



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104525049 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201410718585.0

(22)申请日 2014.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104525049 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(66)本国优先权数据
201310746957.6 2013.12.30 CN

(73)专利权人 北京大学
地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号北
京大学

(72)发明人 邹德春 于潇 苏昕 简蓉

(74)专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务
所(普通合伙) 11200
代理人 余长江

(51)Int.Cl.

B01J 3/04(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

C08L 65/00(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

(56)对比文件

KR 20060020148 A,2006.03.06,

CN 102641692 A,2012.08.22,

CN 103361696 A,2013.10.23,

CN 102718408 A,2012.10.10,

CN 101613452 A,2009.12.30,

CN 101074396 A,2007.11.21,

审查员 李秀帆

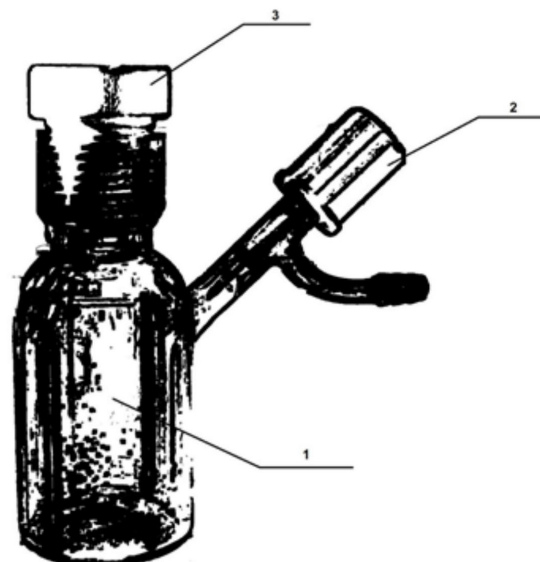
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

填充聚乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应
容器及方法

(57)摘要

本发明公开了一种直接在无机氧化物纳米颗粒表面修饰聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器及方法。利用本发明的反应容器及方法,气相单体非常易于渗透进入纳米颗粒之间的空隙,从而在不平整度非常高的纳米颗粒表面生成一层聚3,4-乙撑二氧噻吩薄膜,提高了复合材料的导电率。并且该过程无需对纳米颗粒进行前处理,无需氧化剂,不会在颗粒表面产生氧化剂残留;也不用经过电化学过程,保证了纳米粒子的化学活性,所制备的纳米粒子与聚3,4-乙撑二氧噻吩复合材料具有较好的导电性以及反应活性。



1. 一种在无机氧化物纳米颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的方法,包括以下步骤:

(1)将聚3,4-乙撑二氧噻吩加入酸性有机溶液中,在冰浴下加入溴化试剂进行溴化反应,反应时间为8-24h;

(2)反应结束后,向步骤(1)中得到的有机溶液中加入去离子水淬灭反应,萃取分离有机相,用碱性水溶液洗涤中和有机相,分离有机相,将产物溶液中溶剂除去,将粗产物重结晶后得到白色针状晶体,即为气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩;

(3)将步骤(2)中得到的气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩与无机氧化物纳米颗粒样品一并加入到反应容器中,所述反应容器包括瓶体、高真空调节阀、密封塞;所述密封塞设于瓶体的瓶口处,所述高真空调节阀设于瓶体的支路管口处;

(4)对所述反应容器抽真空,在60-80℃下反应12-24h,得到最终的目标产物。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述酸性有机溶液包括体积分数为33.3%的醋酸或甲酸的氯仿溶液。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所用的溴化试剂选自N-溴代丁二酰亚胺、二溴海因、液溴、1,3-二溴-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮或三溴化磷。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述碱性水溶液包括质量分数为5%的碳酸钠或碳酸钾。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中重结晶时选用的溶剂为乙醇或甲醇,加热使粗产物溶解,冷冻重结晶。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,重结晶的具体步骤为:将粗产物溶于60℃的乙醇中,再将溶液置于0℃下,使2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩结晶析出,减压过滤并用0℃乙醇溶液洗涤,得到重结晶后的2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩晶体,此后再重结晶两次,得到白色针状晶体。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中打开所述反应容器的密封塞加入样品;步骤(4)中打开所述高真空调节阀,通过支路管口对整个体系抽气达到真空状态,所抽取的真空度为5-10mbar。

