

聚合条件对 PEDT 导电性及相对分子质量的影响

熊平¹, 徐建华²

(1.成都电子机械高等专科学校, 四川 成都 610031; 2.电子科技大学, 四川 成都 610054)

摘要: 采用化学原位氧化聚合法制备了导电聚合物 3, 4-聚乙烯二氧噻吩 (PEDT) 薄膜。系统研究了不同工艺条件对聚合物电导率的影响。发现单体与氧化剂体积比为 1:4、溶剂含量 90% (体积分数) 加入聚合改良剂 0.5% (体积分数) 反应温度 -5℃ 时可以获得较高电导率 (>20 S/cm) 薄膜。首次结合元素分析法, 研究了工艺条件对聚合物相对分子质量的影响, 结果表明, 聚合温度 25℃, ψ (单体:氧化剂:聚合改良剂)=1:4:2 的条件下, 所合成的 PEDT 可获得最大平均相对分子质量 (1068) 和聚合度 (7.6), 并对相应的机理进行了探讨。

关键词: 电子技术; PEDT; 导电聚合物; 电导率; 平均相对分子质量

中图分类号: TN604 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2028 (2007) 10-0021-04

Influence of synthesis conditions on the electrical conductivity and relative molecular mass of PEDT

XIONG Ping¹, XU Jian-hua²

(1.Chengdu Electronicmechanic College, Chengdu 610031, China; 2.University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China)

Abstract: Conducting poly(3, 4-ethylene dioxythiophene) film was prepared by in situ chemical oxidation method. The influences of different process factors on the film electric conductivity were investigated. The results show that the higher conductivity film (>20 S/cm) can be obtained through following polymerization conditions: an 1:4 volume ratio of monomer to oxidizer, 90% volume fraction of solvent, 0.5% volume fraction of accelerant, and -5℃ of polymerization temperature. Furthermore, with the assistance of element analysis method, the influence of process condition on mean relative molecular mass of synthesized PEDT was studied firstly and the result show that maximum mean relative molecular mass(1068) and polymerizing degree (7.6) could be obtained with an volume ratio of monomer to oxidizer and to accelerant about 1:4:2, and 25℃ of polymerization temperature. The corresponding mechanisms about PEDT characteristics were also discussed.

Key words: electron technology; PEDT; conducting polymer; conductivity; mean relative molecular mass

3, 4-聚乙烯二氧噻吩 (简称 PEDT) 是德国拜尔公司于 20 世纪 80 年代后期开发的新一代导电聚合物^[1]。与其它导电聚合物相比, PEDT 具有电导率高、光稳定性及热稳定性好、电化学性能优异的特点, 可应用于有机电子器件、传感器、及电容器阴极材料方面^[2]。PEDT 应用虽然已有一定的报道, 但如何制备电导率高稳定性好的 PEDT 材料仍然是其实用化的关键。目前, 合成 PEDT 的方法主要有电化学聚合法和化学聚合法两种^[3]。与电化学聚合法相比, 化学聚合法较易实现, 但聚合过程不易控制, 聚合中影响因素较多, 因而如何较好控制聚合条件来制备高电导率高稳定性

的 PEDT 材料成为难点^[4]。另外, 由于 PEDT 是不溶、不熔的刚性高分子, 很难找到它的良溶剂, 因此无法采用常用的聚合物相对分子质量测试方法, 如凝胶渗透色谱 (GPC)、小角激光散射、场流分级技术、超临界流体色谱等^[5]测定其相对分子质量, 这给研究聚合条件对 PEDT 相对分子质量以及聚合度的影响带来困难。目前, 有关 PEDT 相对分子质量测定及化学聚合条件对相对分子质量的影响在国内外尚未见相关报道。

笔者采用化学原位聚合法制备了 PEDT 导电聚合物薄膜。采用四探针测试仪系统研究了聚合改良剂、

收稿日期: 2007-06-13 通讯作者: 熊平

基金项目: 总装备部新品项目 (新型聚合物电极材料) 资助项目 (0205ZM0014)

作者简介: 熊平 (1971-), 女, 四川简阳人, 讲师, 从事功能材料研究。Tel: (028)87716239; E-mail: xiongp118@163.com。

