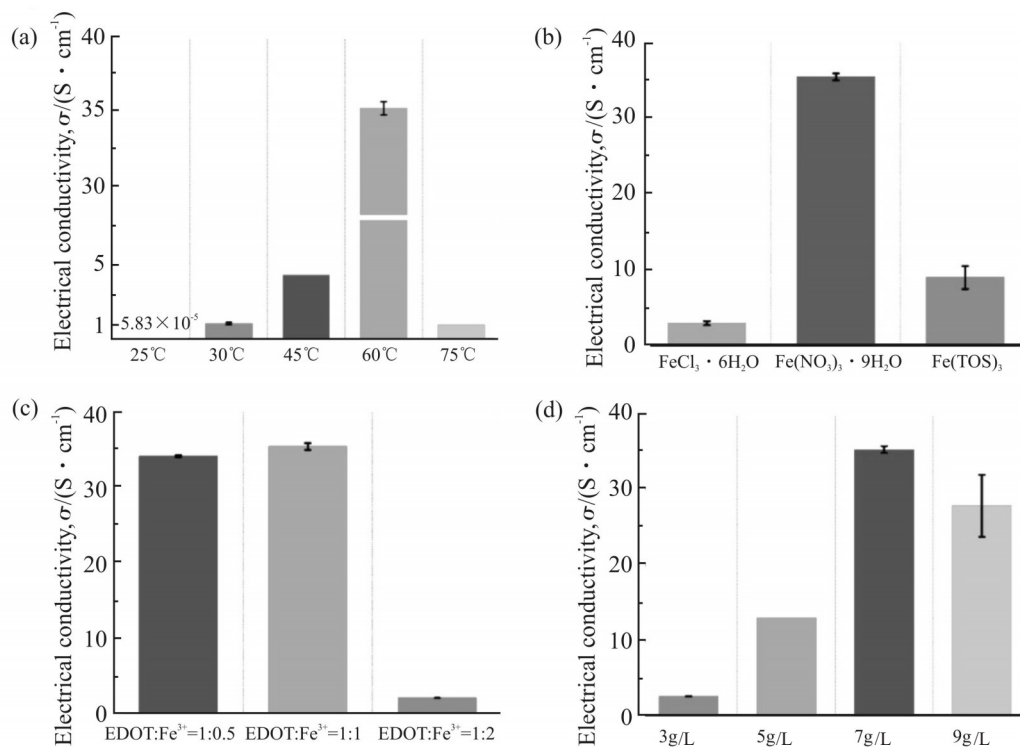


Fig. 1 Conductivity of PEDOT polymerized under different conditions
(a): temperature; (b): dopant types; (c): ratio of monomer to oxidant; (d): monomer concentration

1.3.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:采用 INVENIO 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker Optik GmbH)对材料进行表征。使用溴化钾对样品粉末进行压片后采用透射模式进行分析,扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、扫描次数 32 和分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.3.5 X射线衍射(XRD)分析:使用日本 Rigaku 公司 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对材料进行表征。电压 40 kV、电流 40 mA 和扫描速度 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电导率分析

EDOT 单体在氧化剂的作用下被氧化聚合成 PEDOT,为了探究合成的 PEDOT 电导率的变化,将不溶不熔的 PEDOT 粉末清洗后压片用四探针测试系统对其电导率进行测量,测试结果分析如下。

首先探究 PEDOT 氧化聚合的最优温度(Fig.1(a))。在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下,EDOT 单体的氧化过程非常缓慢,反应 4 h 后其电导率几乎检测不出,而

在反应 48 h 后其电导率也仅为 $5.83\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 。随着反应温度提高,PEDOT 电导率呈现先升高后降低的趋势,这主要是因为聚合温度过高时 π 电子的离域被破坏,载流子的传输受到了影响^[2]。且反应温度对 PEDOT 的电导率影响显著,这主要是由于载流子迁移率在温度影响下所产生的变化(电导率 $\sigma=ne\mu$, μ 为载流子迁移率)。

