

聚苯胺纳米管在阳极氧化铝模板中电聚合的生长机理*

董平 周剑章 席燕燕 蔡成东 张彦
邹旭东 黄怀国^{1,2} 吴玲玲 林仲华(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005; ¹ 厦门紫金科技股份有限公司, 厦门 361005; ² 福建紫金矿冶研究所, 福建紫金矿业股份有限公司, 龙岩 364200)

摘要 利用阶跃电位、循环伏安等电化学方法, 应用金属电沉积理论, 研究聚苯胺纳米管在阳极氧化铝模板(AAO)内电聚合的生长机理. 结果表明: 电聚合初始, 苯胺二维非扩散控制的瞬时成核生长形成聚苯胺晶胞链段单层, 单层形成以后, 聚苯胺的生长过程变为线性扩散控制. XRD 实验进一步证实电聚合的聚苯胺同时包含结晶相和无定型相结构.

关键词: 聚苯胺, 纳米管, 阳极氧化铝模板, 电聚合, 生长机理

中图分类号: O646

自 90 年代以来, 模板法制备纳米结构单元(纳米粒子、线、管)和纳米结构阵列体系一直成为人们研究的热点. 科学家发现, 同块体聚合物相比, 无论是利用化学氧化还是电化学方法在模板聚合的纳米管、线都具有更好的导电性^[1], 聚合物纳米管的管状结构还可以作为一种新型的模板^[2]. 但是对聚苯胺纳米管在模板中的生长机理只有少量的研究^[1-3], 而对于在 AAO 中电聚合聚苯胺纳米管的生长机理尚未有文献报导.

目前电聚合块体聚苯胺的生长机理已经有较多的研究. Schutze 等人^[4]利用微电极技术研究认为苯胺电聚合生长分两个阶段. 第一阶段为数百纳米的聚苯胺紧密层, 在单体浓度较低的硫酸溶液中, 其生长机理为二维连续成核生长, 在单体浓度较大的硫酸溶液中为二维瞬时成核生长; 第二阶段聚苯胺形成分枝结构, 为一维成核生长. 对于聚苯胺紧密层, Cordova^[5]和 Kovacicek^[6]等利用平面电极分别研究其生长机理, 发现支持电解质阴离子对苯胺电聚合的生长机理有影响. Cordova 认为在单体浓度较大的硫酸溶液中, 苯胺的电聚合为三维连续成核生长, 而在高氯酸溶液中为二维连续成核或三维连续成核生长; Kovacicek 认为单体浓度较小的高氯酸溶液中, 苯胺的电聚合为三维连续成核生长, 而在

单体浓度较大的高氯酸溶液中, 苯胺电聚合为三维瞬时成核生长. 可见苯胺的电聚合生长机理是比较复杂的.

本文主要应用电化学研究方法和金属电结晶理论, 研究在 AAO 模板中电聚合聚苯胺纳米管的生长机理, 并初步研究模板基底形貌对聚苯胺生长的影响, 通过对聚苯胺在 AAO 模板内生长机理的研究, 期望指导尺寸可控纳米管的合成.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI630、660 综合测试仪(上海辰华仪器公司); LEO530 场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 LEO 公司); JEM-100CX II 透射电子显微镜(TEM, 美国 JEOL 公司); D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司), 采用 Cu K_{α} 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). 实验中苯胺, 高氯酸, 草酸等试剂均为分析纯. 实验中所用溶剂水都是经过 18 M Ω Nano pure 净化系统过滤得到的超纯水. 实验在室温下进行.

1.2 AAO 模板制备

根据 Masuda 等人^[7]的工作 AAO 模板采用两步法在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中阳极氧化获得, 其孔

