

电化学制备有序聚苯胺纳米线阵列

高艳新, 孙丽超, 谢素原, 时 康*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 以有序碳纳米管阵列电极为基底电极,在硫酸或高氯酸溶液中,分别探明不同电化学聚合方法以及苯胺单体浓度对聚苯胺形貌的影响. 结果表明:采用循环伏安法无法制备出聚苯胺纳米线;而应用恒电位法虽可制得聚苯胺纳米线,但纳米线不能形成有序阵列;只有应用恒电流方法,并且以高浓度苯胺的高氯酸溶液作为聚合溶液,方能制得有序聚苯胺纳米线阵列.

关键词: 电化学聚合; 碳纳米管阵列; 聚苯胺纳米线阵列

中图分类号: TQ316.32

文献标识码: A

由芳香类单体聚合而成的有机共轭导电聚合物具有可调控的物化特性,已被广泛应用于能量存储及转换、分析传感和电致变色等诸多领域^[1-10]. 近年研究发现导电聚合物的纳米材料另有一些新奇的性质,如离子的快速掺杂/去掺杂^[1]、与酶发生直接的电子传导等^[8,9],这进一步拓展了导电聚合物的应用前景. 然而,如何高效、可控地制备出结构有序的导电聚合物纳米材料是目前亟待解决的关键问题.

聚苯胺(Polyaniline, PANI)因为制备容易、稳定性好,是实际应用最多的有机共轭导电聚合物之一. 迄今为止,制备聚苯胺及其纳米材料主要遵循化学和电化学两条聚合途径^[9-12]. 相比而言,电化学聚合方法简单、易控,特别是新近发展的电化学阶跃电流聚合法,可在无模板条件下直接在电极表面制备出有序聚苯胺纳米线阵列^[8-9]. 对有序纳米线阵列的成因,一些研究认为是该方法有效地降低了聚苯胺在电极表面成核点的分布密度,并促使其沿一维方向聚合^[9]. 然而,过去大量的实验证明,导电聚合物的形貌通常取决于诸多因素. 因此,对于有序聚苯胺纳米线阵列的形成是否还有其它重要原因,如电聚合步骤、单体浓度、溶液种类等,仍需深入研究. 为探索这一问题,作者合成并制备了有序碳纳米管阵列端面(edge-Aligned-Multi Walled Carbon Nanotubes, eAMWCNTs)电极,

其表面由竖直排列、分散在环氧树脂中的碳纳米管($\phi = 20\text{ nm}$)的管端构成. 与其它电极表面不同, eAMWCNTs 电极表面只有彼此分散且分布密度确定的碳纳米管端可作为聚苯胺成核点. 为此,本文以 eAMWCNTs 电极为基底电极,系统地探明了不同的电化学聚合步骤、单体浓度以及电解液对形成有序聚苯胺纳米线阵列的作用.

1 实验

1.1 试剂和仪器

苯胺(Aniline)、高氯酸(HClO_4)、硫酸(H_2SO_4)、SPI812 树脂(SPI, 美国). 所有试剂均为分析纯,苯胺使用前经减压蒸馏提纯.

使用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华)电化学聚合苯胺.

扫描电子显微镜(Scan Electron Microscopy, SEM, S-4800 型, 日本日立公司)观察聚苯胺形貌.

1.2 电极体系

三电极体系,由工作电极、铂片对电极和饱和甘汞参比电极(SCE, 文中所给电位均相对此电极而言)组成.

工作电极:将高度 3 mm 的有序碳纳米管阵列(AMWCNTs, 实验室自制)竖直放置于聚四氟乙烯圆槽内($\phi = 1\text{ cm}$),注入环氧树脂(SPI-Pon-812, SPI)直至 AMWCNTs 浸没,抽真空除气并加热(60

℃, 24 h); 双面打磨 AMWCNTs-环氧树脂圆盘, 露出碳管两边的管端; 在圆盘的单面溅射金并用导电银胶粘于不锈钢柱顶端, 最后沿圆盘的圆周涂环氧树脂将其完全包封固定在不锈钢柱上, 制得仅露出管端的有序碳纳米管阵列端面电极 (eAMWCNTs)。

1.3 电化学聚合 PANI

电极前处理: 每次实验前, eAMWCNTs 电极经抛光和超声清洗后, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中, 于 -0.3 V 至 2.0 V 电位区间, 以 $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环极化 5 周, 备用。

