

纳米结构导电聚合物和半导体膜的组装和表征

黄怀国, 张红平, 郑志新, 罗 瑾, 汤 傲, 吴玲玲, 林仲华

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 简述了近年来新发展的几种纳米结构导电聚合物和半导体的构建方法, 并对所制备的纳米结构导电聚合物和半导体进行表征, 发现一些如光电化学纳米效应、光电流谱拓宽和量子尺寸效应等有趣的现象

关键词: 纳米结构; 导电聚合物; 半导体

中图分类号: O 646

文献标识码: A

纳米微粒是指尺寸介于 1~ 100 nm 之间的金属或半导体等的细小颗粒。这类颗粒特殊的结构层次赋予它们既有别于体相材料又不同于单个原子、分子的特殊性质, 特别是其独特的纳米效应和量子效应, 为它们在光、电、催化等方面的应用提供了广阔的前景^[1, 2]。导电聚合物是人工合成的一类导电性能介于半导体和金属之间甚至可与金属媲美的聚合物。但是, 用常规化学方法或电化学方法都不易制备出纳米结构导电聚合物, 对于制备有序纳米结构导电聚合物膜更是无能为力。纳米结构半导体具有多孔、高比表面的特点, 特别是当微粒尺寸小于临界尺寸时, 微粒表现为量子效应而具有许多特殊的性质, 可用于光催化、太阳能电池、低维半导体器件等方面^[3~ 6]。以高分子材料(聚合物)为基体的纳米微粒复合物, 由于聚合物良好的可加工性能以及它们对纳米微粒的保护作用(可防止粒子的聚集, 并保持粒子良好的空间分布), 特别是那些导电聚合物与半导体纳米微粒在光导、光致、电致发光等方面极好的协同作用, 更使这类复合材料越来越受到人们广泛的关注, 并成为近几年来材料研究的热点^[7~ 9]。本文在近几年来研究的基础上, 结合领域发展情况, 对纳米结构导电聚合物和半导体的组装和表征作一简述。

1 纳米结构导电聚合物和半导体微粒膜的构建方法

通常, 纳米微粒(膜)的制备方法包括物理法、化学法和膜模拟法^[10, 11]。物理制备方法主要涉及到蒸发、熔融、凝固、形变和粒径缩减等物理变化过程, 具体包括粉碎法、蒸发凝聚法、离子

收稿日期: 2001-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(29833060, 20023001, 29703006)和教育部科技研究(99177)资助项目

作者简介: 黄怀国(1974-), 男, 博士生; 林仲华(1941-), 男, 教授

溅射法、冷冻干燥法、电火花放电法、爆炸烧结法等。化学制备纳米微粒(膜)的过程通常包含着基本的化学反应,在反应过程中物质之间的原子进行组织排列,这种组织排列决定着物质的存在形态。化学法主要有气相化学反应法、沉淀法、水热合成法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、 γ 射线辐照法、相转移法等。应用于纳米集成体系的组装技术有LB 技术、自组装(self-assembly, SA)技术、静电组装(electrostatic-assembly, ESA)技术和模板组装(template-assembly, TA)技术等,其中LB 技术、SA 技术和ESA 技术是在组装有序或有组织分子技术的基础上发展起来的。上述各种单一-微粒膜的构建方法各有利弊,而选用和构建一合适的方法对制备二维有组织纳米结构膜和开发膜的特殊性质对纳米电子学技术和纳米科学基础理论的研究尤其重要。

1.1 二维有组织纳米结构膜的构建

在二维有序晶面,形成与该晶面晶格不匹配的异质纳米结构层时,由于长程弹性力的相互作用,纳米结构膜将自发有序^[12]。基于该理论分析,我们设想在金薄膜(金颗粒尺寸几十纳米)上自组装电子传递性能优良的二维有序有机分子层,在这单分子层上构建有组织纳米结构导电聚合物和半导体微粒膜。我们发展了如下4种组装方法:

1) 联合对氨基硫酚(PATP)自组装和控制电位脉冲法,建立构建有组织纳米结构膜的新方法^[13-15]。

有序PATP分子的自组装参考文献[16],QCM 和STM 结果表明,PATP 在Au(111)面上组装不到30 min 吸附即达饱和,但有序化过程缓慢,须持续20 多小时。PATP/Au 膜的SERS 谱证明了PATP 是以S 原子同Au 键合,同时根据其振动模式判断单层中PATP 分子以“站立”而不是“平躺”方式吸附在Au 表面。这就使在其上聚合稳定有序的聚苯胺成为可能。以有序的PATP/Au 膜为基体,采用电位脉冲法制备有组织的聚苯胺,SERS 谱带表明采用电位脉冲法聚合苯胺时,苯胺通过“头-尾”耦合的方式聚合。程控电位脉冲序列如下:脉冲宽度 $\Delta t = 0.05 \sim 1$ s,脉冲数为 $n = 1 \sim 15$,第一个脉冲幅度为1.1 V (-0.2 ~ 0.9 V),自第二个脉冲起脉冲幅度为0.9 V (-0.2 ~ 0.7 V)。该方法得到聚苯胺的粒径大约为几个nm (图1a)。用有

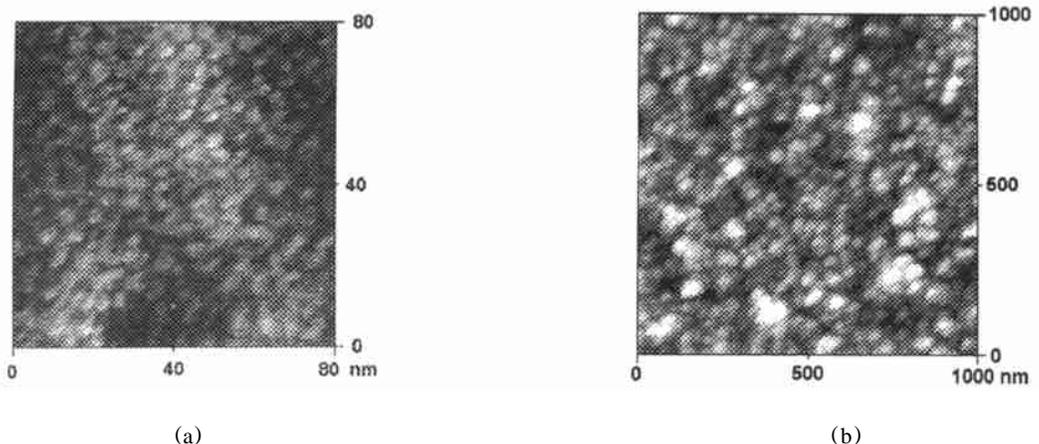


图1 (a) PANI/PATP/Au 薄膜的STM 图象, (b) CdS/PANI/PATP/Au 复合膜的AFM 图像(轻敲模式)

Fig. 1 (a) STM image of PANI/PATP/Au, (b) AFM image of CdS/PANI/PATP composite film with tapping mode

组织的 PANI/PA TP/Au 膜为基底, 在 50 mmol/L $TiCl_3$ 溶液 (pH = 2.3) 中, 控制电位 0.1 V, 电沉积 20 min 得到较为有组织的 TiO_2 膜, TiO_2 粒径大约为 15~30 nm, 团聚成 90~125 nm 微粒。同时以有组织的 PANI/PA TP/Au 膜为基底, 在 100 mmol/L $CdCl_2 + S$ 的二甲亚砷 (DM SO) 溶液中, 恒电流 (1 mA/cm²) 1 min, 也可得到较有组织的 CdS 膜, CdS 粒径大约为 16~25 nm (图 1b), 部分粒径更小。

2) 联合电位控制吸附分子取向和控制电位脉冲法, 建立构建有组织纳米结构导电聚合物膜的新方法^[17]。

以 Au (111) 电极 (或有组织 PA TP/Au 膜) 为工作电极, 在 10 mmol/L OPD (邻苯二胺) + 0.2 mol/L 磷酸缓冲溶液中采用电位脉冲电化学组装 POPD (聚邻苯二胺)。电位依赖 SERS 谱表明电位负于 0.1 V, OPD 分子 N 端站立吸附, 电位正于 0.1 V, 改为平躺吸附, 电位正于 0.3 V, 开始聚合; 电位脉冲: $E_1 = -0.3 V, 60 s, E_2 = 0.3 V, 0.1 \sim 1 s$, 保证 OPD 分子站立取向来不及改变, 又有合适的聚合电量。图 2(a) 中 POPD/Au(111) 膜为有序点阵, 粒径 7~10 nm, 附着力不太好, 图 2(b) 中 POPD/PA TP/Au(111) 膜为有序线阵, 线宽 1.7~2 nm, 附着力较强。