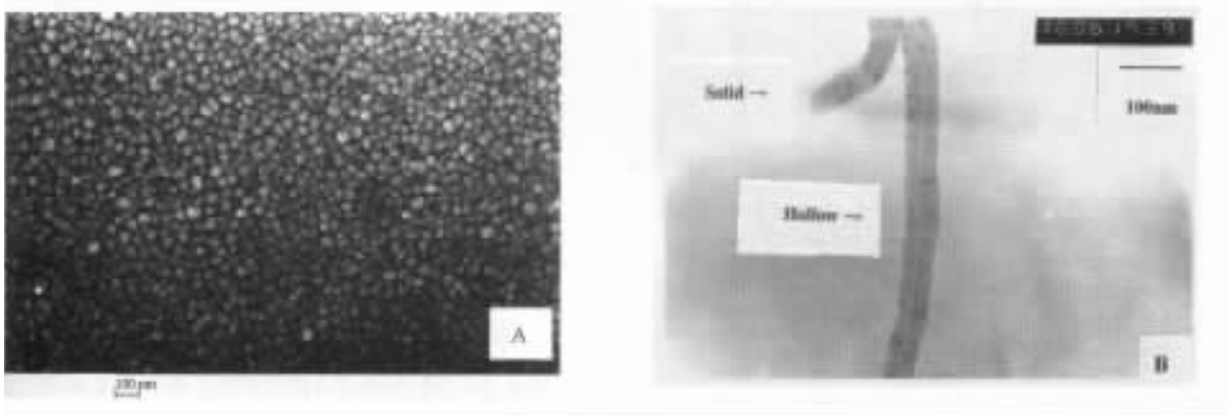


图 1 溶去阳极氧化铝 (AAO) 模板的电极扫描电镜图 (A), 在电极上制备得到的聚苯胺纳米管的透射电镜图 (B)
Fig. 1 SEM micrograph of #1 electrode after removing AAO template (A), TEM micrograph of polyaniline nanotubule growing on #1 electrode (B)

The #1 electrode was formed by pasting AAO template on gold with snail oil.

径约为 50 ~ 70 nm, 厚度约为 60 μm .

1.3 电极

电化学实验采用三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 实验中所有电极电位均相对于 SCE, 铂片为对电极, 研究电极有三种: (1) 在新鲜的云母片上溅射一层 Ti, 然后溅射一层 Au 膜, 称 Au 电极; (2) 在新鲜的云母片上溅射一层 Ti, 然后溅射一层 Au 膜, 再将 AAO 模板直接贴在 Au 膜上, 并用指甲油将 AAO 和 Au 膜粘牢, 并将其四周包封, 称为 #1 电极; (3) 在制备好的 AAO 模板上溅射一层 Au 膜, 然后用指甲油将没有 AAO 模板的另外一侧用金包封, 称 #2 电极.

1.4 AAO 模板中电聚合聚苯胺纳米管

(1) 循环伏安法 (CV)

#1 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高

氯酸混合溶液 (苯胺溶液) 中以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率扫描, 1000 次循环 (扫描电压范围: 第一循环为 $-0.2 \sim 0.9 \text{ V}$, 第二循环后为 $-0.2 \sim 0.7 \text{ V}$), 得到的聚苯胺纳米管样品用于 TEM 测试; Au 和 #2 电极在苯胺溶液中分别以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率在 $-0.2 \sim 0.7 \text{ V}$ 、 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 、 $-0.2 \sim 0.9 \text{ V}$ 不同电位范围扫描循环一次, 得到苯胺初始聚合的 CV 曲线, 用于研究纳米管生长机理.

(2) 电位阶跃法 (计时电流法)

#2 电极在苯胺溶液中分别从开路电位阶跃至 0.7、0.8、0.9 V 电位, 恒定 20 s, 得到聚苯胺纳米管样品进行 XRD 测试; 裸 Au 和 #2 电极在苯胺溶液中, 分别从开路电位阶跃至 0.7、0.8、0.9 V 电位, 聚合 2000 s, 测定苯胺电聚合的计时电流 ($i-t$) 曲线, 用于研究生长机理.

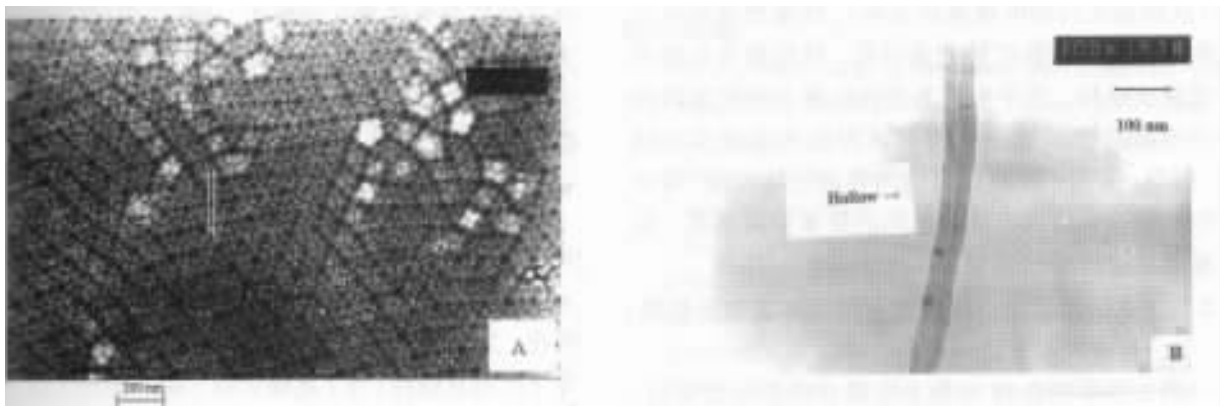


图 2 溶去氧化铝模板的金电极的扫描电镜图 (A), 在电极上制备得到的聚苯胺纳米管的透射电镜图 (B)
Fig. 2 SEM micrograph of #2 electrode after removing AAO template (A), TEM micrograph of polyaniline nanotubule growing on #2 electrode (B)

The #2 electrode was formed by sputtering gold on AAO template.