电化学聚合制备: 在摩尔浓度比为 1:2 的苯胺/硫酸 (或高氯酸) 聚合溶液中, 分别应用恒电流 (0.016 mA 恒电流氧化), 恒电位 (1.1 V 恒电位氧化) 或循环扫描 ($-0.4 \sim 1.3 \text{ V}$ 电位区间内以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环扫描) 3 种不同的电化学方法聚合制备聚苯胺。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法制备 eAMWCNTs/PANI

图 1A 是 eAMWCNTs 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺 + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。由图可见: 初次正向扫描过程中, 苯胺单体从 0.65 V 电位起开始发生氧化, 随后在 1.08 V 出现 1 个高氧化峰; 负向回扫时, 在 0.38 V 处出现 1 个较宽的还原峰, 并在 0.12 V 观测到 1 个肩峰; 再次正向扫描, 分别在 0.48 V 和 0.90 V 观测到 2 个新的氧化峰, 而在 1.08 V 处不再显示氧化峰。随循环次数

增加, 位于 $-0.4 \sim 0.8 \text{ V}$ 区间内的氧化还原峰均逐渐增高, 说明聚苯胺在电极表面不断生成并沉积。图 1B 是以 HClO_4 替代 H_2SO_4 后, 在同样条件下的循环伏安曲线。如图, 其初次正向扫描, 苯胺单体从 0.55 V 开始被氧化, 而最大的氧化峰出现在 0.90 V 处, 说明苯胺在 HClO_4 溶液中比在 H_2SO_4 溶液中更易被氧化; 除此之外, 图 1B 与图 1A 两者之间无太大差别。

图 2A 和 B 是按图 1A 的聚合条件在 2 种浓度的苯胺/硫酸溶液中制备的 eAMWCNTs/PANI 电极的 SEM 照片。由图可见, 采用低浓度单体溶液, 聚合出的聚苯胺颗粒只将碳纳米管管端包覆, 未能将电极表面完全覆盖, 并且颗粒大多相互交联 (图 2A); 提高苯胺单体浓度后, 沉积的聚合物具有树枝状的形貌, 并将整个电极表面覆盖 (图 2B)。如以 HClO_4 代替 H_2SO_4 , 结果与前者相似: 低浓度苯胺溶液, 沉积的聚苯胺仍是一些交联在一起的颗粒 (图 2C); 增加苯胺浓度后 (图 2D), 聚苯胺覆盖于整个电极表面, 具有珊瑚状的形貌。以上观测结果表明, 采用循环伏安聚合方法, 无论以 H_2SO_4 还是以 HClO_4 作为支持电解液均无法得到聚苯胺纳米线。

2.2 恒电位法制备 eAMWCNTs/PANI

将 eAMWCNTs 电极置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺 + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在 1.10 V 电位下聚合 45 min, 聚合电极的表面形貌即如图 3A 所示: 直径约 200 nm 、长约 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 的聚合物纳米线互相交联堆积, 将电极表面完全覆盖, 该纳米

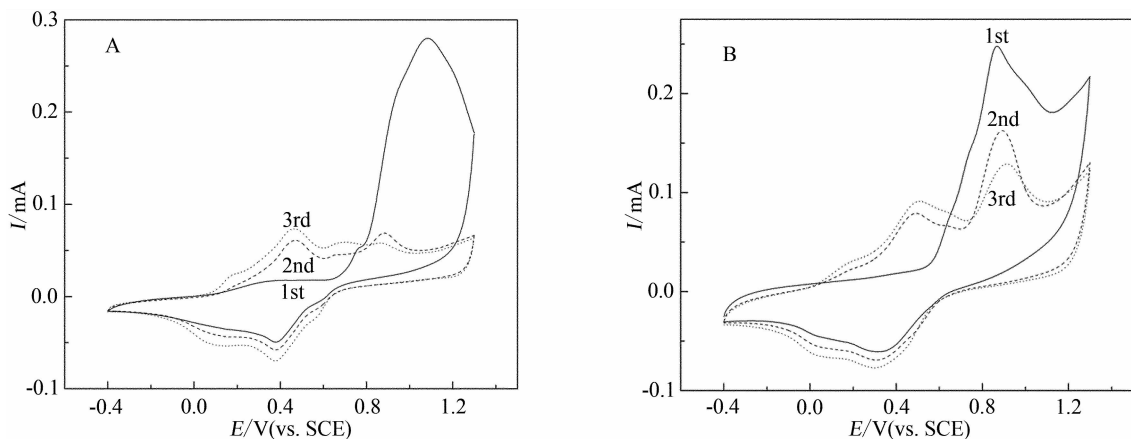


图 1 eAMWCNTs 电极在不同苯胺溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of eAMWCNTs electrodes in polymerization solutions at scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

