

## 制备导电聚合物 - 半导体纳米颗粒自组装膜\*

李东升

吕功煊

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

关键词: 逐层自组装, 纳米结构复合膜, 制备

有机 - 无机纳米复合材料在高级功能器件制造中有巨大的应用前景。这些器件中需要控制其中各个组分在纳米、甚至分子尺度上的取向<sup>[1]</sup> (orientation)和组织<sup>[2]</sup> (organization), 因为它们的功能强烈地依赖于其局部化学微环境和相关结构的尺寸。近年来, 逐层自组装 (Layer-By-Layer Assembly) 技术作为一种制备多层超薄复合膜的新方法已引起广泛关注。采用具有相反电荷的聚电解质与表面修饰的纳米颗粒, 通过逐层自组装过程, 是制备分子有序排列的纳米多层复合结构膜材料的重要方法之一。

聚苯胺类导电聚合物易合成、价格低廉、稳定性好, 是最具应用潜力的聚合物电子材料之一。同时 II-VI 族半导体已被证明是一类重要的光学、光电材料, 其纳米颗粒已经与聚合物、玻璃、沸石等制成不同形式的复合材料。本文应用逐层自组装技术制备了两种聚合物/半导体纳米颗粒复合膜, 并研究了制备条件对复合膜结构的影响, 对自组装过程中缺陷形成的主要原因进行了初步探讨。

## 1 实验部分

聚乙烯亚胺 (PEI, 分子量为 50 ~ 60000)、聚对磺基苯乙烯 (PSS, 分子量为 70000) 为分析纯, 购于 ACROS 公司, 使用前未进一步处理。苯胺为北京化工厂生产, 分析纯, 经在氮气保护下蒸馏两次。磺酸化聚苯胺 (SPAN) 参照文献 [3] 合成。硫化镉纳米颗粒依照文献 [4] 合成: 黑暗中先将 25 mL 的  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的异丙醇溶液通

氮气 20 min 除去氧气, 而后注入 0.8 mL 的  $\text{H}_2\text{S}$  气体 ( $\text{Cd}^{2+} : \text{S}^{2-} = 4 : 1$ ), 剧烈搅拌 5 min, 得到亮黄色的纳米硫化镉颗粒 (Q-CdS) 的异丙醇溶液, 此溶液在黑暗中氮气保护下可稳定存放数日。

自组装纳米复合膜的制备方法如下 (以 SPAN/Q-CdS 自组装膜为例):

(1) 载体预处理: 载体 (载玻片、石英玻璃、钢锡氧化物导电玻璃 (ITO) 等) 用蒸馏水清洗后浸入 0.2% (质量分数) 的聚乙烯亚胺 (PEI) 水溶液中保持 15 min, 待表面吸附一层聚乙烯亚胺后取出, 用蒸馏水多次洗涤, 而后在氮气中干燥。此时膜表面呈正电性。

(2) 吸附 SPAN: 经预处理的载体浸入 0.23% (质量分数) 的 SPAN 溶液中保持 15 min, 待 PEI 表面吸附一层 SPAN 后, 用水洗除去表面松散层, 置于氮气中干燥。此时膜表面电性反转, 呈负电性。

(3) 吸附 Q-CdS: 将载体接着浸入新制的纳米 CdS 溶液, 在 SPAN 表面吸附一层 Q-CdS 颗粒后, 用无水乙醇洗去表面松散层, 氮气中干燥。

(4) 重复 (2)、(3) 两步, 即可制备多层的 (SPAN/Q-CdS)<sub>n</sub> 复合膜。

样品的紫外 - 可见光谱及吸光度测量用抛光后的石英玻璃基片作载体。接触角测量采用日本协和科学株式会社的 CA-A 型接触角测量仪。自组装膜的透射电子显微镜像以覆有碳膜的铜网为载体, 采用日本 JEM-1200EX/S 型透射式电子显微镜。原子力显微镜图象在日本岛津 SPM-9500 型扫描探针显微镜上进行, 采用氮化硅探针、恒压工作模式。自

