

# 聚 3, 4 乙二氧噻吩包覆碳纳米管的原位化学氧化合成

Preparing Carbon Nanotubes Capsulated with Poly( 3 , 4 ethylenedioxythiophene) by *in-situ* Polymerization

黄大庆<sup>1</sup>, 黄 俊<sup>2</sup>, 哈恩华<sup>1</sup>, 刘 旸<sup>1</sup>, 吕明云<sup>2</sup>, 丁鹤雁<sup>1</sup>

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京航空航天大学, 北京 100085)

HUANG Da-qing<sup>1</sup>, HUANG Jun<sup>2</sup>,

HA En-hua<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, LU Ming-yun<sup>2</sup>, DING He-yan<sup>1</sup>

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 Beijing University of Aeronautical and Aerospace, Beijing 100085, China)

**摘要:** 报道了不同溶剂体系中原位化学氧化合成 PEDOT/CNTs 纳米复合物的实验, 用红外光谱( IR)、拉曼光谱、透射电子显微镜(TEM) 以及四探针电导率仪对合成的纳米复合物进行了表征, 可以看出: 采用乙腈作为反应介质环境, 可以获得反应充分完全的具有理想形态的聚乙二氧噻吩包覆碳纳米管的纳米复合纤维; 通过对合成纳米复合纤维进行导电性方面的表征, 证明通过一维纳米形态的碳纳米管和导电聚乙二氧噻吩的复合, 可以获得具有更高导电性的纳米复合纤维。

**关键词:** 聚 3, 4 乙二氧噻吩(PEDOT); 碳纳米管( CNTs); 原位化学氧化合成; 导电性

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0013-04

**Abstract:** Carbon nanotubes capsulated with poly ( 3, 4-ethylenedioxythiophene) ( simplified as PEDOT/ CNTs) nanocomposite fibrils synthesized in different solvent media were reported and characterized by Fourier Transform Infrared ( FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy and standard four-probe method. The results showed that PEDOT/CNTs nanocomposite fibrils with ideal morphology can be manufactured with acetonitrile as reaction medium as compared with water or ethanol as reaction medium. By means of characterizing conductivity of the as synthesized nanocomposite fibrils, it is demonstrated that nanocomposite fibrils with highly improved conductivity can be created by means of carbon nanotubes as *in situ* synthesis template.

**Key words:** poly( 3, 4-ethylenedioxythiophene); carbon nanotube; *in-situ* polymerization; conductivity

自从 1991 年 S. Iijima 发现碳纳米管以来, 碳纳米管以其独特的结构及物理化学性质引起了人们极大的关注, 碳纳米管多种多样的形状和结构, 使其具有许多潜在的应用价值, 如用于材料的增强、一维量子导线、半导体材料、催化剂载体、分子吸收剂、扫描隧道显微镜和原子力显微镜的探头等<sup>[1]</sup>; 同样导电高分子自 1977 年 Shirakawa 等第一次发现以来, 由于其广泛的应用前景, 也引起了人们的高度关注<sup>[2]</sup>, 其中聚 3, 4 乙二氧噻吩(PEDOT) 的掺杂态具有电导率高、环境热稳定性好以及电场诱导可发生氧化还原变化等特点, 已经成为导电高分子新的研究重点<sup>[3]</sup>; 而导电聚合物与碳纳米管的复合物由于其可以用于光电纳米器件、超级电容器、场发射器件以及传感器等方面, 从而成为目前研究的热点之一<sup>[4-7]</sup>。

但与合成聚吡咯、聚苯胺相比, 合成 PEDOT 困难更大<sup>[8]</sup>, 主要由于单体的氧化电位很高, 比吡咯、苯胺以及水高; 单体在水介质环境中的溶解度很小; 噻吩基阳离子基团容易和亲核溶剂发生反应; 合成成本太高; 工艺复杂, 难度大, 因而成为目前许多应用研究工作中的难点<sup>[9]</sup>; 结合碳纳米管的一维纳米形态特征以及聚乙二氧噻吩的特点, 为一定应用目的合成出具有良好纳米复合状态的导电高分子包覆的碳纳米管纳米复合纤维, 因此成为许多应用研究工作的起点与突破点。

