

# 导电聚合物/纳米银复合薄膜的制备及特性研究

杨亚杰, 闻俊峰, 蒋亚东, 张鲁宁, 徐建华

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

**摘要:** 采用化学气相聚合法制备了聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT)/纳米银复合薄膜, 研究了复合纳米薄膜的导电及电化学性能。研究表明, PEDOT/纳米银复合薄膜的电导率为 54.8 S/cm, 高于纯 PEDOT 薄膜的电导率 (17.3 S/cm), 复合纳米薄膜的比容量为 174.5 F/g, 明显高于纯 PEDOT 薄膜的比容量。循环测试 1000 次后, 复合膜的比容量保持率为 81.6%, 具有良好的电化学稳定性。这种化学气相聚合制备的聚合物复合纳米薄膜在超级电容器及导电材料领域有着良好的应用前景。

**关键词:** 化学气相聚合; 纳米银; 超级电容器; 比容量; 电导率

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)11-2902-05

导电聚合物聚 3,4-乙烯二氧噻吩 (PEDOT) 具有导电性好、环境稳定性高的优点<sup>[1]</sup>, 并能够可逆地进行掺杂和去掺杂, 使其在有机电极材料, 如超级电容器电极材料领域的应用倍受关注<sup>[2]</sup>。与其它导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯相比, PEDOT 具有放电特性好、稳定性高的优点<sup>[3]</sup>, 更适宜制备高稳定性超级电容器电极材料。

最近, 导电聚合物复合纳米材料成为超级电容器电极材料的研究热点。纳米材料的掺入一方面可以大大增加复合材料的比表面积, 另一方面可以提高导电聚合物的电化学稳定性。在这些纳米结构材料中, 纳米银具有比表面积高和电导率好的特点, 在导电聚合物中掺入纳米银后, 材料的电导率和比容量都得到了明显提高, 可作为一种高性能的电化学电极材料<sup>[4,5]</sup>。

目前, 制备导电聚合物复合纳米材料的方法主要有: 旋涂法、喷涂法、电化学聚合法、气相聚合法和 LB 膜法等。化学气相聚合方法具有简单、可控, 并可在不同形貌表面进行聚合沉积的优点, 为聚合物及其复合纳米薄膜制备提供了一种简便可行的方法<sup>[6-8]</sup>。目前采用化学气相聚合法制备 PEDOT 及其复合纳米材料并系统研究其特性的报道较少, 尤其对于 PEDOT 与纳米结构材料的化学气相聚合自组装过程缺乏深入的认识。

本研究基于化学气相聚合法制备 PEDOT 及 PEDOT/纳米银复合薄膜。对 PEDOT 及 PEDOT/纳米银复合纳米材料的化学气相聚合组装过程进行探索, 并对材料的电学及电化学特性进行研究。

## 1 实验

### 1.1 试剂及测试仪器

单体 3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)、氧化剂甲基苯磺酸铁(40%, 溶剂为正丁醇)购于德国拜耳公司。纳米银分散液 (30~50 nm)、N, N-二甲基甲酰胺(分析纯)、无水乙醇(分析纯)和葡萄糖(分析纯)及其它试剂均购于 Sigma-Aldrich, 在使用前均未进一步处理。

主要测试仪器及测量条件: DT-1000CE 型紫外-可见光-近红外分析仪(美国); SEM 4200 型扫描电子显微镜(日本); SE850 型椭圆偏振仪 (SEN-TECH Instruments)。薄膜导电性采用四探针电导率仪测试, 电化学性能采用 CHI660D 型电化学工作站测试。所有测试均在室温下进行。

电导率特性的测试: 采用四探针电导率仪测试 PEDOT 薄膜和 PEDOT/Ag 薄膜的电导率, 聚合反应过程中 PEDOT 和 PEDOT/Ag 每隔 20 min 测试一次。电化学特性测试: 薄膜的电化学特性测试均在 CHI660D 型电化学工作站上三电极系统进行。在电化学测试中, 铂电极作为辅助电极, AgCl 电极作为参比电极, 电解液为 1 mol/L 的硫酸溶液。采用循环伏安法测量薄膜的电化学活性 (电位-0.2~1.0 V, 扫描速率分别为 10, 20, 50, 100 mV/s)。采用恒流充放电法在 1.0 A/g 的充放电电流下, 对两种薄膜电极材料进行测试, 以获得薄膜的充放电曲线、容量、倍率特性。

