

聚苯胺纳米点的氧化还原态与其库仑台阶效应

周剑章, 翁少煌, 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, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用电化学恒电位法结合模板法制备聚苯胺纳米点阵列, 导电原子力显微镜研究处于不同氧化还原态的聚苯胺纳米点的 $I \sim V$ 特性, 发现只有处于部分氧化态 (导电态) 的聚苯胺纳米点才出现库仑台阶效应, 还原和全氧化态聚苯胺纳米点不显示库仑台阶。初步探讨了上述现象。

关键词: 聚苯胺纳米点; 氧化还原态; 库仑台阶效应

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年来, 关于金属岛和半导体量子点体系的单电子隧穿和库仑阻塞效应研究不断见诸报道, 金属岛和半导体量子点由于单电子隧穿和库仑阻塞效应 (单电子行为), 其伏安 ($I \sim V$) 特性将出现库仑台阶。基于单电子过程构建纳米器件, 特别是能够在室温下运行的纳米器件是纳米科技领域的一个前沿课题^[1-3], 但关于导电聚合物量子点的单电子隧穿和库仑阻塞效应却鲜见报道。作者此前利用 AAO 模板法电化学制备了部分氧化态的导电聚苯胺纳米点阵列, 借助导电原子力显微镜 (C-AFM) 表征其形貌和导电性能, 在室温下观察到导电聚苯胺纳米点的库仑台阶效应^[4]。

众所周知, 聚苯胺随着其掺杂程度的不同而呈现还原态、部分氧化态和全氧化态等 3 种氧化还原态, 进而表现出不同的导电性能。关于出现单电子传输性质的导电聚苯胺纳米点, 其库仑台阶效应是否与氧化还原态有关, 至今仍未见报道。为此, 本文应用电化学方法改变聚苯胺纳米点氧化还原态, 测定处于不同氧化还原态的聚苯胺纳米点的 $I \sim V$ 特性, 观察聚苯胺纳米点在不同掺杂态 (氧化态) 下的库仑台阶行为变化。这一研究将深化聚苯胺纳米点单电子过程的认识, 扩展不同氧化态聚苯胺纳米点的应用。

1 实验

1.1 试剂

苯胺 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 经减压蒸馏精制; 高氯酸, 草酸, 磷酸 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为三次蒸馏去离子水 (简称三次水)。

1.2 工作电极 AAO/Au 的制备

采用 Masuda 提出的两步法^[5], AAO 模板先在草酸溶液中经阳极氧化, 制得孔径约为 40 nm 的样板。溶解该模板的阻挡层后, 在工作面溅射 250 ~ 300 nm 厚的金 (JS2S-80D 磁控溅射台, 北京创威纳科技有限公司), 即得 AAO/Au 电极。

1.3 不同氧化还原态聚苯胺纳米点阵列的制备及电化学表征

以电化学恒电位聚合法制备聚苯胺纳米点^[4,6], 电化学循环伏安法表征其氧化态的变化。实验仪器 CH 1660 电化学分析仪 (CH Instruments, Austin, TX, USA), 三电极体系, 工作电极即 AAO/Au 电极, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所指电位均相对于 SCE。实验步骤: 先在 0.5 mol/L 苯胺和 1.0 mol/L 高氯酸合成底液中于 0.9 V 电位下短时间 (0.5 s) 电聚合。然后在 1.0 mol/L 高氯酸溶液中分别于 -0.2, 0.45 和 0.9 V (vs SCE) 下恒电位极化 600 s 完成

电化学掺杂,使其形成不同的氧化还原态,接着在5%的磷酸溶液中浸泡 12 h以上去除模板阻挡层,表面经三次水反复冲洗干净,用高纯氮气吹干.

1.4 聚苯胺纳米点形貌及 I~V特性测量

聚苯胺纳米点阵列形貌表征使用扫描电子显微镜(LEO1530场发射电子显微镜,德国 LEO 公司),I~V测量使用扫描探针显微镜(Molecular Imaging Cop.,美国)按 Current Sensing AFM 模式,室温(约 300 K)下测试.测量体系的双隧道结由 AFM 针尖(Pt)聚苯胺纳米点,以及聚苯胺纳米点金基底构成^[4].

