

静电纺丝制备光电功能聚合物纳米纤维及其应用

段娟娟, 孙红梅, 石乃恩*, 解令海, 薛伟, 黄维*

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

* 联系人, E-mail: iamneshi@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

2012-01-18 收稿, 2012-03-06 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB930600)、国家自然科学基金(21101095, 21144004, 61136003, 51173081, 21003076, 60907047)、江苏省国际合作项目-重点国别和地区研发合作项目(BZ2010043)、教育部创新团队“有机与生物光电子学”项目(IRT1148)、江苏省高校自然科学研究面上项目(10KJB510013, 11KJB510017)资助

摘要 随着器件小型化的需要以及分子器件的发展, 基于纳米及亚微米尺度的分子材料近十年来备受关注. 一维纳米结构具有本征各向异性, 有利于电荷传输, 是研究电子传输行为的理想体系. 通过静电纺丝能够快速大量地制备聚合物纳米纤维, 其孔隙率高、比表面积大, 是当前一条行之有效的、重要的制备光电功能聚合物一维纳米结构的路线. 本文详细阐述了通过静电纺丝技术制备光电功能聚合物纳米纤维及其在有机场效应晶体管、气体传感器和电化学传感电极等方面的应用研究进展, 并进一步提出了该领域的研究前景及尚待解决的问题, 同时扼要介绍了模板法、自组装法和蘸笔印刷等其他常用的制备光电功能聚合物纳米纤维的方法.

关键词

光电聚合物
纳米纤维
有机场效应晶体管
传感器
静电纺丝

聚合物传统上被物理学家和化学家认为是绝缘材料, 因此聚合物的常规应用是安全隔离金属导体^[1]. 1977年, 科学家们偶然发现掺杂的聚乙炔导电性可与金属比拟, 此后高分子的研究进入一个新的纪元. 聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等一系列导电聚合物或半导体聚合物相继问世. 具有光电功能活性的聚合物, 由于其本身具有特殊的性能, 并可以通过分子修饰或者掺杂改变和调整其性能, 在有机发光二极管^[2]、太阳能电池器件^[3]、有机场效应晶体管^[4]、分子传感^[5]、人工肌肉^[6]、微波吸收^[7,8]等领域显示了其巨大的应用前景. 随着器件小型化的要求以及分子器件的发展, 基于纳米以及亚微米尺度的有机小分子^[9]和聚合物^[10]等分子材料近十年来备受关注. 一维纳米结构晶体内部的分子排列取向性强, 具有尺寸限域效应, 从而有利于电荷传输及其各向异性^[11], 而光电功能聚合物的本体及三维纳米结构的电荷传输具有无序性^[12-16], 因此, 一维纳米结构是研究电子传输行为的理想体系. 相关综述曾对光电聚合物一维纳米结

构的电荷传输理论进行专题论述^[12]. 通过静电纺丝能够快速大量地制备聚合物纳米纤维或纤维毡, 其孔隙率高、比表面积大, 是一条行之有效的制备光电功能聚合物一维纳米结构的路线. 本文主要针对静电纺丝技术, 从制备光电功能活性的聚合物纳米纤维, 及其在有机场效应晶体管、气体传感器和电化学传感等方面的应用这两个角度比较全面地介绍这一领域的发展概况和最新研究进展.

1 聚合物纳米线的制备方法

1.1 模板法

模板法是以某些特殊结构的材料作为模板, 合成具有相对应形貌的目标材料的方法^[17]. 模板主要有硬模板和软模板. 硬模板主要有多孔氧化铝、介孔沸石等^[18,19]. 软模板通常是由表面活性剂分子聚集而成的胶团、囊泡等^[20]. Wu等人^[21]曾利用MCM-41有序介孔材料作为模板制备了聚苯胺纳米线. 通过

将真空蒸馏过的苯胺蒸气吸附到 3 nm 宽的脱水六边形 MCM-41 的通道内, 然后将附有饱和苯胺的通道浸泡在 S_2O_2 的水溶液中氧化可得聚苯胺纳米线. 装有聚苯胺纳米线的 MCM-41 通道具有明显的导电性, 这种复合结构有利于纳米电子器件的设计. 模板法可以通过控制模板的微结构来调控纳米结构的尺寸和排列, 但是产量较低, 制备过程繁琐, 并且需要溶解模板以便获得纯净的纳米线, 在这个过程中可能会对产物的形貌和结构造成一定的破坏, 从而限制了模板法的大规模应用.

1.2 自组装法

分子自组装是指分子在平衡条件下通过弱的非共价键相互作用, 即氢键、 π - π 堆积作用、静电相互作用和范德华力等, 自发地构筑成稳定的具有特殊结构和形状的集合体的过程^[22-24]. 黄维等人^[25]报道的聚(9,9-二辛基芴)PFO 在二氯乙烷溶液中可自发形成具有层状堆积方式的聚合物线束, 聚合物线之间的间距约为 4 个芴单元的长度. Briseno 等人^[26]发现 BBL(分子结构见图1)的甲基磺酸 MSA 溶液滴入体积比为 4:1 的氯仿与甲醇的混合溶剂中, BBL 聚合物链

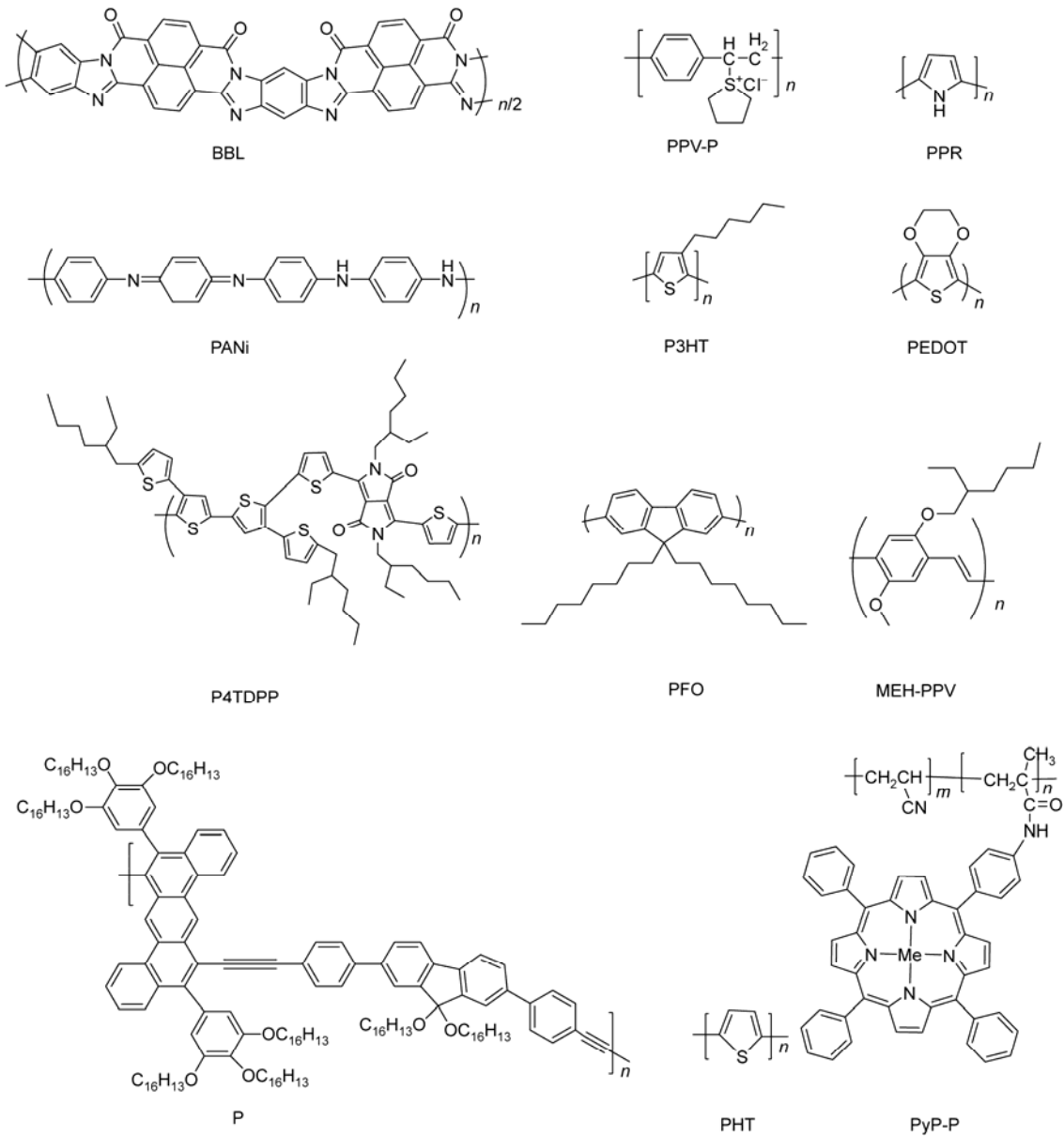


图 1 聚合物的分子结构式

去质子化,从而在强的 π - π 堆积作用下组装形成纳米带.如果增大混合溶剂中甲醇的比例,BBL将自组装形成纳米纤维.自组装法简单、方便、快速,但其形成过程很大程度上受到分子结构和外部环境变化的制约,对自组装过程的诠释也往往是一个难题.

1.3 蘸笔印刷技术

蘸笔印刷利用原子力显微镜(AFM)的探针作为“笔”,固态衬底作为“纸”,待印刷的分子作为“墨水”,利用分子与固态衬底之间的化学亲和力,使分子从AFM尖端转移到固态衬底,从而写出低维尺度的特定图案^[27].Noy等人^[28]利用浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 的聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙撑)MEH-PPV(图1)的氯仿溶液作为“墨水”,降低AFM探针使其与薄膜纸接触30~60 s,然后快速地进行印刷(图2(a)),得到了整齐排列的MEH-PPV纳米线(图2(b)),并通过控制探针移动速度控制了纳米线的尺寸.类似地,Maynor^[29]和Lu^[30]等人也利用蘸笔印刷实现了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)PEDOT纳米线的制备.蘸笔印刷技术虽然可以精确控制纳米线的沉积位置和尺寸并形成设想的图案,但设备昂贵,对操作技术要求较高,且难以实现大量生产.