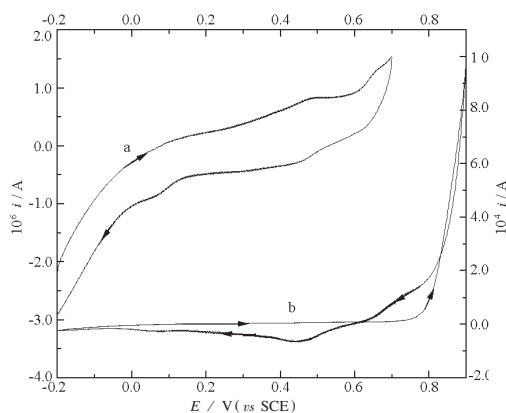


图3 苯胺在#2电极电聚合的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of electropolymerization of aniline at #2 electrode

the aniline solution: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ perchloric acid, scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;

a) potential range: $-0.2 \sim 0.7 \text{ V}$, vs SCE;

b) potential range: $-0.2 \sim 0.9 \text{ V}$, vs SCE

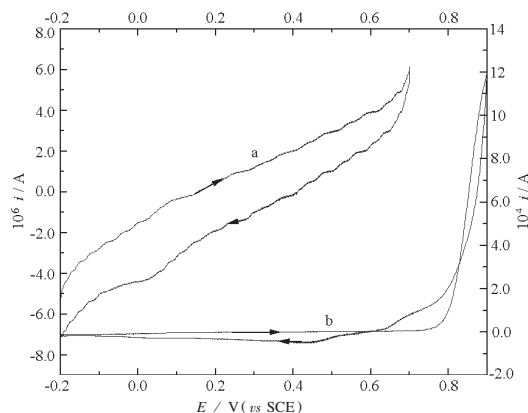


图4 苯胺在裸金电极上电聚合的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of electropolymerization of aniline at Au electrode (other conditions as Fig. 3)

2 结果和讨论

2.1 AAO模板中基底形貌对聚苯胺生长的影响

图1A、2A分别为#1、#2电极溶去AAO模板后基底的SEM图,从图中可以明显看出前者由10~50 nm的金球密堆积而成,较平整,而后者由于溅射的Au进入AAO模板孔内,形成凹锥型的Au基底;图1B、2B分别是在上述两种模板中生长的聚苯胺的TEM图,从图中可以看出#1电极上聚苯胺先形成线状结构再生长为管状结构,而#2电极上聚苯胺一开始就生长为管状结构. AAO模板孔径较小(50~70 nm),每个孔基底可以视为Au的超微电极,根据后面的研究结果以及超微电极理论^[8],受AAO模板孔壁约束,模板孔内传质为垂直基底的线性扩散(从模板孔口到电极基底方向),凹锥型基底由于其中央比周边线性扩散的途径长,故电聚合初始易形成管状结构,而平整的基底在电聚合的初始阶段各个位置线性扩散途径相同,因此先形成实心结构,但是,模板中孔周边可能因界面电场较强,聚苯胺生长较快,从而形成凹锥形的聚苯胺新基底,促使聚苯胺生长为纳米管.

2.2 AAO模板中电聚合聚苯胺成核式生长机理

(1) 循环伏安方法

图3为苯胺在#2电极上电聚合的循环伏安图,其中0.9 V左右的峰位置为苯胺的聚合峰,根据Argersinger^[9]、Adams^[10]、Nelson^[11]等人的工作,相应伏安峰的苯胺电聚合机理主要分为二步:苯胺

单体失去电子形成自由基阳离子;在浓度较大的酸溶液中,形成的自由基阳离子主要以头-尾方式聚合成线形聚苯胺.当电位扫描范围较大时伏安图出现电流环,而在Au电极上也有类似的现象(如图4).根据金属电结晶理论,循环伏安图上电流环的出现是晶核形成的证据^[12],说明无论是在AAO模板中或是在Au电极上,苯胺电聚合过程都是成核式生长,并且所制备的聚苯胺纳米管或者聚苯胺膜包含结晶相.通过电位阶跃实验发现0.7 V也有电结晶过程出现,而其循环伏安图并没有出现电流环,具体的原因有待进一步的研究.

