

模板法组装尼龙-66/铂同轴纳米电缆的研究

余希林, 宋国君, 李建江, 彭 智

(青岛大学高分子材料研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:采用简单的溶液浸润多孔氧化铝模板的方法制备了 PA66 的纳米管,再以这种含有 PA66 纳米管的模板作为“二次模板”,通过电化学沉积技术,在聚合物纳米管内部沉积金属铂纳米线,制得了 PA66/铂同轴纳米电缆。用 SEM 和 TEM 等测试手段对所制备的聚合物纳米管和同轴纳米电缆进行了表征。

关键词:同轴纳米电缆;组装;聚合物纳米管;模板法

中图分类号:TQ342.11;TM249

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0037-02

Assembly of polyamide 66/Pt coaxial nanocables by template method

SHE Xi-lin, SONG Guo-jun, LI Jian-jiang, PENG Zhi

(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: PA66 polymer nanotubes was prepared by simply putting the PA66 solution into a porous anodic alumina template. And then by using the composite membrane above as a “second-order template”, PA66/Pt coaxial nanocables were obtained by the electrochemical deposition. The PA66 nanotubes and PA66/Pt coaxial nanocables, with good array structure, were characterized using SEM and TEM.

Key words: coaxial nanocable; assembly; polymer nanotube; template method

包括纳米线、纳米管和纳米电缆在内的一维(1D)纳米材料,由于其出众的光、电、磁特性和在纳米器件方面诱人的潜在应用前景引起了极大关注^[1-4],尤其是 C. R. Martin 等^[5-6]开发的一种模板合成方法,可以在纳米级模板的孔内制备纳米材料。目前文献已经报道了使用这种方法制备了多种金属、半导体、聚合物和其他材料的纳米线、纳米管和纳米电缆^[7]。

金属纳米线是未来制备电子纳米器件的关键材料,但由于其活性非常高,极易受到氧化和腐蚀,严重地妨碍了其实际应用。在金属纳米线的外部组装一层起保护作用的异质材料^[7-10]制成以金属为芯层的同轴纳米电缆,是解决金属纳米线抗氧化腐蚀的最佳途径。但是目前多使用化学合成法包覆金属纳米线,技术要求苛刻,不易控制。笔者在用简单的物理方法成功制备多种聚合物纳米管的基础上,用市售多孔氧化铝为模板,用市售通用尼龙-66(PA66)为金属纳米线的包覆层,采用“二次模板”和电化学沉积法,成功地制备出了尼龙-66 包覆铂的同轴纳米电缆,在国内外未见相同报道。

1 实验部分

采用 Whatman 公司生产的标称孔径为 200 nm 的阳极氧化铝(AAO)模板。在实验之前,先用超声波清洗其表面。利用甲酸作为溶剂配制了质量分数为 5% 的 PA66 高分子溶液。首先使用移液器将微量 PA66 溶液滴于玻璃片上,然后将 AAO 模板覆盖在溶液之上,1 min 以后,随着溶剂的挥发高分子溶液就可以浸润模板孔的内壁,然后在热水中将制得的复合膜取下,使用导电胶固定在导电玻璃上作为工作电极。在三电极体系中进行电沉积,所用电解液为 0.2 mmol/L H_2PtCl_6 + 0.2 mol/L NaH_2PO_4 + 0.2 mol/L Na_2HPO_4 ,沉积电势为 -0.5 V,沉积 24 h。

将所制得的样品分为 2 份使用双面胶固定在载玻片上。一份固定在载玻片上浸入 3 mol/L 的 NaOH 溶液中溶解去除部分氧化铝模板,使模板孔内的纳米电缆裸露出来,再将纳米电缆使用 CH_2Cl_2 去除电缆外层包覆的聚合物或者在马弗炉中在不同的温度下分解去除纳米电缆的聚合物层。另一份样品直接浸入 NaOH 溶液中去除所有模板然后浸入 CH_2Cl_2 中溶解去除聚合物层,最后使用 AAO 模板过

收稿日期:2006-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助(50473012)