填充聚乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器及方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机/有机复合材料领域,尤其涉及一种直接在无机氧化物纳米颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器及方法。

背景技术

[0002] 利用水热法、球磨法、电化学方法制备的无机纳米粒子具有很大的比表面积、优越的催化活性以及电化学活性,可作为光电或电化学电极的活性材料,在染料敏化太阳能电池、超级电容器与二次电池等领域有广泛应用。无机纳米粒子虽然具备上述优点,但是很多纳米粒子导电性较差,虽然具有较高的电化学活性,但是无法将电荷有效导出,从而降低了电极的化学活性。一般的策略是向体系中共混导电剂,可以在一定程度上改善电极的导电性,但是由于纳米粒子尺寸较小,导电剂无法完全渗透进纳米粒子之间的空隙中,并且由于导电剂的包裹,使得大量体相中的纳米粒子无法与反应溶液接触,从而丧失了化学活性。因此传统的导电剂共混方法对提高纳米粒子的化学活性效果有限。

[0003] 聚3,4-乙撑二氧噻吩具有高的导电率,高的化学稳定性,并且具备透明性,在透明电极、光电二极管、传感器等方面均表现出了广阔的应用前景。但是纯聚3,4-乙撑二氧噻吩不溶、不熔的特性使得难以使用一般方法制备出聚合物薄膜,加工处理困难。虽然聚3,4-乙撑二氧噻吩加入聚苯乙烯磺酸作为掺杂剂后,使得聚合物链段更加舒展,可以形成均一分散的聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸水溶液。但是由于聚苯乙烯磺酸的存在,整个溶液呈酸性,无法在酸性敏感的基底表面制备导电薄膜,并且聚苯乙烯磺酸会残留在导电薄膜中,其较强的酸性会进一步影响器件的稳定性。除此之外,对于表面凹凸不平,尤其是在尺寸很小的纳米粒子表面,溶液一般难以完全渗透进入纳米粒子空隙中,无法形成一层厚度均一的薄膜,限制了导电高分子的应用范围。

[0004] 已有公开专利(申请公布号CN 103361696 A)报道利用电聚合反应,在二氧化钛纳米管内外壁修饰聚3,4-乙撑二氧噻吩。

[0005] 已有公开专利(申请公布号CN 102321235 A)报道利用化学氧化的方法,对甲基苯磺酸铁作为氧化剂,氧化偶联3,4-乙撑二氧噻吩聚合,在多孔材料表面修饰一层聚3,4-乙撑二氧噻吩。

[0006] 目前,还没有在不使用氧化剂以及电聚合等手段,通过单体气相聚合在未经过处理的纳米颗粒表面制备聚3,4-乙撑二氧噻吩的报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于:提供一种直接在无机氧化物纳米颗粒表面修饰聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器及方法。气相单体非常易于渗透进入纳米颗粒之间的空隙,从而在不平整度非常高的纳米颗粒表面生成一层聚3,4-乙撑二氧噻吩薄膜,提高了复合材料的导电率。并且该过程无需对纳米颗粒进行前处理,无需氧化剂,不会在颗粒表面产生氧化剂残留;也不用经过电化学过程,保证了纳米粒子的化学活性,所制备的纳米粒子与

聚3,4-乙撑二氧噻吩复合材料具有较好的导电性以及反应活性。

[0008] 本发明目的通过下述技术方案实现：

[0009] 一种在无机氧化物纳米颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器,包括瓶体、高真空调节阀、密封塞;所述密封塞盖设于瓶体的瓶口处,所述高真空调节阀设于瓶体的支路管口处。

[0010] 进一步地,所述密封塞为带硅橡胶密封圈的螺纹密封塞。

[0011] 进一步地,所述高真空调节阀对体系抽真空,使得体系压强低于10mbar,并在24h内保持体系压强在10mbar以下。

[0012] 一种利用上述反应容器在无机氧化物纳米颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的方法,包括以下步骤:

[0013] (1)将聚3,4-乙撑二氧噻吩加入酸性有机溶液中,在冰浴下加入溴化试剂进行溴化反应,反应时间为8-24h。

[0014] (2)反应结束后,向步骤(1)中得到的有机溶液中加入去离子水淬灭反应,萃取分离有机相;用碱性水溶液洗涤中和有机相,分离有机相,将产物溶液中溶剂除去,将粗产物重结晶后得到白色针状晶体,即为气相聚单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩。