### 1.2 导电聚合物/纳米银复合纳米薄膜制备

收稿日期: 2015-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (61101029)

作者简介: 杨亚杰, 男, 1977 年生, 博士, 电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054, E-mail: jj\_eagle@163.com

将纳米银胶体溶于异丙醇中并超声 20 min，形成良好分散液。然后，将纳米银溶液加入甲基苯磺酸铁溶液中形成 3 种不同浓度的混合液，纳米银的质量分数分别为 0.5%、2.5% 和 5%，依次记为 1 号、2 号和 3 号。将 3 种溶液超声 15 min，形成分散良好的混合液。

使用旋涂仪将甲基苯磺酸铁与纳米银的混合液旋涂于清洁的基片上，并将薄膜在 80 °C 下烘干。然后，将纳米银/甲基苯磺酸铁薄膜置于气相聚合装置中，薄膜在室温 EDOT 单体气氛中反应 100~120 min。最后，将聚合后的薄膜用无水乙醇清洗。将甲基苯磺酸铁与纳米银的混合液替换成甲基苯磺酸铁，其他步骤同复合薄膜制备方法，即可获得 PEDOT 薄膜。

## 2 结果及分析

### 2.1 紫外光谱与表面形貌

图 1 为 PEDOT/Ag（由 2 号溶液制备）和 PEDOT 薄膜的紫外-可见光光谱图。PEDOT 薄膜在 500~1000 nm 范围有一较宽的吸收带，这对应于掺杂态 PEDOT 中的极化子与双极化子的吸收，表明化学气相聚合形成的 PEDOT 已被部分掺杂<sup>[1]</sup>。与纯 PEDOT 相比，PEDOT/Ag 在 650~1000 nm 范围的吸收有所增强，作者认为这是由于聚合过程中，生成的 PEDOT 与纳米银形成了一定的化学键，导致吸收峰发生一定程度增强。

图 2 为化学气相聚合沉积 PEDOT 和 PEDOT/Ag 薄膜（由 2 号溶液制备）的表面形貌图。图 2a, 2b 为 PEDOT 薄膜不同放大倍数的表面形貌，薄膜表现出颗粒及片状堆叠结构。图 2c, 2d 为不同放大倍数 PEDOT/Ag 的表面形貌，纳米银被生成的 PEDOT 所包裹（如图 2d 中箭头所示），与聚合物 PEDOT 形成良好复合。图 3 为图 2d 中箭头所指区域的 EDX 元素分析，其中含有 S、O、Ag 元素，进一步验证了聚合后的 PEDOT 有效包裹了纳米银，氧化剂/纳米银起到了良好

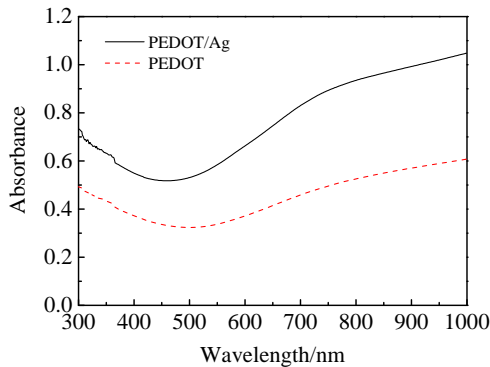


图 1 PEDOT/Ag 和 PEDOT 薄膜紫外可见光光谱图  
Fig.1 UV-Vis spectra of VPP PEDOT and PEDOT/Ag

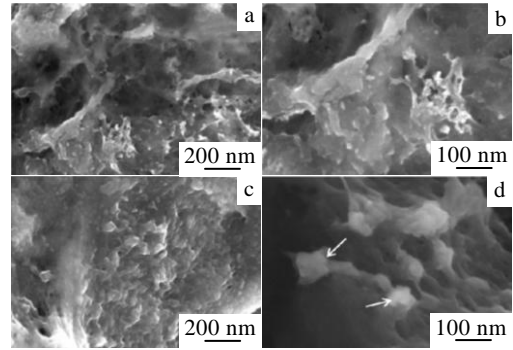


图 2 不同放大倍数的 PEDOT 和 PEDOT/Ag 薄膜 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of PEDOT (a, b) and PEDOT/Ag (c, d) with different magnification

