

## 电化学组装法制备对-巯基苯胺/聚苯胺 纳米有序导电聚合物膜\*

张红平 罗 瑾 黄怀国 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)

**摘要** 提出了制备二维纳米有序有机导电聚合物膜的新方法——电化学组装法, 应用该方法在电位脉冲的作用下使苯胺聚合到对-巯基苯胺修饰的金电极上, 获得了致密、有序的对-巯基苯胺/聚苯胺(*p*-aminothiophenol/polyaniline, PATP/PAN)导电寡聚物薄膜。用 STM 研究了 Au(111)/PATP、Au(111)/PATP/PANI 膜表面的二维有序性, 用 SERS 谱表征了 Au(粗糙表面)/PATP、Au(粗糙表面)/PATP/PANI 膜的结构和成分, 并以  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  为探针研究了其电子传递性能。结果表明用电化学组装法制备的 PATP/PANI 膜在纳米尺度上是二维有序的, 且具有良好的电子传递性能。

**关键词** 电化学组装, 对-巯基苯胺, 聚苯胺, 纳米有序导电聚合物膜

**分类号** O 646

自组装技术是制备二维有序结构材料的一种重要的化学方法, 但是由于大多采用烷基硫醇<sup>[1~7]</sup>或偶氮苯及其衍生物<sup>[8~10]</sup>进行组装, 自组装单层(SAMs)的导电性一般都较差, 这在一定程度上限制了 SAMs 的应用范围。本文提出一种制备二维有序有机导电聚合物膜的方法——电化学组装法(electrochemical assembly, ECA), 基本原理如图 1 所示。

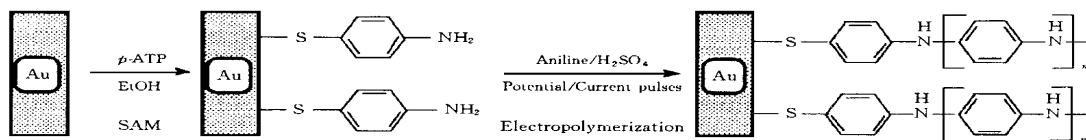


Fig 1 Schematic representation of ECA for preparing organized molecular films

第一步, 先使既含苯环又含巯基的小尺寸分子对-巯基苯胺(*p*-aminothiophenol, 4-aminothiophenol 或 4-aminobenzenethiol, PATP 或 4-ATP) 吸附在电极表面, 利用巯基化合物同金属(如 Au, Ag, Cu, Pt 等)之间强烈的配位作用形成稳定的有序吸附单层; 或者控制电位, 使邻苯二胺(*o*-phenylenediamine, OPD)以 2 个氨基垂直吸附于电极上形成有序单层。

第二步, 在一定的电位或电流脉冲作用下, 使苯胺(Aniline)或邻苯二胺等有机分子逐层聚合从而形成一种寡聚物薄膜, 我们期望这种同基体上排列有序分子聚合所形成的膜也是有序的。由于恒电流法和循环伏安法制备的聚苯胺(PAN)一般都较厚, 这很可能导致膜中分子排列的无序化, 因此本文不采用这两种聚合方法。ECA 将有序吸附同定量电聚合结合起来, 具有简便易控的特点, 同 SAMs 相比, 成膜的寡聚物链长可藉聚合电量方便地加以控制,

收稿日期: 1998-07-29 联系人: 罗 瑾 第一作者: 张红平, 男, 30 岁, 博士研究生

\* 国家自然科学基金(批准号: 29703006 和 29833060)资助课题

无需事先合成目标分子。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PA TP (90%, Sigma 公司); 其余试剂均为分析纯; 三次去离子水经 18M  $\Omega$ Nanopure 超纯水系统净化后使用

Nano scope III 系统 (美国 D I 公司), 使用铂铱针尖, 在恒电流方式下扫描; Lab Ram I 型共焦显微喇曼谱仪 (法国 Dibr 公司), 激发线波长为 632.8 nm, 到达样品的功率约为 5 mW; CHI 660 型电化学综合测试仪及计算机控制的 PAR 273 型恒电位仪, STM 和 SERS 实验在室温大气条件下进行。