而后在确定的最优温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 4 h,更换氧化剂为 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{TOS})_3$,所合成的 PEDOT 电导率均有一定程度的下降(Fig.1(b))。

改变 EDOT 单体与氧化剂九水合硝酸铁的摩尔比所合成的不同 PEDOT 电导率结果反映在 Fig.1(c)。当 EDOT: Fe^{3+} 的比例为 1:0.5 时,氧化剂的含量对于全部单体的氧化过程来说略有不足,电导率分别为 33.89 S/cm 。在 EDOT: $\text{Fe}^{3+}=1:1$ 时,PEDOT 氧化程度提高,电导率达到最高的 35.17 S/cm 。然而,进一步增大氧化剂的比例,合成 PEDOT 电导率将会产生 1 个数量级的降低,笔者认为原因是加入的

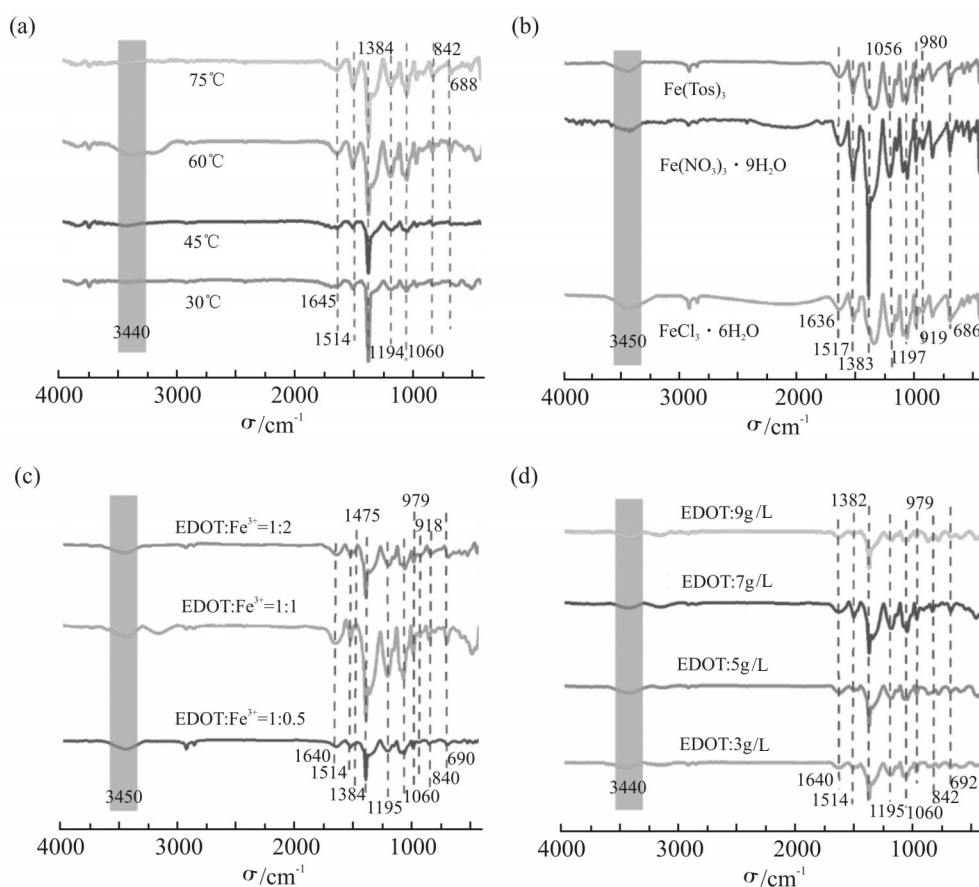


Fig. 2 FT-IR of PEDOT polymerized under different conditions

(a): temperature; (b): dopant types; (c): ratio of monomer to oxidant; (d): monomer concentration