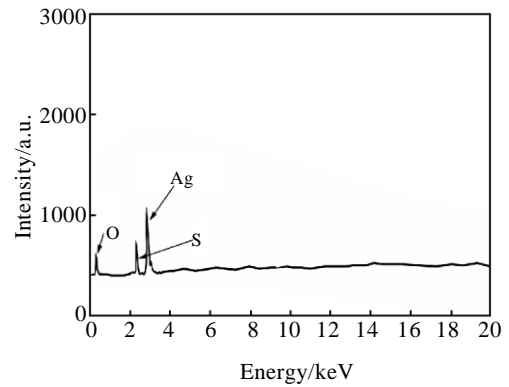


图 3 PEDOT/Ag 复合薄膜的 EDX 分析  
Fig.3 EDX analysis of PEDOT/Ag composites

的模版作用。另外，气相聚合温度对薄膜的形貌有一定程度的影响，室温下（20~25 °C）获得的薄膜形貌较为均匀一致，这可能与较低温度下单体的聚合反应较慢有关。

### 2.2 拉曼光谱分析

图 4 是 PEDOT/Ag（由 2 号溶液制备）和 PEDOT 薄膜的拉曼光谱图。1427  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为 C=C 键的对称伸缩振动，1502  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 C=C 键的反对称伸缩振动，这两个峰会随着聚合物共轭结构的生长向高频方向有轻微移动。1367  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为孤立的 C-C 键的伸缩振动，1264  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为环内的 C-C 键的伸缩振动，1129 和 1100  $\text{cm}^{-1}$  两处吸收峰为环内 C-C 键的弯曲振动，这两处峰的不明显说明了聚合后的 PEDOT 具有良好的共轭平面结构。由于噻吩环上的两个  $\beta$  位被取代基占据，阻止了聚合过程中  $\alpha$ 、 $\beta$  或  $\beta$ 、 $\beta$  交联的发生，使得 PEDOT 具有良好的共轭平面结构，进一步促进 PEDOT 分子链规整结构的形成。另外，由图 4 发现，PEDOT/Ag 拉曼光谱曲线峰强度明显高于

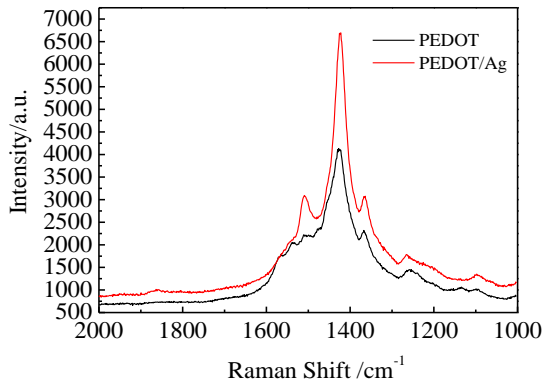


图 4 PEDOT/Ag 和 PEDOT 的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of PEDOT/Ag and PEDOT

PEDOT, 表明纳米银对 PEDOT 拉曼信号有显著增强效果<sup>[9,10]</sup>。

### 2.3 电导率特性

采用四探针测试仪研究了聚合时间对不同薄膜导电特性的影响, 结果如图 5 所示 (其中 PEDOT/Ag 薄膜由 2 号溶液制备)。由图可见, 随着反应时间的增加, PEDOT 及 PEDOT/Ag 薄膜的导电性逐渐增强, 一定聚合时间后薄膜电导率达到最大值, 说明 EDOT 单体分子是逐渐扩散并吸附于氧化剂活性点并发生聚合。作者认为在初始阶段, 由于单体气氛浓度不够高而使得聚合时间较长。当聚合时间达到 100 min 后, 氧化剂薄膜中单体的聚合已基本完成, 此时在薄膜中已形成了连续导电通道, 表现出稳定的导电性能。因此对于化学气相聚合方法制备 PEDOT 及 PEDOT 复合纳米薄膜, 必须保证足够的聚合时间才能获得导电性能稳定的薄膜。

