

·快 报·

PbS 纳米粒子与全共轭高分子的自组装膜原位复合 及其光电转换性质*

高玲玲¹ 佟 斌¹ 姚桂君¹ 董宇平^{1**} 张茂锋² LAM Jacky Wing Yip³ 唐本忠³

(¹北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081) (²北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(³香港科技大学化学系 清水湾 九龙 香港)

关键词 聚苯胺, 聚(4-羧酸苯基)乙炔, 自组装, PbS 纳米粒子, 光电转换

无机纳米粒子因其在催化、磁学、光子学等方面的特殊性质而越来越受到关注^[1-3], 纳米粒子粒径及分布可以人为控制^[4-6], 由此能够改变与有机聚合物所形成的纳米复合材料性能. 在各种无机纳米粒子/有机聚合物复合材料制备方法中, 纳米反应器(Nanoreactor)技术正日益受到关注. 与常规的作为化学反应特定场所的化学反应器不同, 纳米反应器不是一般的具体的机械设备, 而是反应所处的受纳米尺度调整的介观环境, 具体体现为反应的介质、载体、界面等. 纳米反应器通常是纳米材料或具有纳米结构的物质, 它们提供了一种纳米尺度的空间, 使反应受限于该纳米空间范围内, 通过控制纳米反应器的尺寸、材质和其它因素可以获得具有特殊结构和性质的产物, 该产物具有纳米材料的4大效应, 小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应.

随着微电子及微加工技术的巨大进步、超大规模集成技术的不断改进, 已经要求亚微米级的电子元件尺寸进一步缩小, 并能达到材料智能化和超薄膜化. 作为实现上述目标的基本材料, 高分子-无机纳米粒子复合超薄膜的研究与应用始终是一个非常活跃的领域. 在各种制备方法中, 以聚电解质自组装膜为纳米反应器制备具有优异性能的无机纳米粒子方面提供了崭新的思路 and 更广阔的空间. 张希、Stroeve 和 Rubner 等分别以自组装多层膜作为纳米反应器, 制备了多种金属元素(如 Fe, Co, Pb, Au, Ag 等)的原位复合纳米复合膜, 并通过改变自组装膜的层数、酸处理的 pH 值、金属离子浓度等条件对纳米粒子的晶型、粒径及其分

布进行调控^[7-11], 但对所得到的复合超薄膜性能有待进一步研究.

这些研究目前只限于非共轭体系的聚电解质自组装膜与无机纳米粒子原位复合, 很少有全共轭体系的有关报道. 在研究聚苯胺(PANI)/聚(4-羧酸苯基)乙炔(PA)自组装膜的基础上^[12], 以此为纳米反应器, 通过吸附、硫化, 实现 PbS 纳米粒子在 PANI/PA 自组装膜中的原位复合, 本文将报道 PbS 纳米粒子的结构形态以及原位复合前后的光电转换性质.

1 试剂与仪器

聚(4-羧酸钠苯基)乙炔(PA)按文献[13,14]合成; 聚苯胺(PANI)及其部分掺杂态水溶液按文献[15]制备. PbS 形态结构测定分别使用 Digital Instruments 公司产 Nanoscope IIIa 原子力显微镜(AFM)和 JEOL 公司产 JEM-2000FX 透射电子显微镜(TEM), 工作电压为 200 kV; 紫外吸收谱采用 Varian 公司产 Cary 1E UV-Vis 分光计; 光电流采用以 500 W 氙灯(Ushio Electric, Japan)为光源的 600 型伏特分析计(CH Instruments, Inc., TX)测定; 光强由能量计(Sciencetech 372, Boulder CO.)测定; 附有自组装多层膜的 ITO 作为测试电极, 以 Pt 丝为反电极; 饱和甘汞电极作为参比; pH = 5.6 的 0.5 mol/L KCl 溶液作为电解液.

2 原位复合自组装膜的制备与表征

基材的处理、自组装超薄膜的制备、UV-Vis 光谱分析与光电转换性能测定见文献[12].

