

C₆₀/聚苯胺自组装薄膜的制备及性能研究

王素敏^{1,2}, 王奇观^{1,2}, 森山广思²

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710032; 2. 东邦大学理学部, 千叶 船桥 274-8510, 日本)

摘要: 依靠化学键组合法在导电玻璃 ITO 表面制备了 C₆₀/聚苯胺薄膜。通过紫外-可见光谱证实了导电聚苯胺和足球烯之间存在着 $\pi-\pi$ 相互作用。在 C₆₀ 亲电子作用的影响下, 导电聚苯胺薄膜的电化学氧化还原性质发生了显著变化, 表明聚苯胺和 C₆₀ 之间发生了电荷转移。

关键词: C₆₀; 聚苯胺; 自组装薄膜; 制备; 性能

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0049-03

A study on preparation of C₆₀/polyaniline self-assembly monolayer and its properties

WANG Su-min^{1,2}, WANG Qi-guan^{1,2}, MORIYAMA Hiroshi²

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

2. Faculty of Science, Toho University, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan)

Abstract: The C₆₀/polyaniline (PANI) thin film is prepared on the ITO surface by chemical linkage. It is found that there are $\pi-\pi$ interactions between C₆₀ and PANI examined by UV-Vis spectra, and the electrochemical redox behaviors of the conducting polyaniline layer are greatly changed induced by electron accepting from C₆₀, which shows there are electronic interactions between C₆₀ and PANI.

Key words: C₆₀; polyaniline; self-assembly monolayer; preparation; property

C₆₀分子^[1]具有非平面的共轭离域大 π 键体系, 呈现出较强的结合电子的能力, 可作为电子受体与电子给体形成电荷转移络合物, 从而改善有机分子的光、电性质^[2-3]。导电高分子可看作一种电子给体, 近年来导电高分子/C₆₀复合功能材料受到了广泛研究, 并以此为基础的光伏响应器件也相继开发成功^[4-6]。研究者通过原位聚合法或直接共混法制备了聚苯胺(PANI)/C₆₀复合物, 发现 PANI 和 C₆₀之间存在着电荷转移, 并且 C₆₀可对 PANI 产生一定的掺杂效应^[7-8]。然而由于 PANI 和 C₆₀均为较难溶解的一类超共轭分子, PANI/C₆₀复合薄膜的制备比较困难。利用层层吸附自组装(LBL SAM)法, 笔者从 C₆₀自组装膜出发, 在 ITO 导电玻璃表面制备了 PANI/C₆₀复合薄膜, 并研究了 PANI 和 C₆₀之间的相互作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯胺(An)、过硫酸铵(APS)、对苯二胺、3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS), 均为分析纯; C₆₀(纯度大于99%), 日本 TCI 公司产品; ITO 玻璃片, 日本 E. H. C. 公司; 其他试剂包括 98% (质量分数) 的浓

硫酸、盐酸、30% (质量分数) 的双氧水、氨水等。

日本岛津 UV-1901 紫外-可见分光光度计; CHI660 电化学工作站; Avatar 360 型红外吸收光谱仪; 日立 S-4700 扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 实验方法

(1) ITO 基片前处理。先将 ITO 基片依次放入丙酮、无水乙醇、去离子水中分别超声清洗 10 min, 取出后用 N₂ 吹干; 然后将清洗好的基片依次放入 98% H₂SO₄/30% H₂O₂ 溶液(体积比 7:3)及 30% H₂O₂/浓氨水/去离子水溶液(体积比 1:1:5)中分别超声处理 1 h, 取出后用去离子水冲洗并用 N₂ 吹干; 再将基片放入 20 mL 的 APTMS/甲苯溶液(体积比为 7:3)中 12 h 进行表面氨基化处理, 取出后用甲苯反复冲洗并用 N₂ 吹干备用。

(2) C₆₀组装膜的制备。将预处理过的 ITO 基片放入 1 mmol/L 的 C₆₀/甲苯溶液中于 65℃ 回流 48 h, 取出后置入甲苯中清洗 5 min, 并用 N₂ 吹干备用^[9-11]。