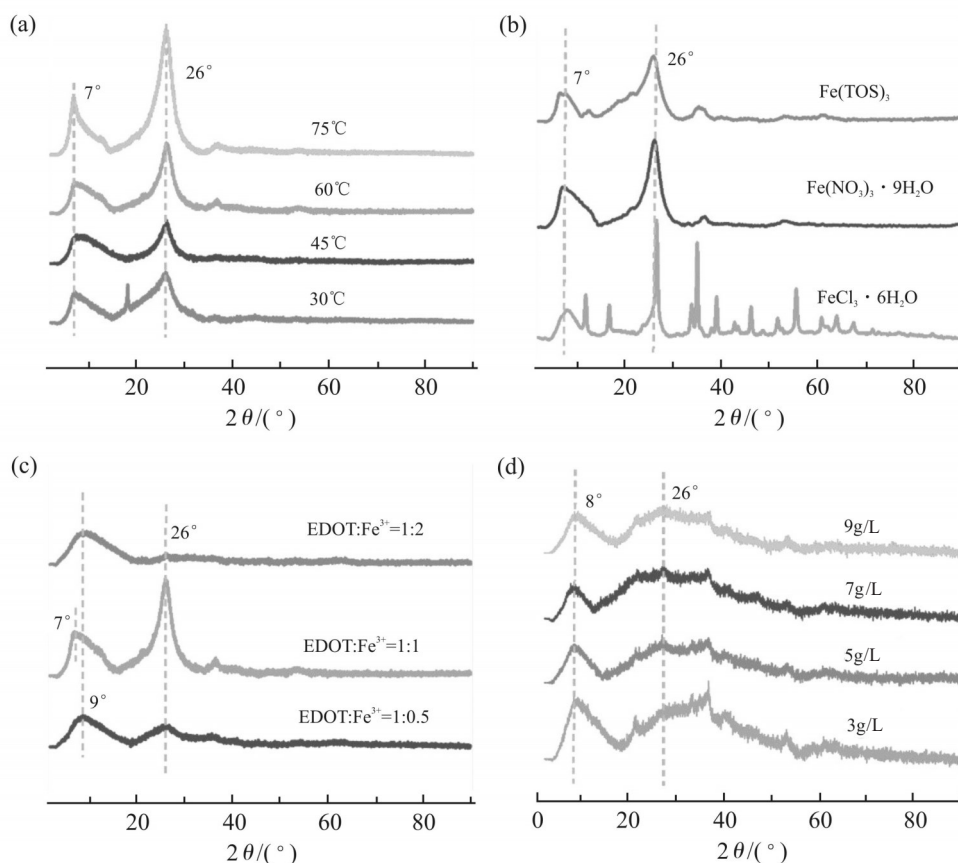


Fig. 4 XRD of PEDOT polymerized under different conditions

(a): temperature; (b): dopant types; (c): ratio of monomer to oxidant; (d): monomer concentration

伸缩振动峰。1110 cm^{-1} 代表了噻吩环内的C—C的弯曲振动峰。此处出峰程度极小,代表了氧化聚合得到的PEDOT分子链具有良好的 π 电子共轭平面结构。在所有样品中,C—C的振动峰都表现出极小的峰强,这也表明了PEDOT分子链良好的平面共轭结构。而在60 $^{\circ}\text{C}$ 、九水合硝酸铁作氧化剂条件下(Fig.3(a)和Fig.3(b)),合成得到的PEDOT在1430 cm^{-1} 和1510 cm^{-1} 左右的C=C伸缩振动峰红移程度最大,代表了共轭链长度更长,氧化程度更高,解释了其电导率较高的原因。Fig.3(c)和Fig.3(d)表示,提高氧化剂含量或提高单体浓度,均不能有效地提升PEDOT的氧化程度。