为了得到大量的反应充分的综合性能好的聚乙二氧噻吩/ 碳纳米管纳米复合物, 本工作报道了不同溶剂体系中原位化学氧化合成 PEDOT/CNTs 纳米复合物的实验, 用红外光谱( IR)、拉曼光谱(Raman Spectra)、透射电子显微镜( TEM) 以及四探针电导率仪

对合成的纳米复合物进行了表征, 并探讨了复合物的微观结构及其性能。

1 实验

1.1 主要原料

3, 4 乙二氧噻吩单体, Baytron M, Bayer 公司; 碳纳米管, 直径为 10~ 30nm, 纯度> 95%, 深圳市纳米港有限公司; 三氯化铁, 分析纯, 北京化学试剂公司; 水, 蒸馏水, 自制; 乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 乙腈, 分析纯, 北京化工厂; 原材料均直接使用, 不进行前处理与提纯。

1.2 主要仪器、设备

傅里叶红外光谱分析仪, Spectrum GX 型, 美国 PE 公司; 显微共焦拉曼光谱仪, RM2000 型, 英国 Renishaw 公司; 透射电子显微镜, H800 型, 日本 HITACHI 公司; 四探针表面电阻测量仪, SD-510 型, 美国 NAGY 公司。

1.3 实验

称取 1. 0g 的碳纳米管分别放入 300mL 的 1. 0MFeCl<sub>3</sub>的水、乙醇与乙腈溶液中, 然后超声分散 15min; 同时称取 0. 25g 的 EDOT 单体分别溶解在 300mL 的水、乙醇、乙腈的溶剂中, 在搅拌条件下将含有 EDOT 单体的溶液慢慢加入到含有碳纳米管的 FeCl<sub>3</sub>溶液中, 在室温条件下进行边加料边反应, 加料时间控制在 3h, 加料结束后继续室温条件下反应 48h。反应结束后进行抽滤干燥并用相应的溶剂进行充分洗涤直至抽出溶剂为无色; 将滤出物进行干燥并进行红外光谱、拉曼光谱以及透射电子显微镜等特征分析, 同时将各种物料称取 0. 5g 采用 3MPa 压力压成直径为 1. 2cm 的圆饼, 然后进行表面电阻测量以及对产物进行产率分析, 产率定义为单体在各种介质环境中氧化聚合后用去离子水清洗干净但不进行脱掺杂处理、真空烘箱 80℃干燥 12h 的产物质量与单体质量的比率。

2 结果与讨论

2.1 不同介质环境中原位氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的纳米复合纤维的分析

由于乙二氧噻吩单体在水中溶解困难, 化学氧化聚合存在反应速度慢、产率低的问题, 因此为了达到对碳纳米管进行充分理想化的包覆, 实验中对对比选择了水、乙醇与乙腈三种溶剂分别作为乙二氧噻吩单体原位氧化聚合包覆碳纳米管的反应介质环境, 实验中可以看出, 氧化掺杂剂 FeCl<sub>3</sub> 能够分别在此三种介质环

境中充分溶解, 形成均匀的氧化聚合环境, 而乙二氧噻吩单体在水中溶解很困难, 成油珠状液滴分散在水中, 这与 R. Corradi and S. P. Armes<sup>[8]</sup> 的实验结果相一致, 但乙二氧噻吩单体都能在乙醇与乙腈介质充分溶解, 这就为乙二氧噻吩单体的充分快速氧化聚合提供了必要条件。

