

[研究简报]

聚苯胺纳米线电导率的尺寸效应

齐丽, 周剑章, 翁少煌, 蔡成东, 姚光华, 林仲华

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

关键词 阴离子表面活性剂; 聚苯胺纳米线; 导电原子力显微镜; 电导率

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0562-03

导电聚合物具备有机物的柔韧性和可加工性, 其电导率可以在绝缘体-半导体-金属态较宽范围($10^{-9} \sim 10^5$ S/cm)内变化. 这些特点使其在未来纳米结构材料和器件制备领域具有很好的应用前景^[1,2]. 其中聚苯胺以原料易得、合成简单、环境稳定性好和电化学特性优良而备受人们的关注. 目前, 测量导电聚合物的电导率的方法有二探针法^[3,4]、四探针法^[5]和导电原子力显微镜(C-AFM)法^[6,7]. 前两种方法一般只能测量多根纳米线的平均电导率. 多数文献报道聚合物纳米线或管的直径越小, 其电导率越大^[2,4,5,7,8].

我们在前期工作的基础上^[7,9], 利用导电原子力显微镜法测量单根聚苯胺纳米线的电导率, 探讨了聚苯胺纳米线(PANI nanowire)电导率的尺寸效应, 发现尺寸效应与纳米线的有序性有关.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 CHI660 电化学分析仪(CH Instruments, 美国); 射频溅射仪(北京创微纳科技有限公司); PicoSPM(Molecular Imaging Corp., 美国); H-600 透射电子显微镜(日立公司, 日本); Nicolet 740SX 型 FTIR 红外光谱仪(美国尼高力仪器公司); 迈克奥迪显微镜(motic-AE31, 美国).

苯胺、高氯酸、草酸、硫酸、十二烷基苯磺酸钠 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}$]、硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 和乙醇均为分析纯. 十二烷基硫酸钠 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$] 和十六烷基硫酸钠 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3\text{Na}$] 质量分数均为 25%; 所用水为三次蒸馏去离子水.

1.2 实验过程 导电聚苯胺纳米线的模板法制备和单根纳米线电导率的测量参见文献[7,9,10]方法. 所用 AAO 模板的孔径有约 60 nm 的 AAO-1 (在草酸溶液中阳极氧化制得) 和约 20 nm 的 AAO-2 (在硫酸溶液中制得) 两种. 将 AAO 模板分别置入浓度均为 0.01 mol/L 的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}$ 水溶液和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 乙醇溶液等阴离子表面活性剂溶液中浸泡处理. 在 C-AFM 实验中, 保持测量参数一致, 每次测量的接触电阻基本一致, 使影响不同尺寸纳米线电导率的因素可被忽略.

2 结果与讨论

2.1 阴离子表面活性剂在 AAO 上的吸附 从 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 修饰的 AAO-1 红外光谱图可看出, 1043 和 1150 cm^{-1} 处出现了 S=O 反对称伸缩振动, 在 1466 cm^{-1} 处出现了一 CH_2 —变形振动, 在 2854 和 2925 cm^{-1} 处出现了一 CH_2 —对称伸缩振动, 在 2956 cm^{-1} 处出现了一 CH_3 反对称伸缩振动. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 本身的 S=O 的特征峰群为 1190 和 1056 cm^{-1} , 对应 S=O 的峰位移, 说明了 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 在 AAO 上的吸附.

2.2 接触角 为了进一步了解 4 种阴离子表面活性剂对 AAO 的修饰作用, 测量了没有修饰和修饰了不同表面活性剂的 Al_2O_3 薄膜的接触角(θ) (见表 1). 由表 1 可见, 修饰了阴离子表面活性剂溶液的 Al_2O_3 薄膜的 θ 均大于 90°, 并远大于修饰前薄膜的 θ , 这表明 4 种阴离子表面活性剂对 Al_2O_3 薄膜的

收稿日期: 2006-03-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20433040, 20173044)资助.

联系人简介: 林仲华(1941 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事电化学研究. E-mail: zhlin@xmu.edu.cn

润湿作用影响很大, 均能吸附在 Al_2O_3 薄膜表面, 使 Al_2O_3 薄膜变为低表面能界面, 不易被其它水溶液润湿. 且随着表面活性剂碳链的增长, θ 变大.

