

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.002

PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管制备及性能

尚育魁, 周建平, 李志磊, 许燕, 陈昌华, 崔超

(新疆大学, 智能制造现代产业学院, 乌鲁木齐 830039)

摘要: 为得到高调制性能的柔性有机电化学晶体管(OECTs), 采用共轭静电纺纱技术制备以涤纶线为芯纱聚丙烯腈(PAN)为壳层的芯-壳结构复合纳米纤维纱线, PAN浓度为12%时, 复合纳米纤维纱线拉伸强度为18.6 MPa, 比面积为1.078 m²/g。通过在纱线上负载聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)作为OECTs的沟道材料, 并构建为平行结构纱线OECTs。晶体管的调制性能测试表明该纱线晶体管可以通过控制栅极电压实现电解质对PEDOT:PSS沟道不同程度的掺杂/去掺杂效应, 进而调制沟道电流大小。

关键词: 聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐); 有机电化学晶体管; 静电纺; 纱线

中图分类号: TQ035 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0006-05

Preparation and Properties of PEDOT:PSS/PAN Nanofiber Composite Yarn Transistors

Shang Yukui, Zhou Jianping, Li Zhilei, Xu Yan, Chen Changhua, Cui Chao

(Xinjiang University, Institute of Intelligent Manufacturing Modern Industry, Urumqi 830039, China)

Abstract: In order to obtain flexible organic electro mechanical chemical transistors (OECTs) with high modulation performance, the core shell composite nanofiber yarn with polyester yarn as the core yarn and polyacrylonitrile (PAN) as the shell was prepared by conjugated electrospinning technology. When the concentration of PAN is 12%, the tensile strength of the composite nanofiber yarn is 18.6 MPa and the specific area is 1.078 m²/g. The yarn was loaded with poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) as the channel material of OECTs, and the OECTs with parallel structure were constructed. The modulation performance test of the transistor shows that the yarn transistor can achieve different levels of doping/dedoping effects of electrolyte on PEDOT:PSS channels by controlling the gate voltage, then modulate the channel current.

Keywords: PEDOT:PSS ; organic electrochemical transistor ; electrospinning ; yarn

随着科技的发展,可穿戴电子设备呈现出巨大的市场潜力,备受研究者的关注^[1-2]。柔性电子纱线作为可穿戴电子设备的基础材料,是该领域的研究热点之一。尤其当纱线中纤维直径在纳米级尺度时,其物质结构特异性会赋予纱线高比表面积、高孔隙率等优点,因此纳米纤维纱线常用在柔性传感器^[3-5]、超级电容器^[6-7]、纳米发电机^[8]等可穿戴电子设备中。

有机电化学晶体管(OECTs)由Wrighton团队于1984年首次报道,此后多位研究者^[9-11]对其工作原理进行研究,揭示其内在机理,在此基础上使用OECTs实现对葡萄糖^[12-13]、多巴胺^[14]、离子^[15-16]、细

菌^[17]等物质的检测。OECTs结构为三源器件,是由栅极、源极、漏极、电解质、沟道构成,其中沟道常用的材料为P型导电聚合物,包括聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)。PEDOT:PSS有较好的生物相容性、导电性、氧化态的稳定性,因此成为OECT传感中研究最多的有机导电聚合物^[18]。

与同类型的有机场效应晶体管相比,OECTs优势为工作电压较小(<1 V)、高跨导、水溶液中稳定性好。为使OECTs易于可穿戴,相关团队结合纺织材料对器件结构进行探索,向着电子纺织品的方向发展。香港理工大学的严锋团队^[19]将尼龙单丝作为

基金项目: 国家自然科学基金项目(51965057),新疆维吾尔自治区博士研究生科研创新项目(XJ2021G048)

通信作者: 周建平,教授,博士生导师,主要研究方向为机电一体化、生物传感

收稿日期: 2022-09-26

引用格式: 尚育魁,周建平,李志磊,等.PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管制备及性能[J].工程塑料应用,2023,51(1):6-10.