在室温下, PEDOT 薄膜和 PEDOT/Ag 薄膜 (由 2 号溶液制备) 体现出不同的直流电导率, PEDOT/Ag

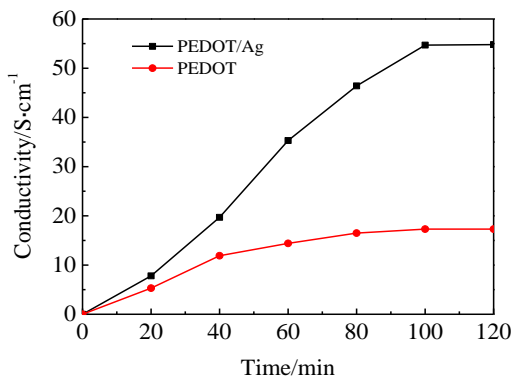


图 5 聚合时间对 PEDOT/Ag 和 PEDOT 薄膜电导率影响

Fig.5 Influence of polymerization time on conductive performance of VPP PEDOT and PEDOT/Ag

复合薄膜的电导率为 54.8 S/cm, 远比 PEDOT 薄膜的电导率 (17.3 S/cm) 高。这表明纳米银的掺入大幅度提高了 PEDOT 复合材料的电导率。在化学聚合复合过程中, PEDOT 结构单元上含有的极性基团会与金属银粒子产生键合作用, 银粒子嵌入 PEDOT 大分子链间, 使 PEDOT 链从卷曲状态变为伸展状态。伸展的 PEDOT 链结构共轭度高、链间堆积紧密, 提高了整个薄膜体系的有序化程度, 有利于电荷在链内及链间传输, 从而增大了复合材料的电导率<sup>[7]</sup>。

### 2.4 电化学特性

采用循环伏安法对 PEDOT/Ag (由 2 号溶液制备) 和 PEDOT 两种薄膜进行电化学性能测试, 结果如图 6 所示。由图可见, 两者的循环伏安曲线近似矩形, 显示出良好的电化学特性<sup>[11,12]</sup>。图 6 中未发现明显的法拉第电流, 这是由于 PEDOT 在硫酸水溶液中是电化学非活性的, 只有在非水电解液中当电位高于 ±1.5 V 时才会发生氧化还原反应, 所以它主要通过双电层贮存电荷<sup>[13]</sup>。此外, 从图中可以观察到, PEDOT/Ag 复合薄膜的循环伏安电流大于 PEDOT 薄膜, 这是由于复合纳米材料具有较大的比表面积及良好的导电性能。进一步的计算得到 PEDOT/Ag 薄膜的比电容值为 174.5 F/g, 远大于 PEDOT 薄膜的 109.3 F/g, 表明 PEDOT 与纳米银形成了良好的电化学协同效应后, 大大增强了复合材料的比容量。

图 7 为不同扫描速率下 PEDOT/Ag 的循环伏安曲线。由图 7 可见, 曲线的形状接近矩形, 表明工作电极的内阻小且功率特性好, 电极表面有良好的电荷传递特性。随着扫描速率的增加, 曲线的形状并没有发生较大变化, 这表明 PEDOT/Ag 复合纳米电极可在较快扫描速率下保持良好的充放电性能。

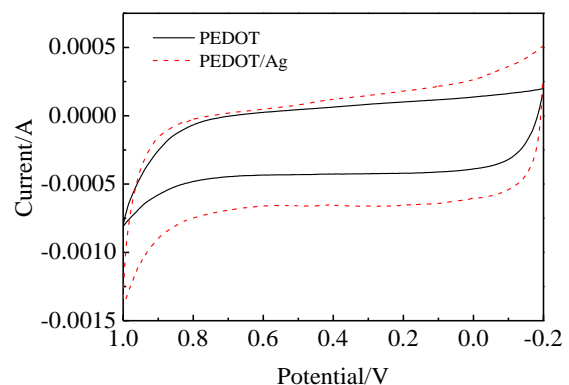


图 6 PEDOT 和 PEDOT/Ag 电极的循环伏安曲线 (扫描速率为 20 mV/s)

Fig.6 Cyclic voltammetry (CV) curves of PEDOT and PEDOT/Ag at the scan rate of 20 mV/s