在经过处理的基片表面制备不同层数 PANI/PA 自组装膜, 并用 1 mol/L NaOH 溶液处理 2 min,

* 2004-12-13 收稿, 2005-01-09 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20344004); ** 通讯联系人

水洗,吹干后在 $0.4 \text{ mol/L Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液中浸泡吸附 4 h,再水洗,吹干,然后在 H_2S 气氛中放置 12 h,完成 PbS 的原位复合过程.在石英片上制备的复合膜用于 UV-Vis 光谱分析;在 ITO 导电玻璃上制备的复合膜用于光电转换性能的测定.在云母片上制备 4 层 PANI/PA 自组装膜及其复合 PbS 纳米粒子的复合膜,并分别进行 AFM 测试. TEM 样品制备,在经过表面处理的玻璃片上制备 30 层 PANI/PA 自组装膜及其复合 PbS 纳米粒子的复合膜,然后用刀片刮到丙酮中,将得到的液体直接滴到喷碳膜的铜网上,在空气中干燥.

3 原位复合 PbS 的 PANI/PA 膜 UV-Vis 光谱

由于 PANI 与 PA 的自组装是以 PANI 中的 N 正离子与 PA 的羧酸根负离子相互作用而形成自组装膜,并且在所使用的 PANI 溶液的 $\text{pH} = 2.5 \sim 4.0$, 显较强的酸性,会使部分 PA 羧酸负离子转化为羧酸基团.为了增加对 Pb^{2+} 的吸附,首先将 PANI/PA 自组装膜在 1 mol/L NaOH 溶液中预处理,把自组装膜 PA 中的羧酸基团再转化为羧酸根负离子,从而增加对 Pb^{2+} 在自组装膜中的吸附量.由于自组装膜层与层之间一般有 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 的距离^[16],所以 Pb^{2+} 比较容易渗透进入到膜中,并与 PA 中的羧酸根作用而沉积在自组装膜中.当其被置于 H_2S 气氛中时,形成 PbS.图 1 是一组 10 层 PANI/PA 膜在 $0.4 \text{ mol/L Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液中放置不同时间后所得到的 PbS 复合 PANI/PA 复合膜的 UV-Vis 光谱.其中时间为 0 时的曲线为放入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液前的 PANI/PA 自组装膜的 UV 吸收光谱^[11].随着在 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 中放置时间增加,在 $250 \sim 450 \text{ nm}$ 的吸收强度随之增加,但吸收谱线的形状基本无变化,说明

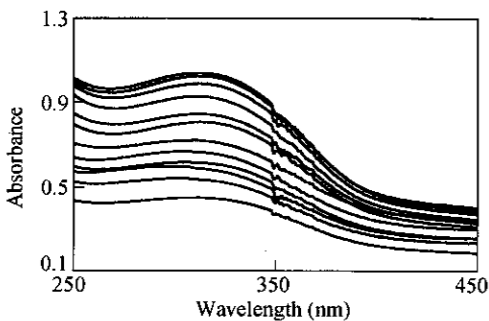


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of a 10 bilayer PANI/PA film dipped by $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ solution with different time (min)