但随反应进行, 所得产物的产率却又各有特征, 三种环境下的聚合产物相对单体的比例如表 1 所示, 可以看出, 水介质环境中合成的产物如文献[8]对 PEDOT 的化学氧化合成报道一样, 产率较低, 乙醇介质环境中合成的产物产率虽然与水介质环境中合成产率有较大提高, 但相对乙腈介质环境中的高氧化聚合产率而言, 其化学氧化聚合的程度还是相对较低, 这可能与介质提供的分子反应环境有很大关系, 因为相对乙醇而言, 乙腈介质提供了一个更加质子化的环境, 从反应动力学上讲, 这就为 EDOT 进行氧化聚合提供了一个更低的能垒, 从而导致在乙腈介质中 EDOT 单体更容易进行化学氧化聚合, 因此所得产物产率大幅度提高(由于单体在聚合反应形成导电高分子的过程中, 还存在有导电高分子的掺杂, 因此产物的质量较原始单体的质量有增加, 因此出现在乙腈介质中产物与单体的质量比达到 1. 4: 1); 可以推断, 为了避免乙腈化学试剂的毒性, 可以在此机理指导下选择高质子化无毒性的试剂作为反应介质环境, 可以同样获得高反应速率与高产率。

表 1 室温条件下不同介质环境体系中 PEDOT 包覆 CNTs 化学氧化聚合产率比较

Table 1 Yield of CNTs encapsulated by PEDOT in different reaction media at room temperature

Reaction media	Water	Ethanol	Acetonitrile
Yield(PEDOT/EDOT)	0. 18	0. 76	1. 40

为了进一步分析产物的形态特征, 分别对产物进行了红外光谱分析与拉曼光谱分析, 图 1 为各种介质环境中合成的 PEDOT 包覆 CNTs 纳米复合材料与原始 CNTs 以及 PEDOTs 的红外光谱特征的比较。图 2 为各种介质环境中合成的 PEDOT 包覆 CNTs 纳米复合材料与原始 CNTs 以及 PEDOTs 的拉曼光谱特征的比较, 可以看出, 不同介质环境中所得 PEDOT/CNTs 纳米复合纤维的光谱特征有很大差异, 但无论从红外光谱比较还是从拉曼光谱比较, 乙腈介质环境中合成出的 PEDOT 包覆碳纳米管的纳米复合物的光谱特征都已与 PEDOT 本身的光谱特征基本接近, 如聚乙二氧噻吩高分子中的特征峰 1199cm<sup>-1</sup> 处对应的为脂环链中 C—C 键的伸缩振动, 1052cm<sup>-1</sup> 处对应的

为 C—O—C 键的反对称振动,  $1087\text{cm}^{-1}$  处对应的为 C—S 键伸缩振动(见图 1), 而水介质环境与乙醇介质环境中合成出的 PEDOT 包覆碳纳米管的纳米复合物的光谱特征却与碳纳米管的光谱特征接近, 如在拉曼光谱中  $1600\text{cm}^{-1}$  处对应的 C=C 键伸缩振动。可以看出在不同介质环境中, 所得的 PEDOT/CNTs 纳米复合物具有不同的光谱特征, 这也就间接说明了在乙腈介质中 PEDOT 应比较好包覆了碳纳米管, 但这只是碳纳米管证明被 PEDOT 良好包覆的必要条件。

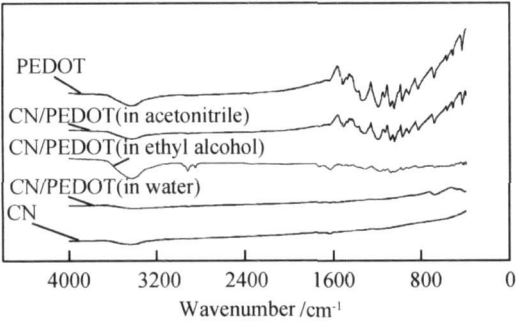


图 1 各种介质环境中合成的 PEDOT 包覆 CNTs 纳米复合材料与原始 CNTs 以及 PEDOTs 的红外光谱特征的比较  
Fig. 1 FTIR of CNTs capsulated by PEDOT *in-situ* polymerization in different media with nascent CNTs and PEDOTs

