

[通 讯]

化学修饰阳极氧化铝模板法合成小尺寸聚苯胺纳米线*

周剑章 董平 蔡成东 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)

摘要 利用表面活性剂对阳极氧化铝(AAO)模板进行化学修饰,发展了模板合成法,从而得到更小尺寸的聚苯胺纳米管、线。在表面活性剂十八烷基脂肪酸(R18)修饰下,在14 nm孔径的AAO模板中合成7 nm的纳米线。对不同表面活性剂的比较后发现,通过改变修饰表面活性剂上烷基链长可以对所制备的聚合物纳米管、线的直径进行调控。

关键词: 模板的化学修饰, AAO模板, 小尺寸聚合物纳米线

中图分类号: O646

近年来,模板法作为一种简单有效的方法被广泛用于合成纳米材料及其有序阵列,如聚合物、金属、半导体纳米管、线及碳纳米管等^[1-3],尤其是导电聚合物纳米管、线及其阵列的制备。如Martin等^[4-6]采用聚合物膜或阳极氧化铝(AAO)模板合成出了直径在30~400 nm之间的各种聚合物纳米管、线;Demoustier-Champagne及Sophie等^[7-11]合成出20~100 nm直径的聚合物纳米管、线;Schultze等^[12-13]在多孔硅模板中电聚合得到直径约50 nm的聚噻吩纳米线。有研究发现^[14-17],模板法合成的导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯、聚3-甲基噻吩)纳米线或管的导电性能比起块体材料有很大的增强,而且直径越小,导电性越好,几纳米直径的纳米丝甚至可比块体材料导电性提高一个数量级。因此,研究合成更小尺寸纳米管线的方法具有很重要的意义。目前,几纳米直径的导电聚合物纳米线(丝)是通过模板(如MCM模板)制得的^[18-19],其它如平板印刷法尚难以实现。通过模板制备的纳米管线其直径直接取决于模板的孔径,一般是先制得相应孔径的模板然后再制备所需的纳米管线。相对于其它模板,AAO模板的多孔性和有序性都很好,能够在较大面积上构筑有序的纳米阵列。AAO模板的孔径最小一般可以做到5 nm左右。但是,随着孔径的减小,特别是小于10 nm时,要求的制备条件变得越发苛刻,同时模板的缺陷和无序性大大增加了。因此,单

通过减小AAO模板孔径的方法来制备更小直径的纳米线、管及其有序阵列是相当困难的。

鉴于此,我们提出对模板中制备的纳米管、线进行尺寸调控的化学修饰法。由于AAO孔壁的表面带正电荷^[20-21],带负电荷的表面活性剂亲水端便通过静电作用或化学键合作用吸附于AAO孔壁表面,于是表面活性剂另外一端,憎水端形成了一憎水层,该憎水层的存在使得亲水的聚合物单体溶液进入AAO孔内时在空间上受到了约束,液柱的直径减小,导致电聚合生长聚苯胺纳米线、管的直径也随之减小。

1 实验

AAO模板采用Masuda的两步法制备^[22]。实验中采用的AAO模板的孔径有两种,即约50 nm的草酸模板(在草酸介质中氧化制备)和约15 nm硫酸模板(在硫酸介质中氧化制备)。在AAO模板的一面溅射一层约250 nm厚的金,用指甲油包封,作为后续苯胺电聚合的工作电极,以下简称AAO/Au电极。将AAO/Au电极分别浸入以下表面活性剂溶液中24 h(40 °C):0.01 mol·L⁻¹十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDS, CH₃(CH₂)₁₁SO₃Na),十八烷基脂肪酸(octadecanoic acid, R18, CH₃(CH₂)₁₆COOH)和十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr)。取出后用三次