单体氧化剂配比、聚合温度、溶剂含量等工艺条件对 PEDT 薄膜导电性能的影响。利用 PEDT 中 S/H、C/H、O/H 比例与聚合度之间的数学关系式, 通过元素分析法确定上述比例后计算了 PEDT 相对分子质量。研究了工艺条件对 PEDT 相对分子质量及相对分子质量对聚合物电导率的影响, 同时对相应机理进行了探讨。

1 实验

1.1 仪器和试剂

采用的仪器有 SZ—82 型数字式四探针测试仪; CARLOERBA1106 型元素分析仪(意大利); XSAM—800 多功能电子能谱仪。CSPM23000 型原子力显微镜(中国本原纳米仪器有限公司)分析薄膜表面形貌, 采用轻敲模式。

试剂有 EDT 单体(拜尔公司, 未作任何处理)、甲苯磺酸铁正丁醇(拜尔公司, 未作任何处理)、丙酮(分析纯)、盐酸(分析纯)、异丙醇(分析纯); 聚合改良剂为 0.3 mol/L 间苯二酚/正丁醇溶液。

1.2 PEDT 薄膜的制备

(1) 在丙酮和异丙醇的混合溶剂中加入 EDT 单体(简称 M)、氧化剂甲苯磺酸铁正丁醇溶液(简称 c)和聚合改良剂(简称 X)。

(2) 上述溶液混合 30 min 后, 将干净的玻璃基片浸入混合溶液。

(3) 取出玻璃基片后烘干, 用去离子水清洗玻片后烘干。

1.3 PEDT 电导率测试

用数字式四探针测试仪测试出薄膜的电阻率 ρ_0 。计算公式如下:

$$\rho = \rho_0 G(w/s) D(d/s) \quad (1)$$

式中: ρ_0 为电阻率测试值; $G(w/s)$ 为薄膜厚度修正函数; w 为薄膜厚度 (μm); s 为探针间距 (mm); $D(d/s)$ 为薄膜形状与测量位置的修正函数; d 为短边长度 (mm)。

1.4 PEDT 相对分子质量测试

1.4.1 PEDT 测试样品的制备

(1) 将生成的 PEDT (结构式见图 1) 用丙酮与异丙醇的混合溶剂(体积比为 2:1)洗涤至过滤液为无色, 除去氧化剂甲苯磺酸铁及单体 EDT。

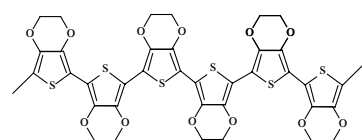


图 1 PEDT 的结构式
Fig.1 The molecular structure of PEDT

(2) 用浓度为 5%~10% 稀盐酸浸泡 PEDT 1~2 h, 使聚合物完全转化为如图 2 所示的结构, 然后用蒸馏水洗涤过滤, 将

残存的 HCl 洗涤干净。

(3) 在 100 °C 的温度下将洗涤后的 PEDT 样品烘干 90 min, 除去其中的水、丙酮及异丁醇, 得到测试样品。

1.4.2 测试及计算

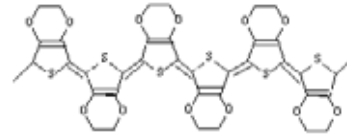


图 2 掺杂态 PEDT 结构式
Fig.2 The molecular structure of doped PEDT

利用 PEDT 中 S 与 H、C 与 H、O 与 H 质量比与聚合度之间的数学关系式, 通过元素分析法确定上述比例后再计算其相对分子质量, 采用元素分析法求取 PEDT 的相对分子质量。PEDT 分子通式为 $C_{6n}H_{4n+4}S_nO_{2n}$ 。用元素分析仪和电子能谱仪测定 PEDT 样品中 C、O、S 的摩尔分数及 H 的质量分数。通过上述测试数据可换算出 C、O、S 的质量分数, 算出 ζ_{CH} 、 ζ_{SH} 、 ζ_{OH} , 求出其聚合度 n , 进而计算出 PEDT 样品的相对分子质量。

2 结果及讨论

2.1 聚合工艺对 PEDT 薄膜导电性能的影响

2.1.1 聚合温度对膜导电性能的影响

从理论上讲, 降低聚合反应的聚合温度, 能够有效降低聚合反应的速度, 从而可以增长所生成的高分子链的长度, 进而增强生成膜的导电性^[6]。不同温度下成膜的对比实验结果(表 1)表明, 降低聚合反应的温度可以提高膜的电导率, 但会延长聚合反应时间。在 -5 °C 下成膜时, 反应非常缓慢, 40 min 溶液才变色(表明有一定 PEDT 生成)。结果表明在 3~12 °C 之间进行聚合反应, 可以获得电导率较高的薄膜, 且反应速度适中。