From bottom to top: 0; 0.8; 1.3; 2.0; 2.8; 4.2; 6.7; 8.3; 10.0; 11.7; 15.0; 16.7

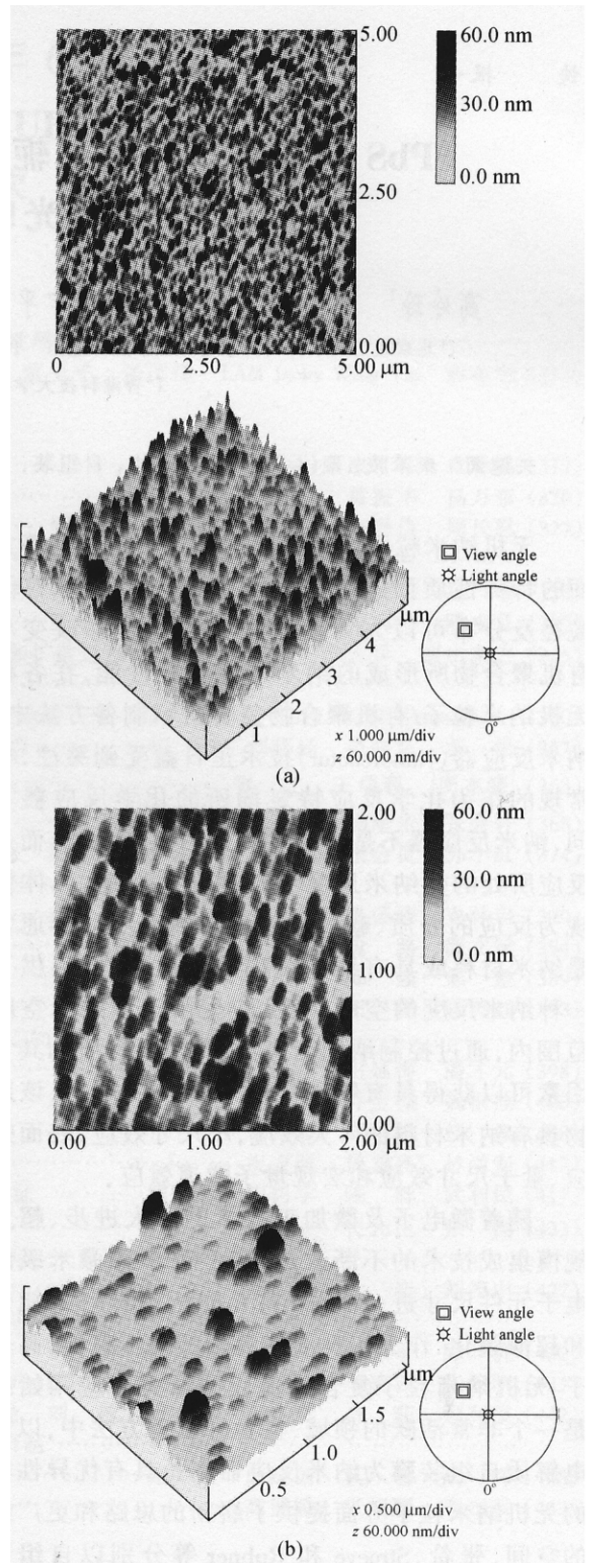


Fig. 2 AFM micrograph of a 4 bilayer PANI/PA film before (a) and after (b) being dipped by $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ solution [$\text{Pb}(\text{Ac})_2$] = 0.4 mol/L

PbS 在膜中的沉积量增加,但对 PANI/PA 自组装膜的结构没有产生影响,PbS 只是与 PANI/PA 自组装膜之间产生物理相互作用,在其存在的地方增加了

PANI 层与 PA 层之间的距离, 无论对 PANI 层, 还是对 PA 层的分子链结构没有产生影响, 这与 Batna 等^[17] 在研究十二烷二硫醇封端 PbS 微晶吸收光谱时所观察到的结果相似。

4 原位复合 PbS 纳米粒子的形态结构

由于 PANI/PA 自组装膜最外层是 PA, 所以 PbS 粒子将在自组装膜的内部和表面同时生成。为了证明在自组装膜中有 PbS 生成, 首先利用 AFM 研究了复合前 PANI/PA 自组装膜的表面形态, 结果显示在其表面有许多尖锐的小峰(图 2a); 而在复合以后(图 2b), 膜表面有许多呈现形状规则、尺寸一致的粒子, 即形成片状 PbS 晶体, 其大小比较均匀, 排列方向一致, 并垂直于自组装膜的表面。PbS 粒子截面尺寸在 150 ~ 200 nm × 80 ~ 100 nm 之间, 其形状与 Stroeve 等通过多次吸附所得到的 PbS 晶形相同^[9], 只是在本实验得到的 PbS 是垂直于自组装膜的。TEM 照片也证明了 AFM 的实验结果(图 3)。