2.4 结晶度分析

对PEDOT分子链有序程度和PEDOT结晶度的表征结果如下。PEDOT结晶度由7 $^{\circ}$ 处的峰强度确定,在7 $^{\circ}$ 产生的宽化的“隆峰”特征峰与 $d(100)$ 晶面相关, $d(100)$ 反映了PEDOT的层状堆积距离。层状堆积距离增加代表结晶度的提高。26 $^{\circ}$ 处的峰与PEDOT的链间平面 π - π 堆积(链间平面环的堆叠)

距离 $d(010)$ 有关。链结构更加有序的PEDOT将有助于电导率的提升。

由Fig.4(a)所示,在60 $^{\circ}\text{C}$ 和75 $^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下合成的PEDOT两处特征峰都更为尖锐,代表结晶度更高。75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,虽然层状堆积距离增加,结晶度提高,能一定程度提高电导率,但由前文中的其他分析测试所得到的过氧化结果综合影响了其电导率,导致其电导率不如60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成的PEDOT。由Fig.4(b)所示,九水合硝酸铁作为氧化剂时,其峰更尖锐且峰更高,这代表了结晶度高,且晶相含量高,有助于电导率的提高。观察由Fig.4(c),EDOT单体与氧化剂九水合硝酸铁的摩尔比为1:2时,26 $^{\circ}$ 的XRD峰极其微弱,代表其结晶能力较差,解释了随着氧化剂的过量加入电导率的骤降。氧化剂的用量与PEDOT分子链的有序程度密切相关。由Fig.4(a)所示,26 $^{\circ}$ 的峰随着单体浓度的提高,宽化程度有明显减弱,2 θ 衍射角逐渐减小,对应PEDOT层间距降低。