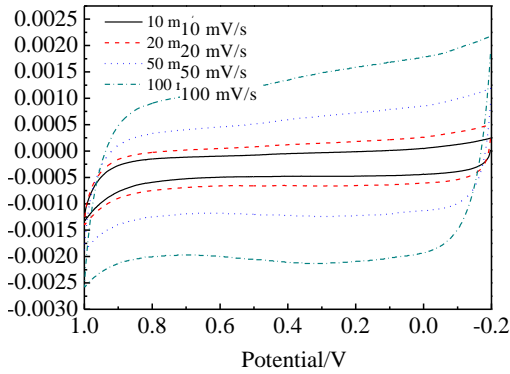


图 7 不同扫描速率下 PEDOT/Ag 电极的循环伏安曲线  
Fig.7 CV curves of PEDOT/Ag electrode at different scanning rates

图 8 为 PEDOT 和 PEDOT/Ag (由 2 号溶液制备) 电极在 1.0 A/g 的充放电电流下的恒流充放电曲线。在相同的充放电电流下, PEDOT/Ag 薄膜的比电容值明显高于 PEDOT 薄膜的比电容值。图 9 为不同浓度溶液(纳米银质量分数)制备的 PEDOT/Ag 电极在 1.0 A/g 的充放电电流下所对应的恒流充放电曲线。由图可见, 当纳米银的掺入质量分数为 2.5% 时, 所制备的 PEDOT/Ag 复合薄膜比电容最高, 此时的电极薄膜的充放电曲线亦体现良好的对称性, 表明材料的电化学反应具有良好的可逆性。作者认为纳米银在这一掺入比情况下, 首先形成了分散性良好的氧化剂/纳米银复合薄膜, 当单体在氧化剂中发生聚合后导电聚合物对纳米银形成了紧密有效的包裹(如图 2d 所示), 最大限度的利用了所掺入纳米银的表面积, 从而使得复合纳米薄膜具有较高的比容量。

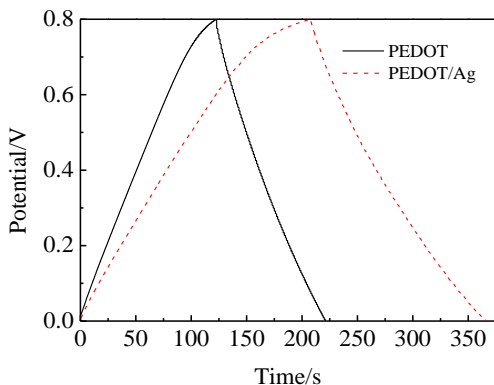


图 8 PEDOT 和 PEDOT/Ag 电极在 1.0 A/g 的充放电电流下所对应的恒流充放电曲线  
Fig.8 Charge/discharge curves of PEDOT and PEDOT/Ag at the current density of 1.0 A/g

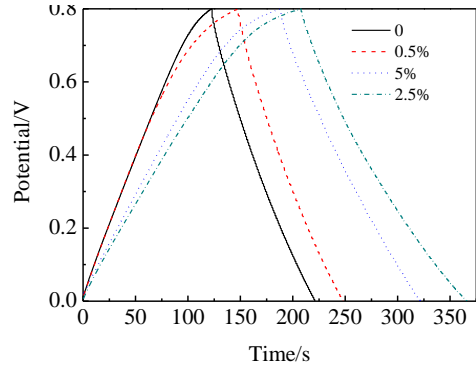


图 9 不同浓度溶液制备的 PEDOT/Ag 电极在 1.0 A/g 的充放电电流下所对应的恒流充放电曲线  
Fig.9 Charge/discharge performance of PEDOT/Ag electrodes containing different ratios of Ag nanoparticles in nanocomposites at 1.0 A/g constant current

图 10 为 PEDOT 和 PEDOT/Ag 复合薄膜(由 2 号溶液制备)比容量稳定性曲线。由图可见经过 1000 个充放电循环后, PEDOT/Ag 复合薄膜电极比容量的保持率为 81.6%, 远高于纯 PEDOT 电极的比容量保持率(57.4%)。这是由于 PEDOT 有效的附着并包裹了纳米银胶体后, 纳米银材料的支撑减弱了聚合物在充放电过程中的褶皱和收缩现象, 使得 PEDOT 复合纳米薄膜具有良好的机械性能和比容量稳定性。