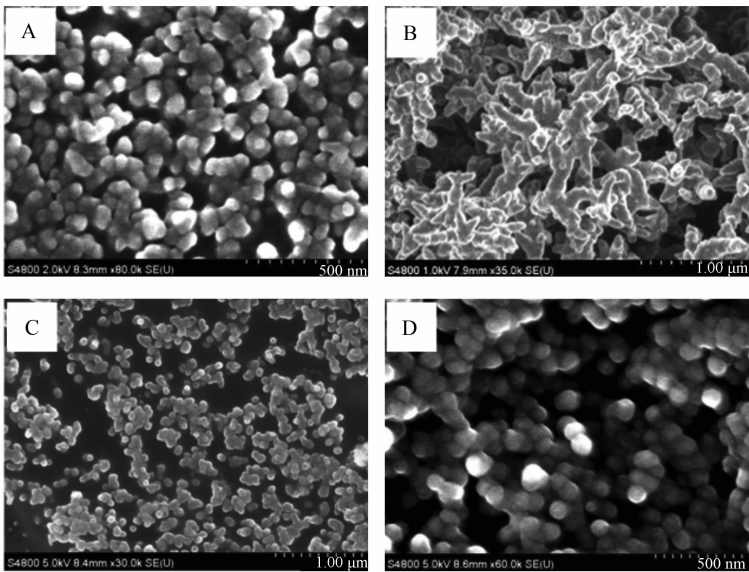


图 2 循环伏安法制备的聚苯胺 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of polyaniline fabricated by cyclic voltammetry method in different electrolytes
A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; D. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

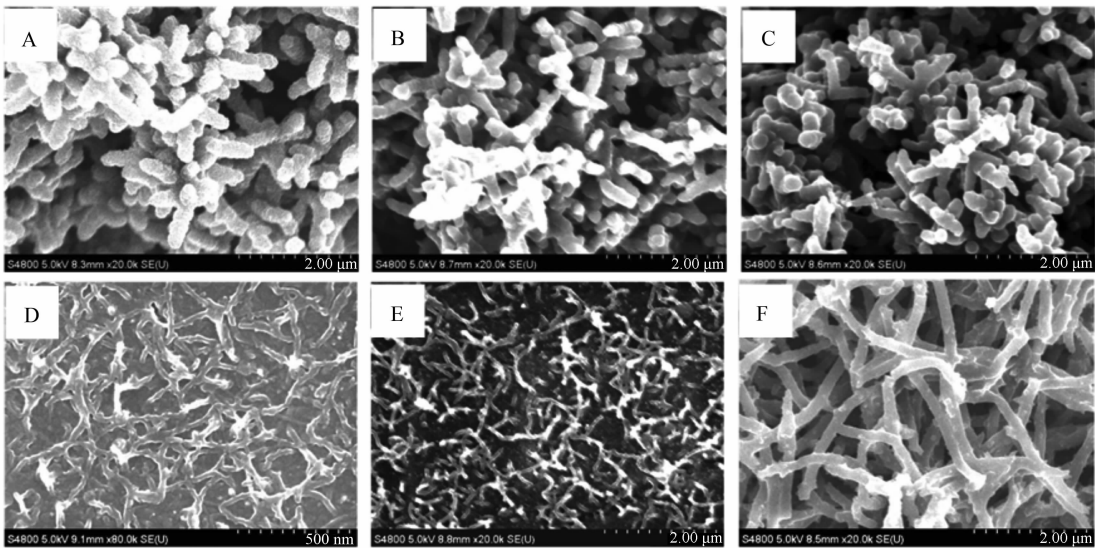


图 3 恒电位法制备的聚苯胺 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of polyaniline fabricated by constant potential method in different electrolytes
A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
C. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$;
E. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; F. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

线表面较为粗糙. 如将苯胺单体浓度增至 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3B) 或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3C), 聚合产物的形貌与前者 (图 3A) 相似, 但纳米线表面粗糙程度明显减小.
以 HClO_4 取代 H_2SO_4 , 作为对比, 仍取用 3 种浓