1.4 静电纺丝

静电纺丝技术是借助强电场将聚合物分子的溶液或熔体喷射为超细纤维的一种技术,其主要设备包括直流高压电源、盛放聚合物溶液或熔体的容器及喷头、接收装置(图3).高压电源将聚合物的熔体或溶液加上几千至几万伏的高压静电,在喷头和接收装置间产生一个强大的电场力,逐渐增大电压,当悬挂

于喷头末端处的液滴所受的表面张力小于电场力时,液滴被拉伸成圆锥状(即Taylor锥),继续增大电压,射流就会从喷头末端向接收装置运动,最终在接收装置上得到无纺布状的纳米纤维^[31].静电纺丝技术最早是在1934年由Formhals提出的^[32],20世纪30年代到80年代间,静电纺丝技术发展较为缓慢,大多集中在静电纺丝装置的研究上,公开了一系列的专利,但尚未引起广泛的关注,直到20世纪90年代关于静电纺丝制备纳米纤维技术方面的研究才受到科研工作者的特别关注,这方面的工作尤以美国阿克隆大学Reneker研究小组为代表^[33].这种方法简单快速,可大量、连续地制备,目前已有上百种聚合物纤维被成功地制备出来^[33],广泛应用于生物医药和组织工程^[34~39]、过滤膜^[40~42]、传感器^[43]、酶及催化^[44,45]、电池材料和能源^[46,47]等多个领域.

静电纺丝可以通过改变电纺参数以及掺杂功能客体实现对纳米结构、尺寸和性能的调控,是拓展和调控聚合物纳米结构功能的有效手段,尤其是近年来在可控制备具有光电活性的聚合物一维纳米结构方面发挥着其独特的优势.下面重点介绍近年来采用静电纺丝技术制备光电功能聚合物纳米纤维及其在有机场效应晶体管、气体传感器和电化学等方面的应用研究进展.

2 静电纺丝技术制备光电功能聚合物纳米纤维

静电纺丝技术通过控制静电纺丝过程可对光电聚合物纳米纤维进行改性,以及对纳米纤维进行排列或图案化,进而实现或增强其发光各向异性.近年来,不同种类和功能的光电聚合物纳米纤维和复合

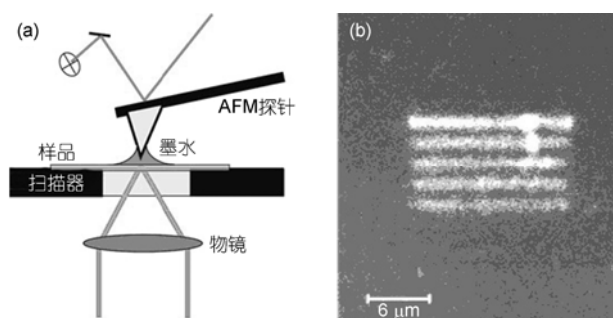


图2 蘸笔印刷技术原理示意图(a)和蘸笔印刷制备的MEH-PPV纳米线的扫描共聚焦显微镜图片(b)

改自文献[28]

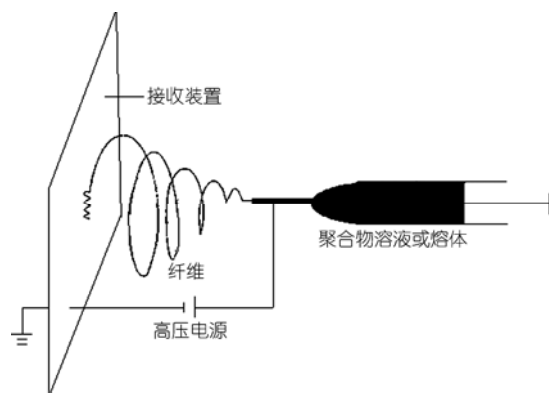


图3 静电纺丝装置简图

纳米纤维被陆续制备出来. 下文所涉及的聚合物分子结构式已在图 1 中标明.

2.1 纯光电聚合物纳米纤维的制备

静电纺丝的过程参数, 例如: 聚合物溶液的浓度、施加的电压、设定的流速、接收的距离、以及光电聚合物的性质等, 对功能聚合物纤维的产生具有决定性的影响. Xin 等人^[48]首先电纺 PPV 前驱体 PPV-P, 然后真空加热, 实现了 PPV 微/纳米纤维的制备. 在电压 12 kV、流速 1 mL h⁻¹ 以及接收距离为 25 cm 的情况下, 随 PPV 前驱体浓度从 0.4 wt% 逐渐增加到 2.0 wt%, 纤维形貌从珠状螺旋结构变化到螺旋结构, 再到螺旋结构和线形混合结构, 最后到纱线结构; 当浓度为 1.2 wt%、流速以及接收距离不变(分别为 1 mL h⁻¹ 和 25 cm)时, 随施加电压从 10.5 kV 增大到 17 kV, 电纺纤维从螺旋结构变化到纱线结构(图 4). Tu 等人^[49]在正向电压为 5~10 kV、负向电压为 -6

kV、流速为 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ 、接收距离为 10 cm 的条件下, 以图案化的铜板作为接收屏, 通过电纺浓度为 $(0.016\sim 0.027)\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 的 MEH-PPV/ CHCl_3 溶液制备了有序排列的 MEH-PPV 纳米纤维. Wan 等人^[50]通过调节聚合物的浓度, 利用静电纺丝获得直径 0.5~2 μm 的卟啉修饰的丙烯腈共聚物 PyP-P(图 1)的微米球体(图 5(a), 5 wt%)和直径 330 nm 左右的纤维(图 5(b), 质量浓度为 15 wt%).

2.2 复合光电聚合物纳米纤维的制备

由于单一光电聚合物的性能不能满足一些特定的要求, 例如: 某些共轭聚合物发光颜色较为单一, 或者导电率低(例如聚苯胺的本征化合物), 溶解性及加工性不好, 从而限制了它们在电子器件领域的广泛应用^[51]. 因此, 近年来研究者们利用静电纺丝在本体光电聚合物中引入辅助的客体以改善材料在某些方面的缺陷, 或者实现材料的多功能性. 例如,

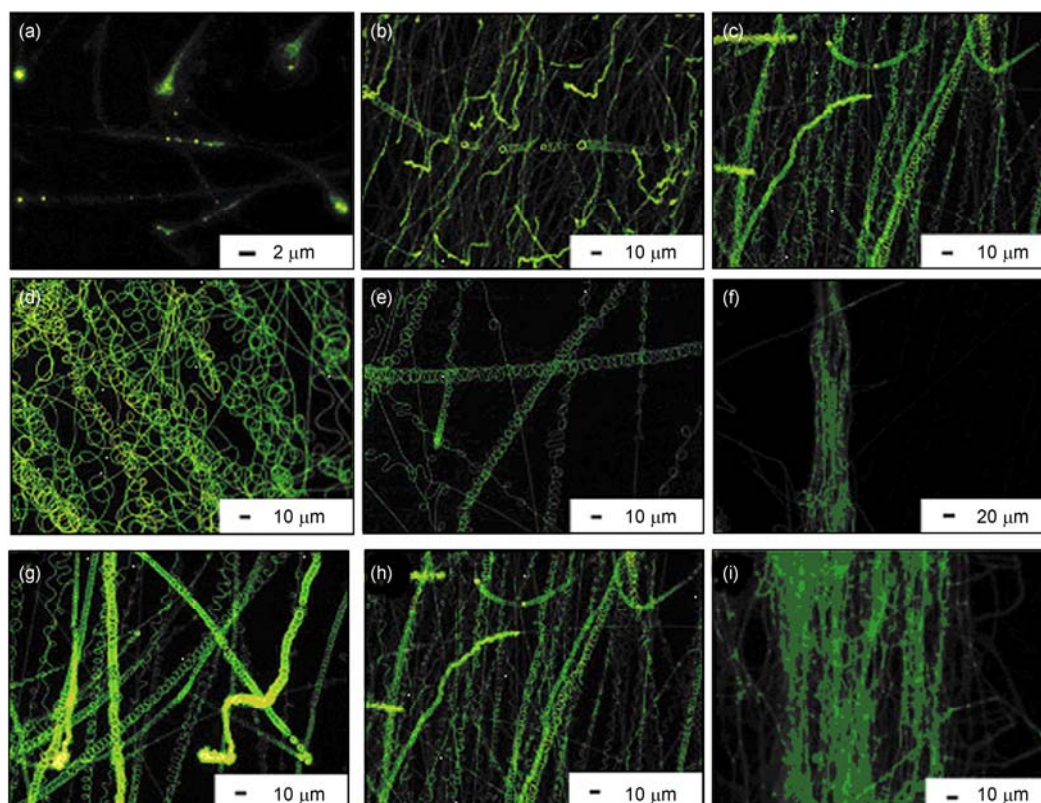


图 4 电纺制备的 PPV 微/纳米纤维的荧光显微镜图

(a)~(d)和(f): 在施加电压为 12 kV, 流速 1 mL/h, 接收距离 25 cm 的情况下, 制备 PPV 纤维的前驱体浓度分别为 0.4 wt%, 0.8 wt%, 1.2 wt%, 1.6 wt%, 2.0 wt% (收集时间为 1 min); (e) 前驱体浓度为 1.6 wt% (收集时间为 30 s); (g)~(i) PPV 前驱体溶液浓度为 1.2 wt%, 流速为 1 mL/h, 接收距离为 25 cm 的条件下, 电纺 PPV 前驱体的施加电压分别为 10.5, 12, 17 kV. 改自文献[48]

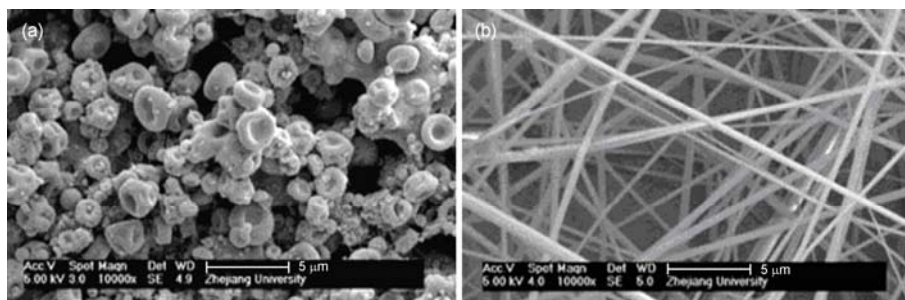


图5 PyP-P共聚物溶液浓度为5 wt%的电纺微球的FESEM图(a)和PyP-P共聚物溶液浓度为15 wt%的电纺纳米纤维的FESEM图(b)

改自文献[50]

Madhugir 等人^[52]制备了 MEH-PPV 与介孔分子筛 SBA-15 的复合纳米纤维(图6)。SBA-15 的加入使 MEH-PPV 的发射蓝移,而且研究发现 MEH-PPV 与 SBA-15 紧密接触时才会有蓝移现象发生,这主要是由于硅介孔纤维充当了纳米阻隔器阻挡了链间的相互作用。通过双通路电纺(图6(c))可以对聚合物进行