Shang Yukui, Zhou Jianping, Li Zhilei, et al. Preparation and properties of PEDOT:PSS/PAN nanofiber composite yarn transistors[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 6-10.

柔性基底通过磁控溅射的方式分别沉积Cr/Au、Ti/Pt作为OECTs的源漏极和栅极,然后再浸渍使用PEDOT:PSS构建为沟道。该团队将其栅极功能化后编织于尿布中,用手机app实现对人工尿液中葡萄糖水平的远程实时监控。意大利电子与磁性材料研究所Coppedè Nicola团队^[20-21]通过将PEDOT:PSS浸渍到棉纱上构建了一种命名为BIORISTOR(新型生物电阻器)的OECTs,实现不同浓度钠离子检测,并将其插入植物茎中实时监测植物汁液离子含量的变化。武汉纺织大学的王栋团队^[22]的柔性基底为尼龙原纤,通过浸渍EVOH纳H纳米纤维、原位聚合PPy等工艺得到了PPy/NFs/尼龙复合纤维成功构建柔性OECTs,并集成为可穿戴传感器实现对多巴胺含量的检测。

静电纺技术制备纳米纤维纱线较为简便、高效、低廉,笔者采用共轭静电纺技术以涤纶线为芯纱,聚丙烯腈(PAN)为壳层的芯-壳结构复合纳米纤维纱线,通过浸渍方式负载PEDOT:PSS作为OECTs的沟道材料,并构建为平行结构纱线OECTs。晶体管的调制性能测试表明该纱线晶体管可以通过控制栅极电压实现电解质对PEDOT:PSS沟道不同程度的掺杂/去掺杂效应,进而调制沟道电流大小。通过共轭静电纺纱技术制备纱线晶体管可为可穿戴传感设备的开发提供新的路径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEDOT:PSS:1.5%水溶液,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

PAN: $M_w=150\ 000$,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺溶液(DMF):生物技术级,纯度 $\geq 99.9\%$,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

涤纶纱线:宁波松华服装辅料有限公司;

高纯银丝:0.1 mm,昆山意众天新材料有限公司;

导电银浆:深圳优信电子科技有限公司;

磷酸盐缓冲液:pH 7.4,0.01 M,上海生工生物工程有限公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM):JSM7610FPlus型,日本电子株式会社;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:ALPHA II型,

德国布鲁克公司;

电子万能材料试验机:Instron-1121型,美国英斯特朗公司;

全自动物理吸附仪:NOVA 2000e型,美国康塔公司;

数字源表:2636B型,美国吉时利公司。

1.3 PAN纳米纤维复合纱线制备

根据课题组先前实验参数配置12%浓度PAN纺丝溶剂,取一定量的PAN粉末加入10 mL DMF溶液,磁力搅拌器升温至60 °C,放置溶液于烧杯中搅拌20 h,并静止消除气泡。

采用自组装共轭式静电纺纱机,结构原理如图1所示,将涤纶线作为芯纱放置在导纱辊上,其前端缠绕在收集辊,将PAN溶液分别吸到两个注射器中,开启机器。其具体工艺参数为两针头相距为10 cm,针头与加捻漏斗相距为8 cm,针头电压为 ± 6 kV,注射器推进速度0.25 mL/h,漏斗转速为60 r/min,收集棍转速为0.5 mm/s。

在此参数上静电纺纱较为成功,射流、正负两个泰勒锥、加捻三角锥基本稳定,无飞丝、针头多泰勒锥、芯线断裂等现象。

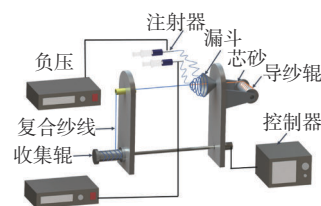


图1 共轭式静电纺纱机结构原理图

1.4 PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管制备

将10%质量浓度的乙二醇试剂加入一定量的PEDOT:PSS水性分散液,提升其导电性,并加热搅拌60 h。将纳米纤维复合纱线充分浸泡于该溶液20 min,在通风橱后悬挂10 min,重复三次后,将放置烘干箱中30 min。