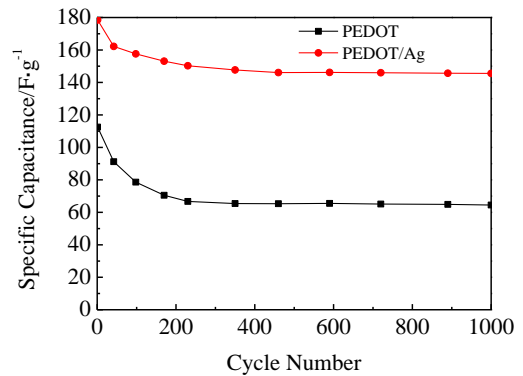


图 10 PEDOT 和 PEDOT/Ag 的比容量稳定性  
Fig.10 Specific capacitance cycling stability of PEDOT and PEDOT/Ag electrodes

### 3 结 论

- 1) 气相聚合后的 PEDOT 可以有效的包裹纳米银, 形成导电性良好的复合纳米材料。
- 2) PEDOT/Ag 复合薄膜的电导率明显高于纯

PEDOT 薄膜的电导率。由于纳米银颗粒的嵌入, PEDOT/Ag 电极的储能特性比纯 PEDOT 电极有明显改善, 薄膜的比电容达到 174.5 F/g。

3) 纳米银的加入改善了 PEDOT 的机械稳定性, 减弱了在充放电过程的褶皱和收缩, 使得复合纳米电极具有良好的稳定性, 循环测试 1000 次后, 比容量保持率为 81.6%, 适合大电流的充放电。

#### 参考文献 References

- [1] Heeger A J. *Angew Chem Int Ed*[J], 2001, 40: 2591
- [2] Geim A K, Novoselov K S. *Nat Mater*[J], 2007, 6: 183
- [3] Yah J, Wei T, Shao B. *Carbon*[J], 2010, 48: 487
- [4] Biswas S, Drzal L T. *Chem Mater*[J], 2010, 22: 5667
- [5] Zhang K, Zhang L L, Zhao X S. *Chem Mater*[J], 2010, 22: 1392
- [6] Park S, An J, Jung I. *Nano Lett*[J], 2009, 9: 1593
- [7] Dreyer D R, Park S J, Bielawski C W *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2010, 39: 228
- [8] Stankovich S, Dikina D A. *Carbon*[J], 2007, 45: 1558
- [9] Levermore P A, Chen L, Wang X *et al.* *Adv Mater*[J], 2007, 19: 2379
- [10] Sung G I, Gleason K K. *Macromolecules*[J], 2007, 40: 6552
- [11] Park S J, Ruoff R S. *Nature Nanotech*[J], 2009, 4: 217
- [12] Jang J, Chang M, Yoon H. *Adv Mater*[J], 2005, 17: 1616
- [13] Schaarschmidt A, Farah A A, Aby A *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2009, 113: 9352

## Preparation and Characterization of Conducting Polymer/Nano Silver Composites

Yang Yajie, Wen Junfeng, Jiang Yadong, Zhang Luning, Xu Jianhua

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** A chemical vapor-phase polymerization (VPP) method was employed to prepare poly-3,4-ethylenedioxythiophene/nano silver nanocomposites. The electrical and electrochemical performance of the nanocomposites was investigated. The conductive results show that PEDOT/nano silver exhibits conductivity ca. 54.8 S/cm, which is higher than pure PEDOT films (17.3 S/cm). This PEDOT/nano silver composites exhibits higher specific capacitance (ca. 174.5 F/g) than pure PEDOT due to the high specific surface area of nano silver. The cycle performance reveals that the nanocomposites keep 81.6% initial capacitance after 1000 cycles, indicating excellent cycling stability. This VPP PEDOT nanocomposites show promising application in supercapacitor and conducting materials.

**Key words:** chemical vapor-phase polymerization; graphene oxide; reduced graphene oxide; supercapacitor; conductivity

---

Corresponding author: Yang Yajie, Ph. D., School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, E-mail: jj\_eagle@163.com