

[ 通 讯 ]

## 单根聚苯胺纳米线导电性的研究\*

蔡成东 周剑章 齐 丽 席燕燕 蓝碧波 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, 化学化工学院化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005 )

**摘要** 纳米线(管)的模板合成和导电原子力显微镜(C-AFM)结合是一种近期发展起来研究单根一维纳米结构及阵列导电性的有效方法. 本文利用C-AFM测量了阳极氧化铝(AAO)模板电化学合成制备的单根聚苯胺纳米线的电导率, 研究了直径、氧化还原态对单根聚苯胺纳米线电导率的影响. 从 $I-V$ 曲线可以看到, 其导电性质与半导体类似, 但又不同于半导体. 尚未观察到反向击穿现象, 可能原因是, 在一定的反向偏压下的离子脱嵌使得它由部分氧化态(导电态)转变为还原态(绝缘态); 电导率随纳米线直径减小而线性地增加; 以 $\text{ClO}_4^-$ 离子掺杂的氧化态和还原态比部分氧化态的电导率低二个数量级.

**关键词:** 聚苯胺, 单根纳米线, C-AFM, 电导率

**中图分类号:** O646

自导电高分子掺杂聚乙炔(polyacetylene)被发现以来<sup>[1]</sup>, 导电高分子就因特殊结构和优异的物理化学性能在能量存储和转换、光电子器件、化学和生物传感器<sup>[2]</sup>、分子导线和分子器件<sup>[3]</sup>等领域有着广阔的应用前景. 由于聚苯胺(PANI)易于合成、加工, 稳定性好, 且具有优良的光电化学性能, 是最有希望得到实际应用的聚合物电子材料之一<sup>[4-8]</sup>. 根据其物化性能, 可以用作电子开关、新型变色材料、二次电池和太阳能电池材料. 导电聚合物的特殊性质正好满足当代信息科技中器件尺寸日益微型化的要求. 从理论计算来看, 以直径5 nm的纳米线构筑的集成电路, 其集成密度可达 $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[9]</sup>, 大大超过目前微电子技术所能达到的极限, 一维纳米结构有望在分子器件和电子线路中扮演重要的角色.

单根导电聚合物纳米线(管)导电性能的测定, 对探索导电聚合物纳米线的导电机理和应用开发有着重要的意义. 目前聚苯胺纳米线(管)电导测量的方法有二探针法<sup>[10-13]</sup>和四探针法<sup>[14]</sup>. 二探针法分为两种: 一种是直接测量的方法, 先在基底上制备间距几纳米到几微米的一对纳/微米电极, 接着在电极之间通过电聚合生长导电聚合物纳米线, 然后测量出其电导<sup>[10-11]</sup>, 该方法中纳米线的制备过程比较复杂; 第二种方法是用微探针测量模板内的纳米线(管)阵列的

电导, 然后求出单根纳米线(管)电导的平均值<sup>[12-13]</sup>, 这种方法虽然方便, 但是测量结果并非反映单根纳米线的真实电导. 四探针法中, 探针制作及它们与纳米管间的连接要求较高的实验技巧. Martin等<sup>[15-17]</sup>提出的模板聚合法已被证实是合成纳米线(管)及其阵列的有效方法, 纳米线(管)的模板合成和导电原子力显微镜(C-AFM)结合是一种近期发展起来研究单根一维纳米结构及阵列导电性的有效方法<sup>[18-21]</sup>. 本文利用C-AFM测量阳极氧化铝(AAO)模板电化学合成制备的单根聚苯胺纳米线的电导率, 研究了直径、氧化还原态对单根聚苯胺纳米线电导率的影响.

## 1 实验

### 1.1 工作电极的制备

AAO模板采用Masuda<sup>[22]</sup>提出的两步法制备. 实验中采用的AAO模板的孔径有四种: 约20 nm的硫酸模板(在硫酸介质中氧化制备)、约40 nm的草酸模板(在草酸介质中氧化制备)、约60 nm的草酸扩孔模板、100~120 nm的磷酸模板(在磷酸介质中氧化制备). AAO模板的一面溅射一层250~300 nm厚的金, 用指甲油包封, 作为后续苯胺电聚合的工作电极, 简称AAO/Au电极.

### 1.2 聚苯胺纳米线电化学聚合

2004-12-30 收到初稿, 2005-02-22 收到修改稿. 联系人: 林仲华(E-mail: zhlin@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2189663). \* 国家自然科学基金(20173044, 20433040)资助项目

采用恒电位(0.8 V vs SCE)电聚合<sup>[23]</sup>,合成底液为1.0 mol·L<sup>-1</sup>苯胺+1.0 mol·L<sup>-1</sup>高氯酸溶液. 电化学实验在CHI660电化学分析仪(CH Instruments, Austin, TX, USA)上进行,采用三电极体系电解池,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,文中所有电位均相对于SCE. 所用的试剂有:苯胺,分析纯经减压蒸馏精制;高氯酸,优级纯;所用水为三次蒸馏去离子水(简称三次水).