[0015] (3)将步骤(2)中得到的气相聚单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩与无机氧化物纳米颗粒样品一并加入到所述反应容器中。

[0016] (4)对所述反应容器抽真空,在60-80℃下反应12-24h,得到最终的目标产物。

[0017] 步骤(1)中,所述酸性有机溶液是体积分数为30%~40%的醋酸的氯仿溶液,除醋酸外,甲酸也可作为反应试剂。

[0018] 步骤(1)中,所述溴化试剂可选用N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、二溴海因(1,3-二溴-5,5-二甲基-2,4-咪唑烷二酮,DBDMH)、液溴(Br₂)或1,3-二溴-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(DBI)或三溴化磷(PBr₃)等常用溴化试剂;所加入的溴化试剂的摩尔量(物质的量)与聚3,4-乙撑二氧噻吩的摩尔量相等。

[0019] 步骤(2)中,所述碱性水溶液为质量分数为3%~10%的碳酸钠、碳酸钾或其他可中和有机酸的弱碱性溶液。

[0020] 步骤(2)中,重结晶时选用的溶剂为乙醇或甲醇,加热使粗产物溶解,冷冻重结晶。

[0021] 进一步地,步骤(2)中,重结晶的具体步骤为:将粗产物溶于60℃的乙醇中,再将溶液置于0℃下,使2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩结晶析出,减压过滤并用0℃乙醇溶液洗涤,得到重结晶后的2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩晶体,此后再重结晶两次,得到白色针状晶体。

[0022] 所述步骤(3)中打开所述反应容器的密封塞加入样品;步骤(4)中打开所述高真空调节阀,通过支路管口对整个体系抽气达到真空状态,所抽取的真空度为5-10mbar。

[0023] 上述方法对的水热法、球磨法、电化学沉积等方法所制备出的纳米颗粒均可适用,对纳米颗粒的制备方法具备普适性。

[0024] 上述方法对样品材料的应用范围要求也较为宽泛,能够广泛地应用于非金属单质或化合物、金属氧化物、金属卤化物等纳米颗粒,只要不与溴单质反应的材料均可以适用。

[0025] 本发明通过直接在无机氧化物纳米颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩制备聚3,4-乙撑二氧噻吩薄膜的方法,所制备的薄膜导电率约为1-20S/cm;所制备的薄膜中,PEDOT

完全渗透进入与纳米颗粒的空隙中,二者分布非常均匀;并且所制备的复合薄膜厚度与无机氧化物纳米颗粒样品薄膜的厚度基本一致,为1-50 μm 。

附图说明

[0026] 图1是本发明实施例1的二氧化钛纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩复合材料的扫描电镜照片。

[0027] 图2是本发明所设计的气相聚合反应容器结构示意图。

[0028] 其中,1为瓶体,2为高真空调节阀,3为带硅橡胶密封圈的螺纹密封塞。

具体实施方式

[0029] 以下结合实施例及附图对本发明做进一步说明,所述内容仅为本发明构思下的基本说明,但是本发明不局限与下面例子,依据发明的技术方案所做的任何等效变换,均属于本发明的保护范围。

[0030] 实施例1:

[0031] 本发明中用于在无机氧化物纳米颗粒表面修饰聚3,4-乙撑二氧噻吩制备复合材料的反应容器如图2所示,包括瓶体1、高真空调节阀2和带硅橡胶密封圈的螺纹密封塞3。带硅橡胶密封圈的螺纹密封塞3旋盖于瓶体1的瓶口处,高真空调节阀2则设于瓶体1的支路管口处。在使用时,通过旋转带硅橡胶密封圈的螺纹密封塞3,打开瓶口,加入样品,打开高真空调节阀2,通过支路管口对整个体系抽气达到真空状态。

[0032] 在二氧化钛纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1)以水热法合成直径为10-20nm的二氧化钛纳米颗粒,并以此为浆料通过丝网印刷在洗涤干净的FTO导电玻璃上制备一层厚度约为十微米的二氧化钛纳米颗粒薄膜。将制备好的纳米颗粒薄膜在450 $^{\circ}\text{C}$ 下加热30min,取出自然冷却。