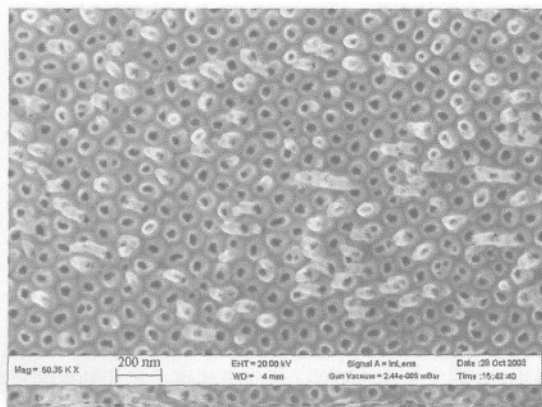


图1 草酸模板中苯胺短时间电聚合后溶去模板的 SEM 图像

Fig. 1 SEM image of PANI polymerized for short-time (0.5 s) in oxalic AAO template

White protrudent rings are PANI, black solid circles are gold substrates.

蒸馏水清洗。

聚苯胺纳米管、线采用电化学方法聚合,即循环伏安法或恒电位法^[23]。电化学实验在 CHI660 电化学分析仪(CH Instruments, Austin, TX, USA)上进行,采用三电极体系,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,文中所有电位均相对于饱和甘汞电极。扫描电镜使用 LEO1530 (德国)高分辨率场发射扫描电子显微镜,实验前先将 AAO 模板用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液溶去 AAO 模板。透射电镜使用 JEM-100CX II 透射电子显微镜(日本),实验前先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液溶去 AAO 模板,然后通过超声波将纳米管、线从电极基底转移到

乙醇溶液中。

2 结果与讨论

首先采用阴离子表面活性剂 SDS 对模板进行了修饰。图 1 是在草酸模板中苯胺短时间电聚合 ($< 0.5 \text{ s}$) 后的 SEM 图像。从图可见,聚苯胺刚刚从金基底沿着 AAO 模板生长,尚未形成管或线结构。图中白色突出的外环为聚苯胺,里面黑色圆圈部分为金基底。图 2 是苯胺较长时间 (15 s) 电聚合的 SEM 图像。从图中可见明显的聚苯胺管状结构,直径大约为 50 nm,与模板的孔径基本相符。这表明,在没有任何修饰的情况下,聚苯胺纳米管是沿着 AAO 孔壁生长的。图 3 是修饰了 SDS 的草酸模板中短时间 ($< 0.5 \text{ s}$) 聚合苯胺的 SEM 图像。从图中可见,在中间的聚苯胺(白点)与外围的 AAO 管壁(白环)之间存在明显的间隔(大约 5 nm)。图 4 和图 5 分别是在草酸模板中没有修饰和修饰了表面活性剂 SDS 制备得到的聚苯胺纳米管的 TEM 图像。从图中可知,修饰 SDS 后得到的聚苯胺纳米管的直径 (40 nm) 比没有修饰的 (50 nm) 要小大约 10 nm。实验结果说明,用表面活性剂 SDS 对 AAO 模板进行修饰后,可以得到更小尺寸的聚合物纳米管。不过有意思的是,在硫酸模板中,无论修饰 SDS 与否,得到的聚苯胺纳米线的直径都基本上一样。这应与 SDS 在硫酸模板中的修饰作用较弱有关。我们认为,SDS 在草酸模板中修饰作用较强,而在硫酸模板中修饰作用较弱,其原因可能是由于不同酸制备的模板中 AAO 表面通过共价结合或以水合

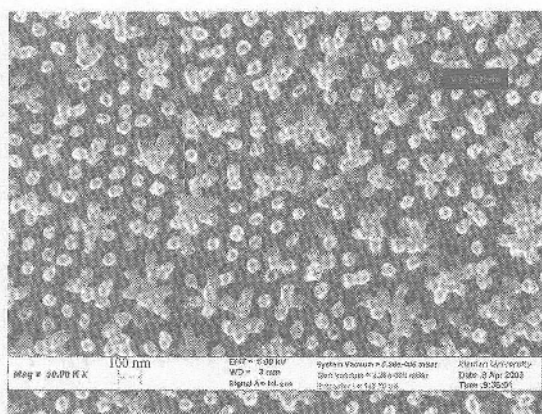


图2 草酸模板中苯胺较长时间电聚合后溶去模板的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of Array of PANI nanotubes polymerized in oxalic AAO template for long time (15 s)