### 1.2 膜的制备

Au/PA TP 有序吸附膜的制备方法参见文献 [11~13], 圆盘金电极表面先用 6# 金相砂纸打磨, 然后依次用 0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$  的刚玉微粉抛光, 经超声清洗并用大量超纯水淋洗后, 在刚配制的 piranha 溶液 (体积比为 3:1 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 中处理 5 min, 取出后依次用大量超纯水、无水乙醇或丙酮淋洗, 用高纯氮气吹干后立即浸入  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PA TP/乙醇溶液中进行自组装 (室温下), 时间从 2 s 到 24 h 不等, 组装好的有序吸附膜依次用超纯水、无水乙醇淋洗, 高纯氮气吹干后备用。自制的金单晶球经退火, 超纯水、无水乙醇淋洗和高纯氮气吹干后使用。Au/PA TP/PANI 膜是以 Au/PA TP 有序吸附膜为基底, 在  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  苯胺/ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 加 1~3 个电位脉冲 (电位区间: -0.2~0.9 V; 脉冲宽度: 0.1 s) 作用下得到的, 经超纯水淋洗后使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌的 STM 研究

图 2 为 Au(111) 单晶面组装上 PA TP 后所形成的基底及在这种基底上聚合了 PANI 后所得寡聚物的 STM 图象。图 2(A) 为组装时间仅 2 s 的 Au(111)/PA TP 基底在  $114 \text{ nm} \times 114 \text{ nm}$  范围内扫描的图象。尽管每个小白点的尺寸 (4~6 nm) 大于 Bard 等 [9] 报道的 PA TP 自组装膜中分子的尺寸 (0.43 nm), 它们仍呈线条状或鲑鱼骨状结构分布在 Au(111) 表面, 这可

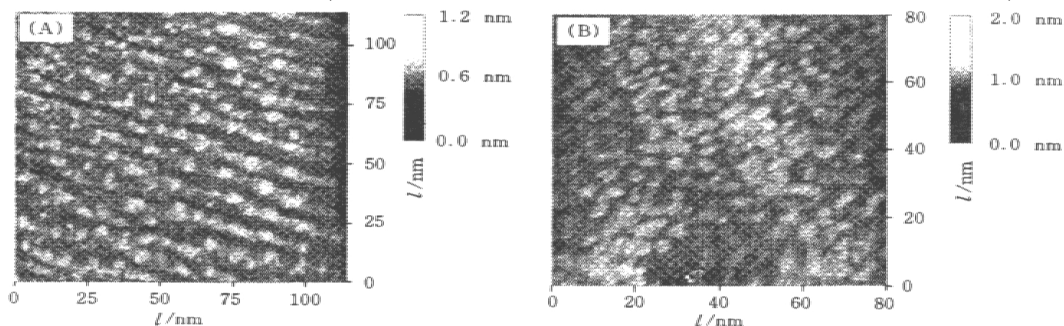


Fig 2 STM images of a  $114 \text{ nm} \times 114 \text{ nm}$  area of a PATP monolayer adsorbed on Au(111) surface: constant-current mode,  $V_b = 50 \text{ mV}$ ,  $I_t = 400 \text{ pA}$  (A) and a  $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$  area of a PATP/PANI oligomer film electro-polymerized on Au(111) surface: constant-current mode,  $V_b = 20 \text{ mV}$ ,  $I_t = 1.556 \text{ nA}$  (B)

能是由于苯环共轭结构的影响,使得每 5~10 个分子在自组装的初始阶段因凝聚而形成“簇”结构 Au(111)/PATP/PANI膜(PATP/Au 基底自组装时间为 24 h)在 80 nm × 80 nm 范围内扫描的图象[图 2(B)]给出了平整、致密、均匀和有序的电化学组装膜的表面形貌,代表 PANI 单元的小白点的平均粒径为~5 nm,表明苯胺分子在聚合时承继了 PATP 有序吸附膜基底的有序性

## 2.2 膜的 SERS 研究

吸附在 Au 电极(经电化学粗糙)上的 PATP(自组装时间为 1 h)的 SERS 谱(图 3b)与 PATP 固体粉末的 Raman 光谱(图 3a)相比有明显不同,峰位置普遍位移,相对强度显著变化,而且图 3a 中 2 576  $\text{cm}^{-1}$  处代表 S—H 振动的峰(图 3 中未给出)在图 3b 中消失,尽管我们还没有得到 Au—S 振动的直接证据,这也间接证明 PATP 通过其巯基上的 S 原子吸附到 Au 表面。此外,只能用 CT 机理来解释只有 4 种  $b_2$  模式(8b, 19b, 3, 9b)得到增强的实验结果,表明吸附的 PATP 分子是“站立”在 Au 表面的,而不是“平躺”着的。图 3c 是 PATP/PANI 膜的 SERS 谱,其中 1 383  $\text{cm}^{-1}$  和 606  $\text{cm}^{-1}$  处两个峰明显增强,1 383  $\text{cm}^{-1}$  处的峰被归属为 *N*—*N*’-二苯基-1,4-苯二胺(*N*—*N*’-diphenyl-1,4-benzenediamine) 自由基阳离子(BBB $^{\cdot+}$ )中 C—N 的伸缩振动<sup>[14]</sup>。1 628  $\text{cm}^{-1}$  处的峰代表 N—H 的变形振动,1 583, 1 183, 606  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带是对位二取代苯环所特