截取2 cm的PAN纳米纤维纱线作为OECT沟道,在其纱线两端刷涂银浆作为源漏极,截取2 cm的银线作为栅极,平行间隔3 mm构建为有机电化学晶体管,其结构如图2所示。

1.5 性能测试及表征

采用SEM对涤纶纱线、PAN纳米纤维复合纱线进行微观表征,分析纱线表面形貌,电压5 kV;

采用FTIR仪对涤纶纱线、PAN纳米纤维纱线

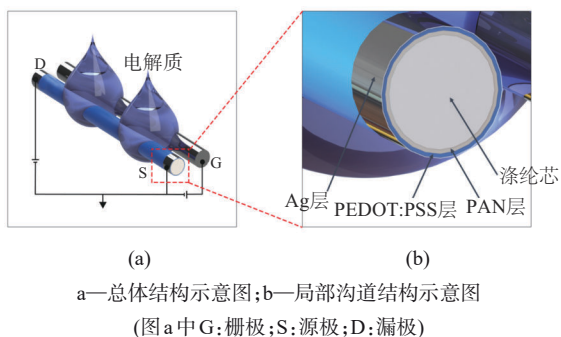


图2 PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管结构示意图

进行红外光谱分析;

采用电子万能试验机对涤纶线、PAN纳米纤维纱线进行力学表征,速度为10 mm/min;

采用物理吸附仪对涤纶纱线、PAN纳米纤维复合纱线进行氮气吸附测试,样品的总质量大于0.3 g;

采用数字源表对OECTs的转移特性进行测试,PBS缓冲液作为电解质,设定OECTs漏源极两端的偏置电压(V_{DS})为-0.6 V,栅极电压(V_{GS})采用从0到1 V的扫描模式,测试窗口20 ms,点数500。

2 结果与讨论

2.1 PAN纳米纤维复合纱线的表面形貌分析

对涤纶纱线及所制备PAN纳米纤维复合纱线采用SEM进行表征,如图3所示。图3a中把涤纶纱线放大到70倍,可以观察到涤纶纤维稍显杂乱。如图3b所示,将PAN纳米纤维复合纱线放大到200倍,可以清晰地观察涤纶纱线表面包覆着一层PAN纳米纤维,虽然有少量杂丝,但整体拥有较好的形

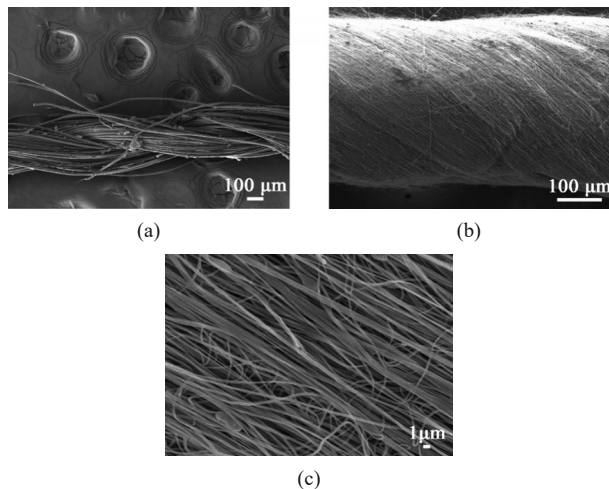


图3 纱线表面形貌图

貌,并有一定捻度。如图3c所示,将PAN纤维复合纱线放大到3 000倍,可以观察到PAN纳米纤维取向度较高,直径比较均匀,且没有串珠出现。

2.2 PAN纳米纤维复合纱线的红外光谱分析

对纱线进行红外光谱测试,如图4所示。涤纶线在波数1 240 cm^{-1} 出现 $-\text{CH}_2$ 摇摆振动峰,1 720 cm^{-1} 出现羧基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动峰,上述是涤纶纤维分子的典型特征峰。PAN纳米纤维复合纱线在波数1 451 cm^{-1} 附近出现次甲基($-\text{CH}$)的弯曲振动峰,在2 925 cm^{-1} 附近出现亚甲基($-\text{CH}_2$)的伸缩振动峰,在2 243 cm^{-1} 附近出现腈基($\text{C}\equiv\text{N}$)的伸缩振动峰,上述为PAN纤维分子的典型特征峰,从而证明采用的共静电纺工艺参数合适,PAN壳层材料已均匀裹附于芯纱上且没有其他材料化学键形成。