复合改性来改变荧光聚合物纤维的光学性质,这在分子电子学方面会有潜在的价值。

Wang 等人^[53]制备了 PPV-P(图1, PPV 前驱体)与 TiO₂ 的复合纤维,然后通过煅烧获得了直径在 100~300 nm 范围内的 PPV-TiO₂ 纳米颗粒复合纳米纤维,其中 TiO₂ 纳米颗粒的平均尺寸为 10~60 nm。PPV

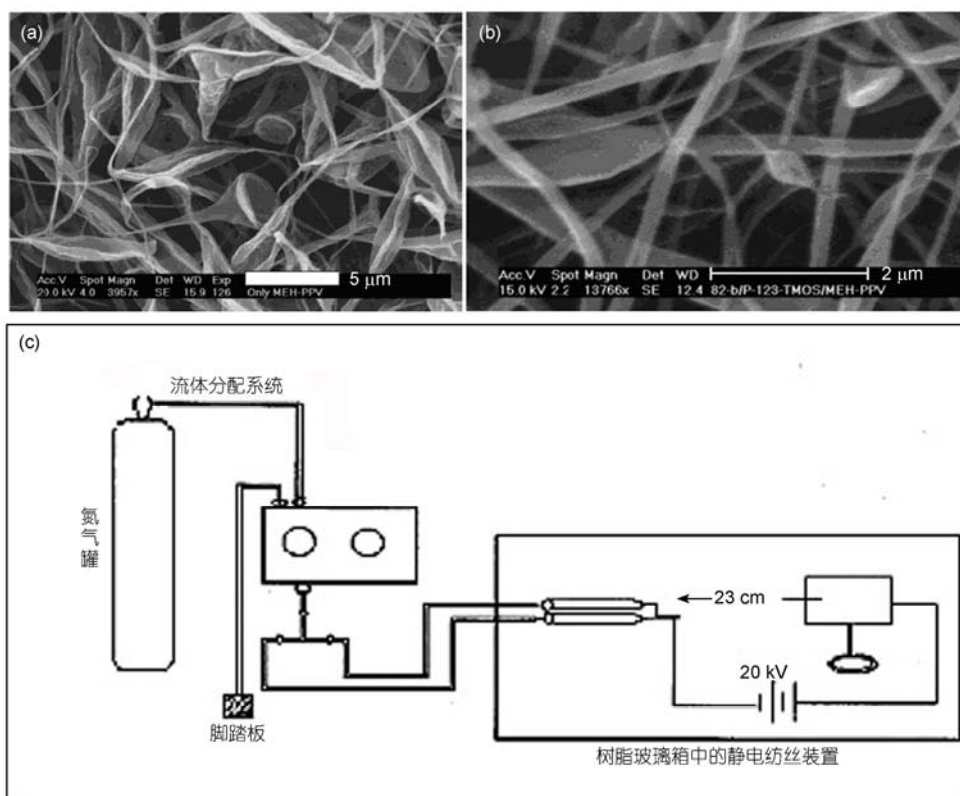


图6 MEH-PPV 纳米纤维的 SEM 图(a)、MEH-PPV/SBA-15 复合纳米纤维的 SEM 图(b)以及电纺 MEH-PPV 和 SBA-15 的双通路电纺装置示意图(c)

改自文献[52]

与 TiO_2 相互作用, 形成了 Ti-O-C 键, 减小了共轭长度, 增大了 PPV 的能带间隙, 增强了 PPV 纳米纤维的荧光强度, 在短波 516 nm 处产生了新的发射峰.

Chen 等人^[54]制备了 MEH-PPV、PFO 与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的共混纳米纤维, 通过调节 MEH-PPV 与 PFO 的比例, 可以实现从蓝色、白色、黄绿色、橙色到黄色的一系列颜色变化(图 7), 这种全色共混纳米纤维在新型光源和智能传感材料方面有潜在的应用. Yin 等人^[55]制备了 MEH-PPV/PEO(聚氧乙烯)的复合纳米纤维, 在对平行排列的纤维(纳米纤维沿激发光的垂直方向排列)发光各向异性进行研究时发现, 排列的纳米纤维发光各向异性增强, 即平行光的强度大于垂直光的强度, 证明其中聚合物分子链沿纳米纤维轴向排列(图 8). Chen 等人^[11]在有序的 PHT 纳米纤维中也发现了类似的现象.

Jun 等人^[56]通过静电纺丝将 Ga 掺杂或不掺杂的 ZnO 纳米颗粒引入聚苯胺 PANi 纳米纤维提高了其电导率. 首先在 PANi 溶液中加入樟脑磺酸以增加 PANi 的溶解性, 再向溶液中加入 PEO 和 Ga 掺杂或不掺杂的 ZnO 纳米颗粒的乙醇溶液, 进行电纺. 不掺杂纳米颗粒的聚苯胺纳米纤维形状不规则, 直径约为 600 nm, 而掺杂的聚苯胺纳米纤维直径减小到 350 nm, 这主要是由于掺杂后混合溶液黏度减小而造成的. 另外, 纯 PANi 纳米纤维的电导率为 $2.8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, 而掺杂体积比为 7:3 的 PANi/ZnO:Ga 纳米颗

粒的复合纳米纤维电导率达到 $1.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. 掺杂的 PANi 纳米纤维的电导率随掺杂纳米颗粒量的增多先减小后增大, 这是由于 PANi 为 p 型半导体, 而 ZnO 和 Ga 为 n 型半导体, 当纳米颗粒掺杂较少时, n 型半导体的电子转移到 p 型 PANi 半导体中, 补偿 PANi 纳米纤维中的空穴, 导致纳米纤维的电导率减小, 当纳米颗粒掺杂量逐渐增加, PANi 纳米纤维中的空穴全部补偿完后, 纳米纤维中的电子便逐渐增加, 使 PANi 纳米纤维从 p 型转变为 n 型, 因此纳米纤维的电导率增大.

3 静电纺丝光电聚合物纳米纤维的应用

如前所述, 通过静电纺丝获得的功能纤维具有较大的比表面积, 而且可以实现功能聚合物纳米纤维的有序排列或定向沉积, 因此, 静电纺丝是将光电聚合物纳米结构嵌入光电器件的一种有效途径^[50,57], 在发挥和拓展材料本身的功能方面起到重要的作用.

3.1 有机场效应晶体管(OFETs)

微纳尺度的有机场效应晶体管包括底接触和顶接触构型, 这两种构型是以源漏电极的位置来定义的, 源漏电极位于纳米线的底部, 称为底接触构型; 反之, 称为顶接触构型^[58]. Babel 等人^[59]制备了共轭聚合物 MEH-PPV/PHT, MEH-PPV/PFO 的纳米纤维, 并构筑了底栅底接触 p 型有机场效应晶体管, 其迁移

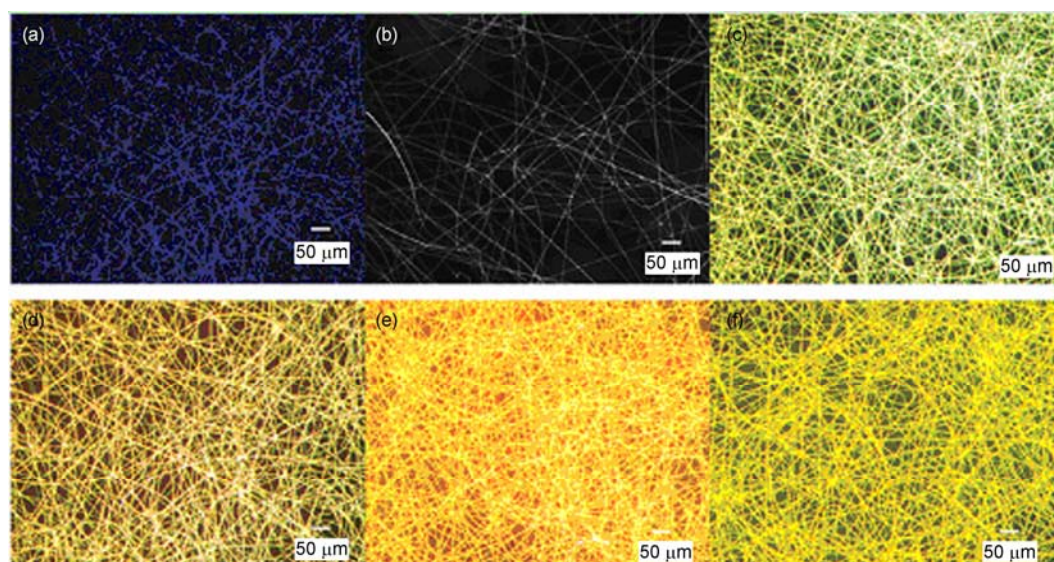


图 7 不同混合比例(wt%)的 PFO/MEH-PPV/PMMA 复合纤维的荧光显微镜图片

(a) 10/0/90; (b) 9.5/0.5/90; (c) 8/2/90; (d) 5/5/90; (e) 2/8/90; (f) 0/10/90^[54]