(3) C₆₀组装膜的氨基化处理。将负载有 C₆₀组装膜的 ITO 基片放入 0.1 mmol/L 的对苯二胺/DMF 溶液中于 70℃ 回流 24 h, 取出后依次置入 DMF、无水乙醇中各清洗 3 min, 并用 N₂ 吹干备用。

收稿日期: 2010-04-27

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目

作者简介: 王素敏(1980-), 女, 博士, 讲师, 主要从事功能有机 C₆₀复合物研究; 王奇观(1976-), 男, 博士, 讲师, 主要从事功能碳纳米材料研究, 029-83208078, qiguanwang@163.com。

(4) C_{60} /PANI 复合组装膜的制备。将上述功能化的 C_{60} 组装膜放入苯胺的酸性水溶液 ($[An] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[H^+] = 1.0 \text{ mol/L}$) 中, 然后快速称取一定量的 APS (0.1 mol/L) 倒入上述溶液中, 于 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 超声分散 2 min 后, 静置聚合 10 h。最后取出 ITO 依次置入 1.0 mol/L 盐酸溶液、乙醇、 0.1 mol/L 氨水、丙酮中各清洗 3 次, 用 N_2 吹干, 从而得到 C_{60} /PANI 复合组装超薄膜。

1.3 循环伏安电化学性能测定

循环伏安性能测试采用传统的三电极体系, 以附有自组装膜的 ITO 为工作电极, Pt 片为辅助电极, $Ag/AgNO_3$ 电极作为参比电极, 1.0 mol/L HCl 溶液为支持电解液, 扫描速率为 50 mV/min 。

2 结果与讨论

2.1 C_{60} /PANI 复合组装膜的制备原理

C_{60} /PANI 复合组装膜的制备原理如图 1 所示, 在加成反应的作用下 C_{60} 通过化学键结合在 ITO 表面形成单分子组装层; C_{60} 表面再经过对苯二胺处理后, 在 APS 的引发下, An 单体在 ITO 表面发生接枝聚合, 从而形成化学结合力驱动的 C_{60} /PANI 复合组装膜。

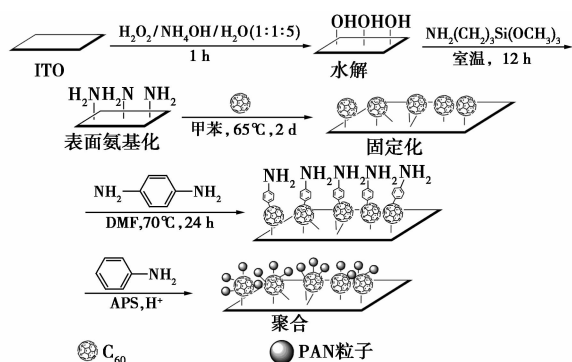
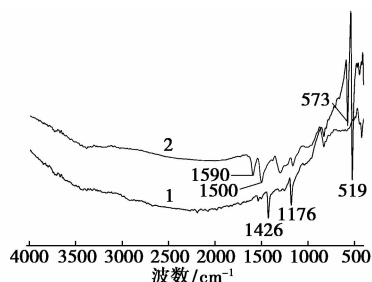


图 1 C_{60} /PANI 复合自组装薄膜的制备路线

2.2 C_{60} /PANI 复合薄膜的红外光谱图

图 2 是 C_{60} 组装膜和 C_{60} /PANI 复合自组装膜的红外吸收光谱, 519 、 573 、 1176 、 1426 cm^{-1} 出现了 C_{60} 的特征吸收峰^[12], 同时在 $3300 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现了一 NH —的特征吸收, 表明 C_{60} 依靠化学键结合在了 ITO 的表面。另外在 ITO 表面再接枝聚合一层 PANI 后, 在 1590 cm^{-1} 处出现了醌环 $N=C(C_6H_4)=N$ —伸缩振动特征吸收峰; 在 1500 cm^{-1} 处出现的吸收峰与苯环的伸缩振动相对应^[13]。以上说明, 通过表面接枝聚合, 在 ITO 表面形成了聚苯胺组装膜。由于 C_{60} 表面进一步进行了氨基化加成