### 1.3 电导率的测量

聚苯胺纳米线阵列的形貌和电导率由C-AFM(PicoSPM, Molecular Imaging Inc.)测得. 纳米线阵列在表征前先在1.0 mol·L<sup>-1</sup>的高氯酸溶液中在不同电位下恒电位极化600 s,使其处于实验所需的氧化还原态,接着样品表面经三次水多次反复冲洗,把反应副产物和残留的溶剂冲洗干净,最后样品表面用高纯氮气吹1 min,以便使水分对电导率测量的影响一致. 测量流程如图1所示.

利用C-AFM探针测量纳米线的电导率是通过测量电流-偏压( $I-V$ )曲线实现的,测量 $I-V$ 曲线时,应注意防止Au/纳米线/探针构成的电容器的暂态充放电电流对初始电流测定的干扰. 纳米线直径从AFM图得到,长度由测定模板厚度得到,AFM实验测定温度为室温(20 °C左右).

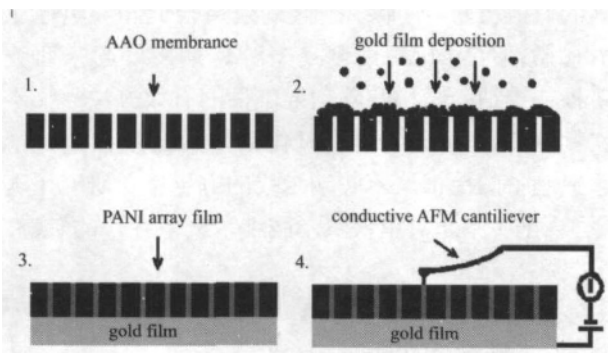


图1 C-AFM测量生长在AAO模板内的聚苯胺电导率的示意图

Fig. 1 Schematic of the preparation of PANI nanowires embedded within AAO thin membrane

- (1) AAO membrane prepared using "two steps" method.
- (2) A gold film about 250~300 nm thick is sputter coated onto the top cleaned surface.
- (3) PANI nanowires array grew in AAO membrane in 1.0 mol·L<sup>-1</sup> perchloric acid solution containing 1.0 mol·L<sup>-1</sup> aniline.
- (4) The sample is loaded in the conductive atomic force microscope for measurements.

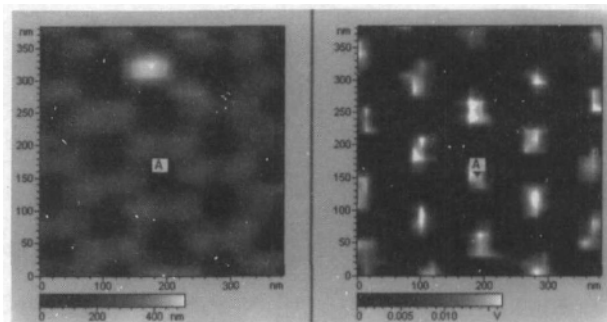


图2 草酸AAO模板内生长的聚苯胺纳米线阵列的C-AFM形貌(a)和电导像(b)

Fig. 2 C-AFM(a) and conductance(b) images recorded for the PANI nanowire arrays embedded in AAO membrane of H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## 2 结果与讨论

图2是在草酸AAO模板内聚苯胺纳米线阵列的形貌(a)和电导像(b),从中可以清楚地看出聚苯胺纳米线阵列规整有序. 由图得到聚苯胺纳米线直径约为40 nm,与模板孔径一致. 通过控制模板的工艺参数可制备出不同直径的聚苯胺纳米阵列,与化学法合成相比,采用电化学方法聚合的优点是线的增长速率和长度较容易控制.

文献[12-13]报导了在模板内不管是用化学法还是电化学法合成的聚苯胺纳米线,直径在一定尺寸以下时电导率随直径变小而线性地增大;而文献[10]报导了直径为500 nm的聚苯胺纳米线比直径为100 nm的纳米线的电导率高. 本文的结果跟前者的结论相符,与后者不同. 表1是不同直径聚苯胺纳米线电导率间的比较,得到的是部分氧化态(导电态). 图3是聚苯胺纳米线直径与电导率的关系图,从图3可以看出,聚苯胺纳米线的电导率随直径增长线性地减小,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

表1 不同孔径模板制备的聚苯胺纳米线电导率

Table 1 The electrical conductivities of PANI nanowires in terms of their diameter