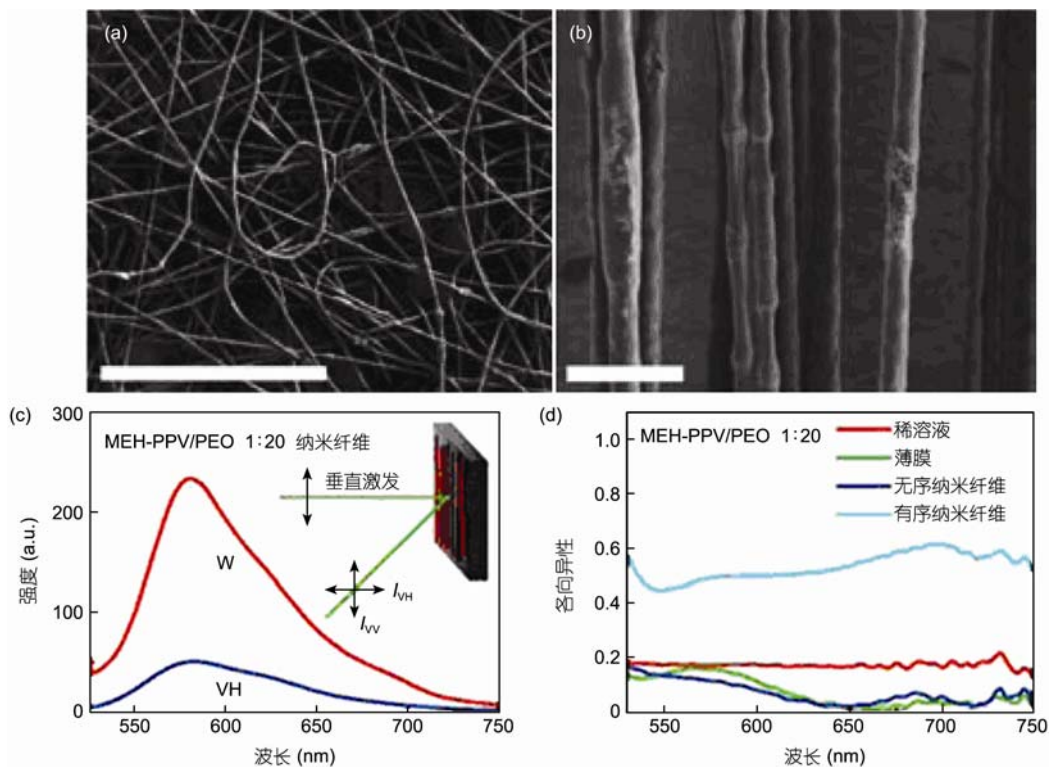


图8 MEH-PPV/PEO(质量比为1:20)的复合纤维的SEM图

(a) 无序的纳米纤维, 标尺为 100 μm; (b) 有序排列的纳米纤维, 标尺为 5 μm; (c) 有序排列的 MEH-PPV/PEO(质量比为 1:20)纳米纤维的光致发光光谱, VV 和 VH 分别对应平行和垂直激发光方向的偏振光; (d) MEH-PPV/PEO 在稀溶液、薄膜、无序和有序排列的纳米纤维的偏振各向异性光谱. 改自文献[55]

率与混合物的成分呈指数关系, 即随着 MEH-PPV 在 MEH-PPV/PHT 混合物中含量由 20%增加到 70%, 其迁移率由 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 下降到 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与基于 MEH-PPV/PHT 薄膜晶体管的迁移率相比低一个数量级, 主要是迁移率的测量是基于纳米纤维膜而不是单根纤维, 而无纺纤维膜是多孔结构, 因此覆盖的活性沟道面积($W \times L$)少于 MEH-PPV/PHT 的薄膜. 据计算该纳米纤维覆盖的有效面积仅为实际沟道面积($W \times L$)的 10%, 若可以全部覆盖, 其迁移率为 $(0.05 \sim 1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pinto 等人^[60]报道了基于电纺茚酮磺酸掺杂的 PANi/PEO 纳米纤维的 OFETs. 作者通过静电纺丝在 8 kV 和 20 cm 的条件下将活性半导体聚合物沉积在预先准备好电极的 Si/SiO₂ 基板上. 纤维密度可以通过调节静电纺丝的过程参数来控制, 从而可控地使一根或多根纳米纤维沉积在预制的基板上来获得性能最佳的器件. 该 OFETs 呈现 p 型场效应特性, 迁移率为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 开关比为 2, 开关比低是

由于器件较低的迁移率, 通过减少或除去纤维中的 PEO, 降低影响聚苯胺链之间电荷传输的非导电阻力会提高其开关比.

González 等人^[61]利用电纺成功制备了聚(3-己基噻吩)P3HT(图 1)的珠状纳米纤维, 并构筑了基于单根珠状纳米纤维的 OFETs, 该晶体管显示 p 型场效应特性, 空穴迁移率为 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 开关比为 7, 电荷密度为 $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$, 与之前所报道的 PANi 纳米纤维的 OFETs^[59]的电荷密度数值相当, 但与同等条件下制备的 P3HT 薄膜晶体管的性能(空穴迁移率 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电荷密度 $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 开关比 1900)相差很大, 这主要是由于纳米纤维比表面积大, 更容易吸收大气中的氧气和水汽, 因此, 良好的制备和检测环境以及器件结构的适当改进是提高该类型器件性能的必要条件.

2010 年, Hur 等人^[62]电纺不同比例混合的 P3HT/PS(聚苯乙烯)的氯仿/氯苯溶液(溶液浓度为 12 wt%), 并将电纺纤维沉积于粘在旋转鼓表面的图案化的硅

衬底上构筑了 OFET 器件. 电纺纤维沿一定的方向排列, 而且通过控制沉积时间可以控制纤维的沉积数量. 器件的性能受 P3HT 含量的影响较大, 当 P3HT 含量为 10% 时, 呈现 p 型场效应特性, 场效应迁移率为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 开关比为 10^3 ; 当 P3HT 含量为 50% 时, 场效应迁移率提高到 $5.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这主要是由于 P3HT 含量的增加, 使纳米纤维中载流子的数量增多.

考虑到共轭聚合物电纺纳米纤维的传统制备方法——共轭聚合物与其他载体, 如 PEO, PS 等共混制备, 载体聚合物会阻碍电荷传输, 并导致场效应迁移率降低, Tu 等人^[49]利用电纺成功制备了基于单根 MEH-PPV 纤维的 OFETs. 为制备良好的纤维, 对电纺溶液的浓度、流速、施加电压以及接收距离进行优化, 为了使电介质和有机层之间接触良好, 先在 Si/SiO₂ 基板上旋涂一层光致抗蚀剂底漆 HMDS(六甲基二硅烷), 然后沉积 Cr/Au 电极(其中 Cr 用作底层附着力促进剂), 最后将该基板放到铜接收屏上作为接收屏接收电纺所得的纳米纤维, 并构筑了底栅底接触型器件(图 9). 该 OFETs 呈现 p 型场效应特性, 其沟道尺寸为 $L=15 \mu\text{m}$, $W=320 \text{ nm}$, 迁移率为 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而开关比达 780, 与相同条件下采用旋涂法构筑的薄膜晶体管($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)的迁移率相比提高了一个数量级, 并且与之前其他单根共轭聚合物电纺纳米纤维构筑的 OFETs 性能相比已有明显的提高. Lee 等人^[63]制备了 P3HT 和聚(ϵ -己内酯)(PCL)复合纤维, 构筑了基于 P3HT 电纺纤维的 OFETs, 其构型为底栅底接触型, 沟道长度为 $10 \mu\text{m}$, 迁移率为 $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 明显高于基于 P3HT 的薄膜晶体管, 且其开关比为

10^5 . 另外, 研究发现, 基于单根纤维和十根纤维 OFETs 的开态电流分别为 0.7 和 3.8 mA. 该器件中纤维数与最大开态电流间呈现良好的线性关系(斜率为 3.6×10^{-4}), 即其电性质可以通过控制纤维数来控制.

影响 OFETs 性能的因素除了聚合物结构、纤维的形貌和器件工艺以外, 电纺过程中聚合物结晶度的控制也是影响器件性能的关键因素. 结晶度直接关系到分子堆积的有序度甚至 π - π 堆积作用的距离^[64], 从而大大影响器件的电荷迁移率. 2011 年, Chen 等人^[11]研究了电纺参数以及退火温度对 P3HT 纳米纤维形貌和 OFETs 性能的影响. 为防止 P3HT 在电纺过程中快速结晶而堵塞喷嘴, 他们采用双流体同轴电纺技术(图 10), 得到以 P3HT 为核, PMMA 为壳的复合纳米纤维, 然后除去 PMMA 壳层得到纯的 P3HT 纳米纤维, 利用该纤维构筑了底栅顶接触型 OFETs 器件, 该器件沟道尺寸为 $L=25 \mu\text{m}$, $W=1500 \mu\text{m}$. 研究发现, 低壳溶液流速(1 mL h^{-1})条件下制备的纳米纤维的 OFETs 的迁移率为 $1.92 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 开关比为 4.45×10^4 , 比高的壳溶液流速(2 mL/h)条件下制备的纳米纤维的 OFETs 的迁移率高三个数量级(迁移率为 $2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 开关比为 1.65×10^3), 这主要是因为较低的壳溶液流速有助于提高 P3HT 在纳米纤维中的 π - π 堆积程度和结晶度. 另外, 热退火温度高于 100 时, 会导致基于该纤维的 OFETs 的有机场效应晶体管的迁移率降低. Lin 等人^[65]研究了电纺溶液预处理对基于 P4TDPP 纳米纤维构筑的 OFETs 性能的影响. 由于 P4TDPP 溶解性小, 电纺溶液浓度较小(20 mg mL^{-1}), 该课题组将 P4TDPP 前驱溶液进行结晶诱导, 使聚合物链间缠绕和溶液黏度增加, 从而获

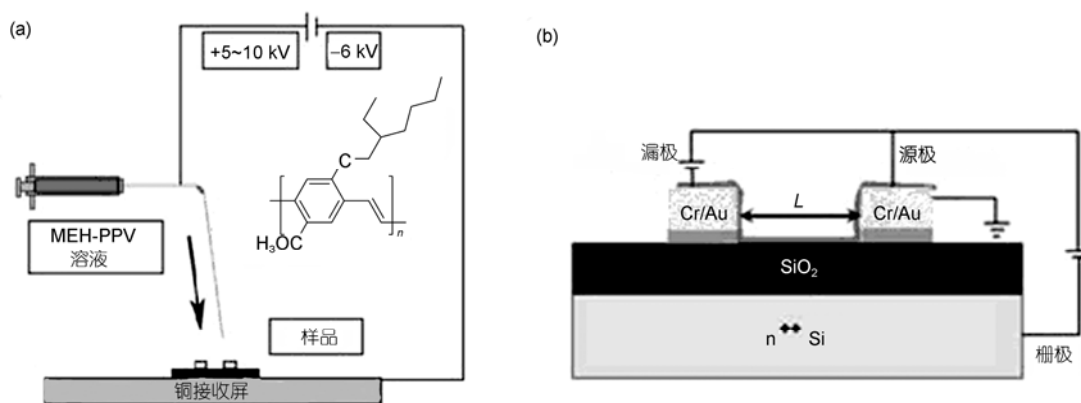


图 9 静电纺丝制备单根纳米纤维有机场效应晶体管的过程示意图(a)和底栅底接触型单根纳米纤维晶体管的结构示意图(b)

L 为电极内部的纤维长度. 改自文献[49]

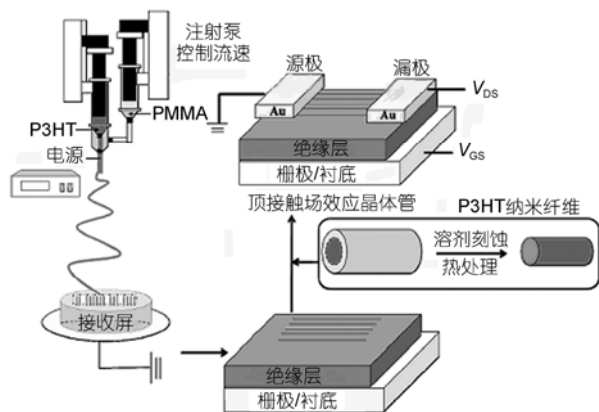


图10 同轴电纺装置和有序排列的P3HT纳米纤维晶体管的制备过程示意图^[11]

得良好的电纺纳米纤维. 该课题组采用双流体同轴电纺技术, 以P4TDPP为核, PMMA为壳, 将电纺所得有序排列的核壳结构的复合纳米纤维沉积在ODTS处理过的SiO₂/Si衬底上, 然后浸入丙酮中除去PMMA壳, 获得沉积有纯P4TDPP的有序纳米纤维的SiO₂/Si衬底; 利用掩模板在其上沉积350 nm厚的两个Au电极作为源漏电极, 构筑了顶接触型纳米纤维OFETs, 沟道长和宽分别为25和1500 μm, 场效应迁移率和开关比分别为3.05×10⁻¹ cm² V⁻¹ s⁻¹和1.30×10⁵, 开启电压为-1.25V, 相比于同等条件下P4TDPP旋涂薄膜晶体管的性能有很大的提高(空穴迁移率为1.26×10⁻¹ cm² V⁻¹ s⁻¹, 开关比2.44×10², 开

启电压为5.39 V). 不同条件下的OFETs性能如表1所示.