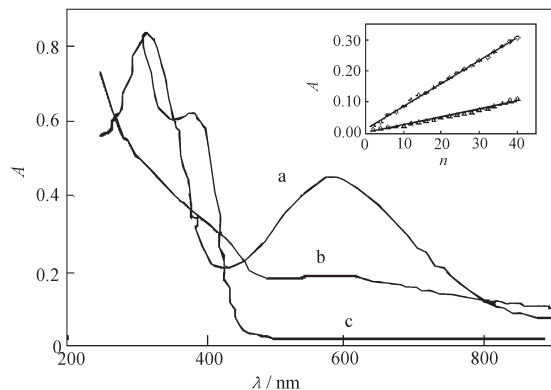


图1 不同样品的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra

- (a) the solution (pH = 12.0) of SPAn; (b) the composite film of (SPAn/Q-CdS)<sub>40</sub> deposited on quartz; (c) the Q-CdS colloids in 2-propanol  
◇: absorbance at 380 nm; △: absorbance at 560 nm

组装膜的 XPS 分析以 ITO 导电玻璃作为载体, 在英国 VG Scientific 公司的 VG-ESCALAB 210 型电子能谱仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 自组装膜的紫外-可见光谱

自组装复合膜 (SPAn/Q-CdS)<sub>40</sub> 的紫外-吸收光谱见图 1, 在 580 nm 波长处存在与碱性条件下导电聚合物 SPAn 相似的吸收带; 同时可看出复合膜中 Q-CdS 的吸收临界值约为 480 nm, 较分散于异丙醇中的 Q-CdS 吸收临界值 450 nm 发生了明显的红移. (SPAn/CdS)<sub>40</sub> 膜的紫外-可见光谱是碱性 SPAn 溶液与 Q-CdS 吸收光谱的加和, 这间接证明自组装过程是成功的.

自组装膜 (SPAn/Q-CdS)<sub>n</sub> 在波长 380 nm 与 560 nm 的吸光度随自组装膜层数 (n) 的变化关系可以看出, 随着自组装膜的层数增加, 其吸光度线性增加. 因为在一定条件下, 吸光度与光经过被测物质的光程长度成正比, 即吸光度与复合膜的厚度成正比例. 自组装过程中每增加一个双层 (SPAn/Q-CdS) 的吸光度增加值基本相同, 证明每个双层增加的厚度相同, 表明自组装膜 (SPAn/Q-CdS)<sub>40</sub> 具有较好的有序结构. 自组装膜 (PSS/Q-CdS)<sub>40</sub> 的紫外-可见光谱分析具有类似的特征 (图 2).

### 2.2 逐层自组装膜制备条件考察

#### 2.2.1 浸入时间对自组装层厚度的影响

在一定条件下, 吸光度与光经过被测物质的光

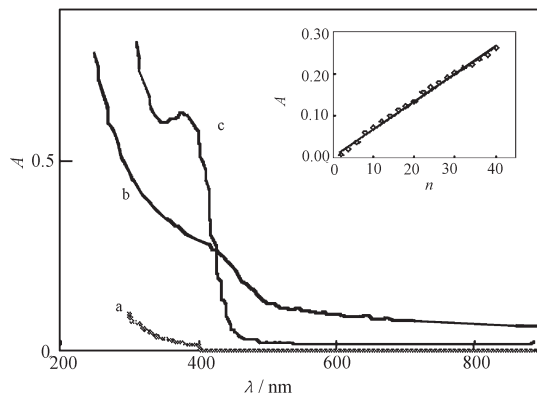


图2 不同样品的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra

- (a) the solution of PSS; (b) the composite film of (PSS/Q-CdS)<sub>40</sub> deposited on quartz; (c) the Q-CdS colloids in 2-propanol

程长度成正比, 即吸光度与复合膜的厚度成正比. 图 3 为载体浸入 SPAn 或 Q-CdS 溶液中不同时间在 580 nm 和 380 nm 处吸光度增加值的变化. 对于 SPAn, 浸入 5 min 内 SPAn 吸附量即达到饱和, 以后 60 min 无明显变化. 而浸入 Q-CdS/异丙醇溶液中时, Q-CdS 吸附量约 10 min 基本饱和, 以后略有增加.