Types of template	$d/\text{nm}$	$\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	0.7321
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	0.5380
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (expansion cavity)	60	0.3624
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	0.1079

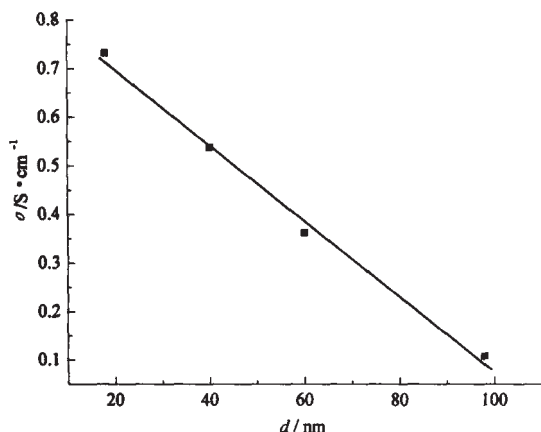


图3 聚苯胺纳米线电导率与直径的关系图

Fig. 3 Plot of the electrical conductivity of electrochemically synthesized PANI nanowires in terms of their diameter

增加<sup>[24]</sup>. 此外表1中电导率的值与已有报导相比小一些<sup>[10-14,25]</sup>, 这是由于不同的掺杂剂、溶剂和含水量的高低对电导率影响很大所致. Park等<sup>[24]</sup>发现在不同介质中制备的聚苯胺膜的电导率相差几个数量级, 所给出的在HClO<sub>4</sub>介质中制备和掺杂的聚苯胺的电导率仅为 $4.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 图4是不同模板制备得到的聚苯胺延时1 s得到的I-V曲线, 若是没有延时, I-V曲线的反向电压端将出现暂态电流, 但是延时后暂态电流消失, 图中的I-V曲线类似半导体的整流曲线, 不同之处是施加相当高的反向偏压(-10 V)仍无反向击穿现象, 可能是在一定的反向偏压下出现离子脱嵌, 使得它由部分氧化态(导电态)转变为还原态(绝缘态).

将在草酸模板中制备的聚苯胺纳米线阵列于

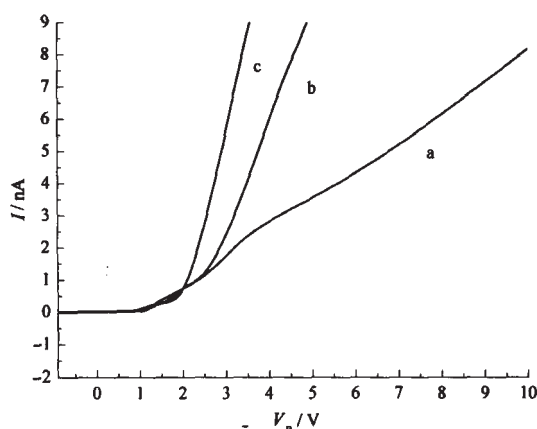


图4 不同模板制备的聚苯胺纳米线的I-V曲线图

Fig. 4 I-V curves recorded from PANI nanowires of different diameters

a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> AAO; b) H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AAO; c) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> AAO

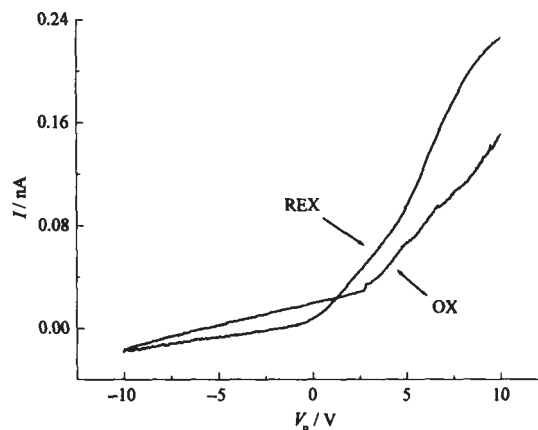


图5 还原态和氧化态聚苯胺的I-V曲线图

Fig. 5 I-V curves recorded from PANI nanowires of reduced state and oxidized state

1.  $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液中分别在-0.4V、1.00 V电位下恒电位极化600 s, 得到相应的还原态和氧化态聚苯胺纳米阵列. 样品表面经过三次水反复冲洗, 高纯氮气吹1 min, 由C-AFM得到的I-V曲线如图5所示, 得到氧化态和还原态的聚苯胺纳米线电导率分别为 $2.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $5.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 比部分氧化态的聚苯胺的电导率(图4b)低两个数量级.