[0034] (2)将3,4-乙撑二氧噻吩加入体积分数为33.3%的醋酸的氯仿溶液中,在冰浴下加入与3,4-乙撑二氧噻吩等摩尔量的N-溴代丁二酰亚胺进行溴化反应,反应时间为8-24h。反应结束后,向有机溶液中加入去离子水淬灭反应,萃取分离有机相。用质量分数为5%的碳酸钠碱性水溶液洗涤中和有机相,分离有机相。在50 $^{\circ}\text{C}$ 下旋蒸将产物溶液中溶剂除去。将粗产物溶于60 $^{\circ}\text{C}$ 的乙醇中,再将溶液置于0 $^{\circ}\text{C}$ 下保持1小时,使2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩结晶析出。减压过滤并用0 $^{\circ}\text{C}$ 乙醇溶液洗涤,得到重结晶后的2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩晶体。此后再重结晶两次,得到白色针状晶体,即为气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩。

[0035] (3)将步骤(1)中所制得的二氧化钛纳米颗粒薄膜与步骤(2)中得到的气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩一并加入到所设计的气相聚合反应容器中。对气相聚合反应容器抽真空使反应体系压力保持在10mbar以下,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合24h,得到在二氧化钛纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的复合材料,如图1所示,复合薄膜厚度约为10微米,并且PEDOT完全渗透进入与纳米粒子的空隙中,二者分布非常均匀。

[0036] 实施例2:

[0037] 在二氧化锰纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的制备方法,包括

以下步骤:

[0038] (1)将浓度为75mM的硫酸锰溶液与浓度为50mM的高锰酸钾溶液在剧烈搅拌下混合,加压过滤,并在100℃下将沉淀烘干。将所得的二氧化锰固体与乙二醇按照质量比1:2混合,在球磨机内以转速1800rpm球磨8h,得到二氧化锰浆料。

[0039] (2)将二氧化锰浆料涂敷在导电玻璃上,在转速4000rpm下旋涂45s,并在100℃下烘干30min,确保溶剂完全挥发,得到一层二氧化锰纳米颗粒薄膜。

[0040] (3)将3,4-乙撑二氧噻吩加入体积分数为30%的甲酸的氯仿溶液溶液中,在冰浴下加入1,3-二溴-5,5-二甲基-2,4-咪唑烷二酮进行溴化反应,反应时间为8-24h。反应结束后,向有机溶液中加入去离子水淬灭反应,萃取分离有机相。用质量分数为3%的碳酸钠碱性水溶液洗涤中和有机相,分离有机相。在50℃下旋蒸将产物溶液中溶剂除去。将粗产物溶于60℃的乙醇中,再将溶液置于0℃下保持1小时,使2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩结晶析出。减压过滤并用0℃乙醇溶液洗涤,得到重结晶后的2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩晶体。此后再重结晶两次,得到白色针状晶体,即为气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩。

[0041] (4)将步骤(2)中所制得的二氧化锰纳米颗粒薄膜与步骤(3)中得到的气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩一并加入到所设计的气相聚合反应容器中。对气相聚合反应容器抽真空,在70℃下聚合18h,得到在二氧化锰纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的复合材料。

[0042] 实施例3:

[0043] 在氧化铝纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的制备方法,包括以下步骤:

[0044] (1)将氧化铝纳米颗粒分散液涂敷在导电玻璃上,在转速2000rpm下旋涂60s,并在150℃下烘干30min,确保溶剂完全挥发,得到一层氧化铝纳米颗粒薄膜。

[0045] (2)将3,4-乙撑二氧噻吩加入体积分数为40%的醋酸的氯仿溶液溶液中,在冰浴下加入1,3-二溴-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮进行溴化反应,反应时间为8-24h。反应结束后,向有机溶液中加入去离子水淬灭反应,萃取分离有机相。用质量分数为10%的碳酸钾碱性水溶液洗涤中和有机相,分离有机相。在50℃下旋蒸将产物溶液中溶剂除去。将粗产物溶于60℃的乙醇中,再将溶液置于0℃下保持1小时,使2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩结晶析出。减压过滤并用0℃乙醇溶液洗涤,得到重结晶后的2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩晶体。此后再重结晶两次,得到白色针状晶体,即为气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩。