#### 2.2.2 SPAn 溶液的 pH 值对自组装层厚度的影响

分别配制 pH = 7.0、9.0、11.0、13.0 的 SPAn 溶液, 保持其它条件相同, 制备 (SPAn/CdS)<sub>n</sub> 自组装膜, 测量其在 380 nm (图 3) 波长的吸光度随层数 n

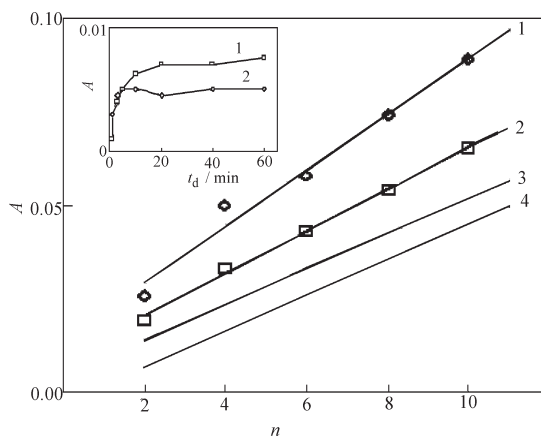


图3 (SPAn/Q-CdS)自组装膜形成过程中位于 380 nm (曲线 1)和 580 nm (曲线 2)的吸收变化

Fig. 3 The absorbance at 380nm (curve 1) and 580nm (curve 2) vs time of deposition

- ◇: SPAn, □: Q-CdS, (1)pH = 7.0, (2)pH = 9.0, (3)pH = 11.0, (4) pH = 13.0

变化关系. 随着 SPAn 溶液的 pH 值降低, 每组装一个双层的膜吸光度增加值(直线的斜率)增大, 也就是双层膜的厚度增大. 部分的原因是 pH 对膜形成过程的荷电环境有明显影响, 当溶液的 pH 较大时, 由于 OH<sup>-</sup> 浓度增加, 荷电导致 SPAn 的吸附量减小, 膜厚度减小; 相反, 在 pH 比较小的条件下, OH<sup>-</sup> 的影响较弱, 此时 SPAn 的吸附量增加, 相应的双层膜厚度增加.

### 2.3 接触角测量

膜材料的接触角是由其最表面层的性质决定, 可以通过测量接触角来了解其表面层的性质. 图 4 为自组装膜 S/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>n</sub> 和 S/PEI/(PSS/Q-CdS)<sub>n</sub> 不同表面层时的水接触角. 经亲水处理后的载波片 S 的水接触角约为 15.9°, 表面吸附一层聚乙烯亚胺 PEI 后接触角变化为 34.3°, 进一步吸附一层 SPAn 后接触角上升到 60.5°, 再吸附 Q-CdS 颗粒后又下降为 49.7°, 重复吸附 SPAn 与 Q-CdS 观察到接触角有规律的变化, 这表明自组装膜的表面层特性在膜的形成过程中的交替变化.

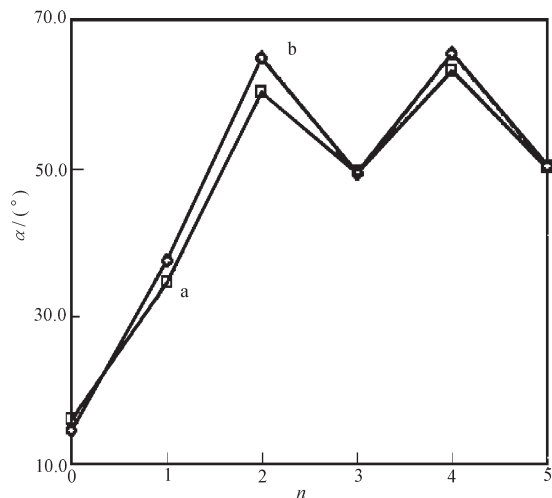


图 4 不同自组装膜形成过程中的接触角变化

Fig. 4 Contact angles of multilayer films as a function of the composition of the surface

a—(SPAn/Q-CdS)<sub>n</sub>, b—(PSS/Q-CdS)<sub>n</sub>

### 2.4 自组装膜的 X 光电子能谱分析

自组装复合膜 ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub> 的 XPS 全谱(未给出)表明其元素组成为 C、N、O、Cd、S 等. 镉元素的化学态由俄歇参数法确定为 CdS (图 5). 硫元素存在两种不同化学态, 结合能 161.67 eV 是 Q-CdS 中的 S<sup>2-</sup> 离子, 结合能 168.22 eV 是导电聚合物 SPAn 中 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的 S<sup>6+</sup>. ITO/PEI/