最近, Wang等人^[66]利用Au掺杂的聚丙烯腈-聚苯胺(PAN-PANi)核/壳纳米纤维构筑了高性能的OFETs. 他们先利用PAN-HAuCl₄/DMF溶液电纺, 并将铝片上收集到的有序排列的PAN纳米纤维转移到SiO₂衬底上, 然后利用气相聚合将PANi壳纳米纤维包裹在核纳米纤维外面, 从而获得了Au掺杂的PAN-PANi核-壳结构的纳米纤维, 在纤维表面沉积几百纳米厚的相距60 μm的Au电极作为源/漏电极, 然后用含1.6 μm厚的SiO₂的n掺杂硅片作为顶栅极, 栅极与源/漏电极之间的空隙由作为绝缘材料的干空气填充, 这样便构筑了基于Au掺杂的PAN/PANi单根纳米纤维的OFETs(图11). 该OFETs为典型的p型晶体管, 开启电压为24 V, 空穴迁移率为11.6 cm² V⁻¹ s⁻¹, 是目前基于有机体系OFETs报道中迁移率较高的. 在PANi气相聚合的过程中, Au纳米颗粒也同时在PANi壳中形成, 使PANi和Au纳米颗粒能够紧密接触, 促进了两者之间的电荷传递并减小了晶界效应, 同时掺杂的Au充当PANi半导体区域之间的“导电桥”, 增加了电渗透, 从而提高了空穴迁移率. 该课题组同时利用这种方法构筑了基于Au掺杂的聚丙烯腈-聚吡咯(PAN/PPy)纳米纤维的OFETs, 开启电压为-8.5 V, 空穴迁移率为1.2 cm² V⁻¹ s⁻¹, 最大开关比高达4×10³.

表1 不同条件下制备的P4TDPP有机场效应晶体管的性能参数(改自文献[65])

样品	最大迁移率(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	平均迁移率(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	平均开关比	平均开启电压(V)
旋涂-未结晶	2.88×10 ⁻²	2.10×10 ⁻²	3.30×10 ³	8.99
旋涂-结晶	1.52×10 ⁻¹	1.26×10 ⁻¹	2.44×10 ²	5.39
电纺-未结晶	-	-	-	-
电纺-结晶	3.08×10 ⁻¹	3.05×10 ⁻¹	1.30×10 ⁵	-1.25

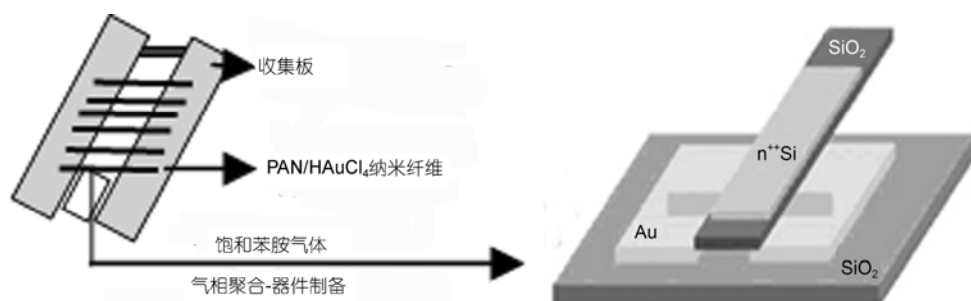


图11 Au-PAN-PANi纳米纤维的OFET制备过程简图^[66]

3.2 气体传感器

由于导电聚合物对周围环境组分很敏感^[67], 并且静电纺丝所得的纳米纤维具有尺寸小、比表面积高的特点, 有利于气体的吸附和解吸附, 因此导电聚合物电纺纳米纤维可以用作气体传感器, 俗称“电子鼻”。

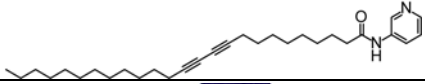




















聚丁二炔(PDAs)受外界因素诱导(如热、机械和配体-受体相互作用等)容易发生颜色转变(蓝-红)^[68,69], 被广泛地作为潜在的化学传感材料^[70,71]. 2007年, Yoon等人^[72]将丁二炔(DA)/PEO/TEOS(硅酸四乙酯)的混合溶液进行电纺, 纤维中DA单体自组装聚合形成含有PDAs的聚合物纳米纤维膜, 在254 nm的UV灯下照射后显示蓝色. 该纤维膜在氯仿溶剂中从蓝色变为红色. 由于在氯仿溶剂中纤维膜发生颜色变化, 因此可以利用PDA/PEO/TEOS在有机溶剂中的色度不同来检测有机溶剂. 由4种不同单体获得的基于PDA的纤维膜来检测有机溶剂蒸气, 如氯仿、四氢呋喃、乙酸乙酯或正己烷, 色度响应情况如表2中照片所示. 这种简单的化学传感器与其他类型的传感器相比, 信号不可恢复, 检测种类也很少, 但通过颜色变化对有机溶剂进行检测更加直观、生动.

PANi是p-半导体, 对富电子型气体(如NH₃)具有亲和性, 当PANi吸附这类气体后, 载流子浓度降低, 从而导电率降低. 高比表面积的PANi材料具有更高的检测限和灵敏度. Liu等人^[73]通过电纺制备了掺杂樟脑磺酸的PANi/PEO纳米纤维并沉积在旋转接收盘表面金电极上, 构成了简单的电阻型NH₃检测装置. 在两个Au电极之间施加0.5V的电压, 通过

检测静态导电率来检测纳米线对不同浓度的NH₃的响应灵敏度. NH₃具有较高的毒性, 在美国接触8小时的极限浓度规定为25 mg L⁻¹, 因此对NH₃的有效检测在环境控制方面颇受重视. 该PANi/PEO纳米纤维传感器对NH₃的最低检测极限为0.5 mg L⁻¹, 检测范围为0.5~120 mg L⁻¹, 检测灵敏度比传统薄膜传感器^[74]高30倍, 且恢复快, 稳定性好, 并且不同直径的纳米线对NH₃的响应时间不同, 直径越小, 响应时间越快(直径为335 nm的纳米线响应时间为74.8 s, 直径为490 nm的纳米线响应时间为162.3 s). Rojas等人^[75]利用类似的思路通过电纺掺杂樟脑磺酸的PANi/PEO溶液, 利用纤维膜电阻的变化检测了对水蒸汽、甲醇和氯仿的响应. 另外, 该课题组制备了掺杂樟脑磺酸的PANi/PEO单根纳米纤维的气体传感器^[76]来检测醇类气体, 研究发现单根PANi纳米纤维的气体传感灵敏度明显高于多根纳米纤维或旋涂纳米纤维膜, 这主要是由于纳米纤维膜与电极之间是由不同直径的交联纤维连接的, 这使得有效面积减小, 并且电荷传输通过多条通路进行, 响应时间长. Haynes等人^[77]则制备了PANi/CA(醋酸纤维素)复合纳米纤维来检测NO₂. NO₂可充当电子受体, 从PANi纤维中吸收电子, 使纤维空穴数量增加, 从而可提高纤维膜的电导率. 该传感器对NO₂的最低检测极限为1 mg/L, 响应时间为4 min, 恢复时间为10 min, 响应时间和恢复时间会随PANi比例的增加而缩短.

2009年, Wang等人^[78]结合静电纺丝和气相聚合同时制备了聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)与TiO₂芯鞘结构的电阻型气体传感器, 并用于NO₂和NH₃的传感.

表2 利用4个不同单体制备的含PDA的电纺纤维膜在有机溶剂中的照片(改编自文献[72])

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
PDA 纤维膜				
氯仿				
四氢呋喃				
乙酸乙酯				
正己烷				

PEDOT为p型导电聚合物, NO₂是含有自由电子的强氧化剂, 电子在两者之间易于转移并形成空穴, 可使PEDOT的导电性进一步增强; NH₃是路易斯碱, 具有孤对电子, 能够贡献给p型的PEDOT, 两者之间电荷转移, 从而形成中性的分子链, 电荷密度降低, 导致PEDOT导电性减小, 因此该纳米纤维对NO₂和NH₃的检测都具有很快的响应性和很好的可重复性, 最低检测极限可分别达到7和675 μg L⁻¹. 基于聚吡咯与TiO₂/ZnO芯鞘结构的混合纳米纤维也发现了类似的现象, NH₃检测极限最低可达60 μg L⁻¹ [79]. Kwon等人 [80]利用类似的方法制备了PEDOT/聚乙烯醇(PVA)的复合纳米纤维, 然后用去离子水处理复合纳米纤维除去PVA纳米纤维, 这样便获得了20 μm厚的PEDOT纳米管膜, 通过检测PVA/PEDOT复合纳米纤维膜和PEDOT纳米管膜的电阻变化来检测它们对有机气体, 如三乙胺、乙醇、乙腈、四氯化碳、氯仿、甲醇和二乙基酯的传感特性. 2011年, Pinto等人 [81]制备了PEDOT-PSSA(聚磺酸苯乙烯)/PEO复合纳米纤维(直径分布范围在5~50 nm), 并用于多种气体的传感, 表3所示为其传感气体种类、浓度及响应时间. 从表3可知, 随醇类气体分子结构的增大, 其响应时间也随之延长; 对NH₃的响应快于HCl.