2.5 PEDOT形貌和粒径分析

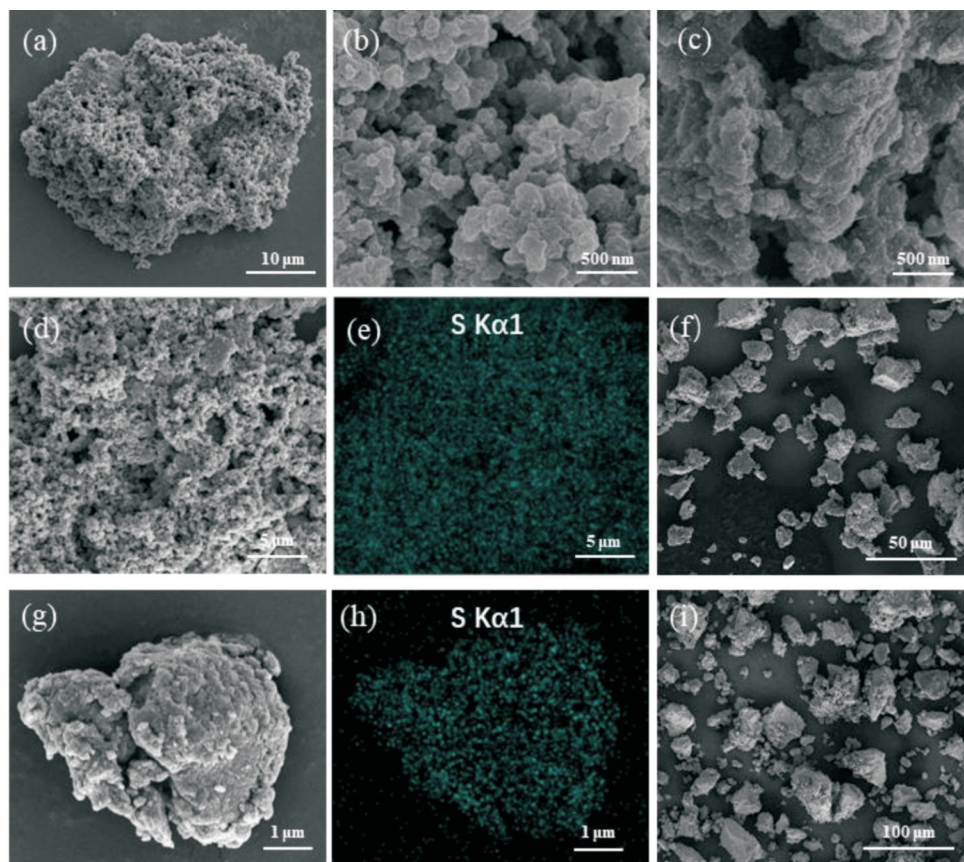


Fig. 5 (a~b,d~e)Morphology of PEDOT and mapping images of S element synthesized at 25 °C ; (c,g~h)morphology of PEDOT and mapping images of S element synthesized at 60 °C ; (f~i) SEM of PEDOT particle under randomly selected optimal polymerization conditions

25 °C和60 °C条件下聚合得到的PEDOT微粒的形貌如图5所示。Fig.5(a)和Fig.5(g)为PEDOT单个微粒的形貌。无论在何种聚合条件下,最终产物PEDOT颗粒在经过研钵研磨成极细小的粉末后,依旧保持颗粒的不均匀性,即不能形成尺寸结构较为统一、形状规则的导电小颗粒。并且,形成的颗粒表面不光滑,存在表面积大、表面仍留有空隙的特点。Fig.5(b)和Fig.5(c)从500 nm尺度对PEDOT颗粒的表面进行放大观察,发现表面以团簇的方式聚集,这与PEDOT分子链主链间较强的相互作用有关。电导率表现更高的颗粒其表面相对来说孔隙率更小,这也导致了导电通路的构建更为完整。

通过2种结构的PEDOT的S元素的Mapping图谱扫描分析(Fig.5(e)和Fig.5(h)),S元素也就是PEDOT的特征元素在化学氧化聚合得到的PEDOT单个微粒上的分布较为均匀,侧面反映了PEDOT分子链在表面呈较为均匀的分布。

为了进一步表征合成的PEDOT微粒的尺寸大小,采用Nano measure1.2软件对SEM图(Fig.5(f)和

Fig.5(i)中随机取样的400个单个且完整的微粒进行尺寸统计,以长度作为统计标准,统计得到的结果展示在Fig.6中。在最优条件下化学氧化聚合得到的PEDOT微粒在经过研磨后,其平均粒径为23.64 μm,最大颗粒的粒径为120.92 μm,最小颗粒的粒径为4.34 μm。大尺寸微粒数量极少,主要粒径分布在5~25 μm的区间内。

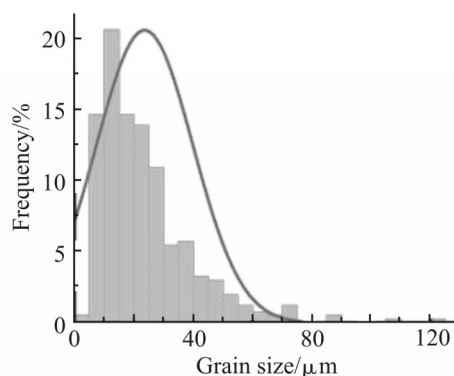


Fig. 6 Particle size distribution of PEDOT synthesized under optimal conditions

3 结论

本工作从 PEDOT 原位化学氧化聚合条件的优化所存在的研究空间入手,对 PEDOT 化学氧化聚合条件工艺进行改进,系统地探究了掺杂剂种类、聚合温度、单体浓度、单体和氧化剂比例对 PEDOT 聚合后电导率的影响。红外结果表明了 PEDOT 的成功合成,拉曼光谱展示了 PEDOT 氧化程度的提高,X 射线衍射表征了 PEDOT 结晶度的提高。研究结果表明,在水体系和反应时间 4 h 的简单条件下,纯 PEDOT 合成的最佳条件是反应温度为 60 °C,九水合硝酸铁作为氧化剂,EDOT 与氧化剂摩尔比为 1:1,EDOT 单体浓度为 7 g/L 时,合成的纯 PEDOT 电导率提升后能够达到 35.17 S/cm,优化后的原位化学氧化聚合条件增强了 PEDOT 的载流子传输能力,为后续在具有不同微观结构的聚合物上原位生长 PEDOT 提供了可能,有望通过这种策略来提高复合材料的综合性能,包括热电、电化学性能等。