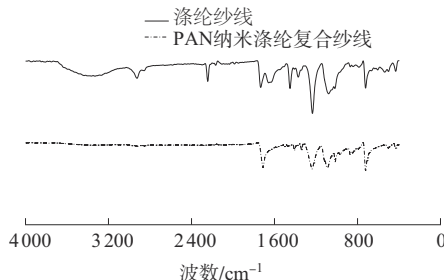


图4 纱线FTIR光谱图

2.3 PAN纳米纤维复合纱线的力学性能分析

对纱线进行力学拉伸试验,应力-应变曲线图如图5所示。由图5可以观察到,涤纶纱线的拉伸强度为13.8 MPa,而PAN纳米纤维复合纱线的拉伸强度为18.6 MPa,提高了25.8%。在共轭静电纺中纳米纤维在正负两电场的的作用下聚集形成纳米纤维束,通过旋转漏斗完成加捻,致使PAN纳米纤维之间抱合力变大,从而赋予PAN纳米纤维复合纱线较好的拉伸强度。可穿戴电子设备因其集成技术及应用场景,往往要求其组件的力学性能,因此提高纱线的拉伸强度更有利于后续可穿戴集成加工。

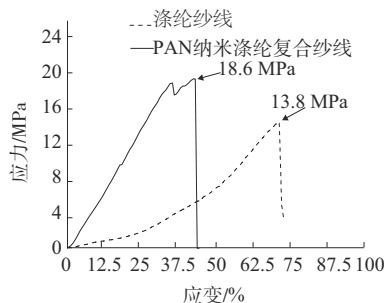


图5 纱线应力-应变曲线图

2.4 PAN纳米纤维复合纱线的比表面积分析

对纱线进行氮气吸附测试,如图6所示,通过吸附曲线计算可得,涤纶纱线的比面积为 $0.046 \text{ m}^2/\text{g}$,而PAN纳米纤维复合纱线的比面积高达 $1.078 \text{ m}^2/\text{g}$ 。较大的比面积可有利于PEDOT:PSS附着于PAN纳米纤维复合纱线,使其在OEETs器件去掺杂工作过程中沟道可容纳更多的电解质离子,从而提升OEETs器件栅极电压对沟道电流的调制能力。