(2) 电位阶跃法

图5为苯胺在#2电极上电位阶跃法电聚合的电流-时间($i-t$)曲线,从图中可以看出,曲线出现一个峰,峰对应的时间为 t_{\max} .当 $t < t_{\max}$, i 与 t 成线性关系,当 $t > t_{\max}$ 时 $i-t$ 曲线呈下降趋势;聚合电流随着电位增大而增大,而 t_{\max} 随着电位的增大而减小.根据Thirsk电结晶理论^[13],当生长机理为无扩散控制的二维瞬时成核时,电流满足以下方程:

$$i = \frac{nF\pi M}{\rho} N_0 k^2 t \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1)$$

式中 M 为分子量, ρ 为沉积液浓度, N_0 为成核数, k 为电化学反应速率常数, t 为成核时间.从方程中得出,当时间 t 足够小时,其指数项可以忽略,则 i 与 t 近似成线性;当 t 足够大时 i 随 t 的增大呈下降趋势.由于 k 与电位成正比,电位从0.7 V增加到0.9 V, k 随之增大,因此 i 随之增大.图中 $i-t$ 曲线没有出现振荡现象^[14],说明二维瞬时成核生长仅

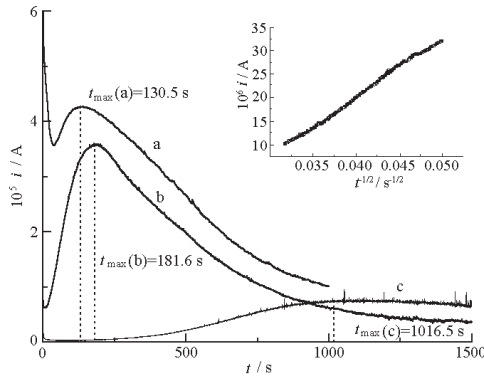


图5 苯胺在#2电极上恒电位聚合电流随时间变化曲线

Fig. 5 Variation of current with time of polymerization of aniline at #2 electrode

a) 0.9 V, b) 0.8 V, c) 0.7 V, vs SCE

Inset is the plot of $i - t^{-1/2}$ when $t > t_{max}$ (from curve a).

经历一个聚苯胺晶胞链段单层。当过峰以后,如图5内插图所示, i 变为与 $t^{-1/2}$ 成线性关系,与Thirsk所描述的线性扩散行为一致,说明电聚合过程已经由无扩散控制变成线性扩散控制。苯胺在Au电极上电位阶跃法电聚合与其在Au/AAO电极上聚合不同,没有出现最大电流,符合三维成核生长机理^[5-6, 13]的特征,这可能由于电聚合初始,Au电极表面形成的聚苯胺膜分布不均匀,而且在高电位下(大于0.7 V)生成的聚苯胺主要为氧化态,导电性能比较差^[15],使电极表面导电性不均匀,因此可能出现三维成核式生长。

此外,从图5可以发现,在0.7 V电位聚合, $i-t$ 曲线显示出现成核过程,但是图3扫描到0.7 V电位的循环伏安图没有出现表征成核过程的电流环,可见在研究聚合物成核过程时,电位阶跃法要比循环伏安法灵敏。

3) XRD 表征

图6为聚苯胺纳米管的XRD谱图,在 $2\theta = 20 \sim 22^\circ$ 附近出现2个宽衍射峰,说明聚苯胺管含有无定型相;在 $2\theta = 9.26^\circ, 13.25^\circ, 14.45^\circ, 20.33^\circ, 21.83^\circ$ 附近分别出现相对应的聚苯胺的衍射峰^[16-17],说明聚苯胺纳米管含有结晶相存在,进一步证实电聚合包含电结晶过程。可见,聚苯胺纳米管的结构同时包含结晶相和无定型相。

3 结论

本文用不同的电化学方法分别在不同基底的AAO模板中电聚合得到了聚苯胺纳米管,发现电极基底的形貌影响聚苯胺纳米管的形成,凹锥形的

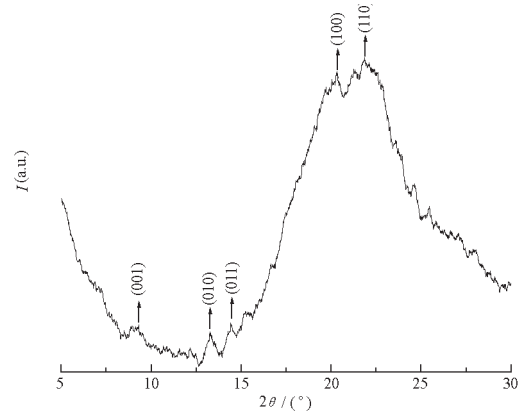


图6 聚苯胺纳米管的XRD谱

Fig. 6 XRD pattern of polyaniline tubules after removing AAO

polyaniline tubules were electrosynthesised by potential step method (potential = 0.9 V, vs SCE; time = 30 s)