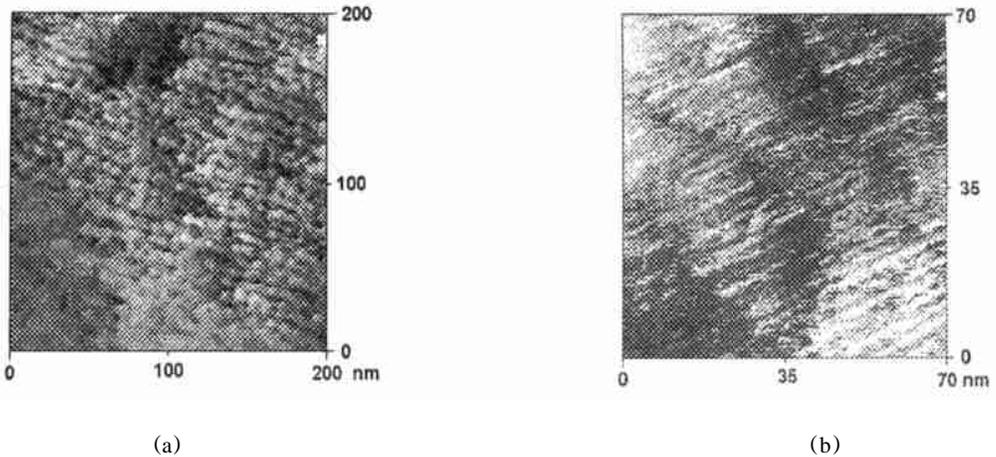


图 2 (a) POPD/Au 薄膜的 STM 图象, (b) POPD/PA TP/Au 薄膜的 STM 图象

Fig 2 (a) STM image of a POPD/Au film, (b) STM image of POPD/PA TP/Au film

3) 联合聚电解质自组装和凝胶-溶胶法构建有组织半导体微粒膜

PAMA⁺ (聚二丙烯基二甲基铵离子, 分子量 $2.0 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$) 的自组装采用开路电位或恒电位 (使 Au 表面荷负电) 法, 组装时间 15~60 min, 在 Au (111) 的面上 PAMA⁺ 层由点 (约 4~6 nm) 组成的高度取向线, 局部区域点排列成矩阵。将 PAMP⁺/Au (111) 膜浸入利用钛酸四异丙酯水解制备 TiO_2 溶胶, 组装 24 h 后, 一次提拉得到 TiO_2 微粒膜。PAMP⁺/Au (111) 膜上的 TiO_2 微粒近似点阵排列, 粒径 1.4~2.0 nm; PAMP⁺/Au 膜上的 TiO_2 微粒也近似于点阵排列, 但胶粒粒径稍大, 约 30 nm。

4) 模板法电聚合制备导电聚合物纳米管

由于在特定条件下阳极氧化制备的多孔氧化铝 (AAO) 模板具有特殊的孔结构, 而且孔径均匀, 排列有序。所以通过阳极氧化法在不同体系中 (草酸、硫酸等)、不同电位下制备孔径可控的氧化铝膜作为模板, 制备 AAO/Au/mica 电极作为工作电极, Pt 片电极作为对电极, 饱和

甘汞电极作为参比,利用循环伏安法电聚合制备聚苯胺纳米管(图 3)。例如利用孔径大小约为 50 nm 的氧化铝模板制备出孔径大小为 30 nm 的聚苯胺纳米管。通过控制电聚合的时间,可以得到不同长度的聚苯胺纳米管。

1.2 三维纳米结构膜的构建^[18~22]

由于 PATP 同时具有双功能基团氨基-NH₂ 和巯基-SH,一方面它可以通过形成 Au-S 键直接在 Au 表面形成均匀的单层分子膜^[16,23],另一方面氨基可以参与苯胺的电聚合,因此聚合在 PATP 上的 PANI 膜比在裸金上的 PANI 膜更为致密,附着力增强,有控制 PANI 的形貌的作用^[24~26]。因此 PANI/PATP/Au 膜电极的制备是以 PATP/Au 膜为基底,在 0.5 mol/L 苯胺/0.5 mol/L HClO₄ 溶液中,利用循环伏安法,电位 -0.2~+0.7 V (vs SCE),扫速 100 mV/s,扫描 125 循环而得,膜厚约 0.05~0.10 μm。所得 PANI/PATP/Au 膜电极置于 1.0 mol/L HClO₄ 溶液中在 -0.4, +0.35, +1.0 V 电位下恒电位电解 10 min,分别得到还原态,部分氧化态,氧化态 PANI/PATP/Au 膜电极。TiO₂-PANI 复合膜的制备以部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜电极为基体,置于利用 NaOH 调节 pH 值的三氯化钛溶液(pH = 2.2)中,在 +0.1 V 电位下进行阳极极化 30 min,150 °C 烧结而得。PANI 形貌为致密层上分散一些山包, TiO₂ 微粒既分散在致密层外,又分散在这些山包内外,粒径小于 200 nm。同样,把部分氧化态 PANI/PATP/Au 膜电极浸入预先制备好的 ZnO 溶胶^[27](平均粒子尺寸为 2 nm)经过多次提拉及褪火后,得到膜厚为 0.8 μm 的 ZnO 纳米颗粒膜,采用这一方法,可制备分散有 ZnO 的导电聚苯胺纤维,是种兼有金属导电性和荧光性质的纤维。