2 结果与讨论

图 1 示出聚苯胺纳米点阵列的循环伏安曲线.图中,除了出现指认为该聚苯胺纳米点阵列的还原态部分氧化态间氧化还原的 A-A 峰和部分氧化态全氧化态间氧化还原 C-C 峰外,还出现另一 B-B 峰,且 B-B 峰的电流明显比 A-A 和 C-C 大了很多,与该峰对应的应该是低聚体(二聚体或者三聚体)的氧化还原反应,这与长时间电聚合制备的聚苯胺显然不同,说明在短时间聚合过程中,主要生成寡聚的聚苯胺^[7].而在电位扫描下,聚苯胺发生了可逆的氧化还原,呈现不同的氧化态和导电性质:全氧化态和还原态均为绝缘体,部分氧化态为导体,导电性质决定于掺杂程度及其有序度.根据以上实验,可以得出在 -0.2,0.45 和 0.9 V 电位下掺杂的纳米点阵列,其氧化还原态分别处于还原态,部分氧化态和全氧化态.据此本文选择这 3 个典型电位恒电位极化聚苯胺纳米点阵列,考察其不同氧化还原态的 I~V 特性.

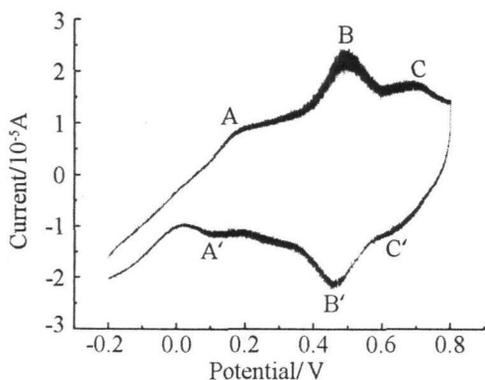


图 1 聚苯胺纳米点阵列的循环伏安图

Fig 1 Cyclic voltammogram of PANI nanodots array in 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄ solution (scan rate: 100 mV/s)

图 2 是聚苯胺纳米点阵列典型的扫描电子显微镜(SEM)照片.如图,氧化还原态之改变看不到形貌有明显变化,而溅射的 Au 基底呈现出 AAO 模板的正六边形痕迹,其中显示出 AAO 模板的孔洞,聚苯胺纳米点即生长在孔洞中.