度的苯胺溶液, 恒电位聚合后电极表面形貌分别如图 3D、E 和 F 所示. 从图可见, 取用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3D) 或 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3E) 单体浓度的 HClO_4 聚合溶液, 聚合产物仍为相互交联的纳米线, 但与 A 和 B 于 H_2SO_4 溶液中聚合的明显不同,

前者(图 3D、E)纳米线不仅直径小,而且疏密度低,以致不能覆盖大部分的电极表面;苯胺单体浓度增至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后(图 3F),聚苯胺纳米线的疏密度显著增加,并将电极表面完全覆盖;纳米线的直径虽仍约为 200 nm ,但长度达微米级,远大于从硫酸中聚合的纳米线。

2.3 恒电流法制备 eAMWCNTs/PANI

与前述实验方法相同,仍取用 3 种不同浓度的苯胺 + H_2SO_4 聚合溶液,但改用恒电流方法(电流密度约 $0.08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)在 eAMWCNTs 电极表面制备聚苯胺。图 4A 示明,由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺单体 H_2SO_4 溶液进行聚合,可制得低疏密度的聚苯胺纳米线,其直径约 30 nm 、长度约 $300 \sim 500 \text{ nm}$,

但纳米线之间有一定程度的交联;改用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺单体溶液时(图 4B),所得聚苯胺的形貌虽然更加致密和有序,但多为直径约 50 nm 、相互交联的颗粒;假如使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺单体溶液(图 4C),则聚合后聚苯胺完全交联在一起,形成了三维多孔的聚合物层。

再以 HClO_4 取代 H_2SO_4 ,按相同的恒电流方法聚合。当苯胺单体浓度分别是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 4D)和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 4E)时,聚合出的纳米线疏密度低,交联度高。改用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺单体溶液(图 4F),明显可见聚苯胺形成了有序纳米线阵列。

图 5 给出使用更高的放大倍率检测图 4F 各不同区域,显示聚苯胺纳米线的直径均在 100 nm 左

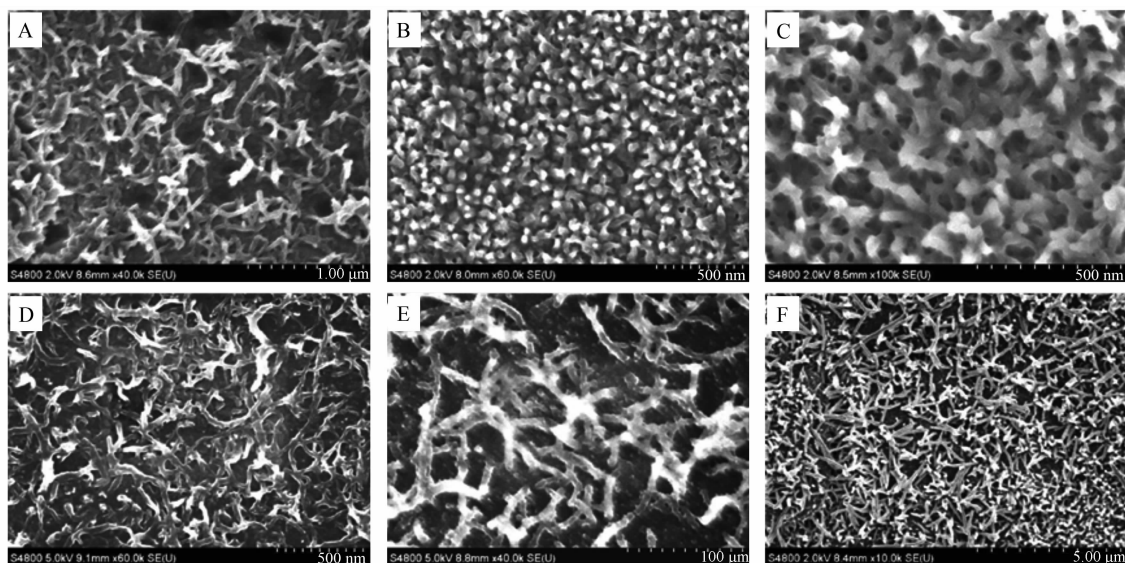


图 4 恒电流法制备的聚苯胺 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of polyaniline fabricated by constant current method in different electrolytes

A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; C. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; E. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; F. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aniline + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$