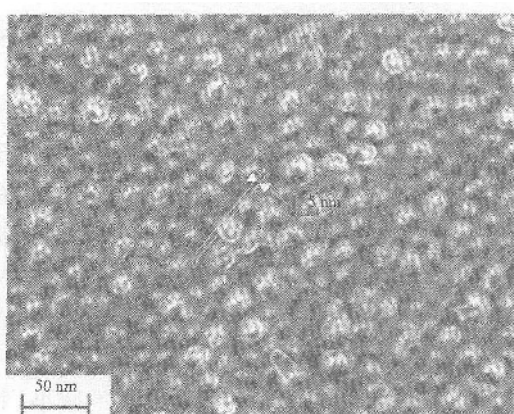


图3 修饰 SDS 的草酸模板中苯胺短时间电聚合的 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of PANI polymerized for short-time (0.5 s) in oxalic AAO template modified by SDS

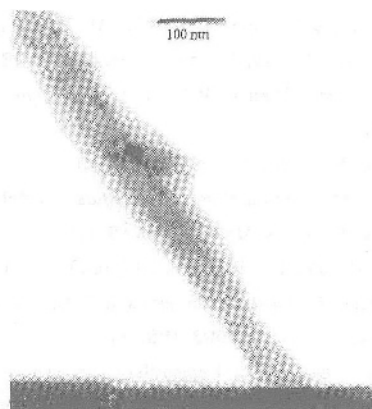


图 4 无修饰草酸模板中得到的聚苯胺纳米管的 TEM 图像
Fig. 4 TEM image of PANI nanotube (~50 nm in diameter) polymerized in oxalic AAO template without modification of surfactant

离子存在的酸阴离子种类的不同,致使表面阳离子的量不同所导致的^[24]。带有硫酸根阴离子的硫酸模板中,AAO 表面比起草酸模板的带有更少的正电荷,因此 SDS 较难通过静电作用吸附于硫酸模板的 AAO 孔壁表面。

我们又采用另一种阴离子表面活性剂 R18 对 AAO 模板进行了修饰。图 6 为在修饰 R18 的草酸模板中制备的聚苯胺纳米管的 TEM 图。由于 NaOH 的扩孔作用,模板实际孔径为 60 nm。聚苯胺纳米管的外径为 30 nm。图 7 为修饰 R18 的硫酸模板中制备的聚苯胺纳米线的 TEM 图,聚苯胺纳米线的直径为 7 nm,比起图 8 中未修饰 R18 的硫酸模板中制备的聚苯胺纳米线(略小于 15 nm)的直径要小得多。无论是硫酸模板还是草酸模板,相对于 SDS, R18 均表现出了较强的修饰作用。原因在于 R18 于 AAO 表面的相互作用不仅是静电作用,而且还有 R18 的羧基与 AAO 孔壁表面的离子化

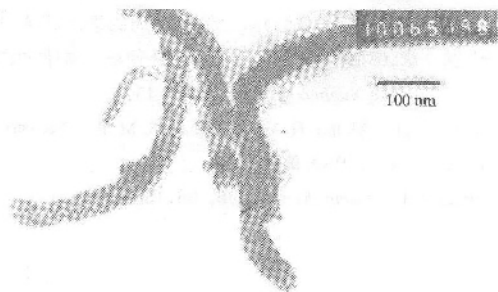


图 5 修饰 SDS 的草酸模板中得到的聚苯胺纳米管的 TEM 图像
Fig. 5 TEM image of PANI nanotubes (40 nm in diameter) polymerized in the oxalic AAO template modified by SDS