Table 1 Contact angles of Al_2O_3 films and diameters of PANI nanowires in AAO-1 templates

| Al_2O_3 film modified by different surfactants | $\theta/(\text{°})$ | d/nm | Al_2O_3 film modified by different surfactants | $\theta/(\text{°})$ | d/nm |
|--|---------------------|---------------|--|---------------------|---------------|
| No surfactant modified | 28 ± 2 | 60 | By $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}$ | 104 ± 2 | 30 |
| By $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ | 92 ± 2 | 40 | By $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 107 ± 2 | 24 |
| By $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3\text{Na}$ | 101 ± 2 | 30 | | | |

2.3 聚苯胺纳米线的直径 比较 AAO-1 中没有修饰和修饰不同阴离子表面活性剂得到的聚苯胺纳米线的 TEM 图(图 1)可知, 在修饰了阴离子表面活性剂的 AAO-1 中得到的聚苯胺纳米线的直径比在没有修饰的 AAO-1 中明显减小. 由于阴离子表面活性剂亲水端通过静电作用或化学键合作用吸附于带正电荷的 AAO 孔壁表面上, 而表面活性剂的另外一端——疏水端形成了一层疏水层, 该疏水层的存在使亲水的单体溶液进入 AAO 孔内时在空间上受到约束, 导致电聚合生长聚苯胺纳米线的直径也随之减小^[9]. 如表 1 所示, 随着阴离子表面活性剂碳链的增长, 聚苯胺纳米线的直径减小. 因为阴离子表面活性剂碳链越长, 修饰了表面活性剂的 AAO 孔壁表面的疏水性越强, 越不易使其它水溶液润湿, 苯胺单体溶液进入 AAO 孔内时在空间上受到了更大地约束, 导致电聚合得到的纳米线直径更小.

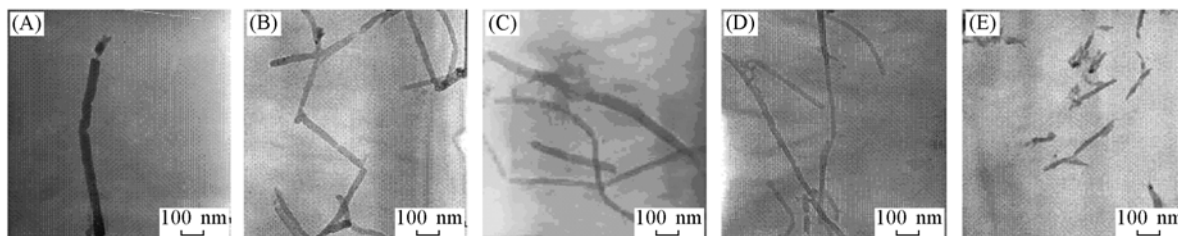


Fig. 1 TEM images of PANI nanowires fabricated in AAO-1 templates

(A) Without surfactant modifying, $d \sim 60$ nm; (B) modified $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, $d \sim 40$ nm; (C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SO}_3\text{Na}$, $d \sim 30$ nm; (D) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na}$, $d \sim 30$ nm; (E) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, $d \sim 24$ nm.

但是, 在阴离子表面活性剂修饰的 AAO-2 中制备得到的聚苯胺纳米线的直径变化并不象在 AAO-1 中那样明显. 在修饰了 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 的 AAO-2 中制备得到的聚苯胺纳米线比没有修饰的 AAO-2 中制备得到的纳米线的直径只略小一点. 其原因可能是不同酸溶液氧化得到的 AAO 表面通过共价结合或以水合离子存在的酸阴离子种类不同, 使 AAO 表面阳离子的量也不同^[11]. 由于硫酸比草酸更容易电离出阴离子, 其阴离子浓度比草酸的大, 所以在硫酸中制备的 AAO 模板表面正电荷有可能少于草酸溶液中制备的 AAO 模板, 导致同一个阴离子表面活性剂对于两种不同类型 AAO 模板得到不同的修饰效果.

2.4 聚苯胺纳米线的电导率 导电态聚苯胺费米能级为 -4.9 eV^[12], Au 的功函为 5.0 eV, Pt 的功函为 5.7 eV. C-AFM 法测量单根纳米线电导率时纳米线分别与探针 Pt 和基底 Au 形成肖脱基结, 肖脱基结与纳米线的电阻串联在一起, 如图 2 的 I - V 曲线所示, 表现出一定的整流特性. 当偏压足够大时(针尖相对基底为正偏压), 肖脱基结允许通过的电流非常大, 这时电流大小主要受纳米线电阻的影响. 通过该段斜率可以计算出纳米线的电阻. 因为所测纳米线的电导率受肖脱基结的一定影响, 故其绝对值有一定误差, 然而每次测量条件一样, 该影响对于不同尺寸纳米线的电导率的比较可忽略.