[0046] (3)将步骤(1)中所制得的氧化铝纳米颗粒薄膜与步骤(2)中得到的气相聚合单体2,5-二溴代-3,4-乙撑二氧噻吩一并加入到所设计的气相聚合反应容器中。对气相聚合反应容器抽真空,在80℃下聚合12h,得到在氧化铝纳米颗粒表面与颗粒空隙填充聚3,4-乙撑二氧噻吩的复合材料,厚度约为500nm。

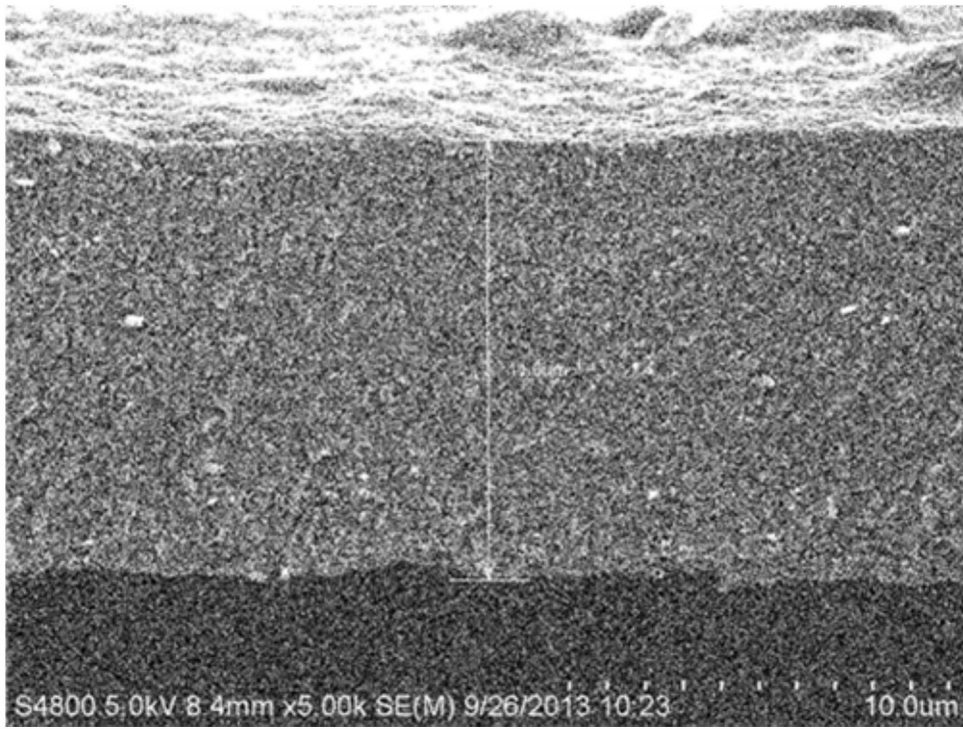


图1

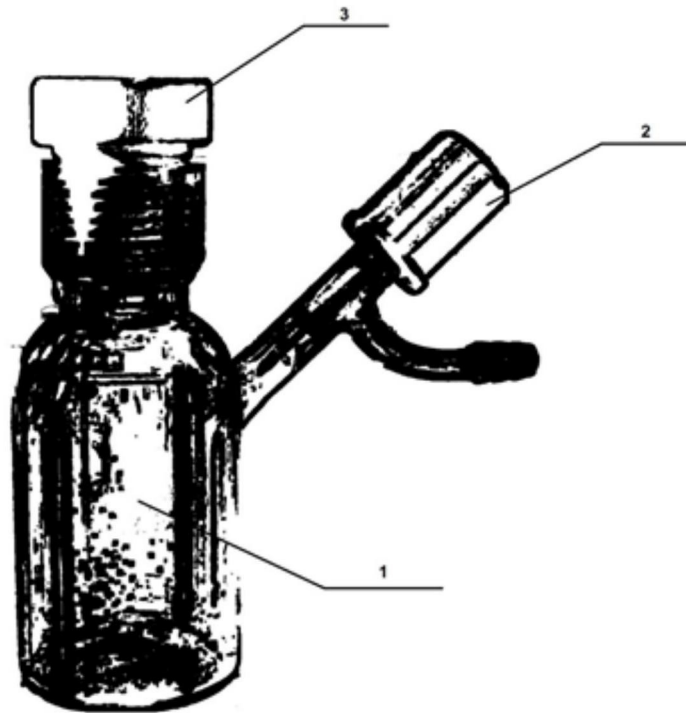


图2