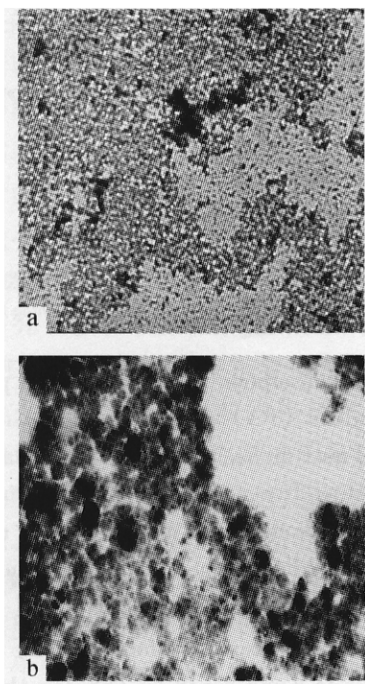


Fig. 3 TEM micrograph of a 30 bilayer self-assembled PANI/PA film before (a) and after (b) being dipped by PbS. The concentrations of $Pb(Ac)_2$ solution were 0.4 mol/L; Magnification: (a) 81 K; (b) 33 K

5 纳米粒子 PbS 原位复合后的多层自组装膜光电转换

半导体 PbS 本身就经常被独立用作光电材料, 但有关以纳米粒子形式与共轭高分子原位制备复合功能材料的研究鲜见报道。与此同时, 为了在混合过程中防止团聚而需要用表面活性剂对纳米粒子进行表面处理^[18], 尽管提高了粒子在分子材料中的分散性, 但也使粒子与高分子链之间存在一个表面活性剂分子层, 影响两者的相互作用。而在本研究中, PbS 是在 PANI/PA 自组装膜原位生成, 这样两者之间将产生直接相互作用。图 4 表示 PbS 纳米粒子原位与多层自组装膜复合前后光电流强度随层数之间的关系, 从中可以看出随层数的增加而光电流增强, 而且复合 PbS 比未复合在具有相同自组装时高约 3 倍, 表明 PbS 对 PANI/PA 自组装膜的原位复合有利于提高光电性能, 因为两者之间的协同作用增强了载流子的迁移速率^[19-21]。

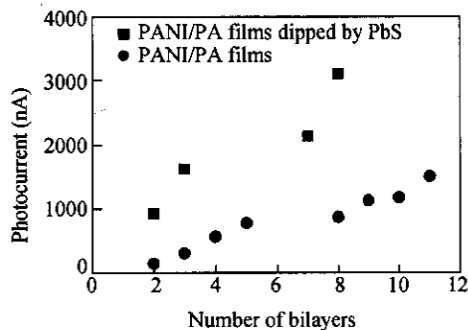


Fig. 4 Relationship between photocurrent and bilayer number of PANI/PA film before and after doping by PbS

综上所述, PANI/PA 自组装膜的层-层间原位制备了 PbS 纳米粒子, 所得到的 PbS 片状晶体大小均匀, 排列方向一致, 并垂直于自组装膜的表面; PbS 的原位复合明显改善了 PANI/PA 膜的光电转换性质。