参考文献:

- [1] Adekoya G J, Adekoya O C, Sadiku R E, *et al.* Structure-property relationship and nascent applications of thermoelectric PEDOT: PSS/carbon composites: a review[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100890.
- [2] Zhang X, Li T T, Ren H T, *et al.* Dual-shell photothermoelectric textile based on a PPy photothermal layer for solar thermal energy harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 55072-55082.
- [3] Yu X, Su X, Yan K, *et al.* Stretchable, conductive, and stable PEDOT-modified textiles through a novel in situ polymerization process for stretchable supercapacitors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1: 1600009.
- [4] Rajesh M, Justin Raj C, Kim B C, *et al.* Evaporative successive ionic layer adsorption and reaction polymerization of PEDOT: a simple and cost effective technique for binder free supercapacitor electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 231-238.
- [5] Su L, Kumar S S, Manthiram A, *et al.* A review on application of poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in rechargeable batteries[J]. *Organic Materials*, 2022, 4: 292-300.
- [6] Niederhoffer T, Vanhoestenbergh A, Lancashire H T. Methods of poly(3,4)- ethylenedioxythiophene (PEDOT) electrodeposition on metal electrodes for neural stimulation and recording[J]. *Journal of Neural Engineering*, 2023, 20: 011002.
- [7] Kim J, Kim E, Won Y, *et al.* The preparation and characteristics of conductive poly(3,4- ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139: 485-489.
- [8] Chen R, Sun K, Zhang Q, *et al.* Sequential solution polymerization of poly(3,4- ethylenedioxythiophene) using V₂O₅ as oxidant for flexible touch sensors[J]. *iScience*, 2019, 12: 66-75.
- [9] Chen H W, Li C. PEDOT: fundamentals and its nanocomposites for energy storage[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38: 435-448.
- [10] Jia F, Wu R, Liu C, *et al.* High thermoelectric and flexible PEDOT/SWCNT/BC nanoporous films derived from aerogels[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019: 7:12591-12600.
- [11] Zhang X, Li T T, Jiang Q, *et al.* Worm-Like PEDOT:Tos coated polypropylene fabrics via low- temperature interfacial polymerization for high- efficiency thermoelectric textile[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 149: 105919.
- [12] 崔琛琛, 王茗. 导电聚合物 PEDOT 的制备及导电性能[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2012, 35(11): 1541-1545.
- [13] 汪斌华, 邓永红, 戈钧, 等. 不同溶剂中导电聚合物 PEDOT 的化学氧化聚合及光谱研究[J]. *功能材料*, 2005(10): 136-138.
- [14] Jeong W, Gwon G, Ha J H, *et al.* Enhancing the conductivity of PEDOT:PSS films for biomedical applications via hydrothermal treatment[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2021, 171: 112717.

Oxidation Conditions and Properties of Conductive Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)

Xiaoyin Cao, Hua Deng, Qiang Fu

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: In-situ oxidative polymerization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is widely used in the preparation of functional composite materials. How to optimize the oxidative polymerization conditions of PEDOT to improve the conductivity of PEDOT materials after in-situ growth has become an important research direction. The conductive polymer PEDOT was synthesized by chemical oxidative polymerization with ferric nitrate nonhydrate (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) as oxidant. The effects of dopant type, polymerization temperature, monomer concentration and ratio of monomer to oxidant on the chain structure and conductivity of PEDOT were studied. The results show that the conductivity of PEDOT is the highest when the reaction time is 4 h at 60 °C, the monomer concentration is 7 g/L, and the mole ratio of monomer to oxidant is 1: 1, with water as reaction solvent and ferric nitrate nonhydrate as oxidant.

Keywords: conductive polymer; chemical oxidative polymerization; poly(3,4-ethylene dioxythiophene)