Long等人 [82]制备了共轭聚合物P/聚苯乙烯(PS)的多孔纳米纤维膜, 利用荧光猝灭原理进行了DNT检测. 通过在电纺溶液中加入十二烷基硫酸钠(SDS), 然后用去离子水将纤维中的SDS萃取出, 从而在纤维上形成了二级孔结构, 使纤维的表面积进一步增大(从11.39增大到41.64 m² g⁻¹), 获得的纳米纤维膜其灵敏度增加(图12).

表3 室温下, PEDOT-PSSA传感器对不同传感气体的响应浓度、响应时间和振幅特性^{a)}

传感的气体	气体浓度 ($\times 10^5$ mg L ⁻¹)	响应时间 (s)	$(\Delta R/R_{N_2}) \times 100$
甲醇	1.28	8	40
乙醇	0.60	10	40
2-丙醇	0.13	20	30
H ₂ O	0.23	240	20
NH ₃	1.50	13	30
HCl	2.47	95	20
NO ₂	0.01	120	30

a) 响应时间是到达最终电阻值90%的时间, 测试时间为300 s. 改自文献[81]

Li等人 [83]利用电纺制备了掺杂樟脑磺酸的PANi/PEO/APTS-BH(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)的复合纳米纤维, 并沉积在聚(二甲基二烯丙基氯化铵)(PDMA)修饰的Au电极上, 在100℃热处理10 h, 使纤维之间发生交联反应, 形成交联的聚合物网, 以之制备电阻型湿度传感器. 当相对湿度从22%增加到97%时, 传感器的电阻从 1.4×10^7 减小到 6×10^4 Ω. 在相对湿度较小时, 由于电阻很高, 不便测量, 聚苯胺的加入整体上降低了传感器的电阻, 如: 当PANi浓度为1.5 mg mL⁻¹时, 相对湿度为22%和97%时, 传感器的电阻为 6.3×10^6 和 2.5×10^4 Ω, 传感器电阻的整体减小有利于传感器去检查低相对湿度. 除常规的PANi和PEDOT等纳米纤维外, 具有压电特性的PVDF纳米纤维也可以用来做气体传感器. 2011年, Corres等人 [84]将电纺PVDF纳米纤维膜沉积在预处理过的旋转光纤表面(图13(a))制备了光纤湿度传感器, 将不同浓度的饱和盐溶液装在密封空间, 并将光纤悬浮在溶液上方, 进行湿度检测(实验装置如图13(b)所示). 在相对湿度为40%~70%的范围内, 当相对湿度变化较慢时, 传感器的性能很好. 这种光纤传感器可以用于医疗方面, 例如进行呼吸分析和检测, 当将该传感器暴露在人的呼吸气氛下, 响应时间大约为0.1 s, 比现在医用的检测器速度要快得多.

3.3 电化学方面

静电纺丝技术制备的纳米纤维(膜)具有很大的比表面积, 可以制备高充放电比的电容器、电化学传感的电极材料和锂离子电池的电解液载体. Hosogai等人 [85]用聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、氧化镍(NiO)和乙炔黑(AB)的分散液作为溶液, 铂电极作为收集器, 在一定电压和速率下获得了NiO/PVDF-HFP混合纤维电极, 电极的比电容为 9.5 F g⁻¹, 经热处理后, 部分金属形成导电的网络, 其比电容增加到 163 F g⁻¹, 平均库仑效率为85%. Yan等人 [86]制备了聚丙烯腈的纳米纤维并在900℃下热处理获得了碳纳米纤维片(CNF), 将碳纳米纤维片浸入苯胺和过氧化二硫的HCl溶液中形成柔性导电的CNF-PANi纳米颗粒复合纸片. 用该复合纸片作为工作电极、铂丝作为对极、Ag/AgCl作为参比电极、1 mol L⁻¹硫酸溶液作为电解液构筑电池测试其电化学性能, 发现该复合纸片电阻为 21.6 Ω, 在电流密度为 2 A g⁻¹的条件下充放电能力为 638 F g⁻¹ (纯CNF为 317 F g⁻¹). Manesh

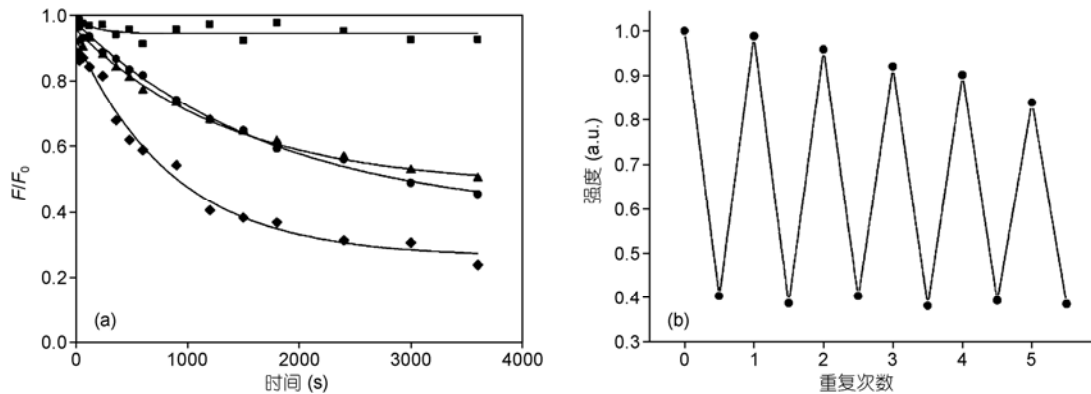


图 12 纳米纤维膜暴露在 DNT 中时, 其荧光猝灭随时间的变化(a)和纳米纤维对 DNT 的猝灭效果与重复检测次数的关系(b)
(a) ●, P/PS 纳米纤维膜; ▲, 带有 SDS 的 P/PS 纳米纤维膜除去 SDS 前; ◆, 带有 SDS 的 P/PS 纳米纤维膜除去 SDS 后; ■, 致密的旋涂膜; (b) 猝灭时间: 30 min, 恢复: 浸入 0.05 mol L^{-1} 的氨中 20 min 进行恢复. 改自文献[82]

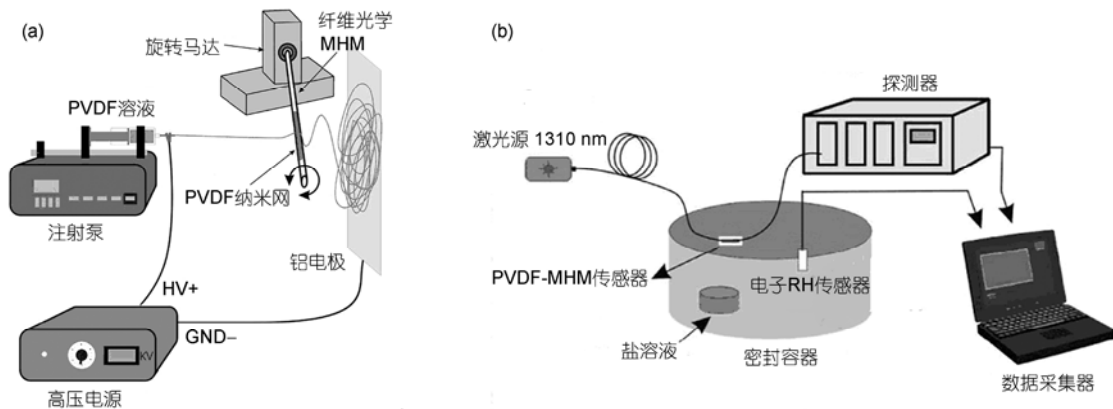


图 13 光纤湿度传感器的静电纺丝装置(a)和检测湿度的实验装置(b)
改自文献[84]

等人^[87]通过静电纺丝直接在 ITO 玻璃上沉积了聚偏氟乙烯 PVDF/聚氨基苯硼酸 PAPBA 复合纤维作为葡萄糖电化学传感器的电极. 在磷酸盐缓冲液(pH 7.5)中, 进行葡萄糖的检测, 其电流与浓度呈良好的线性递增关系, 检测范围为 $(1\sim 15)\times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$, 最低检测速度小于 6 s. 传感器对葡萄糖的电流响应没有记忆效应, 可以动态的、连续的监测葡萄糖, 具有很好的稳定性. 过氧自由基 O_2^- 过多的存在会导致细胞生长抑制、细胞变异甚至死亡, 因此 O_2^- 的检测极为重要. 但由于 O_2^- 反应活性高、寿命短、在生物流体中浓度极低, 这使得 O_2^- 的检测富有挑战性, 最近, Santhosh 等人^[88]先在 ITO 上沉积制备了 PMMA 纳米纤维, 在苯胺溶液中和 HAuCl_4 溶液中浸泡后, 在 10 mg/mL 的超氧化物歧化酶(SOD)溶液中浸泡 5 h 使 SOD 固定, 从而获得了 PMMA/PANi-Au/SOD 电纺复

合功能纤维膜电极(纳米纤维膜为酶的固定提供了生物适应性平台), 以之检测 O_2^- . 不同含量的 XOD(黄嘌呤氧化酶)加入到黄嘌呤的磷酸盐缓冲液中(溶液中 O_2 含量饱和)以以来产生 O_2^- , 在加入 XOD 后 4 s 便有了静态电流响应, O_2^- 的最低检测极限为 $0.3\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, 其 O_2^- 浓度与电流关系如图 14 所示. Wu 等人^[89]制备了 $100 \mu\text{m}$ 厚的聚氨酯-聚偏氟乙烯(TPU-PVDF)无纺布纳米纤维膜, 然后在 $\text{LiClO}_4\text{-EC/PC}$ (碳酸乙烯/碳酸丙烯)电解液中浸泡后作为锂充电电池中的凝胶聚合物电解质. 含量为 1:1 的 TPU/PVDF 纤维膜的电解液吸收率为 342%(重量增加百分比), 电阻为 1.4Ω , 离子导电率为 $3.2\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 比之前 Shen 等人^[90]报道的高一个数量级 $1.8\times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. 以 Li 作为正极, LiFePO_4 作为负极, 以电纺 TPU/PVDF 无纺布纤维膜制备的凝胶聚合物作为电

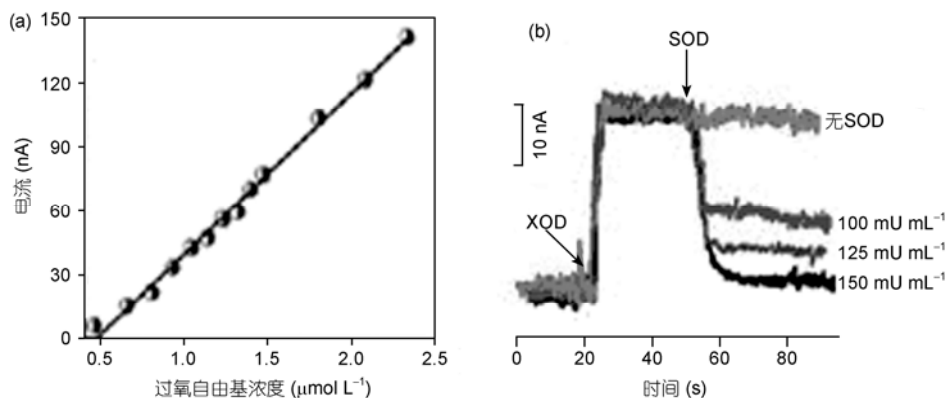


图14 电流与 O_2^- 浓度变化的标准曲线(a)和在 $E=300 \text{ mV}$ 时, PMMA/PANi-Au/SOD 电极的电流变化图(b)
改自文献[88]

解质构筑电池,发现其充放电能力为 $168.9 \text{ mA h g}^{-1}$, 约为 LiFePO_4 电池理论充放电能力的 99%, 且可逆性很好.