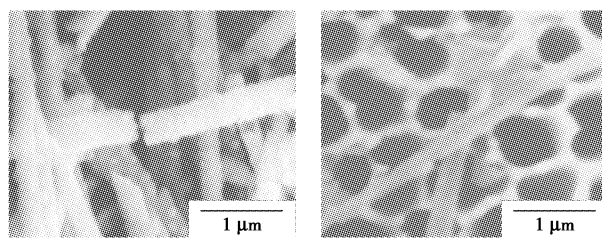
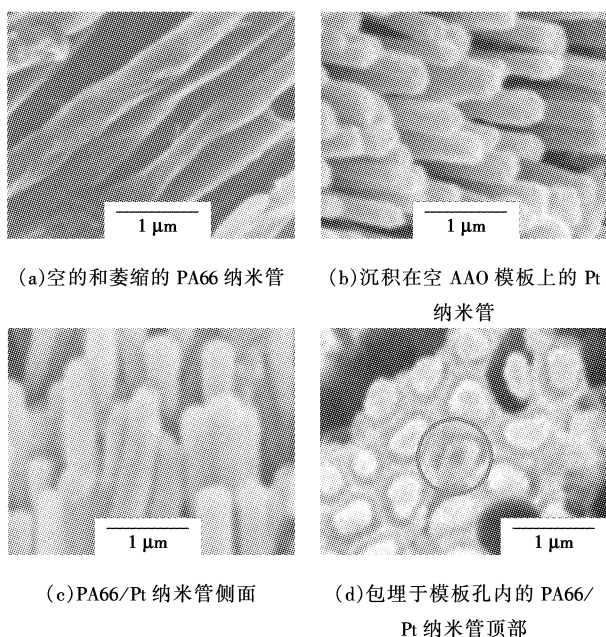
作者简介:余希林(1974-),男,博士,讲师,主要从事纳米材料及聚合物纳米复合材料的研究;宋国君(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事一维纳米结构材料、橡塑共混材料及聚合物基纳米复合材料等方面的研究,通讯联系人, songguojun@qdcnc.com。

滤收集铂纳米线。

在样品表面蒸镀金然后使用 JSM-840(JEOL)扫描电子显微镜(SEM)进行表征。分别将带有 PA66 纳米管和纳米电缆的复合模板浸入 3 mol/L NaOH 中浸泡 48 h 去除模板,然后使用超声波将其分散成单个的纳米管和纳米线。然后将溶液滴在带有碳膜的铜网上使用 JEM-2000EX(JEOL)型透射电子显微镜进行表征^[11]。

2 结果与讨论

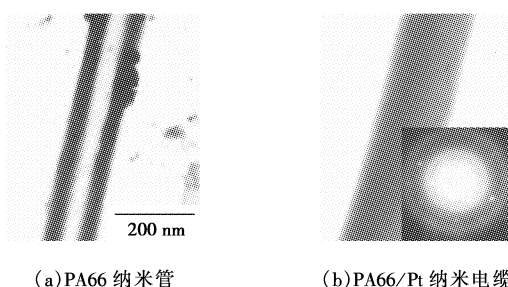
图 1 为 PA66 纳米管、Pt 纳米线和 PA66/Pt 纳米电缆的 SEM 图片。从图 1(a)、(b)、(c)中可清晰地看到一维纳米材料外径为 300 nm 左右。聚合物纳米管在失去外部支撑以后易出现弯曲且管口收缩的情况,见图 1(a)。从图 1(c)中可以看出,在填充了 Pt 纳米线以后,聚合物纳米管显示出 Pt 纳米线[图 1(b)]一样的刚性。图 1(d)是镶嵌在 AAO 纳米孔内的 PA66/Pt 纳米电缆的顶端形貌,除了画圆圈的地方以外,所有的聚合物纳米管都填充了 Pt 纳米线。未填充的纳米管可能是另一端被阻塞以至电解质溶液无法进入纳米管内部进行电沉积造成的。图 1(e)显示的是在甲酸中浸泡 2 h 除去聚合物层的纳米电缆形貌,但是情况与我们希望的相反。由于浸泡时间较短,外层聚合物发生溶胀,所以导致其表面比单纯的聚合物纳米管和纳米电缆的表面粗糙。如果浸泡 72 h 聚合物层就可以被完全除去,只剩下直径为 120 nm 的 Pt 纳米线[图 1(f)]。很明显可看出 Pt 纳米线的直径与聚合物纳米管的内径相仿,这是因为聚合物纳米管和 Pt 纳米线共同组装形成了纳米电缆。