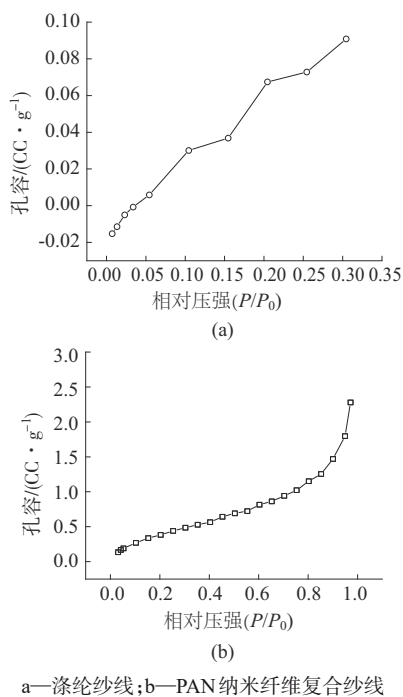


图6 纱线吸附等温线

2.5 PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管的调制性能

PEDOT:PSS作为沟道材料的P型耗尽模式的OEETs基本工作原理是通过控制栅极电压对PEDOT:PSS的沟道进行掺杂/去掺杂效应,以此调制沟道电流大小,如图7所示。具体阐述为:当设置栅极电压为0时($V_{\text{GS}}=0$),对源漏极施加电压(V_{DS}),使连接两极的沟道有电流(I_{DS})产生,此时OEETs器件处于ON态,当栅极电压设置从0变为正值时,处于栅极和沟道之间电解质中的阳离子会在其电场作用下迁移到沟道,使沟道的PEDOT:PSS发生去掺杂反应,调制沟道电流减小直到截止,OEETs器件此时会处于OFF态。从器件的ON态到OFF态这一过程实质为PEDOT:PSS的还原反应: $n(\text{PEDOT}^+:\text{PSS}^-) + \text{M}^{n+} + ne^- \rightarrow n\text{PEDOT}^0 + \text{M}^+ : n\text{PSS}^-$ 。PEDOT:PSS的多数载流子为空穴,被所掺杂的PSS的(SO_3^-)补偿,当在栅极设置为正电压时,阳离子从电

解质迁移到沟道补偿PSS的(SO_3^-),使氧化态PEDOT⁺去掺杂变为还原态PEDOT⁰,导致沟道空穴密度会降低,因此沟道电流会减小。同理,此过程可逆,当器件从OFF态到ON态时,移除栅极正电压PEDOT:PSS会发生氧化反应: $n\text{PEDOT}^0 + \text{M}^{n+} : n\text{PSS}^- - ne^- \rightarrow n(\text{PEDOT}^+:\text{PSS}^-) + \text{M}^{n+}$,还原态PEDOT⁰掺杂变为氧化态PEDOT⁺,沟道电流恢复原先大小。

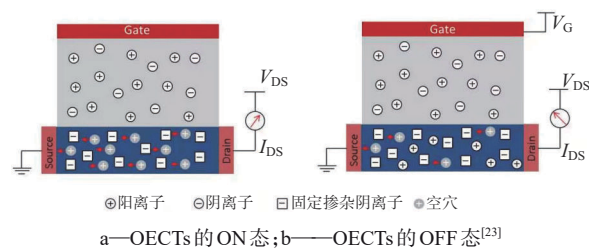


图7 OEETs基本工作原理图

OEETs转移特性曲线可以清晰地反应出栅极电压 V_{GS} 对沟道电流 I_{DS} 的调控能力,如图8所示,观察到 I_{DS} 会随着 V_{GS} 正向增大而不断地减小,在电压0.8 V时达到电流截止状态,器件处于关态。对比而言,截止时出现的漏电流在数值上远远小于 I_{DS} ,因此器件工作时不会受到干扰。综上,该纱线晶体管可以通过控制栅极电压实现电解质对PEDOT:PSS沟道不同程度掺杂/去掺杂,进而调制沟道电流大小,且在工作时稳定无背景电流,因此为后续栅极功能化检测离子、葡萄糖等物质奠定良好的基础。

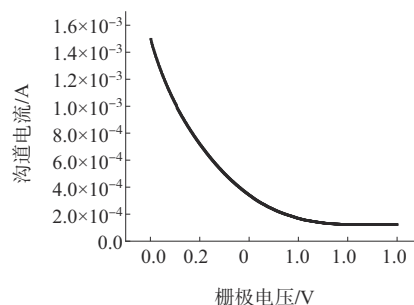


图8 PEDOT:PSS/PAN纳米纤维复合纱线晶体管转移特性曲线图

3 结论

通过共轭静电纺纱技术制备以涤纶为芯纱PAN为壳层的芯-壳结构复合纳米纤维纱线,结果表明:当PAN质量浓度为12%时,拉伸强度为18.6 MPa,有利于可穿戴集成加工,比面积为 $1.078 \text{ m}^2/\text{g}$,较大的比面积有利于将PEDOT:PSS附着于纳米纤维复合纱线表面作为OEETs沟道材料,作为OEETs沟道材料,将制备的芯壳结构复合纱线组装成有机电化学晶体管并研究其转移特性,结果表明所制备

