

导电聚合物纳米管线的制备与应用

何 靖^{1,2} 程发良¹ 庞 浩² 廖 兵²

(1. 东莞理工学院, 广东 东莞 523106; 2. 中国科学院广州化学所, 广东 广州 510650)

摘要:具有大共轭 π 键的导电聚合物分子呈准一维线性结构特征, 能够聚集成一维特征的纳米管线材料, 这种一维纳米管材料具有与相同组成大尺度材料明显不同的性能, 在光、电、磁以及生物医学领域有着广泛的应用前景。介绍了典型导电聚合物纳米管线的制备方法、形成机理、结构表征及应用。

关键词:导电聚合物; 纳米管; 纳米线

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0230-03

Preparation and application of nanotubes and nanowires of conductive polymers

HE Jing^{1,2}, CHENG Fa-liang¹, PANG Hao², LIAO Bing²

(1. Dongguan Institute of Technology, Dongguan 523106, China;

2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The molecules of conductive polymers with highly extended conjugated π -bonds show its quasi-one-dimensional structure, which are apt to aggregate to nano-materials such as nanotubes and nanowires. These nano-scaled materials exhibit different physical properties from those found in the bulk and have potential applications in areas such as electronic, optic, magnetic or biomedical sciences. The preparation, mechanism, characteristics and application of nanotubes and nanowires of typical conductive polymers were briefly reviewed.

Key words: conductive polymer; nanotube; nanowire

人们对导电聚合物的研究一开始就有明确的目的, 即用其代替金属导电材料和无机半导体材料^[1]。导电聚合物电导率是一个很重要的参数, 从理论上还有很大的提高余地。研究人员通过设计分子结构, 掺杂以及控制聚集态结构以提高电导率。1985年, Penner R M 等^[2]通过多孔有机膜模板控制导电聚合物聚集态结构, 得到导电聚合物微管, 其独特的结构和物理性能使其成为导电聚合物研究的前沿主导方向。典型的导电聚合物如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTh)、聚乙炔(PA), 它们是准一维线性分子, 这种结构特点使它们可能形成一维线性结构的聚集体, 这种聚集体呈管线状, 有很大的长径比, 直径为纳米级或亚微米级。

1 合成方法及形成机理

1.1 模板合成法

研究发现, 聚合物在受限的空间尺寸下, 其分子链结构、凝聚状态、态结构及稳定性会发生突变, 具有纳米孔的模板便可提供这样的空间。目前在导电聚合物纳米管线合成中用得最多的是多孔核径迹刻

蚀膜(Particle Track-etched Membrane, PTM)和多孔阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide, AAO)膜。

1.1.1 以 PTM 为模板的合成方法及机理

PTM 多用聚碳酸酯或聚酯采用核径迹刻蚀法制备, 其过程是由放射性同位素裂变碎片轰击无孔基膜, 产生细小的径迹, 然后用侵蚀剂将此径迹扩大, 制成孔径为微米或纳米级随机分布的多孔膜。目前这一方法得到了不断的发展和完善, 现有多家公司生产和销售这种聚合物刻蚀膜。

导电聚合物纳米管线在 PTM 上的合成一般使用化学或电化学聚合法。化学聚合法是将 PTM 用模板分隔成两室, 先在其中一室加入聚合物单体溶液, 充分浸润模板, 再往另一室加入氧化剂溶液(引发剂), 氧化剂扩散到模板的膜孔中, 使聚合反应发生形成纳米管线。Martin C R 研究小组先后合成聚乙炔、聚吡咯、聚 3-甲基噻吩和聚苯胺等导电聚合物纳米管线, 并提出形成机理^[3]: PTM 的孔壁上含有大量的阴离子点位, 聚合物阳离子通过静电作用优先吸附在孔壁上成核生长, 形成纳米管, 这种被称为“分子锚”的机理已被大多数研究人员认同。聚合反

收稿日期: 2003-11-18

作者简介: 何靖(1970-), 男, 硕士生; 廖兵(1967-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师; 程发良(1967-), 男, 博士, 教授, 从事化学修饰传感器的研究, 通讯联系人, 0769-2680759, chengfl@dgut.edu.cn。

应如果继续进行,可得到内径趋近于零的实心纳米线。但如果模板孔径小于 100 nm,进一步合成纳米线是困难的,Duchet J 研究小组^[4]认为这是由于孔壁上生成的导电聚合物覆盖了阴离子点位,并且限制了反应试剂在膜孔中的扩散。他们通过多次重复以下过程:大量水冲洗膜孔→浸泡在新鲜的单体溶液中→引入氧化剂聚合,可以使导电聚合物纳米管的内径趋于零,形成纳米线。他们同时发现,纳米管线的直径也在增加,并对此作如下解释:新鲜的导电聚合物单体溶液扩散至已经形成的纳米管和含负电荷的模板孔壁之间,由于单体浓度很高,溶掉少量模板孔壁并在此空间氧化聚合,从而导致纳米管线的直径增加;也就是说:从纳米管到纳米线的合成过程中,导电聚合物聚合发生在纳米管内、外壁 2 个地方。