从表 2 可见, 纳米线电导率随着直径减小而增大. 原因可能是模板中聚合物链以平行于模板轴方向择优取向, 这种择优取向使导电聚合物纳米线链

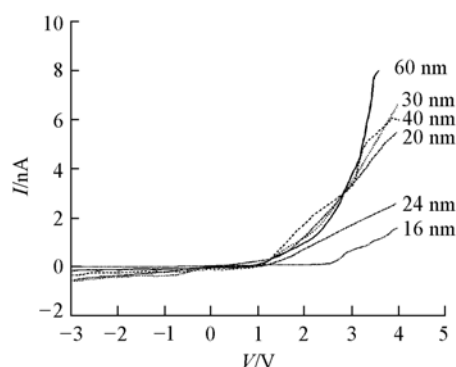


Fig. 2 I - V curves recorded from single PANI nanowire with different diameters

排列的有序性增加, 孔径越小生长的纳米线的链有序性愈好, 导致电导率随着模板孔径的缩小而增大^[4]. 导电态聚苯胺纳米线的电子衍射图显示导电态聚苯胺纳米线包含晶态结构, 且纳米线直径越小, 其结晶度越好. 而一般用电化学法制备的聚苯胺是粘着在电极表面上的无定形膜^[13].

Table 2 Dependence of conductivities on diameters of PANI nanowires

| d/nm | 60 | 40 | 30 | 24 | 20 | 16 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| $\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 0.34 | 0.55 | 0.68 | 0.75 | 1.06 | 1.19 |

参 考 文 献

- [1] LI Yong-Fang(李永舫). Journal of Fudan University, Natural Science Edition(复旦学报, 自然科学版)[J], 2004, **43**(4): 468—476
- [2] Ramanathan K., Bangar M. A., Yun M., *et al.*. Nano Lett. [J], 2004, **4**(7): 1237—1239
- [3] Martin C. R.. Science[J], 1994, **266**(5193): 1961—1966
- [4] Delvaux M., Duchet J., Stavaux P. Y., *et al.*. Synth. Metals[J], 2000, **113**: 275—280
- [5] Martin C. R., Parthasarathy R., Menon V.. Synth. Met. [J], 1993, **55—57**: 1165—1170
- [6] Han D. H., Park S. M.. J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 13921—13927
- [7] CAI Cheng-Dong(蔡成东), ZHOU Jian-Zhang(周剑章), QI Li(齐丽), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2005, **21**(4): 343—346
- [8] Cai Z. H., Martin C. R.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1989, **111**(11): 4138—4139
- [9] ZHOU Jian-Zhang(周剑章), DONG Ping(董平), CAI Cheng-Dong(蔡成东), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2004, **20**(11): 1287—1291
- [10] DONG Ping(董平), ZHOU Jian-Zhang(周剑章), XI Yan-Yan(席燕燕), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2004, **20**(5): 454—458
- [11] Gilles C. H., Metha H. V., Rahman S. M. K., *et al.*. J. Appl. Chem. [J], 1959, **9**: 457—466
- [12] HUANG Huai-Guo(黄怀国), LUO Jin(罗瑾), ZHANG Hong-Ping(张红平), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(3): 432—436
- [13] WANG Li-Xiang(王利祥), WANG Fo-Song(王佛松). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)[J], 1990, **7**(5): 1—10

Size Effect of Conductivities of Polyaniline Nanowires

QI Li, ZHOU Jian-Zhang, WENG Shao-Huang, CAI Cheng-Dong,
YAO Guang-Hua, LIN Zhong-Hua*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The study of size effect of conductivity of conducting polymer nanowires can be significant not only in the instruction of fabrication of the devices with nanodimension but also in basic research of inherence of nanomaterials. PANI nanowires was fabricated in AAO templates by potentiostatic method. A new strategy of chemical modification of AAO template was introduced to prepare nanowires with smaller diameter. FTIR and contact angle measurements were used to characterize the modification. Tunneling Electron Microscopy results showed that the smaller PANI nanowires in diameter can be obtained in surfactant modified AAO templates. Conductivity of single PANI nanowire had been measured by Conductive Atomic Force Microscopy. The results displayed that the conductivity of PANI nanowire increase while the decrease of the diameter of PANI nanowires, which was called size effect of conductivity of PANI nanowires. The size effect had been attributed to order polymer chains orientation of PANI nanowire, which had been confirmed by electron diffraction diagrams.

Keywords Anion surfactant; PANI nanowire; Conductive atomic force microscopy; Conductivity

(Ed.: S, I)