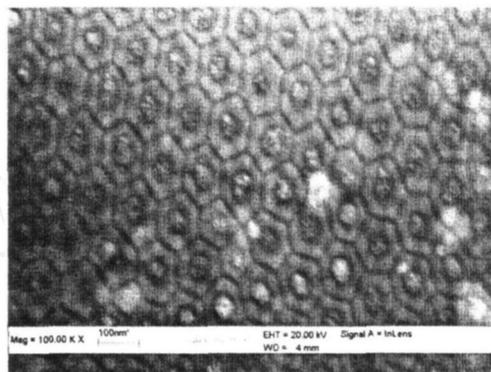


图 2 金基底上聚苯胺纳米点阵列的 SEM 图像

Fig 2 SEM image of array of PANI nanodots

图 3 是由 C-AFM 得到的纳米点阵列形貌照片,C-AFM 同时可以测量指定位置纳米点的 I~V 特性(如图 3 中 A 点).由图可见,聚苯胺纳米点生长在孔洞中,尺寸大约 40 nm,与 AAO 模板的孔径大小相当.图 4 是室温下测定的不同导电态聚苯胺纳米点的 I~V 曲线.图中显示,处于全氧化态(极化电位为 0.9 V)的聚苯胺纳米点,其 I~V 曲线在整个扫描偏压范围内呈一条过零点的直线;而处于部分氧化态(极化电位为 0.45 V)的聚苯胺纳米点,则其 I~V 曲线则出现库仑台阶,台阶宽度大约为 1.9 V,比通常的金属岛和半导体量子点的台阶宽度大;但处于还原态(极化电位为 -0.2 V)的聚苯胺纳米点,其 I~V 曲线在负偏压范围内有微弱的电流台阶,这可能是因为电化学方法制备的还原态聚苯胺总是含有少量的部分氧化态.为了验证这一点,本文还测量了还原态聚苯胺的紫外可见吸收光谱.从图 5 可见,在约 630 nm 处出现较微弱的宽峰,指认为非掺杂部分氧化态(emeraldine base)分子链内从苯环向醌环的电子转移谱带^[8].这就证明了在上述制备的还原态聚苯胺纳米点也跟块体聚苯胺一样,仍存在少部分氧化态.

通过以上比较,得出无掺杂的还原态和过度掺杂的全氧化态的聚苯胺纳米点均不产生库仑台阶效应,只有合适掺杂的部分氧化态聚苯胺纳米点才能产生单电子隧穿和库仑阻塞效应.根据聚苯胺的

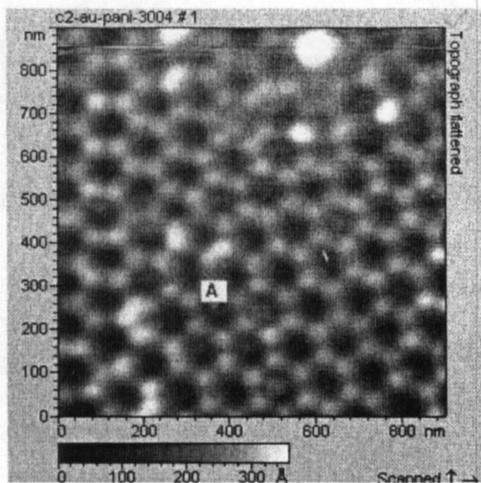


图 3 金基底上聚苯胺纳米点阵列的 C-AFM 图像
Fig 3 C-AFM image of PANI nanodots array

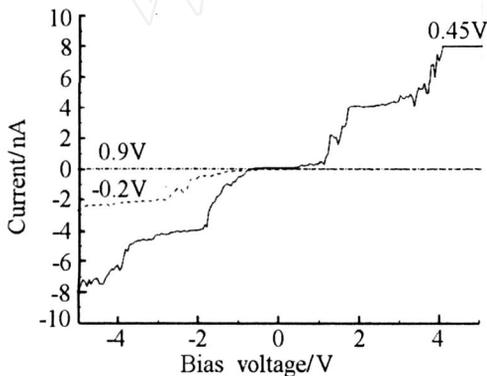


图 4 室温下不同氧化还原态聚苯胺纳米点的 I~V 曲线
Fig 4 I~V characteristics of the different oxidized forms PANI nanodots at room temperature

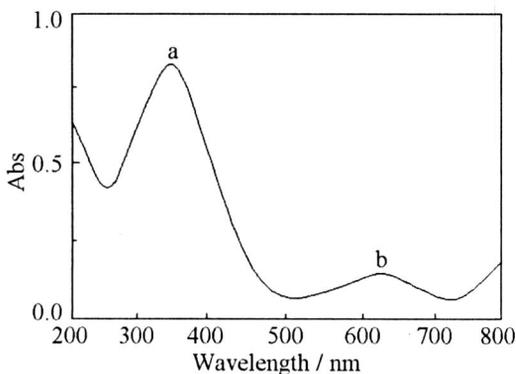


图 5 还原态聚苯胺纳米点阵列的紫外可见吸收谱
Fig 5 UV-Vis adsorption spectrum of PANI nanodot array with reduced state