基底有利于管的形成。电位阶跃和循环伏安实验结果揭示,聚苯胺在AAO模板中电聚合过程包含电结晶步骤,其生长机理至少分为二步:电聚合初始二维成核式生长形成一个聚苯胺晶胞链段单层,并且该成核式生长为非扩散控制的瞬时成核生长模式;单层形成后聚苯胺的生长过程变成线性扩散控制;而在Au电极上可能符合三维成核式生长模式。XRD实验结果表明电聚合聚苯胺的结构同时包含结晶相和无定型相,进一步证实电化学研究的结论。可见电化学方法结合金属电结晶理论,可以研究聚合物的电结晶过程。

致谢 感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室吴剑鸣老师在XRD测试中的协助

References

- Cai, Z.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*: 4138
- Zheng, Z. X.; Xi, Y. Y.; Dong, P.; Huang, H. G.; Zhou, J. Z.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Phys. Chem. Comm.*, **2002**, *9*: 1
- Champange, S. D.; Ferain, E.; Roa, C. J.; Roame, R. J.; Legras, R. *Eur. Polym. J.*, **1998**, *12*: 1767
- Bade, K.; Tsakova, V.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*: 2255
- Cordova, R.; Del Valle, M. A.; Artria, A.; Gomez, H.; Schrebler, R. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *377*: 75
- Mandic, Z.; Duic, L.; Kovacicsek, F. *Electrochimica Acta.*, **1997**, *42*: 1389
- Masuda, H.; Fukuda, F. *Science*, **1995**, *268*: 1446
- Zhang, Z. X. *Ultramicroelectrode electrochemistry*. Beijing: Science Press, 1998: 1-5 [张祖训. 超微电极电化学. 北京: 科学出版社, 1998: 1-5]

- 9 Mohilner, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, **84**: 3168
- 10 Bacon, J.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, **90**: 6596
- 11 Hand, R. L.; Nelson, R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, **96**: 850
- 12 Fletcher, S. *Electrochim. Acta*, **1983**, **28**: 917
- 13 Thirsk, H. R.; Harrison, J. A. A guide to the study of electrode kinetics. London: Academic Press Inc., 1972: 115
- 14 Armstrong, R. D.; Harrison, J. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1969**, **116**: 328
- 15 Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C. A.; Richter, F.; Epstein, A. J. *Synth. Met.*, **1987**, **18**: 285
- 16 Rannou, P.; Nechtschein, M.; Travers, J. P.; Beerner, D.; Wolter, A.; Djurado, D. *Synth. Met.*, **1999**, **101**: 734
- 17 Jozefowicz, M. E.; Laversanne, R.; Javadi, H. H. S.; Epstein, A. J.; Pouget, J. P. *Phys. Rev. B*, **1989**, **39**: 12598

The Growth Mechanism of Eletrosynthesized Polyaniline Nanotubules in Alumina Template*

Dong Ping Zhou Jian-Zhang Xi Yan-Yan Cai Cheng-Dong Zhang Yan Zou Xu-Dong
Huang Huai-Guo^{1,2} Wu Ling-Ling Lin Zhong-Hua

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005; ¹Xiamen Zijin Science and Technology Limited Company, Xiamen 361005; ²Fujian Zijin Research Institute of Mining and Metallurgy, Fujian Zijin Mining Industry Limited Company, Longyan 364200)

Abstract According to the theory on electrocrystallization of metal, the growth mechanism of polyaniline nanotubules in alumina template was studied by electrochemical methods, such as chronoamperometry, cyclic voltammetry. It was found that a chain monolayer of polyaniline crystal cell was formed by the two-dimensional instantaneous nucleation-growth without diffusion control during the initial stage of electropolymerization, and after forming the monolayer, the growing process of polyaniline tubules was controlled by diffusion instead. The results of XRD showed that the eletrosynthesized polyaniline structure is composed of both the crystalline phase and the amorphous phase, consistent with the electrochemical experiment results. Meanwhile, it is possible that the crystallization of polymer can be studied by electrochemical methods with the theory on electrocrystallization of metal.

Keywords: Polyaniline, Nanotubule, Anode alumina(AAO) template, Electropolymerizaion, Growth mechanism