3.4 其他方面的应用

光电功能聚合物纳米纤维除了具有特殊的光电性能和物理化学特性,其比表面积大、富有多孔结构的特征使得光电聚合物纳米纤维在其他很多领域,例如储氢、过滤等方面发挥着重要的作用. Srinivasan 等人^[91]采用静电纺丝制备了聚苯胺纳米纤维,利用聚苯胺具有物理吸附和化学吸附的特性,将其用于氢气存储,该吸附是可逆的. 研究发现,聚苯胺纳米纤维相对于聚苯胺本体结构具有更高的热稳定性,而且在不同温度下($25\sim 125^\circ\text{C}$)聚苯胺纳米纤维的氢气存储能力在 3 wt%~10 wt% 范围内发生变化. 由于氢在纤维表面和内部发生类似传统金属氢化物的相互作用造成纤维膨胀,纳米纤维在吸附氢气后其纤维长度变短,直径变粗. Yuan 等人^[92]制备了包含银纳米颗粒的 PVDF 复合纳米纤维,该纤维膜可以有效地抑制细菌的繁殖,而且随着银含量的增加抑制作用增强,例如,在银含量分别为 0%, 1%, 1.2% 时,抑制率从 23% 分别增加到 43% 和 77%. Gopal 等人^[93]制备了 PVDF 纤维膜用于过滤含有聚苯乙烯(PS)微颗粒(尺寸分别为 1, 5 和 $10 \mu\text{m}$)的水溶液,过滤效率达 90% 以上. Fang 等人^[94]利用 140 nm 厚度的无序 PVDF 纳米纤维膜和两个铝电极制备了简易的能量转换器件.

当按压器件的一端,由于器件中纳米纤维膜的变形和恢复,可以检测到脉冲电压输出,输出频率与挤压频率相同,电压输出大小与按压频率有关,当按压频率分别为 1, 5 和 10 Hz 时,产生的电压输出分别为 0.43, 2.21 和 6.3 V, 输出信号的不平均性可能是由于按压引起的变形未完全恢复或按压器件本身的机械振动引起的. 将产生的电压输出利用整流器转换为 DC 信号,用 $200 \text{ k}\Omega$ 的电阻器稳定输出信号时,一次充电电容可以使 LED 持续亮超过 20 s. 该纳米纤维能量产生器可以长期稳定的工作,将能量存储在电子器件中.

4 结论与展望

利用静电纺丝制备光电功能聚合物及其复合纳米纤维已成为近年来的一个热点,该方法简单、快速,可大量制备,并且可实现功能聚合物纳米纤维的有序排列或定向沉积,所得功能纤维具有比较大的比表面积,在有机微纳晶体管、气体传感和电化学传感等领域显示了广阔的发展空间. 然而,静电纺丝技术在低分子量共轭聚合物纳米纤维的制备方面还存在一定的技术问题,对于可成型的功能聚合物,所得的纳米纤维的微结构的表征和内部分子链的排列,以及尺寸的精确调控方面还存在空白,有待研究者们进一步努力和挖掘. 作为一种可大规模生产的低成本的技术,静电纺丝必将在很多领域,例如复合材料制备、光电子器件、分子传感等方面发挥着越来越重要的作用.

参考文献

- 1 Hadziioannou G, van Hutten P F. *Semiconducting Polymers*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag Gmbh, 2000
- 2 Saulius G, Zhang B H, Xie Z, et al. Polycarbazole-based networks made by photo-crosslinking for hole transporting layers of OLED device. *Org Electron*, 2011, 12: 2253–2257
- 3 Li Y F. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: Toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Acc Chem Res*, 2012, doi: 10.1021/ar2002446
- 4 Lee J, Cho S, Seo J, et al. Swapping field-effect transistor characteristics in polymeric diketopyrrolopyrrole semiconductors: Debut of an electron dominant transporting polymer. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1504–1510
- 5 Thomas S W, Joly G D, Swager T M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. *Chem Rev*, 2007, 107: 1339–1386
- 6 Borriello A, Guarino V, Schiavo L, et al. Optimizing polyaniline doped electroactive substrates as patches for the regeneration of cardiac muscle. *J Mater Sci: Mater Med*, 2011, 22: 1053–1062
- 7 李春华, 齐暑华, 张剑, 等. 导电高分子在电磁屏蔽材料中的应用. *工程塑料应用*, 2005, 33: 65–68
- 8 Wan M X, Li J C, Li S Z. Microtubules of polyaniline as new microwave absorbent materials. *Polym Adv Technol*, 2001, 12: 651–657
- 9 Zang L, Che Y, Moore J S. One-dimensional self-assembly of planar π -conjugated molecules: Adaptable building blocks for organic nanodevices. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1596–1608
- 10 Long Y Z, Li M M, Gu C Z, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 1415–1442
- 11 Chen J Y, Kuo C, Lai C S, et al. Manipulation on the morphology and electrical properties of aligned electrospun nanofibers of poly(3-hexylthiophene) for field-effect transistor applications. *Macromolecules*, 2011, 44: 2883–2892
- 12 Aleshin A N. Polymer nanofibers and nanotubes: charge transport and device applications. *Adv Mater*, 2006, 18: 17–27
- 13 Menon R, Yoon C O, Moses D, et al. *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996
- 14 Kohlman R S, Joo J, Epstein A J. *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: AIP, 1996
- 15 Epstein A J, Joo J, Kohlman R S, et al. Inhomogeneous disorder and the modified drude metallic state of conducting polymers. *Synth Met*, 1994, 65: 149–157
- 16 Kohlman R S, Zibold A, Tanner D B, et al. Limits for metallic conductivity in conducting polymers. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 3915–3918
- 17 龙云泽, 万梅香, 陈兆甲, 导电聚合物微米/纳米结构的制备和性质. *物理学报*, 2004, 11: 816–822
- 18 Martin C R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Acc Chem Res*, 1995, 28: 61–68
- 19 Mativetsky J M, Datars W R. Morphology and electrical properties of template synthesized polypyrrole nanocylinders. *Physica B*, 2002, 324: 191–204
- 20 吴庆生, 郑能武, 丁亚平. 反相胶团软模板法制备氯化银晶体纳米线研究. *人工晶体学报*, 2000, 29: 150
- 21 Wu C G, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science*, 1994, 264: 1757–1759
- 22 Zhang S G. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nat Biotechnol*, 2003, 21: 1171–1178
- 23 林贤福, 陈志春, 吕德水, 等. 大分子自组装及其应用的研究与进展. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16: 5–7
- 24 吴庆生, 郑能武. 分子自组装与纳米材料的制备. *化学世界*, 1999, 5: 233–235
- 25 Lin Z Q, Shi N E, Li Y B, et al. Preparation and characterization of polyfluorene-based supramolecular π -conjugated polymer gels. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 4418–4424
- 26 Briseno A L, Mannsfeld S C, Shamberger P J, et al. Self-assembly, molecular packing, and electron transport in n-type polymer semiconductor nanobelts. *Chem Mater*, 2008, 20: 4712–4719
- 27 Piner R D, Zhu J, Xu F, et al. “Dip-pen” nanolithography. *Science*, 1999, 283: 661–663
- 28 Noy A, Miller A E, Klare J E, et al. Fabrication of luminescent nanostructures and polymer nanowires using dip-pen nanolithography. *Nano Lett*, 2002, 2: 109–112
- 29 Maynor B W, Filocamo S F, Grinstaff M W, et al. Direct-writing of polymer nanostructures: poly (thiophene) nanowires on semiconducting and insulating surfaces. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 522–523
- 30 Lu H H, Lin C Y, Hsiao T C, et al. Electrical properties of single and multiple poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanowires for sensing nitric oxide gas. *Analyt Chim Acta*, 2009, 640: 68–74
- 31 Iksoo C. Fine fibers spun by electrospinning process from polymer melts in air and vacuum: Characterization of structure and morphology of electrospun fibers and developing a new process models. Dissertation for the Doctoral Degree. Akron: University of Akron, 1995
- 32 Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads, US Patent, 1934, 1, 975, 504