修饰, 另外受到 PANI 吸收峰在相同位置下的干扰, 在 C_{60} /PANI 复合自组装膜中, C_{60} 的红外吸收特征不明显。

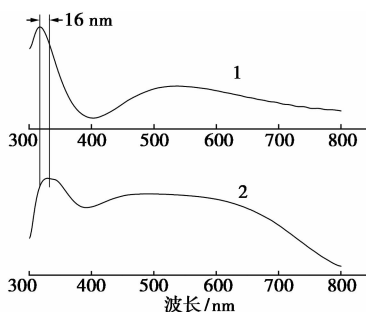


1— C_{60} 组装膜; 2— C_{60} /PANI 复合自组装薄膜

图 2 C_{60} 组装膜和 C_{60} /PANI 复合自组装薄膜的 FT-IR 谱图

2.3 C_{60} /PANI 复合薄膜的紫外-可见光谱

图 3 分别给出了 C_{60} 自组装膜、 C_{60} /PANI 自组装膜的紫外-可见光谱。分析图 3 可知, 对于 C_{60} 自组装膜来说, 在 316 nm 处出现了 C_{60} 的特征吸收^[14-15], 表明在化学结合力的驱动下 C_{60} 成功组装到 ITO 的表面。经过 PANI 的进一步组装, 此特征峰发生了红移, 出现在 332 nm 处, 说明 C_{60} 和 PANI 之间存在着 $\pi-\pi$ 相互作用。另外, 与纯 C_{60} 自组装膜相比较还可发现, C_{60} /PANI 自组装复合膜在 640 nm 出现了醌环结构的极子吸收峰^[16], 这可能是由于 C_{60} /PANI 之间发生了电荷相互作用的缘故, 形成了 C_{60} 掺杂 PANI 的导电态。



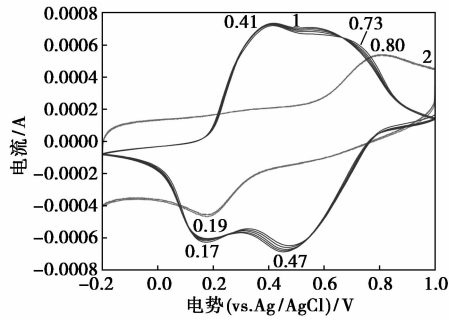
1— C_{60} 组装膜; 2— C_{60} /PANI 复合自组装薄膜

图 3 自组装薄膜的 UV-vis 谱图

2.4 C_{60} /PANI 复合薄膜的电化学行为

图 4 分别给出了 PANI 自组装膜、 C_{60} /PANI 复合自组装膜的循环伏安测试曲线。对于 PANI 自组装膜来说, 在 1.0 mol/L 的酸性介质中扫描 5 圈后, 于 $0.41/0.17/0.73/0.47 \text{ V}$ 处显示了 2 对氧化还原峰, 分别与导电聚苯胺的氧化还原电位相对应^[17]。然而对于 C_{60} /PANI 复合自组装膜来说, 仅在

0.80 V 处出现了一个氧化峰,在 0.19 V 处出现了一个还原峰。这可能是由于在 C_{60} 与 PANI 之间发生了电荷转移,在 C_{60} 吸电子能力的影响下,PANI 电子云密度降低,这增加了 PANI 氧化的难度,所以在低电压下不能发生氧化。而在还原时,由于电子优先被 C_{60} 获得,同样导致在较高电压下 PANI 不能发生还原反应。

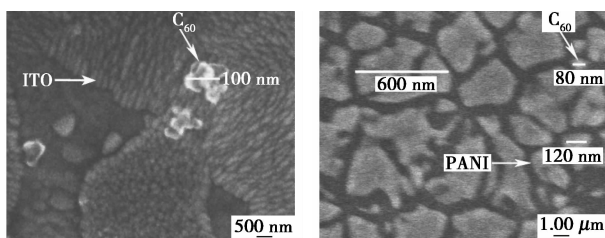


1— C_{60} 组装膜;2— C_{60} /PANI 复合自组装薄膜

图4 自组装薄膜在 1.0 M HCl 中的 CV 曲线

2.5 C_{60} /PANI 复合薄膜的形貌特征

对 C_{60} /PANI 复合薄膜进行扫描电镜分析,结果如图 5 所示。对于 C_{60} 组装膜来说,由于 C_{60} 分子之间的聚集比较严重,从图 5(a) 中可以发现, C_{60} 呈现出尺寸在 100 nm 左右的团簇结构。经过 PANI 的进一步组装后,从图 5(b) 中发现 ITO 表面覆盖度明显增加,且在 $\pi - \pi$ 相互作用下, C_{60} 团簇的尺寸减小至 80 nm 左右,并在 ITO 表面形成了 PANI、 C_{60} 均匀分布的薄膜。