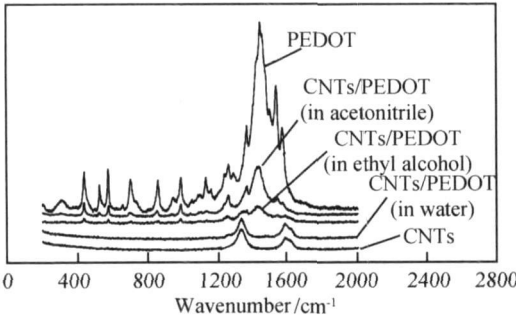


图 2 各种介质环境中合成的 PEDOT 包覆 CNTs 纳米复合材料与原始 CNTs 以及 PEDOTs 的拉曼光谱特征的比较  
Fig. 2 Raman spectra of CNTs capsulated by PEDOT *in-situ* polymerization in different media

2.2 不同介质环境中原位氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的纳米复合纤维的形态研究

为了进一步分析在各种不同介质中碳纳米管与 PEDOT 纳米复合的状态, 对上述进行过红外、拉曼光谱分析过的各种产物进行了透射电镜分析, 图 3 为碳纳米管原材料的透射电镜照片, 图 4 为水介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的透射电镜照片, 图 5 为乙醇介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的透射电镜照片, 图 6 为乙腈介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的透射电

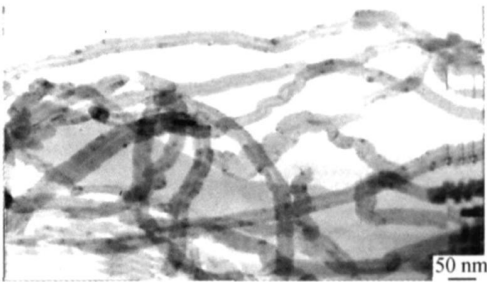


图 3 原始碳纳米管的 TEM  
Fig. 3 TEM image of nascent CNTs



图 4 水介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的 TEM  
Fig. 4 TEM image of CNTs capsulated by PEDOT *in-situ* polymerization in water

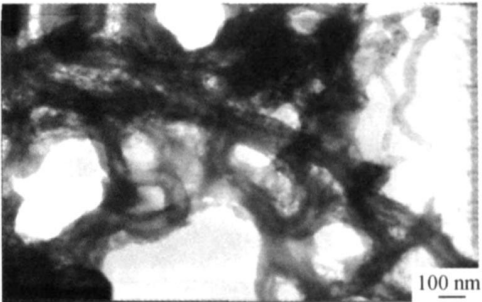


图 5 乙醇介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的 TEM  
Fig. 5 TEM image of CNTs capsulated by PEDOT *in-situ* polymerization in ethanol

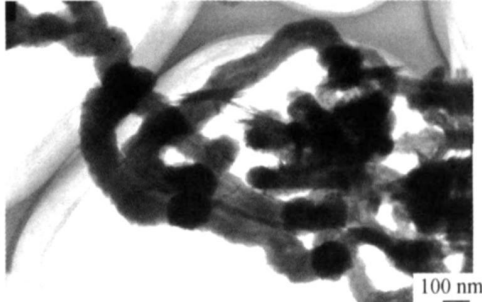


图 6 乙腈介质环境中原位化学氧化合成 PEDOT 包覆 CNTs 的 TEM  
Fig. 6 TEM image of CNTs capsulated by PEDOT *in-situ* polymerization in acetonitrile

镜照片,可以明显看出,在乙腈介质环境中,获得了良好的 PEDOT 包覆 CNTs 的纳米复合纤维;此实验结果证明,通过采用高极性的乙腈溶剂作为反应介质,可以获得理想的聚乙二氧噻吩包覆碳纳米管形态。

由于极强性的乙腈介质为单体提供了良好的聚合环境,3,4 乙二氧噻吩单体在氧化剂的作用下形成导电高分子聚合物链单元,初生态的聚合物链单元处于高能量不稳态,必然自身进行聚集或者附聚于周围环境中的载体如碳纳米管上,通过调节温度或反应物流量来调节一定的反应速度,减少初生态的导电聚乙二氧噻吩单元的自聚集,这样就形成了由导电聚乙二氧噻吩完美包覆碳纳米管的纳米复合材料。