表 1 聚合温度对膜导电性能的影响
Tab.1 The influence of polymerizing temperature on film conductivity

$t/^\circ\text{C}$	σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	反应时间 min
65	7.24	5
45	7.62	11
25	8.25	16
12	12.18	20
3	18.36	23
-5	20.56	40

注: 溶液成分为 $\psi(\text{M}:\text{C})=1:4$, $\phi(\text{溶剂})=75\%$ 。

2.1.2 聚合反应中溶剂含量对膜导电性能的影响

为了研究溶剂含量(本文中均指体积分数)对聚合反应和膜电导率的影响, 考察了不同溶剂含量条件下 PEDT 膜的电导率。由表 2 可见, 增大溶剂的含量降低了氧化剂和单体的浓度, 在一定程度上可以提高膜的电导率, 但同时也会延长聚合反应时间。增大溶剂的含量与降低反应温度具有相当的作用, 均可以提高薄膜的电导率。在溶剂含量为 90% 时获得的薄膜电

导率较高。

表 2 溶剂含量对膜导电性能的影响

Tab.2 The influence of solvent content on film conductivity

$\psi(M : C)$	$\phi/\%$	$\sigma / (S \cdot cm^{-1})$
1 : 2	70	7.81
1 : 2	90	18.04
1 : 4	70	10.04
1 : 4	90	21.08
1 : 6	70	9.89
1 : 6	90	23.65

注：反应温度为室温；烘干温度为 50℃；聚合改良剂加入量为 0.5%

2.1.3 聚合改良剂对膜导电性能的影响

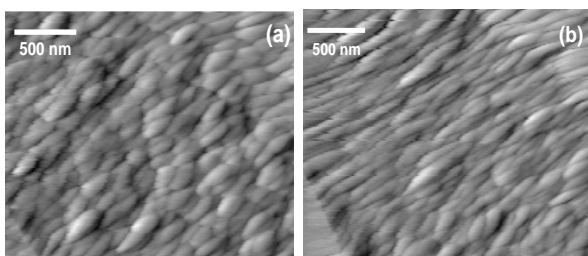
为克服通过降低聚合反应温度和增大溶剂含量手段提高 PEDT 导电性的负面影响，笔者研究了常温下膜的导电性能的改善方法，通过向聚合溶液中加入聚合改良剂适当降低氧化剂的氧化能力，可达到降低聚合反应速度的目的。由表 3 可以看到，聚合改良剂的加入可大幅度提高薄膜的电导率，当聚合改良剂的量达到 0.5% 时，薄膜可以获得较高的电导率。由于 EDT 的聚合为阳离子自由基聚合，在聚合过程中加入聚合改良剂后，部分屏蔽了 EDT 阳离子自由基的自由电荷，使得聚合反应速度趋缓，导致生成的薄膜较为致密，载流子在分子链间的跃迁变得较为容易，薄膜导电性能增加。但进一步增大聚合改良剂的含量至 0.8% 时，由于氧化剂的氧化能力下降过多，反应进行得非常缓慢，在常温下 40 min 左右溶液才变色，而且成膜也不完整。因此聚合改良剂加入量以 0.5% 为宜。

表 3 聚合改良剂 X 对膜导电性能的影响

Tab.3 The influence of accelerant on film conductivity

溶液成分	$\phi(X)$ %	σ ($S \cdot cm^{-1}$)
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=75\%$	0	7.61
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=75\%$	0.1	9.38
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=75\%$	0.5	17.82
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=80\%$	0	8.26
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=80\%$	0.1	11.62
$\psi(M : c)=1 : 4; \phi(\text{溶剂})=80\%$	0.5	20.62

实验还发现，聚合改良剂的加入可以显著改善薄膜的表面形貌，如图 1 所示。在加入 0.5% 的聚合改良剂后，聚合物分子束变长，分子束间的空隙体积明显降低，薄膜均匀性更好。由于载流子在导电聚合物中的传输包括了在聚合物链中的传导和在链之间的跳跃过程，聚合物链间较低的空隙有利改善载流子在链间的传导能力，从而提高薄膜的电导率，这与宏观反应出的电导率结果是一致的。