(a) C_{60} 组装膜 (b) C_{60} /PANI 复合自组装薄膜

图5 自组装薄膜的 SEM 电镜照片

3 结语

通过化学键组装法在导电玻璃 ITO 表面制备了 C_{60} /聚苯胺薄膜,该方法操作条件简单,可大面积成膜。通过 UV-vis 光谱证实了导电聚苯胺和 C_{60} 之间存在着 $\pi - \pi$ 相互作用。循环伏安测试也证实了这种电荷转移的存在,同时 C_{60} 的吸电子效应显著改变了导电聚苯胺的氧化还原性质,此复合组装薄膜可望应用于光电转换器件领域。

参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O' Brien S C, *et al.* C_{60} : Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318: 162 - 163.
- [2] Wang Y. Photoconductivity of fullerene-doped polymers[J]. Nature, 1992, 356(3): 585 - 587.
- [3] Wang Y, Cheng L T. Nonlinear optical properties of fullerenes and charge-transfer complexes of fullerenes[J]. J Phys Chem, 1992, 96(4): 1530 - 1532.
- [4] Morita S, Zakhidov A A, Kawai T, *et al.* Electrical conductivity and ESR spectrum of buckminsterfullerene-doped poly(3-alkylthiophene)[J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: L890 - L893.
- [5] Smilowitz L, Sariciftci N S, Wu R, *et al.* Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer- C_{60} composites: Photoinduced electron transfer[J]. Phys Rev B, 1993, 47: 13835 - 13842.
- [6] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, *et al.* Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. Science, 1992, 258: 1474 - 1476.
- [7] Wei Y, Tian J, MacDiarmid A G, *et al.* Preparation and conductivities of fullerene-doped polyanilines[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1993: 603 - 604.
- [8] Li M, Wan M. Doped polyaniline with C_{60} [J]. Solid State Commun, 1995, 93, 681 - 684.
- [9] Lander L M, Brittain W J, Cepalma V D, *et al.* Friction and wear of surface-immobilized C_{60} monolayers[J]. Chem Mater, 1995, 7: 1437 - 1439.
- [10] Tsukruk V V, Everson M P, Lander L M, *et al.* Nanotribological properties of composite molecular films: C_{60} anchored to a self-assembled monolayer[J]. Langmuir, 1996, 12: 3905 - 3911.
- [11] Lee S, Shon Y S, Lee R, *et al.* Structural characterization and frictional properties of C_{60} -terminated self-assembled monolayers on Au(111)[J]. Thin Solid Films, 2000, 358: 152 - 158.
- [12] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, *et al.* Solid C_{60} : A new form of carbon[J]. Nature, 1990, 347: 354 - 358.
- [13] Wang Z, Yuan J, Han D, *et al.* Simultaneous synthesis of polyaniline nanotubes and gold nanoplates[J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(6): 1827 - 1832.
- [14] Okamura H, Murata Y, Minoda M, *et al.* Synthesis of disubstituted 1,2-dihydro[60]fullerenes with well-defined structure by addition of 1-alkoxy-1-chloroethanes to 2-(1-octynyl)-1,2-dihydro[60]fulleren-1-ide Ion[J]. J Org Chem 1996, 61, 8500 - 8502.
- [15] Wang Q, Moriyama H. [60]-Fullerene and single-walled carbon nanotube-based ultrathin films stepwise grafted onto a self-assembled monolayer on ITO[J]. Langmuir, 2009, 25(18): 10834 - 10842.
- [16] Wang Q, Liu N, Wang X, *et al.* Conductive hybrids from waterborne conductive polyaniline and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane[J]. Macromolecules, 2003, 36(15): 5760 - 5764.
- [17] Abd-Elwahed A, Holze R. Ion size and size memory effects with electropolymerized polyaniline[J]. Synth Met, 2002, 131: 61 - 70. ■