(e)PA66/Pt 纳米管在甲酸中浸泡 2 h 后 (f)除去聚合物以后的 Pt 纳米线

图 1 为 PA66 纳米管、Pt 纳米线和 PA66/Pt 纳米电缆的 SEM 图片

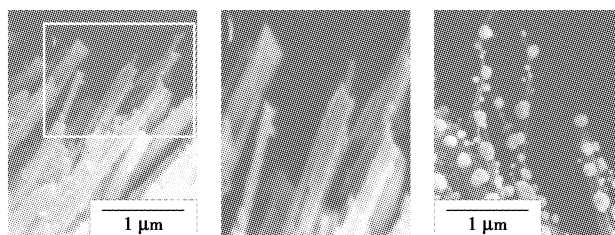
图 2(a)表示单个 PA66 纳米管的 TEM 照片,由图可知纳米管的外径与图 1(a)所示一致,均为 300 nm,纳米管的表面覆盖着残留的铝盐,并且纳米管是完全中空的,也清晰地显示出管壁厚度。图 2(b)表示单个纳米电缆的 TEM 照片,由于金属 Pt 原子核密度比外围纳米管的原子核密度高,所以纳米电缆有一条较深的“芯线”。金属 Pt 存在于纳米管中的另一证据来自于电子衍射图,见图 2(b)右下。由图 2(b)可知外围的光环表示多晶结构的聚合物纳米管,中间的亮点表示金属 Pt 的单晶结构。



(a)PA66 纳米管 (b)PA66/Pt 纳米电缆

图 2 PA66 纳米管和 PA66/Pt 纳米电缆 TEM 图片

为了进一步证实纳米电缆的“壳芯”结构,对纳米电缆进行溶解和烧蚀处理。图 3 表示溶解部分纳米管的照片,可以看出外径为 300 nm 的纳米电缆和外径为 150 nm 的 Pt 纳米线,也发现了两者嵌套结构。



(a)PA66/Pt 纳米管 (b)图 3(a)局部放大的 (c)在 1 000℃的 马弗炉灼烧后

图 3 纳米电缆进行溶解和烧蚀处理后的 TEM 图片

(下转第 40 页)

CdSe 薄膜的光学性能进行表征。

1.2 TiO₂ 纳晶多孔薄膜电极的制备

以异丙氧醇钛 (Aldrich 公司, 97%) 为反应前驱物, 首先用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 胶体溶液。在剧烈搅拌条件下, 将异丙氧醇钛逐滴加入到 pH = 2 的冰醋酸水溶液中进行室温水解, 随后在 250℃ 下进行水热处理 12 h。所得 TiO₂ 胶体溶液进行超声分散和旋转蒸发后, 浓缩到合适浓度, 得到所需的 TiO₂ 胶体, 然后涂敷在预先清洗干净的掺氧化铟锡的导电玻璃 (方块电阻为 5 Ω/cm²) 表面, 在 450℃ 空气中烧结 30 min 得到 TiO₂ 纳晶多孔薄膜电极。

1.3 用 CdSe 纳米微粒敏化 TiO₂ 纳米薄膜电极

首先将 4 mL 0.5 mol/L CdSO₄ 溶液与 5 mL 0.7 mol/L N(CH₂COONa)₃ 溶液混合搅拌, 然后加入 10 mL 0.2 mol/L Na₂SeSO₃ 溶液 (在 70℃ 搅拌条件下, 由 0.2 mol Se 和 0.5 mol Na₂SO₃ 在 100 mL 水中反应制得)^[8]。将 TiO₂ 薄膜电极放在上述配制的沉积液中, 在室温 (25℃) 下沉积一定的时间, 可在 TiO₂ 薄膜电极表面沉积一层均匀、透明的、棕红色的纳晶 CdSe 薄膜, 即得 TiO₂/CdSe 复合纳晶薄膜电极。