### 3 结论

1) 从I-V曲线可以看出, 单根聚苯胺纳米线的导电性质与半导体类似, 但它又不同于半导体, 在实验的反向偏压范围内, 尚未观察到反向击穿现象, 可能原因是在一定反向偏压下出现离子脱嵌, 使得它由部分氧化态(导电态)转变为还原态(绝缘态); 2) 单根聚苯胺电导率随纳米线直径减小而线性增加; 3) 以ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>离子掺杂的单根聚苯胺纳米线, 得到氧化态和还原态, 比部分氧化态的电导率低二个数量级.

### References

- Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, *16*:578
- He, H.; Tao, N. J. Electrochemical fabrication of metal nanowires. In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Vol. X. Nalwa, H. S. Ed. New York; American Scientific Publishers, 2003: 1-18
- Parthasarthy, R. V.; Martin, C. R. *Nature*, **1994**, *369*:298
- Glarum, S. H.; Marshall, J. H. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*:142
- Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *235*:259
- Stilwell, D. E.; Park, S. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*:2254
- Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.*,

- 1988, 239:387
- 8 Park, S. M. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Vol. 3, Nalwa, H. S. Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1997
- 9 Huang, Y.; Duan, X.; Cui, Y.; Lauhon, L. J.; Kim, K. H.; Lieber, C. M. *Science*, **2001**, **294**:1313
- 10 Ramanathan, K.; Bangar, M. A.; Yun, M.; Chen, W.; Mulchandani, A.; Myung, N. V. *Nano Lett.*, **2004**, **4**:1237
- 11 He, H. X.; Zhu, J.; Tao, N. J.; Nagahara, L.; Amlani, L.; Tsui, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:7730
- 12 Delvaux, M.; Duchet, J.; Stabaux, P. Y.; Legras, R.; Demoustier-Cmpagne, R. *Synthetic Metals*, **2000**, **113**:275
- 13 Cai, Z.; Lei, J.; Liang, W.; Menon, V.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1991**, **3**:960
- 14 Long, Y. Z.; Chen, Z. J.; Wang, N. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**:1863
- 15 Martin, C. R. *Science*, **1994**, **266**:1961
- 16 Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**:1739
- 17 Cepak, V. M.; Martin, C. R. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:1363
- 18 Ziegler, K. J.; Polyakov, B.; Kulkarni, J. S.; Crowley, T. A.; Ryan, K. M.; Morris, M. A.; Ertsb, D.; Holmes, J. D. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**:585
- 19 Liu, H. W.; Hou, S. M.; Zhang, G. M.; Shen, Z. Y.; Liu, W. M.; Wu, J. L.; Xue, Z. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(4):359 [刘虹雯, 侯士敏, 张耿民, 申自勇, 刘惟敏, 吴锦雷, 薛增泉. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(4):359]
- 20 Biswas, S. K.; Schujman, S. B.; Vajtai, R.; Wei, B. Q.; Parker, A.; Schowalter, L. J.; Ajayan, P. M. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2003**, **738**:331
- 21 Li, I.; Stevens, R.; Delzeit, L.; Tee, Ng, H.; Cossell, A.; Han, J.; Meyyappan, M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**:910
- 22 Masuda, H.; Fukuda, K. *Science*, **1995**, **268**:1466
- 23 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]
- 24 Ding, S. J.; Yan, W.; Lu, Z. X. *Polymer Bulletin*, **2004**, **2**:8 [丁书江, 延卫, 卢正险, 高分子通报 (*Kaofengzi Tongbao*), **2004**, **2**:8]
- 25 Han, D. H.; Park, S. M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:13921

## Conductance of a Single Conducting Polyaniline Nanowire\*

CAI, Cheng-Dong ZHOU, Jian-Zhang QI, Li XI, Yan-Yan LAN, Bi-Bo WU, Ling-Ling LIN, Zhong-Hua  
(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The combination of template synthesis method of nanowire/nanotube and conductive atomic force microscopy (C-AFM) is an efficient way that can be used to probe the conductivity of single one-dimension nanomaterial and its array. This communication reports the conductivity of an electrochemically prepared single polyaniline(PANI) nanowire determined using C-AFM and dependences of the conductivity on its diameter and redox state. Our preliminary results of measured current-voltage curves show that the volt-ampere characteristic is similar to that of semiconductor, except that reverse breakdown characteristic has not been observed in the bias range of our test. The possible reason is that the conducting partial oxidized state is reduced into insulating reduced state under the applied reverse bias. The conductivity is lineally increased while the decrease of the diameter of nanowire. Meanwhile, the conductivity of oxidized state and reduced state doped with  $\text{ClO}_4^-$  ion is lower than that of partial oxidized state by two order of magnitude.

**Keywords:** Polyaniline, Single nanowire, C-AFM, Conductivity

Received: December 30, 2004; Revised: February 22, 2005. Correspondent: LIN Zhong-Hua (E-mail: zhlin@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2089663). \*The Project Supported by NSFC(20173044, 20433040)