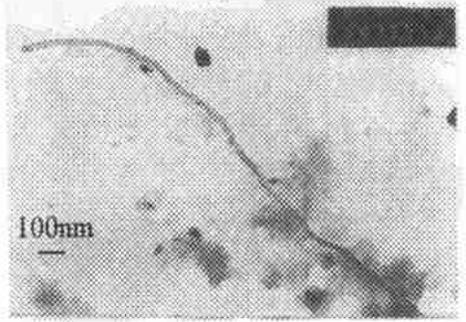


图 3 聚苯胺纳米管的 TEM 图

Fig. 3 TEM image of PANI nano-tubule

2 纳米结构导电聚合物膜和半导体微粒膜性能和纳米效应的初步表征

聚苯胺有 3 个态(还原态、部分氧化态和氧化态),通过电化学方法很容易获得这 3 个态,其中仅质子化的部分氧化态具金属导电性。文献上较普遍认为部分氧化态的能带结构为:在宽为 3~4 eV 的禁带中,存在一极化子能带,费米能级通过极化子能带;部分氧化态的导电机理为:金属岛模型,即在聚合物绝缘固体中存在来源于金属极化子晶格的金属岛,电荷传导为受荷电能限制的隧道效应。实验表明还原态聚苯胺的光电响应较氧化态聚苯胺稍大,而部分氧化态的光电响应最大。同时膜厚对聚苯胺的光电响应也有影响,具有一最佳值。我们通过光电流谱测量,发现部分氧化态 PANI 光电流同时具有阴、阳极亚带光电流,光电流谱符合 Fowler 定

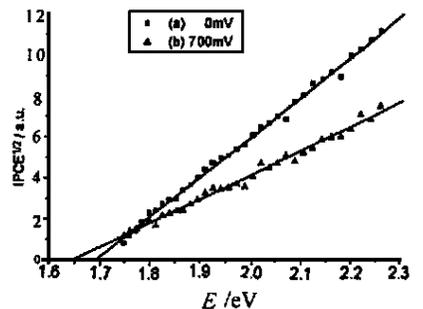


图 4 部分氧化态 PANI 光电流谱中 IPCE^{1/2}和 hv 的线性关系图

Fig. 4 IPCE^{1/2} versus hv plot derived from spectra of photocurrent for the partially-oxidized PANI

律, 即 $IPCE^{1/2} \sim h\nu$ 成线性(图 4)。Fowler 定律是金属/半导体(绝缘体)结构体系出现内光电发射的特征 根据实验结果, 我们提出了内光电发射的 PANI 光电化学模型^[28]: 在足够强的光激发下, 电子可以从部分氧化态 PANI 内金属岛的费米能级发射到绝缘母体的导带, 并还原溶液中的电子受体, 从而产生阴极光电流 金属岛的空穴可以发射到绝缘母体的价带, 并氧化溶液中的电子给体, 从而产阳极光电流 电位较负有利于产生阴极光电流 电位较正, 有利于产生阳极光电流 这种模型与目前流行的 PANI 电子结构和导电机理比较一致 从 Fowler 定律得到部分氧化态的禁带宽度为 3.33 eV, 并通过 Mott-Schottky 图测量, 得到其在 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 溶液(pH=8.52)中的平带电位为 0.13 V (vs. SCE), 由此构造出导电聚苯胺的能带图(图 5)。现场 UV-Vis 反射光谱表明有组织纳米结构的 PANI/PATP/Au 膜在 -0.2 V 到 1 V 范围内具有电变色效应, 可开发成电化学存储材料