- 33 丁彬, 俞建勇. 静电纺丝与纳米纤维. 上海: 中国纺织出版社, 2011. 124: 11–12
- 34 Xu X L, Yang L X, Xu X Y, et al. Ultrafine medicated fibers electrospun from w/o emulsions. *J Controlled Release*, 2005, 108: 33–42
- 35 景遐斌, 曾敬, 陈学思, 等. 阿霉素的超细纤维剂型剂及其制备方法. 中国专利: 2004, 1543972
- 36 Buttafoco L, Kolkman N G, Engbers-Buuijtenhuijs P, et al. Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications. *Biomaterials*, 2006, 27: 724–734
- 37 Ma Z W, He W, Ramakrishna S. Grafting of gelatin on electrospun poly (caprolactone) nanofibers to improve endothelial cell spreading and proliferation and to control cell orientation. *Tissue Eng*, 2005, 11: 1149–1158
- 38 Han D, Gouma P I. Electrospun bioscaffolds that mimic the topology of extracellular matrix. *Nanomed- Nanotechnol*, 2006, 2: 37–41
- 39 Stephens J S, Fahnestock S R, Farmer R S, et al. Effects of electrospinning and solution casting protocols on the secondary structure of a genetically engineered dragline spider silk analogue investigated via fourier transform raman spectroscopy. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1405–1413
- 40 Kataphinan W, Dabney S, Smith D, Fabrication of electrospun and encapsulation into polymers nanofibers. *J Text Apparel Technol Mgmt*, 2001
- 41 Yoon K, Kim K, Wang X F, et al. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*, 2006, 47: 2434–2441
- 42 Shin C, Chase G G, Reneker D H. Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media. *Colloids Surf A*, 2005, 262: 211–215
- 43 Wang X Y, Drew C, Lee S H, et al. Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive opticals sensors. *Nano Lett*, 2002, 2: 1273–1275
- 44 Demir M M, Gulgun M A. Palladium nanopart by electrospinning from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ solutions. relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity. *Macromolecules*, 2004, 37: 1787–1792
- 45 Jia H, Zhu G, Vugrinovich B. Enzyme carrying polymeric nanofibers prepared via electrospinning for use as unique biocatalysts. *Biotechnol Prog*, 2002, 18: 1027–1032
- 46 Choi S W, Jo S M. An electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Adv Mater*, 2003, 15: 2027–2032
- 47 Kim C, Yang K S. Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1216–1218
- 48 Xin Y, Huang Z H, Yang P P, et al. Controlling the deposition of light-emitting nanofibers/microfibers by the electrospinning of a poly (p-phenylene vinylene) polyelectrolyte precursor. *J Appl Poly Sci*, 2009, 114: 1864–1869
- 49 Tu D, Pagliara S, Camposeo A, et al. Single light-emitting polymer nanofiber field-effect transistors. *Nanoscale*, 2010, 2: 2217–2222
- 50 Wan L S, Wu J, Xu Z K. Porphyrinated nanofibers via copolymerization and electrospinning. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1533–1538
- 51 马利, 汤琪. 导电高分子材料聚苯胺的研究进展. *重庆大学学报*, 2002, 2: 124–127
- 52 Madhugiri S, Dalton A, Gutierrez J. Electrospun MEH-PPV/SBA-15 composite nanofibers using a dual syringe method. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14531–14538
- 53 Wang C, Yan E, Huang Z H, et al. Fabrication of highly photoluminescent TiO₂/PPV hybrid nanoparticle - polymer fibers by electrospinning. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 205–209
- 54 Chen H C, Wang C T, Liu C L, et al. Full color light-emitting electrospun nanofibers prepared from PFO/MEH-PPV/PMMA ternary blends. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 463–470
- 55 Yin K, Zhang L F, Lai C, et al. Photoluminescence anisotropy of uni-axially aligned electrospun conjugated polymer nanofibers of MEH-PPV and P3HT. *J Mater Chem*, 2011, 21: 444–448
- 56 Jun J H, Cho K, Yun J, Suh K S, et al. Enhancement of electrical characteristics of electrospun polyaniline nanofibers by embedding the nanofibers with Ga-doped ZnO nanoparticles. *Org Electron*, 2008, 9: 445–451
- 57 Liu H, Reccius C H, Craighead H G. Single electrospun regioregular poly(3-hexylthiophene) nanofiber field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 253106
- 58 Tang Q, Jiang L, Tong Y, et al. Micrometer- and nanometer-sized organic single-crystalline transistors. *Adv Mater*, 2008, 20: 2947–2951
- 59 Babel A, Li D, Xia Y N, et al. Electrospun nanofibers of blends of conjugated polymers: Morphology, optical properties, and field-effect transistors. *Macromolecules*, 2005, 38: 4705–4711
- 60 Pinto N J, Johnson A T, MacDiarmid A G, et al. Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4244–4246
- 61 González R, Pinto J N. Electrospun poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) fiber field effect transistor. *Synth Met*, 2005, 151: 275–278
- 62 Hur J, Cha S N, Im K, et al. P3HT-PS blend nanofiber FET based on electrospinning. *IEEE*, 2010, 533–536

- 63 Lee S W, Lee H J, Choi J H, et al. Periodic array of polyelectrolyte-gated organic transistors from electrospun poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *Nano Lett*, 2010, 10: 347–351
- 64 Giri G, Verploegen E, Mannsfeld S C B, et al. Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain. *Nature*, 2011, 480: 504–509
- 65 Lin C J, Hsu J C, Tsai J H, et al. High-performance FETs prepared from electrospun aligned P4TDPP nanofibers. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212
- 66 Wang W, Li Z, Xu X, et al. Au-doped polyacrylonitrile-polyaniline core-shell electrospun nanofibers having high field-effect mobilities. *Small*, 2011, 7: 597–600
- 67 Swager T M. The molecular wire approach to sensory signal amplification. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 201–207
- 68 Kim J M, Lee J S, Choi H, et al. Rational design and *in-situ* FTIR analyses of colorimetrically reversible polydiacetylene supramolecules. *Macromolecules*, 2005, 38: 9366–9376
- 69 Chae S K, Park H, Yoon J, et al. Polydiacetylene supramolecules in electrospun microfibers: Fabrication, micropatterning, and sensor applications. *Adv Mater*, 2007, 19: 521–524
- 70 Kolusheva S, Molt O, Herm M, et al. Selective detection of catecholamines by synthetic receptors embedded in chromatic polydiacetylene vesicles. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10000
- 71 Wang C, Ma Z. Colorimetric detection of oligonucleotides using a polydiacetylene vesicle sensor. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382: 1708–1710
- 72 Yoon J, Chae S K, Kim J. Colorimetric sensors for volatile organic compounds (VOCs) based on conjugated polymer-embedded electrospun fibers. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3038–3039
- 73 Liu H, Kameoka J, Czaplewski D A, et al. Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Lett*, 2004, 4: 671–675
- 74 Matsuguchi M, Sugiyama G, Sakai Y. Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synth Met*, 2002, 128: 15–19
- 75 Rojas R, Pinto N J. Using electrospinning for the fabrication of rapid response gas sensors based on conducting polymer nanowires. *IEEE Sens J*, 2008, 8: 951–953
- 76 Pinto N J, Ramos I, Rojas R, et al. Electric response of isolated electrospun polyaniline nanofibers to vapors of aliphatic alcohols. *Sens Actuators B*, 2008, 129: 621–627
- 77 Haynes A S, Gouma P I. Electrospun conducting polymer-based sensors for advanced pathogen detection. *IEEE Sens J*, 2008, 8: 701–705
- 78 Wang Y, Jia W Z, Strout T, et al. Preparation, characterization and sensitive gas sensing of conductive core-sheath TiO₂-PEDOT nanocables. *Sensors*, 2009, 9: 6752–6763
- 79 Wang Y, Jia W Z, Strout T, et al. Ammonia gas sensor using polypyrrole coated TiO₂/ZnO. *Electroanalysis*, 2009, 21: 1432–1438
- 80 Kwon O S, Park E, Kweon Y, et al. Novel flexible chemical gas sensor based on poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) nanotube membrane. *Talanta*, 2010, 82: 1338–1343
- 81 Pinto N J, Rivera D, Melendez A, et al. Electrical response of electrospun PEDOT-PSSA nanofibers to organic and inorganic gases. *Sens Actuators B*, 2011, 156: 849–853
- 82 Long Y, Chen H, Yang Y, et al. Electrospun nanofibrous film doped with a conjugated polymer for DNT fluorescence sensor. *Macromolecules*, 2009, 42: 6501–6509
- 83 Li P, Li Y, Ying B, et al. Electrospun nanofibers of polymer composite as a promising humidity sensitive material. *Sens Actuators B*, 2009, 141: 390–395
- 84 Corres J M, Garcia Y R, Arregui F. Optical fiber humidity sensors using PVdF electrospun nanowebs. *IEEE Sens J*, 2011, 11: 2383–2387
- 85 Hosogai S, Tsutsumi H. Electrospun nickel oxide/polymer fibrous electrodes for electrochemical capacitors and effect of heat treatment process on their performance. *J Power Sources*, 2009, 194: 1213–1217
- 86 Yan X, Tai Z, Chen J, et al. Fabrication of carbon nanofiber–polyaniline composite flexible paper for supercapacitor. *Nanoscale*, 2011, 3: 212–216
- 87 Manesh K M, Santhosh P, Gopalan A, et al. Electrospun poly(vinylidene fluoride)/poly(aminophenylboronic acid) composite nanofibrous membrane as a novel glucose sensor. *Anal Biochem*, 2007, 360: 189–195
- 88 Santhosh P, Manesh K M, Lee S, et al. Sensitive electrochemical detection of superoxide anion using gold nanoparticles distributed poly(methylmethacrylate)–polyaniline core–shell electrospun composite electrode. *Analyst*, 2011, 136: 1557–1561
- 89 Wu N, Cao Q, Wang X, et al. A novel high-performance gel polymer electrolyte membrane basing on electrospinning technique for lithium rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 8638–8643
- 90 Shen Y J, Jaipal Reddy M, Chu P P. Porous PVDF with LiClO₄ complex as ‘solid’ and ‘wet’ polymers electrolyte. *Solid State Ion*, 2004, 175: 747–750

- 91 Srinivasan S S, Ratnadurai R, Niemann M U, et al. Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 225–230
- 92 Yuan J, Geng J, Xing Z C, et al. Electrospinning of antibacterial poly(vinylidene fluoride) nanofibers containing silver nanoparticles. *J Appl Poly Sci*, 2010, 116: 668–672
- 93 Gopal R, Kaur S, Ma Z W, et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *J Membr Sci*, 2006, 281: 581–586
- 94 Fang J, Wang X, Lin T. Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre membranes. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11088–11091
-

Fabrication and applications of optoelectric polymer nanofibers by electrospinning

DUAN JuanJuan, SUN HongMei, SHI NaiEn, XIE LingHai, XUE Wei & HUANG Wei

Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China

With the need of improving miniaturization of devices and the development of molecular devices, nano- and micro-scale molecular materials have attracted intense interest in the past decade. One-dimensional nanostructure has inherent anisotropy and benefits charge transport, so it can be served as a model system to study transport property. Polymer nanofibers with high porosity and large surface area can be fabricated quickly in a large scale by electrospinning, which is now an effective and important approach to prepare optoelectric functional polymer one-dimensional nanostructures. This paper reviews the fabrication of optoelectric functional polymer nanofibers by electrospinning process and their applications in organic field effect transistors, gas sensors and chemical electrodes etc. Additionally, the future perspectives and the problems to be solved are provided. Other traditional methods for the preparation of polymer nanofibers, including template method, self-assembly and dip-pen printing are also described.

optoelectric polymers, nanofibers, organic field effect transistors, sensors, electrospinning

doi: 10.1360/972012-136