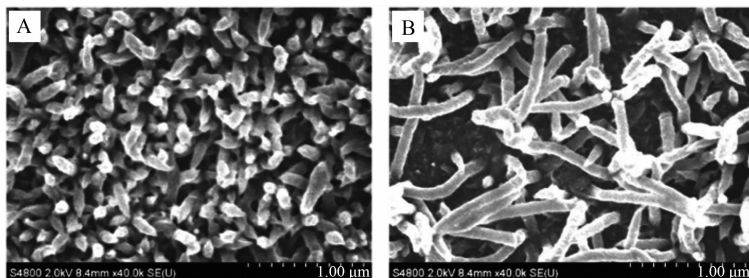


图 5 恒电流聚合法制备的聚苯胺 SEM 照片

Fig. 5 The enlarged SEM images of polyaniline fabricated by constant current method (given in Fig. 4F)

A. high-density nanowire region; B. low-density nanowire region

右,并且纳米线之间较少发生交联;据图,在碳纳米管分布密度较高的区域(图 5A),纳米线的长度约为 200 ~ 300 nm,而在碳纳米管分布密度较低的区域(图 5B),纳米线的长度约在 800 ~ 1000 nm.

3 结 论

应用循环伏安、恒电位和恒电流 3 种方法,分别以 H_2SO_4 或 HClO_4 作为支持电解液,在 eAM-WCNTs 电极表面制备聚苯胺纳米线阵列. 结果表明,循环伏安法无法制备出聚苯胺纳米线;恒电位法虽可制得聚苯胺纳米线,但不能形成有序纳米线阵列;采用恒电流法,以 H_2SO_4 作为支持液,只有在低苯胺单体浓度时方可聚合出高交联度、低疏密度的纳米线,而以 HClO_4 作为支持液,在高苯胺单体浓度条件下,可以制备出均一的聚苯胺有序纳米线阵列,并且纳米线具有较高的长径比.

参考文献(References):

- [1] Hu L B, Gruner G, Li D, et al. Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101 (1): 016102.
- [2] Tseng R J, Huang J X, Ouyang J Y, et al. Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory [J]. *Nano Letters*, 2005, 5 (6): 1077-1080.
- [3] Liu F J, Huang L M, Wen T C, et al. Composite electrodes consisting of platinum particles and polyaniline nanowires as electrocatalysts for methanol oxidation [J]. *Polymer Composites*, 2007, 28 (5): 650-656.
- [4] Xu J J, Wang K, Zu S Z, et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (9): 5019-5026.

- [5] Varela H, Bruno R L, Torreasi R M. Ionic transport in conducting polymers nickel tetrasulfonated phthalocyanine modified electrodes [J]. *Polymer*, 2003, 44 (18): 5369-5379.
- [6] Wang J, Torardi C C, Duch M W. Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings: II. Protection behavior of polyaniline, cationic, and bipolar films [J]. *Synthetic Metals*, 2007, 157 (21): 851-858.
- [7] Forzani E S, Zhang H Q, Nagahara L A, et al. Conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection [J]. *Nano Letters*, 2004, 4 (9): 1785-1788.
- [8] Zhao M, Wu X M, Cai C X. Polyaniline nanofibers: Synthesis, characterization, and application to direct electron transfer of glucose oxidase [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (12): 4987-4996.
- [9] Wang Z Y, Liu S N, Wu P, et al. Detection of glucose based on direct electron transfer reaction of glucose oxidase immobilized on highly ordered polyaniline nanotubes [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81 (4): 1638-1645.
- [10] Liu J, Lin Y H, Liang L, et al. Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: A new approach for oriented nanostructures [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2003, 9 (3): 604-611.
- [11] Ma Y F, Zhang J M, Zhao G J, et al. Polyaniline nanowires on Si surfaces fabricated with DNA templates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (22): 7097-7101.
- [12] Lee J I, Cho S H, Park S M, et al. Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (8): 2315-2320.

Electrochemical Fabrication of the Ordered Polyaniline Nanowires Array

GAO Yan-xin, SUN Li-chao, XIE Su-yuan, SHI Kang*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The effects of electrochemical fabrication methods in different aniline concentrations on the morphologies of polyaniline, which was polymerized on the aligned-multi walled carbon nanotubes electrode in H_2SO_4 or HClO_4 electrolyte solution, were investigated. It was demonstrated that the polyaniline nanowires would not be prepared by cyclic voltammetry, whereas the nanowires could be obtained by the potentiostatic method without forming the ordered array. Only when the aniline concentration in HClO_4 solution was high enough, the ordered polyaniline nanowires array could be fabricated by the constant current method.

Key words: electrochemical polymerization method; aligned-multi walled carbon nanotubes; polyaniline nanowires array