导电机理和半经典模型,属于绝缘体的还原态聚苯胺经一定程度电化学氧化(掺杂)后生成极化子晶

格,而过度氧化的,可能导致极化子晶格消亡.在部分氧化态聚苯胺中,存在未掺杂的绝缘区和充分掺杂的岛状极化子晶格(视作金属岛,直径约 20 nm),电子和空穴通过隧穿效应在金属岛间传输从而导电^[9-11].由于本文制备的聚苯胺纳米点尺寸与极化子晶格金属岛的接近,从其导电机理看,可形象化地将导电聚苯胺纳米点想象为“电孤岛”,孤岛的核心由极化子晶格构成.纳米点与金基底间的接触以及纳米点与 C-AFM 探针间的接触构成了两个隧道结.聚苯胺纳米点恰如可在其中陷俘基本粒子非常小的椭球状区域,并且表现出一定的量子特征.如果对隧道结施加外电场,将会有荷电粒子注入孤岛.而且,在孤岛内,粒子的热激发能小于静电能,阻止这些粒子逃逸孤岛.

3 结 论

选择适宜的电化学环境可以控制聚苯胺纳米点的氧化还原态,进而调控纳米点的 I~V 特性,特别是其库仑台阶出现和消失.聚苯胺纳米点的库仑台阶可调控性,或者说这一独特电学效应是目前其它能出现库仑台阶的金属或半导体量子点所不具备的,因此有望在今后有关聚苯胺纳米点的纳米电子器件开发中得到应用.

参考文献 (References):

- [1] SUN Jie (孙捷), JN Peng (金鹏), WANG Zhanguo (王占国). Research progress of electronic properties of self-assembled semiconductor quantum dots [J]. Acta Metallurgica Sinica (in Chinese), 2005, 41 (5): 463-470.
- [2] Chen F, Tao N J. Electron transport in single molecules: from benzene to graphene [J]. Acc Chem Res, 2009, 42 (3): 429-438.
- [3] Ono Y, Fujivara A, Nishiguchi K, et al Manipulation and detection of single electrons for future information processing [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97 (3): 031101.
- [4] Weng Shaohuang (翁少煌), Zhou Jianzhang (周剑章), Wen L (文莉), et al Preparation of PANI nanodots array and the Coulomb staircase phenomena [J]. Chem J Chinese Univ (in Chinese), 2006, 27: 2179-2181.
- [5] Masuda H, Fukuda K Ordered metal nanohole array made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268: 1466.

- [6] Dong Ping (董平), Zhou Jian-Zhang (周剑章), Xi Yan-Yan (席燕燕), et al The growth mechanism of electro synthesized polyaniline nanotubules in alumina template [J]. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2004, 20 (5): 454-458.
- [7] Yang H J, Bard A J. The application of fast scan cyclic voltammetry: Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions [J]. J Electroanal Chem, 1992, 339: 423-449.
- [8] McCall R P, Ginder J M, Leng J M, et al Spectroscopy and defect states in polyaniline [J]. Phys Rev B, 1990, 41 (8): 5202-5213.
- [9] Zuo E, Angelopoulos M, MacDiamid A G, et al. Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system [J]. Phys Rev B, 1987, 36: 3475-3478.
- [10] Javadi H H S, Zuo F L, Cromack K R, et al Charge transport in the "emeraldine" form of polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1989, 29: E409-E416.
- [11] MacDiamid A G, Chiang J C, Richter A F, et al Polyaniline: a new concept in conducting polymers [J]. Synthetic Metals, 1987, 18: 285-290.

Redox State of Polyaniline Nanodot and its Coulomb Staircase Effect

ZHOU Jian-zhang, WENG Shao-huang, LIN Zhong-hua*

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

Abstract: Polyaniline nanodot array had been fabricated in AAO template with potentiostatic method and the $I \sim V$ characteristics of nanodots with different redox states were measured by conducting atomic force microscope (C-AFM) in atmosphere at room temperature. We found that only nanodots in partial oxidation state exhibit coulomb staircase in the $I \sim V$ curves, while those in the full oxidation state and reduced state do not. The above phenomena were discussed preliminarily.

Key words: PANI nanodot; redox state; Coulomb staircase effect