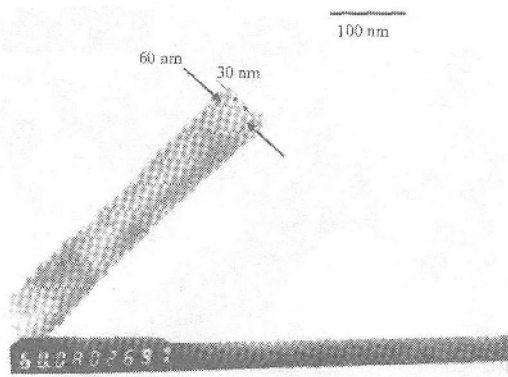


图 6 修饰 R18 草酸模板中得到的聚苯胺纳米管的 TEM 图像

Fig. 6 TEM image of PANI with AAO template polymerized in oxalic AAO template modified by R18

学键合^[25]作用。因此尽管硫酸模板的 AAO 表面的正电荷较少,静电作用力也相应较小,但 R18 仍可通过化学键合修饰到硫酸模板的 AAO 表面。而修饰于模板中的表面活性剂 R18 和 SDS 的憎水烷基链与亲水的苯胺单体溶液的相互作用,使得模板中聚苯胺纳米管线的电聚合生长被约束在一个更小的空间内,导致得到的纳米管线直径更小。从草酸模板的结果可见,相对于 SDS, R18 对模板孔内的约束作用更加显著,原因是 R18 烷基链更长,在模板孔内形成的憎水层更厚。

我们还比较了阳离子表面活性剂 CTAB 对 AAO 模板的修饰作用。结果表明,在硫酸模板中,是否使用表面活性剂 CTAB 修饰对于制备得到的聚苯胺纳米线的直径并无明显影响。这说明 CTAB 对于硫酸模板和草酸模板的修饰都较弱,原因主要是 CTAB 为阳离子表面活性剂,难以吸附于带正电

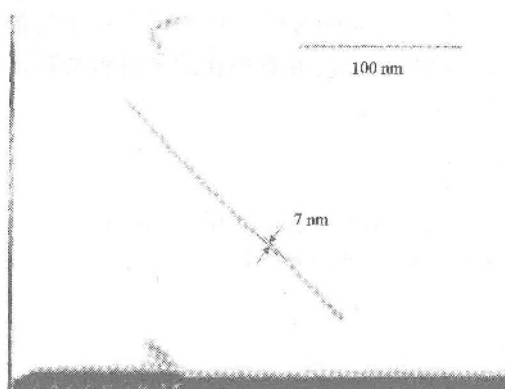


图 7 修饰 R18 的硫酸模板中得到的聚苯胺纳米线的 TEM 图像

Fig. 7 TEM image of PANI nanowire polymerized in sulfuric AAO template modified by R18

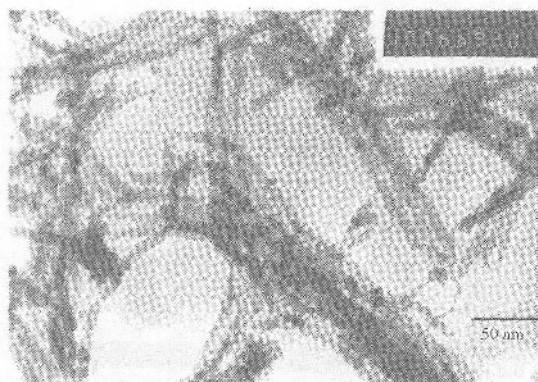


图 8 无修饰硫酸模板中得到的聚苯胺纳米线的 TEM 图像

Fig. 8 TEM image of PANI nanowires in sulfuric AAO template without modification of surfactant