二维有组织 $TiO_2/PANI/PATP/Au$ 膜的光电响应同时出现阳、阴极光电流, 表现为光电化学的纳米效应 三维纳米结构 $TiO_2/PANI/PATP/Au$ 膜电极在 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 溶液中的光电流谱表现为 TiO_2 和 PANI(部分氧化态)的复合谱(0 V 电位下只有聚苯胺阴极光电流谱带在 730~450 nm 波长范围 0.7 V 电位下, 聚苯胺物种 730~450 nm 的阳极光电流谱带和 TiO_2 微粒 400~300 nm 阳极光电流谱带共存 从 TiO_2 微粒光

电流谱带的阈值能可得部分氧化态 PANI 膜上的 TiO_2 微粒的禁带宽度为 3.0 eV。和相同条件下制备的单一 PANI 膜或单一 TiO_2 微粒膜相比, TiO_2 -PANI 复合膜具有更宽的吸收谱区 氙灯光照下, $TiO_2/PANI/PATP/Au$ 膜的光电能量转换效率可达 3.9% (用昂贵染料敏化的 Gratzel 电池在模拟太阳光下为 7.1%~7.9%)。把所制备的 $TiO_2/PANI/PATP/Au$ 膜电极初步应用于光降解苯酚, 在 442.3 μW 光斑下, 光照 150 min, 100 mg/L 苯酚降解效率可达 72.36%。

$CdS/PANI/PATP/Au$ 膜和 $ZnO/PANI/PATP/Au$ 膜的光电流谱与 $TiO_2/PANI/PATP/Au$ 膜相似, 表现为 CdS (ZnO) 和 PANI 复合膜的性质, 具有较高的光电转换效率 $CdS/PANI/PATP/Au$ 膜的 on set 能(表征 E_g) 兰移 0.14 eV (从 2.5 eV 到 2.64 eV), 表现出量子尺寸效应(图 6)。另外 $ZnO/PANI/PATP/Au$ 膜在 330 nm 波长光激发下, 在 580 nm 处具有很强的荧光特性

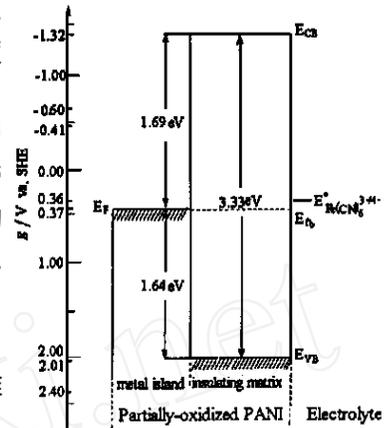


图 5 部分氧化态 PANI 的能带图
Fig 5 Energy band diagram of the partially-oxidized PANI

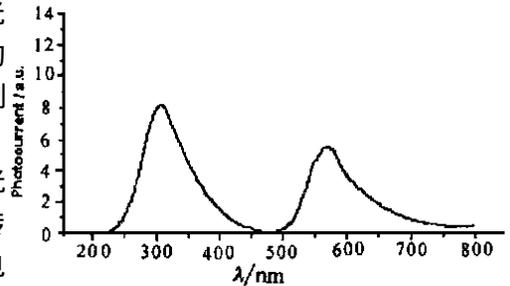


图 6 $CdS/PANI/PATP/Au$ 复合膜在 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 mol/L KNO_3 溶液中的光电流谱(电极电位: 600 mV)

Fig 6 Spectra of photocurrent for $CdS/PANI/PATP/Au$ composite film in 0.05 mol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 mol/L KNO_3 solution

参考文献:

- [1] Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution[J]. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79(2): 1 086- 1 088
- [2] 柳润生, 杨迈之, 余赓, 等. 半导体纳米粒子的基本性质及光电化学特性[J]. *化学通报*, 1997, 1: 20- 23
- [3] Kraeutler B, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid-new Kolbe reaction pathway[J]. *J Am. Chem. Soc.*, 1978, 100: 2 239- 2 240
- [4] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Nature*, 1991, 353(24): 737- 739
- [5] Koval C A, Howard J N. Electron transfer at semiconductor electrode-liquid electrolyte interfaces[J]. *Chem. Rev.*, 1992, 92(3): 411- 433
- [6] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(1): 49- 68
- [7] Gao M Y, Peng X G, Shen J C. Polymer Langmuir-Blodgett film of organic-inorganic (Fe₂O₃) composite microgel[J]. *Thin Solid Films*, 1994, 248(1): 106- 109
- [8] 杨柏, 黄金满, 郝恩才, 等. 半导体纳米微粒在聚合物基体中的复合与组装[J]. *高等学校化学学报*, 1997, 18(7): 1 219- 1 226
- [9] 刘桂平, 任碧野, 龚克成. 半导体纳米微粒/聚合物复合物的制备及其光电性能[J]. *功能材料*, 1999, 30(4): 350- 351
- [10] 曹茂盛著. 超微颗粒制备科学与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996
- [11] 江龙. 尖端材料的膜模拟[M]. 北京: 科学出版社, 1999
- [12] Shchukin V A, Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructure on crystal surfaces[J]. *Reviews of modern physics*, 1999, 71: 1 125- 1 171
- [13] 张红平, 罗瑾, 黄怀国, 等. 电化学组合法制备对-巯基苯胺/聚苯胺纳米有序导电聚合物膜[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(4): 624- 628
- [14] Luo J, Zhang H P, Huang H G, et al. Electrochemical-assembly approach to nano-ordered conducting polymer films[J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1999, 337: 157- 160
- [15] Huang H G, Zhang H P, Luo J, et al. Nano-organized CdS particles with quantum effect on polyaniline film[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(12) 增刊: 344
- [16] William A H, Curtis S. Electrochemistry of surface-confined mixed mixed monolayers of 4-aminothiophenol and thiophenol on Au[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 3 688-3 694
- [17] Zhang H P, Luo J, Huang H G, et al. Electrochemical assembly of nano-organized poly-*o*-phenylenediamine films[J]. *Chem. Phys Lett*, 2000, 326: 169- 174
- [18] 黄怀国, 罗瑾, 张红平, 等. Au/PATP/PANI膜电极和Au/PATP/PANI/TiO₂膜电极的光电化学[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(2): 283- 285
- [19] Luo J, Huang H G, Zhang H P, et al. Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate TiO₂/PANI/PATP film on Au electrodes[J]. *J. New Mat Electrochem. Systems*, 2000, 3: 249- 252
- [20] Huang H G, Luo J, Zheng Z X, et al. Preparation and photoelectrochemical characterization of nano-particulate TiO₂ and polyaniline composite films on Au[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(12) 增刊: 342
- [21] Huang H G, Luo J, Zheng Z X, et al. The effect of preparation condition on the photoelectrochemistry

- of PAN I/PA TP/Au film and T D₂/PAN I/PA TP/Au composite film [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (12) 增刊: 343
- [22] 黄怀国, 罗瑾, 郑志新, 等 T D₂-聚苯胺复合膜的光电化学[J]. 电化学, 2001, 7(1): 102- 109
- [23] Nuzzo R G, Allara, D L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold[J]. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105(13): 4 481- 4 483
- [24] Rubinstein I, Rishpon J, Sabatani E, et al Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films 1 Precoating the metal substrate with an organic monolayer[J]. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 6 135- 6 136
- [25] Sabatani E, Redondo A, Rishpon J, et al Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films 2 effects of cathodic bias on anodically grown films studied by spectroscopic ellipsometry and quartz-crystal microbalance[J]. J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1993, 89(2): 287 - 294
- [26] Sabatani E, Gafni Y, Rubinstein I Morphology control in electrochemically grown conducting polymer films 3 A comparative study of polyaniline films on bare gold and on gold pretreated with p-aminothiophenol[J]. J. Phys. Chem. 1995, 99: 12 305- 12 311
- [27] Meulenkamp E A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102 (29): 5 566- 5 572
- [28] Huang H G, Zheng Z X, Luo J, et al Internal photoemission in polyaniline revealed by photoelectrochemistry[J]. Synth. Met., accepted

Assembly and Characterization of Nanoscale Conducting Polymer and Semiconductor film

HANG Huai-guo, ZHANG Hong-ping, ZHENG Zhi-xin, LUO Jin, TANG Jing,
WU Ling-ling, LI N Zhong-hua
(Dept. of Chem., Inst. of Phys. Chem., State Key Lab. of Phys. Chem.
For Solid Surf. Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: Here we reviewed some methods for constructing conducting polymer and semiconductor film in nanoscale, which were developed by us in the last some years. At the same time, we characterized them and found some interesting phenomena, such as nano-effect in photoelectrochemistry, extension for photocurrent spectra, quantum size effect, etc.

Key words: nanoscale; conducting polymer; semiconductor