1.4 光电化学测试

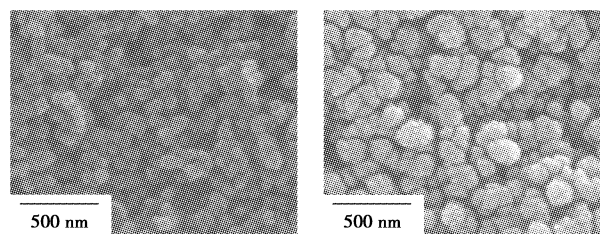
光电化学测试用带石英窗口的三电极电解池。以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂丝为对电极, TiO₂/CdSe 为工作电极, 电解质为 0.1 mol/L Na₂S 和

0.01 mol/L Na₂SO₄ 的溶液。所用仪器为恒电位/恒电流仪 (Model 273), 光源为 250 W 钨灯, 入射光强为 100 mW/cm², 光照电极面积为 1 cm²。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的表面形貌

图 1 为 TiO₂ 纳米多孔膜电极和 TiO₂/CdSe 电极的扫描电镜 (SEM) 图。从图 1(a) 可以看出, TiO₂ 的粒径大约是 40 nm, 电极表面呈多孔三维结构, 这样 TiO₂ 的表面可以为吸附更多的 CdSe 纳米微粒奠定了基础, 从而可以吸收更多的可见光。从图 1(b) 可以看出, CdSe 的平均粒径大约是 10 nm, CdSe 致密地包覆在 TiO₂ 的表面。



(a) 纯 TiO₂

(b) TiO₂/CdSe

图 1 TiO₂ 电极和 TiO₂/CdSe 电极的表面形貌

2.2 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的吸收光谱

由图 2 TiO₂ 和 TiO₂/CdSe 的吸收光谱图可以看出, TiO₂ 在可见区的吸收很小, 由于 CdSe 带隙较窄,

(上接第 38 页)

将纳米电缆在 500℃ 的马弗炉灼烧 30 min 后, 其外形没有明显变化。再继续 1 000℃ 下灼烧 30 min, 发现了有趣的现象, 见图 3(c): 每条 Pt 纳米线上多出现了一串微小球。根据李等^[11]的研究结果, 聚合物纳米管的热分解温度比块状聚合物高, 笔者认为纳米管的热分解温度高于 500℃, 1 000℃ 时聚合物外层融化并流动, 在第一次镀金膜的约束下形成了以上结构 (此结果还在进一步研究中)。这种具有良好热稳定性能的纳米管可能将在纳米器件领域中得到应用。

参考文献

[1] Zhang Mingfu, Dobriyal P, Chen Jiun-Tai, *et al.* Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 1075 - 1079.
 [2] Yvonne J G, David G N, Paul E S. Preparation and synthesis of Ag₂Se nanowires produced by template directed synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(8): 2433 - 2434.
 [3] Kahama B J, John C H, Charies R M. Ordered nanoporous arrays of car-

bon supporting high dispersions of platinum nanoparticles[J]. *Nature*, 2001, 412: 169.

[4] Martin S, Stephan S, Ralf B W. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3646 - 3651.
 [5] Martin C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1994, 266: 1961.
 [6] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(5): 1363 - 1367.
 [7] Cao H Q, Sheng D, Xu Z. Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 121 - 123.
 [8] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous template[J]. *Science*, 2002, 296: 1997.
 [9] Zhang Z M, Wan M X. Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol)[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 128: 83 - 89.
 [10] Ai S F, Lu G, He Q, Li J B. Highly flexible polyelectrolyte nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11140.
 [11] Li B S, Zhu G S. Fabrication of polystyrene nanofiber and nanotube using mesoporous silicate and aluminosilicate as template[J]. *Polymer Preprints*, 2002, 43: 414. ■