荷的 AAO 孔壁表面。

3 结论

利用表面活性剂对 AAO 模板进行化学修饰, 在 AAO 模板中制备得到了比模板孔径小得多的聚苯胺纳米管、线, 即在 15 nm 孔径的模板中得到了 7 nm 的纳米线。在现有文献报道中尚未见 AAO 模板制备的导电聚合物纳米线(丝)达到该尺寸。实验中发现, 阴离子表面活性剂与 AAO 模板表面的相互作用有静电作用也有化学键合作用, 当存在较强化学键合时, 其修饰效果较好; 草酸模板相对于硫酸模板的表面带有更多的正电荷, 因此表面活性剂对其的修饰作用较强。而且通过比较不同的表面活性剂, 认为通过不同烷基链长的表面活性剂对模板修饰, 可以在一定程度上对制得的纳米管、线进行调控。该修饰方法不单可以用于在模板中制备更小尺寸的导电聚合物, 同样可以用于制备半导体、金属纳米管、线, 并有望在纳米材料的制备中得到较广泛的应用。

References

- Liu, S. M.; Gan, L. M.; Liu, L. H.; Zhang, W. D.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 1391

- Cao, H. Q.; Xu, Y.; Hong, J. M.; Liu, H. B.; Yin, G.; Li, B. L.; Tie, C. Y.; Xu, Z. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*: 1393
- Zelenski, C. M.; Dorhout, P. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*: 734
- Martin, C. R. *Science*, **1994**, *266*: 1961
- Cepak, V. M.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*: 1363
- Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*: 1738
- Dauginet-De Pra, L.; Ferain, E.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, **2002**, *196*: 81
- Piroux, L.; Dubois, S.; Demoustier-Champagne, S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, **1997**, *131*: 357
- Jannick, D.; Roger, L.; Sophie, D. C. *Synth. Met.*, **1998**, *98*: 113
- Delvaux, M.; Duchet, J.; Stavaux, P.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S. *Synth. Met.*, **2000**, *113*: 275
- Demoustier-Champagne, S.; Ferain, E.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Legras, R. *Eur. Polym. J.*, **1998**, *34*: 1767
- Schultze, J. W.; Jung, K. J. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*: 1369
- Schultze, J. W.; Morgenstern, T.; Schattka, D.; Winkels, S. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*: 1847
- Cai, Z.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*: 4138
- Cai, Z.; Lei, J.; Liang, W.; Menon, V.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1991**, *3*: 960
- Martin, C. R.; Parthasarathy, R.; Menon, V. *Synth. Met.*, **1993**, *55-57*: 1165
- Parthasarathy, R. V.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*: 1627
- Wu, C. G.; Bein, T. *Science*, **1994**, *264*: 1757
- Martin, C. R. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*: 61
- Decher, G. *Science*, **1997**, *277*: 1232
- Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W. *Chem. Rev.*, **1969**, *69*: 365
- Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, **1995**, *268*: 1466
- Dong, P.; Zhou, J. Z.; Xi, Y. Y.; Cai, C. D.; Zhang, Y.; Zou, X. D.; Huang, H. G.; Wu, L. L.; Lin, Z. H. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, *20*(5): 454 [董平, 周剑章, 席燕燕, 蔡成东, 张彦, 邹旭东, 黄怀国, 吴玲玲, 林仲华. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao) **2004**, *20*(5): 454]
- Gilles, C. H.; Metha, H. V.; Rahman, S. M. K.; Stewart, C. E. *J. Appl. Chem.*, **1959**, *9*: 457
- Abraham, U. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*: 1533

Chemically Modified AAO Template and Application to PANI Nanowires Synthesis*

Zhou Jian-Zhang Dong Ping Cai Cheng-Dong Lin Zhong-Hua

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract A novel strategy has been developed to fabricate PANI nanowires or nanotubes with smaller diameter in AAO template by chemical modification of selected surfactants. With the assistance of surfactant octadecanoic acid(R18), we got the PANI nanowires which diameter is 7 nm in AAO pores with a diameter of 14 nm. By comparing different surfactants, we concluded that by assembling selected surfactant with different length alky group to AAO templates, the diameters of polymer nanowires or nanotubes can be controlled.

Keywords: Chemical modification of template , AAO template , Small-scale polymer nanowires