2.3 不同介质环境中合成 PEDOT 包覆 CNTs 的纳米复合物导电性研究

实验中对合成出的 PEDOT 包覆碳纳米管的纳米

复合纤维进行了导电性能方面的测试,具体结果如表 2 所示,结果发现, PEDOT 包覆碳纳米管的纳米复合物具有更高的导电性,根据 C. R. Martin 以及相关的实验结果<sup>[5]</sup> 可知,碳纳米管与导电高聚物的纳米复合物应在碳纳米管一维纳米纤维模板的作用下,导电高分子获得了更高度度的定向结晶,获得了更高的导电性,因此通过采用碳纳米管一维模板,可以获得比通常合成方法具有更高导电性的具有一维特征的导电高分子纳米复合纤维;由于在介质中呈纳米程度分散的导电高分子具有自组装的性能特征,因此由导电高聚物包覆碳纳米管的一维纳米复合纤维有望实现自组装功能,在分散树脂介质中自动形成一个首尾相连的互穿导电网络,并且由于导电高聚物本身尚具有氧化还原特性,因此该自组装成的网络将具有更广阔的应用前景。

表 2 导电高聚物包覆碳纳米管的纳米复合材料导电性比较

Table 2 Conductivity of CNTs nanocomposites encapsulated by conducting polymers

Synthesis material	CNTs	PEDOT	CNTs/ PEDOT( in water)	CNTs/ PEDOT( in ethanol)	CNTs/ PEDOT( in acetonitrile)
Surface resistance( $\Omega/\square$ )	2.8	0.6	0.15	0.12	0.04

3 结论

(1) 通过红外光谱、拉曼光谱以及透射电镜分析,可以清楚看出采用乙腈作为反应介质环境可以获得反应充分完全的具有理想形态的聚乙二氧噻吩包覆碳纳米管的纳米复合纤维。

(2) 通过对合成出的纳米复合纤维进行导电性方面的表征,证明通过一维纳米形态的碳纳米管和导电聚乙二氧噻吩的复合,可以获得具有更高导电性的纳米复合纤维;由于导电高分子自身的特性,合成出的导电高分子包覆的纳米复合纤维有望在树脂介质中组装成一个互穿导电网络,从而为应用带来更广阔的前景。

参考文献

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56– 58.

[2] SHIRAKAWA H, LOUIS E L , MACDIARMID A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1977, (16): 578– 580.

[3] ZHANG RONG, ALAN BARNES, LEE FORD K, et al. A new

microwave smart window' based on a poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composite[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 16– 20.

[4] KAEMPGEN M, DUESBERG G S, ROTH S. Transparent carbon nanotube coatings[J]. Appl Surf Sci, 2005, 252: 425– 429.

[5] 黄大庆, 丁鹤雁, 刘俊能. 碳纳米管/导电聚苯胺纳米复合纤维的合成与表征[J]. 功能材料, 2003, 34(2): 164– 168.

[6] LOTAK, KHOMENKO V, FRACKOWIAK E. Capacitance properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophenes) / carbon nanotubes composites[J]. J Phys Chem Sol, 2004, 65: 295– 301.

[7] DAVID L, CARROLL, RICHARD CZERW, et al. Polymer nanotube composites for transparent, conducting thin films[J]. Synth Met, 2005, 155: 694– 697.

[8] CORRADI R, ARMES S P. Chemical synthesis of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) [J]. Synth Met, 1997, 84: 453– 454.

[9] 汪斌华, 邓永红, 戈钧, 等. 3, 4-乙撑二氧噻吩的原位化学氧化受限聚合动力学研究[J]. 功能材料, 2005, 36(11): 1776– 1778.

基金项目: 航空基金资助项目(04G21008); 总装预研重点基金资助项目(6140510)

收稿日期: 2007-07-03; 修订日期: 2007-12-24

作者简介: 黄大庆(1970—), 硕士, 高级工程师, 主要研究领域为国防隐身材料基础与工程应用研究, 联系地址: 北京 81 信箱 9 分箱(100095). E-mail: hwtaching@yahoo.com.cn