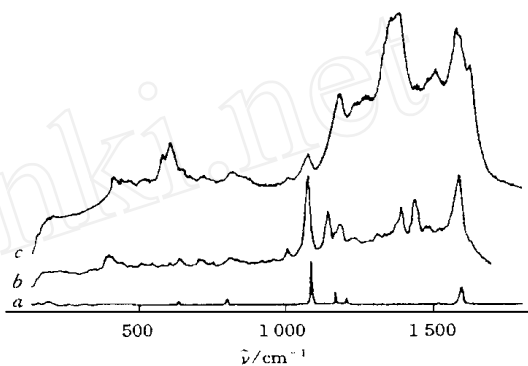


Fig 3 Normal Raman spectra of solid PATP (a), SERS spectrum of Au/PATP (b) and SERS spectrum of Au/PATP/PANI (c)  
Excitation line: 632.8 nm.

Table 1 Assignment of the Raman band frequencies of PATP and PANI<sup>\*</sup>

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Assignment
1 594m	1 585vs	1 628vs	$\delta_{\text{NH}}$
	1 436s	1 583vs	$\nu_{\text{CC}}, 8b(b_2)$
	1 391s	1 509m	$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}, 19a(a_1)$
			$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}, 19b(b_2)$
			$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}}, 3(b_2)$
		1 383vs	$\nu_{\text{CN}}$
		1 358vs	
1 206w			
1 172m	1 182m	1 183s	$\delta_{\text{CH}}, 9a(a_1)$
	1 145s		$\delta_{\text{CH}}, 9b(b_2)$
1 085s	1 077vs	1 080m	$\nu_{\text{CS}}, 7a(a_1)$
	1 002m		$\chi_{\text{CC}} + \chi_{\text{CC}}, 18a(a_1)$
	818ww	818w	$\pi_{\text{CH}}, 10a(a_2)$
798w			$\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{CS}} + \nu_{\text{CC}}, 1(a_1)$
	707vw	719w	$\pi_{\text{CH}} + \pi_{\text{CS}} + \pi_{\text{CC}}, 4(b_1)$
635vw	639vw		$\chi_{\text{CC}}, 12(a_1)$
		606s	$\delta_{\text{CC}}, 6a(a_1)$
		585s	
		417m	
	387w		$\pi_{\text{CC}}, 16a(a_2)$
199vw			$\pi_{\text{CN}} + \pi_{\text{CS}} + \pi_{\text{CC}}, 10b(b_1)$

\* *a*, *b*, *c* are signed in Fig 3

有的振动模式 这表明苯胺同吸附膜中的 PA TP 分子聚合时采取了以苯胺的 C4 位同 PA TP 的 N 位头尾相接的方式, 并且形成了 PAN I 导电所必须的自由基阳离子 BBB<sup>·+</sup>. 1 077 cm<sup>-1</sup> 谱带是 C—S 的伸缩振动, 它的显著减弱被认为是由于 PAN I 薄膜掩盖了 PA TP 自组装膜的原因 1 358 cm<sup>-1</sup> 处的谱带也许可以和文献<sup>[15]</sup>中也是代表 BBB<sup>·+</sup> 的 1 342 cm<sup>-1</sup> 谱带相对应 仔细研究 SERS 谱图并参考文献[14, 16], 我们对上述 Raman 谱带进行了指认, 结果见表 1.

### 2.3 膜的电子传递性能研究

我们对裸金电极和 Au/PATP 在 1 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的伏安图做了比较, 发现二者明显不同, 后者表现出 PATP 的伏安特征<sup>[10]</sup>. 在此之后, 我们以 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> / [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (0.01 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] / K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 50 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>) 为探针, 用循环伏安法研究了电化学组装法所制 Au/PATP/PAN I 纳米有序膜的电子传递性能(图 4), 可以看出无论是其峰电流, 还是氧化还原峰间距, 都与裸金电极相差无几, 这表明纳米结构 PA TP/PAN I 薄膜具有良好的电子传递性能 其原因是这种质子化了的膜中存在 π 电子离域了的 BBB<sup>·+</sup> 结构单元