REFERENCES

- 1 Nirmal M, Brus L. *Acc Chem Res*, 1999, 32(5):407 ~ 414
- 2 Bruchez M, Moronne M J, Gin P, Weiss S, Alivisatos A P. *Science*, 1998, 281(5385):2013 ~ 2016
- 3 Bissell R A, Cordova E, Kaifer A E, Stoddart J F. *Nature*, 1994, 369(6476):133 ~ 137
- 4 Asahi H. *Adv Mater*, 1997, 9(13):1019 ~ 1026
- 5 Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(19):8706 ~ 8715
- 6 Zhang Hao(张皓), Hao Encai(郝恩才), Yang Bai(杨柏), Shen Jiacong(沈家骢). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2000, 21(11):1766 ~ 1770
- 7 Xiong H M, Cheng M H, Zhou Z, Zhang X, Shen J C. *Adv Mater*, 1998, 10(7):529 ~ 532
- 8 Dante S, Hou Z, Risbud S, Stroeve P. *Langmuir*, 1999, 15(6):2176 ~ 2182
- 9 Dutta A K, Ho T, Zhang L Q, Stroeve P. *Chem Mater*, 2000, 12(4):1042 ~ 1048
- 10 Zhang L, Dutta A K, Jarero G, Stroeve P. *Langmuir*, 2000, 16(17):7095 ~ 7100
- 11 Wang T C, Rubner M F, Cohen R E. *Langmuir*, 2002, 18(8):3370 ~ 3375
- 12 Yao G J, Wang B Q, Dong Y P, Zhang M F, Yang Z H, Yao Q L, Lam J W Y, Tang B Z. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2004, 42(13):3224 ~ 3229
- 13 Yashima E, Matsushima T, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(27):6345 ~ 6359
- 14 Saito M A, Maeda K, Onouchi H, Yashima E. *Macromolecules*, 2000, 33(13):4616 ~ 4618
- 15 Cheung J H, Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30(9):2712 ~ 2716; 2717 ~ 2725
- 16 Yoo D, Shiratori S S, Rubner M F. *Macromolecules*, 1998, 31(13):4309 ~ 4318
- 17 Yang J P, Qadri S B, Ratna B R. *J Phys Chem*, 1996, 100(43):17255 ~ 17259
- 18 Bakueva L, Musikhin S, Hines M A, Chang T W F, Tzolov M, Sargent E H. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(17):2895 ~ 2897
- 19 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. *Science*, 2002, 295:2425 ~ 2427
- 20 Arici E, Hoppe H, Schaffler F, Meissner D, Malik M A, Sariciftci N S. *Thin Solid Films*, 2004, 451-452:612 ~ 618
- 21 Milliron D J, Alivisatos A P, Pitois C, Edler C, Frechet J M J. *Adv Mater*, 2003, 15(1):58 ~ 61

in situ COMPLEXES OF SELF-ASSEMBLED FILMS OF CONJUGATED POLYMERS WITH PbS NANOPARTICLES AND THEIR PHOTOVOLTAIC PROPERTIES

GAO Lingling¹, TONG Bin¹, YAO Guijun¹, DONG Yuping¹,
ZHANG Maofeng², LAM Jacky Wing Yip³, TANG Benzong³

(¹ College of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(³ Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract Full conjugated multilayer thin films fabricated by the alternate adsorption of partially doped polyaniline (PANI) as a polycation and water-soluble poly(4-carboxyphenyl) acetylene (PA) as a polyanion were used as nanoreactors to study the *in situ* preparation of PbS nanoparticles. First, the self-assembled multilayers were immersed in a 1 mol/L NaOH solution to fabricate a controlled content of free carboxylic acid binding groups. Chemical reaction within the polymer film was initiated by absorbing Pb^{2+} from a 0.4 mol/L aqueous solution of $Pb(Ac)_2$ and followed by exposing the film to H_2S gas. UV-Vis absorption studies reveal that the absorption spectral profiles of the films are dependent on the dipping time of the film in the $Pb(Ac)_2$ solution. AFM and TEM microscopic examinations of the films reveal that PbS crystals with rhomboid structures are formed in the films. The particles of narrow size distribution stand vertically on the film plane. Due to being doped by PbS, the photoelectric conversion property of ultra-thin composite films, which can be measured with a conventional three-electrode photoelectrochemical cell using 0.5 mol/L KCl solution as the supporting electrolyte, is improved obviously. The results show that the value of the photocurrent for an 8-layer film is 3 times higher than that of the original film.

Key words Polyaniline, Poly((4-carboxyphenyl) acetylene), Self-Assembly, PbS nanoparticles, Photovoltaic conversion