的OECTs拥有较好的调制能力,且工作时稳定、无背景电流,在可穿戴传感领域具有广阔应用前景。

参考文献

- [1] Gao W, Emaminejad S, Nyein H Y Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis[J]. *Nature*, 2016, 529(7 587):509–514.
- [2] Xin Q, Meng S, Fengyu L, et al. Research progress in flexible wearable electronic sensors[J]. *Acta Chim Sin*, 2016, 74:565–575.
- [3] Yan T, Zhou H, Niu H, et al. Highly sensitive detection of subtle movement using a flexible strain sensor from helically wrapped carbon yarns[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 732: 10 049–10 058.
- [4] Nan N, He J, You X, et al. A stretchable, highly sensitive, and multimodal mechanical fabric sensor based on electrospun conductive nanofiber yarn for wearable electronics[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(3).DOI:002/admt.201800338.
- [5] Wu S, Liu P, Zhang Y, et al. Flexible and conductive nanofiber-structured single yarn sensor for smart wearable devices[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252:697–705.
- [6] Sun X, He J, Qiang R, et al. Electrospun conductive nanofiber yarn for a wearable yarn supercapacitor with high volumetric energy density[J]. *Materials*, 2019, 12(2). DOI:10.3390/ma12020273.
- [7] Chen L, Li D, Chen L, et al. Core-shell structured carbon nanofibers yarn@ polypyrrole@ graphene for high performance all-solid-state fiber supercapacitors[J]. *Carbon*, 2018, 138:264–270.
- [8] Ma L, Zhou M, Wu R, et al. Continuous and scalable manufacture of hybridized nano-micro triboelectric yarns for energy harvesting and signal sensing[J]. *ACS nano*, 2020, 14(4):4 716–4 726.
- [9] Bernards D A, Malliaras G G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(17):3 538–3 544.
- [10] Faria G C, Duong D T, Salleo A. On the transient response of organic electrochemical transistors[J]. *Organic Electronics*, 2017, 45:215–221.
- [11] Szymański M Z, Tu D, Forchheimer R. 2D drift-diffusion simulation of organic electrochemical transistors[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, 64(12):5 114–5 120.
- [12] Liao C, Zhang M, Niu L, et al. Highly selective and sensitive glucose sensors based on organic electrochemical transistors with graphene-modified gate electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(31):3 820–3 829.
- [13] Kanakamedala S K, Alshakhouri H T, Agarwal M, et al. A simple polymer based electrochemical transistor for micromolar glucose sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(1): 92–97.
- [14] Tang H, Lin P, Chan H L W, et al. Highly sensitive dopamine biosensors based on organic electrochemical transistors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(11):4 559–4 563.
- [15] Wang Y, Zhou Z, Qing X, et al. Ion sensors based on novel fiber organic electrochemical transistors for lead ion detection[J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2016, 408(21): 5 779 – 5 787.
- [16] Nair R R. Organic electrochemical transistor on paper for the detection of halide anions in biological analytes[J]. *Flexible and Printed Electronics*, 2020, 5(4). DOI:0.1088/2058-8585/abc9c9.
- [17] He R X, Zhang M, Tan F, et al. Detection of bacteria with organic electrochemical transistors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 2241:22 072–22 076.
- [18] Tseghai G B, Mengistie D A, Malengier B, et al. PEDOT: PSS-based conductive textiles and their applications[J]. *Sensors*, 2020, 20(7). DOI:10.3390/s20071881.
- [19] Yang A, Li Y, Yang C, et al. Fabric organic electrochemical transistors for biosensors[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(23). DOI: 10.1002/adma.201800051.
- [20] Tarabella G, Villani M, Calestani D, et al. A single cotton fiber organic electrochemical transistor for liquid electrolyte saline sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 2245: 23 830–23 834.
- [21] Coppède N, Janni M, Bettelli M, et al. An in vivo biosensing, biomimetic electrochemical transistor with applications in plant science and precision farming[J]. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 1–9.
- [22] Qing X, Wang Y, Zhang Y, et al. Wearable fiber-based organic electrochemical transistors as a platform for highly sensitive dopamine monitoring[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 1114:13 105–13 113.
- [23] Liao J, Si H, Zhang X, et al. Functional sensing interfaces of PEDOT: PSS organic electrochemical transistors for chemical and biological sensors: a mini review[J]. *Sensors*, 2019, 19(2). DOI: 10.3390/s19020218.