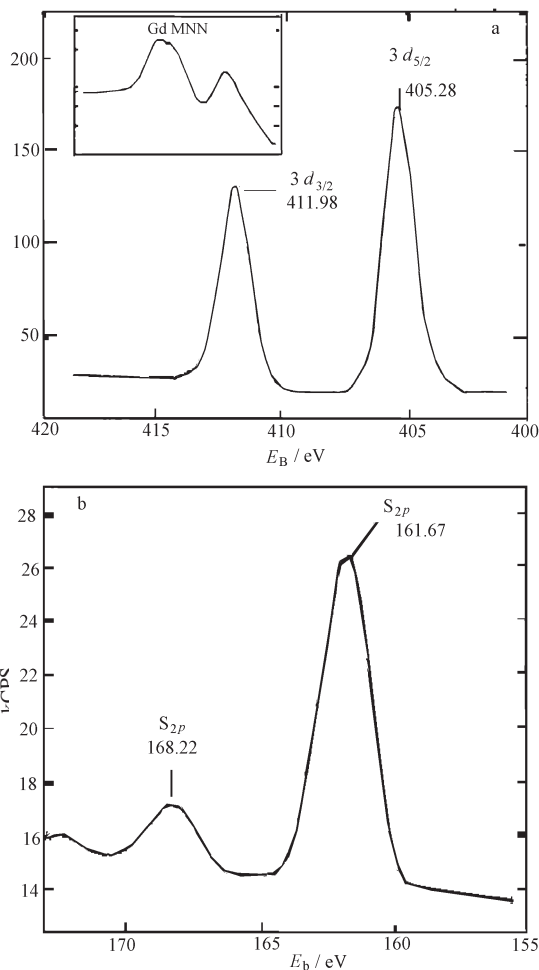


图 5 ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub> 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub>

(a) Cd 3d, (b) S 2p. The inset is AES spectra of Cd MNN

(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub>/SPAn 膜的 XPS 谱与 ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub> 类似, 这是因为复合膜中一个单层的厚度小于 XPS 分析的检测深度(约 10 nm). 所以得到的并不是一个单层的信息, 而代表数个双层的化学组成.

### 2.5 原子力显微镜分析自组装膜的表面形貌

原子力显微镜对自组装膜的表面形貌分析表明(图 6), 复合膜 S/PEI/SPAn 的表面平整, 无纳米颗粒存在. 吸附 Q-CdS 颗粒后的 S/PEI/SPAn/Q-CdS 复合膜表面出现明显的 Q-CdS 颗粒, 直径约为 50 nm, Q-CdS 并未完全覆盖载体表面, 说明自组装过程中每吸附一层的表面覆盖率未能达到 100%, 这可能是导致自组装复合膜的有序性受到影响的主要原因. 对比多层自组装膜 S/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub> 和 S/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>10</sub> 的