(a) 未加入聚合改良剂 (b) 加入 0.5% 聚合改良剂

图 1 PEDT 薄膜 AFM 形貌照片

Fig.1 AFM images of PEDT film

2.1.4 单体 M 与氧化剂 c 不同配比对膜电导率及聚合反应的影响

在以上的实验中，采用了 $\psi(M : c)$ 分别为 1 : 2, 1 : 4 以及 1 : 6。从测试结果可以看出，当所选用的溶剂含量大致相等时，这三种配比的溶液所成的膜导电率有一定的变化，但是区别不大。在实验中还发现，不同对比对聚合反应速率有一定的影响，如在 ϕ (溶剂) 为 70%~80% 时， $\phi(M : c)=1 : 2$ 配比体系在 20~30 min 后开始变色；1 : 4 配比体系在 15~20 min 后开始变色；而 $\psi(M : c)=1 : 6$ 配比体系仅 10 min 便开始变色。由此可以看出，当溶剂的含量一定时，反应速率可通过改变 M 与 c 的比值来进行调节，当比值较小时，反应速度较快。

2.2 聚合工艺对 PEDT 相对分子质量的影响

PEDT 分子通式为 $C_{6n}H_{4n+4}S_nO_{2n}$ ，可以看出， ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 、 ζ_{OH} 与聚合度 n 值之间有着如下对应关系：

$$\zeta_{SH}=32n / (4n+4)$$

$$\zeta_{CH}=(6n \times 12) / (4n+4)$$

$$\zeta_{OH}=(2n \times 16) / (4n+4)$$

因此如果采用元素分析法准确测定 PEDT 样品中 C、O、S 的摩尔分数、质量分数和 ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 、 ζ_{OH} 值，就可以通过上式计算出 PEDT 的聚合度及相对分子质量。

笔者采用不同的 $\psi(M : c : X)$ 合成 #1~#6 PEDT 样品 [聚合温度为 25℃， ϕ (溶剂) 为 75%~80%]，配比 (体积比) 如表 4 所示。

表 4 PEDT 样品中单体 M、氧化剂 c 与聚合改良剂 X 配比

Tab.4 The ratio of monomer to oxidizer and accelerant of PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$\psi(M : c : X)$	1 : 4 : 2	1 : 4 : 1	1 : 4 : 0	1 : 6 : 2	1 : 6 : 1	1 : 6 : 0

表 5 测定出的 PEDT 样品中 C、O、S 的摩尔分数

Tab.5 The mole fraction of C、O、S in PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$x(C)/\%$	66.76	67.06	66.64	66.83	66.68	66.64
$x(O)/\%$	22.18	21.92	22.26	22.11	22.18	22.24
$x(S)/\%$	11.06	11.02	11.10	11.06	11.14	11.12

表 6 PEDT 样品中 H、C、O、S 的质量分数

Tab.6 The mass fraction of C、O、S in PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$w(H)/\%$	3.22	3.28	3.36	3.26	3.30	3.38
$w(C)/\%$	51.35	51.60	51.14	51.39	51.19	51.12
$w(O)/\%$	22.75	22.50	22.78	22.67	22.70	22.75
$w(S)/\%$	22.69	22.62	22.72	22.68	22.81	22.75

表 7 PEDT 样品中 ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 和 ζ_{OH}

Tab.7 The mass ratio of ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 、 ζ_{OH} in PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
ζ_{SH}	15.95	15.74	15.22	15.76	15.51	15.12
ζ_{CH}	7.07	6.86	6.78	6.95	6.88	6.73
ζ_{OH}	7.05	6.90	6.76	6.96	6.91	6.73

表 8 PEDT 的聚合度和相对分子质量

Tab.8 The polymerizing degree and relative molecular mass of PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
聚合度	7.60	6.41	5.50	6.79	6.24	5.29
相对分子质量	1068	902	774	954	878	744
误差范围	-5%~+5%					

表 5~8 分别为 PEDT 样品中 C、O、S 的摩尔分数, H、C、O、S 的质量分数, ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 和 ζ_{OH} , 以及由此推算出的 PEDT 聚合度和相对分子质量。可以看到采用 ζ_{SH} 、 ζ_{CH} 、 ζ_{OH} 三种方法计算出的 PEDT 聚合度和相对分子质量基本相同, 其微小的差异来自测定过程中的误差。