综上所述, 利用电化学组装技术制备了 PA TP/PAN I 薄膜, STM 图象表明这种膜是平整、致密、均匀、有序的, 电化学实验表明这种膜具有良好的电子传递性能 本文还获得了膜及 PA TP 吸附单分子层信噪比较高的 SERS 谱 实验结果表明: 作为一种新技术, 电化学组装法可以制备二维纳米有序有机聚合物膜

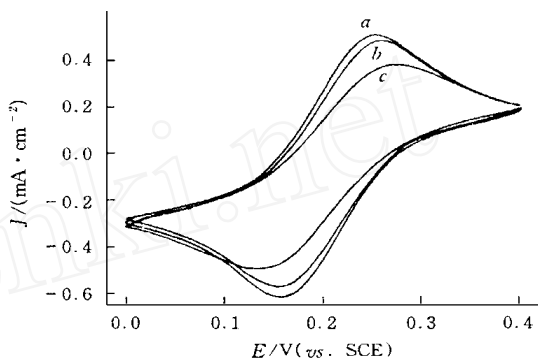


Fig 4 CV of bare Au (a), Au/PATP/PANI (b), Au/PATP (c) electrodes in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 0.50 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> aqueous solution  
Scan rate: 100 mV/s

感谢毛秉伟教授和田中群教授在 STM 和 SERS 实验方面所给予的大力帮助

### 参 考 文 献

- 1 Port M. D., Bright T. B., Allara D. L. *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1987, **109**: 3 559
- 2 Chidsey C. E. D., Loiacono D. N. Langmuir, 1990, **6**: 682
- 3 Widrig C. A., Alves C. A., Port M. D. J. Am. Chem. Soc., 1991, **113**: 2 805
- 4 Sabatani E., Rubinstein I. J. Phys. Chem., 1987, **91**: 6 663
- 5 Miller C., Cuendet P., Gratzel M. J. Phys. Chem., 1991, **95**: 877
- 6 Evans S. D., Shama R., Uman A. Langmuir, 1991, **7**: 156
- 7 CHENG Guang-Jun (程广军), YU Hua-Zhong (于化忠), SHAO Hui-Bo (邵会波) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, **18**: 1 141
- 8 ZHAO Chun-Xia (赵春侠), YU Hua-Zhong (于化忠), WANG Yong-Qiang (王永强), *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, **18**: 300
- 9 WANG Yong-Qiang (王永强), WANG Jian (王健), YU Hua-Zhong (于化忠) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1996, **17**(7): 1 130
- 10 ZHAO Jian-Wei (赵健伟), YU Hua-Zhong (于化忠), WANG Yong-Qiang (王永强) *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 1996, **12**(7): 581

- 11 Kim Y. T. , McCarley R. L. , Bard A. J. . J. Phys Chem. , 1992, **96**: 7 416
- 12 Hayes W. A. , Shannon C. . Langmuir, 1996, **12**: 3 688
- 13 Sabatani E. , Gafni Y. , Rubinstein I. . J. Phys Chem. , 1995, **99**(32): 2 305
- 14 Furukawa Y. , Ueda F. , Hyodo Y. *et al.* . Macromolecules, 1988, **21**: 1 297
- 15 Efremova A. , Regis A. , Arsov L. . Electrochimica Acta, 1994, **39**: 839
- 16 O sawa M. , Matsuda N. , Yoshii K. *et al.* . J. Phys Chem. , 1994, **98**: 12 702

## Ordered Nano-structured Polymer Films of PATP/PANI by Electrochemical-assembly

ZHANG Hong-Ping, LUO Jin<sup>\*</sup>, HUANG Huai-Guo, WU Ling-Ling, LI N Zhong-Hua  
(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,  
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

**Abstract** The ordered two-dimensional nano-structured conducting polymer films of a *p*-aminothiophenol/polyaniline (PATP/PANI) on Au is fabricated by electrochemical-assembly (ECA) which is a new method first reported by our group. The surface topography, property and structure of PATP/PANI polymer films were investigated using scanning tunneling microscopy (STM), surface enhanced Raman scattering (SERS) and cyclic voltammetry. The results indicate that such oligomer films comprise ordered nano-structured clusters. The surface of the films is close-packed, homogeneous, flat in two-dimension. The electron transfer performance of PATP/PANI films is rather high.

**Keywords** Electrochemical-assembly, *p*-Aminothiophenol, Polyaniline, Nano-structured ordered polymer films

(Ed : U, X)