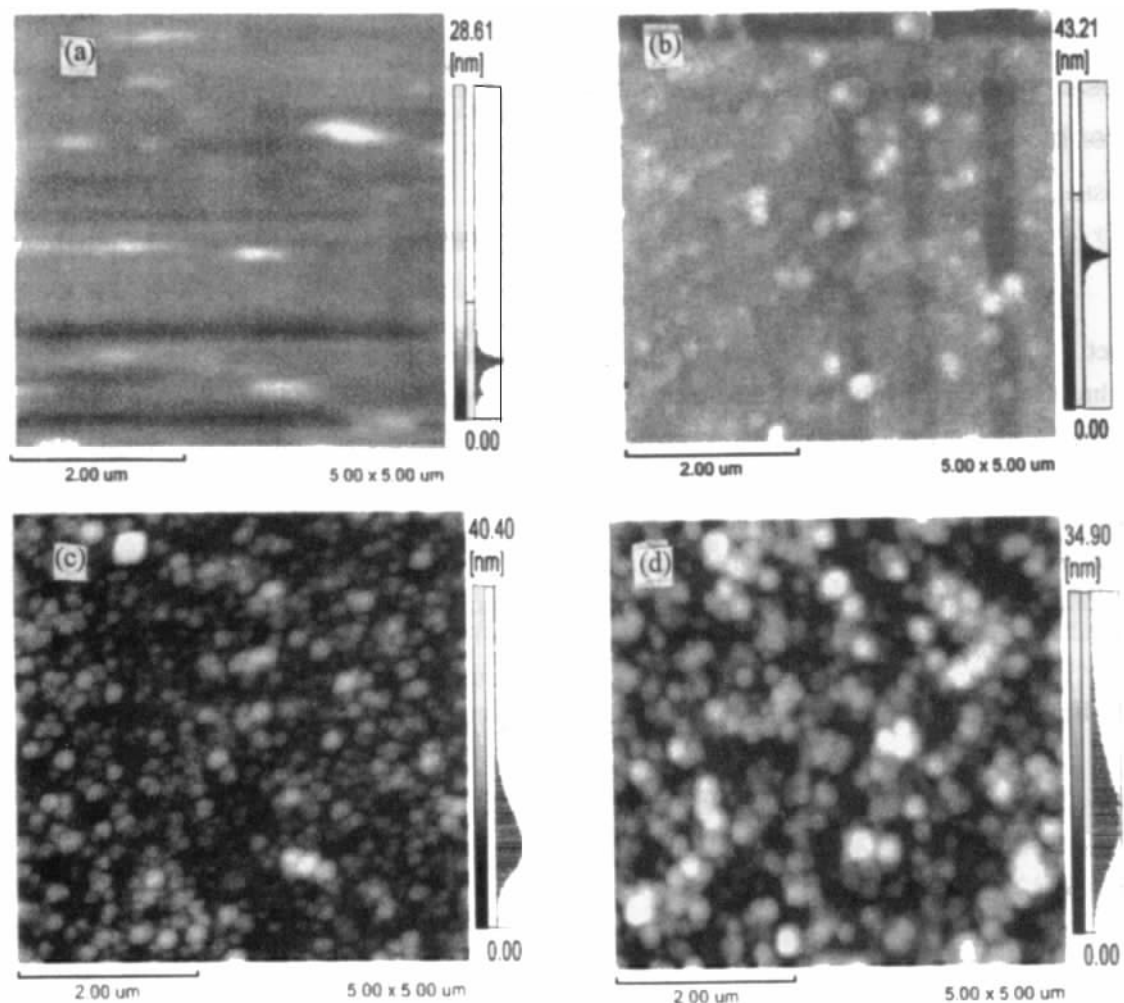


图 6 不同样品的 AFM 像, (a)ITO/PEI/SPAn; (b)ITO/PEI/SPAn/Q-CdS;  
(c)ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub>; (d)ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>10</sub>

Fig. 6 AFM pictures of (a)ITO/PEI/SPAn; (b)ITO/PEI/SPAn/Q-CdS;  
(c)ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>5</sub>; (d)ITO/PEI/(SPAn/Q-CdS)<sub>10</sub>

AFM 图像,随着自组装膜层数的增加, Q-CdS 纳米颗粒的直径略有增大. 另外,从 AFM 图像左侧相应的膜表面垂直高度分布可看出,随着自组装膜层数的增加,其表面粗糙度增加,这可能是两膜最外层组装条件差异所致. 在这一过程中,每吸附一层的覆盖率一般不能达到 100%,随着自组装膜的层数增加,其表面粗糙度逐渐增大.

### 3 结论

利用层层自组装技术可以方便地制备了 SPAn/Q-CdS、PSS/Q-CdS 有机-无机纳米复合膜. 研究表明,保证自组装目标物种的有效吸附是复合膜制备的关键, pH 和吸附时间对双层复合膜形成有重要影

响. 自组装复合膜中 Q-CdS 颗粒直径较其于分散体系中略有增大. 随着自组装膜层数的增加,膜的粗糙度增加. 自组装过程中每吸附一个单层其表面覆盖率不能达到 100%,这是影响自组装复合膜的有序性的主要原因.

### References

- 1 Decher G. *Science* **1997**, **277**: 1232
- 2 Meiners J C, Elbs H, Ritz A, Mlynek J, Krausch G. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **80**: 2224
- 3 Yue J, Epstein A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 2800
- 4 Hu K, Brust M, Bard A J. *Chem. Mater.* **1998**, **10**(4): 1160

## Synthesis of Conductive Polymer/Semiconductor Nanocomposite Films by Layer-by-layer Assembly Techniques

Li Dong-Sheng      Lu Gong-Xuan

(*State Key Laboratory for Oxo Synthesis & Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000*)

**Abstract** Using layer-by-layer self-assembly technique, we have successfully constructed nanostructured composite films of conjugated polymer (sulfonic acid ring substituted polyaniline, SPAn)/ semiconductor nanoparticles(Q-CdS). The processes synthesis have been studied by UV-Vis, contact angle measurement, XPS and AFM techniques. The results indicated that the self-assembly processes were dependent on the pH of the solution of each component and the doping time. It has been found that the roughness of the assembled nano-composite films increases as the layer number increases. The main reason can be attributed to the generation of adsorption defects from partially adsorbed film surface in film fabrication processes.

**Keywords:** Layer-by-layer self-assembly, Nanocomposite films, Preparation