在所测试的样品中, 其相对分子质量和聚合度大小关系为 #3 < #2 < #1、#6 < #5 < #4, 说明氧化剂、单体、聚合改良剂的配比对 PEDT 的聚合度和相对分子质量有显著影响, 采用 #1 配方即 $\psi(M:c X)=1:4:2$ 时, 所合成的 PEDT 可获得最大相对分子质量和聚合度, 上述结果表明聚合改良剂的加入有利于降低反应速度, 提高 PEDT 的聚合度和相对分子质量。

2.3 相对分子质量对 PEDT 薄膜导电性能的影响

表 9 PEDT 样品的电导率与相对分子质量
Tab.9 The conductivity and relative molecular mass of PEDT

编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6
$\psi(M:c X)$	1 4 2	1 4 1	1 4 0	1 6 2	1 6 1	1 6 0
相对分子质量	1068	902	774	954	878	744
$\frac{\sigma}{(S \cdot cm^{-1})}$	17.83	12.32	7.63	9.89	8.84	7.48

由表 9 可见, PEDT 电导率随其相对分子质量增加而增大, 这是因为 PEDT 材料属于电子导电型聚合物, 在电子导电聚合物的导电过程中载流子是聚合物中的自由电子或空穴, 导电过程需要载流子在电场作用下能够在聚合物内做定向迁移形成电流。当有机化合物具有共轭结构时, π 电子体系增大, 电子的离域性增强, 可移动范围扩大。当共轭结构达到足够大时, 化合物即可提供自由电子, 共轭体系越大, 离域性也

越大, 因此, 聚合度越大, 其共轭体系越大, 具有跨键移动能力的 π 价电子离域性也越强, 电导率越大。

3 结论

降低聚合反应的聚合温度、增大溶剂含量均能够有效提高 PEDT 电导率, 但会降低聚合反应速度; 加入聚合改良剂可以改善薄膜表面形貌, 使 PEDT 分子束间空隙有效降低, 提高薄膜电导率; 单体 M 与氧化剂 C 不同的配比对聚合反应速度和电导率有一定影响, 选择 $\psi(M:c X)=1:4:2$ 的配比体系具有较快聚合速度, 所得的 PEDT 膜可获得较高的电导率。当 $\psi(M:c X)=1:4:2$ 时, 所合成的 PEDT 可获得最大相对分子质量和聚合度, 并获得较高的电导率。

致谢: 本文在写作过程中得到杨邦朝老师的指导和支持, 在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Corradi R, Armes S P. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Synth Met, 1997, 84(1-3): 453-454.
- [2] Asmundtveit K E, Samuelsen E J, Pettersson L A A, et al. Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Synth Met, 1999, 101(1-3): 561-564.
- [3] Brown T M, Kim J S, Friend R H, et al. Effect of poly(3, 4-ethylene dioxothiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy [J]. Synth Met, 2000, 111-112: 61-67.
- [4] Fabiano S, TRAN-Minh C, Piro B, et al. Poly 3, 4-ethylenedioxythiophene as an entrapment support for amperometric enzyme sensor [J]. Mater Sci Eng C, 2002: 21, 61-67.
- [5] 雀部博之. 导电性高分子材料[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [6] 宋登元. 导电聚合物-新型半导体器件材料[J]. 半导体技术, 1994, 24(1): 19-21.

(编辑: 曾革)

下期要目

- ☆ AIN 薄膜体声波谐振器性能分析
- ☆ 新型高 Q 值 U 形缺陷地结构带阻滤波器
- ☆ Cu/Sb 掺杂 SnO₂ 纳米晶薄膜的 H₂S 气敏特性
- ☆ Na⁺对 WO₃ 气敏性能的影响
- ☆ 半导体气敏元件长期稳定性的影响
- ☆ 保温时间对电场烧结 NdFeB 合金显微结构的影响
- ☆ AIN 薄膜 SAW 滤波器集成方法研究
- ☆ 微量元素对 Sn-0.7Cu 无铅钎料抗氧化性能的影响
- ☆ 室温下制备的 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的性能
- ☆ 导电石墨浆料的研制
- ☆ 活性炭的制备及其在有机超级电容器的应用
- ☆ 熔盐法合成 KBT 陶瓷粉体
- ☆ Ba (Ti_{0.91}Zr_{0.09}) O₃ 陶瓷介电弛豫现象的研究