电化学聚合法是在模板上镀 1 层金属,或把模板固定在金属圆盘电极上,然后在单体和电解质的溶液中利用两电极或三电极方式,采用恒电压、恒电流法或循环伏安法聚合。Demoustier-Champagne S 研究小组先后用电化学聚合法合成了聚吡咯^[5]和聚苯胺^[6],并对电化学聚合中各因素,包括电化学方式、单体浓度、电解质浓度和性质对导电聚合物形成的动力学和形貌的影响做了详细的研究^[7]。他们在合成中引入脉冲技术,使单体和电解质溶液有规律地扩散入模板的微孔中,但发现这并没有改变所形成的纳米管形貌,与不用脉冲技术得到的纳米管壁厚相同,这说明单体和电解液的扩散不是决定性因素。同时动力学研究表明,在一定电势下,单体和电解液的浓度增加,聚合速度会加快。

1.1.2 以 AAO 膜为模板的合成方法及机理

AAO 膜模板一般由高纯金属铝箔在较强的酸性溶液中经电化学氧化制得,其孔径大小可以控制。各种典型的导电聚合物纳米管线都能通过化学聚合法和电化学聚合法在 AAO 膜上得到,化学聚合和电化学聚合的过程基本上与 PTM 法相同。导电聚合物在 AAO 膜孔中的形成机理一直以来被认为与在 PTM 膜孔中的形成机理是相同的,认为 AAO 膜孔壁也有阴离子点位作为“锚分子”,这些阴离子点位是在 AAO 膜的制备过程中,电解质中的一些阴离子嵌入氧化铝的晶格中形成的;而且认为氧化铝表面有羟基等阴离子基团。但最近 Mativetsky J M 等^[8]通过研究聚吡咯在 100 nm 的 AAO 膜孔中的化学聚合,用扫描电镜和透射电镜观察形貌后,认为氧化铝膜上不具有阴离子点位,导电聚合物在孔中随机成

核生长,形成串珠状而非管线状聚合物。

1.2 其他合成方法

Wan M X 等提出原位掺杂聚合法,在不需膜作模板的情况下合成导电聚合物微管^[9-11],并进一步制成了导电聚合物纳米管。Macdianmid A G 等^[12]用电场纺丝技术得到聚苯胺微纤,其最小直径可达 139 nm,但目前还无法制得直径小于 100 nm 的微纤。Park S 等人在修饰的金电极上电化学聚合制得导电聚吡咯、聚苯胺的纳米线^[13]。Kondo T 等人用分子束沉积法,Shiratori S S 等人用微探针扫描电化学聚合法制成了导电聚合物分子导线。Okana 等人用扫描隧道显微镜产生的隧道电流使分子激发,从而产生链反应聚合得到聚二炔导电聚合物纳米线,其长度为 3~300 nm,开创了制备分子尺度导线的新技术^[14]。

2 结构与表征

电镜是观察聚合物形貌结构最直接有效的方法。导电聚合物纳米管线的表征都需用到高分辨率的电镜方法,以便得到管径、管壁厚度、长径比等结构参数和形貌特征。郑志新等人用高倍数透射电镜(TEM)观察了聚苯胺纳米管在 AAO 膜模板上的形貌,发现聚苯胺虽纵向生长,但并没有紧贴模板孔壁,其间留有空隙。对 ZnO/PANi 同轴纳米管线的观察表明,ZnO 胶体粒子可能同时填充到聚苯胺纳米管内以及聚苯胺纳米管和 AAO 膜孔壁的间隙中。扫描电镜在表征导电聚合物纳米管线上用得最多,一般需要先溶剂溶掉模板,收集聚合物纳米管线以便观测。纳米管线的形貌、管壁厚度等参数对精确测定导电聚合物的电导率是极为重要的。Demoustier-Champagne S 研究小组结合场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)的观测,用二探针法测量电导率,结果发现要得到精确的电导率值是极其困难的:一方面由于模板造成的纳米管线形貌的不规则,另一方面由于在 100 nm 以下的膜孔中合成的导电聚合物的管壁厚度难以准确测量,只有把它们假设为实心纳米线,经计算才能得到电导率值。电导率和导电聚合物纳米管径的关系是:随着管径的减小,电导率增加。

拉曼光谱是研究导电聚合物导电性质与结构关系的有效手段,这是因为导电聚合物含有大共轭双键基团,有很强的共振拉曼效应。Demoustier-Champagne S 研究小组从拉曼光谱强度计算不同纳米管径下相对的共轭长度值,得到随着管径减小,共轭长

度及电导率逐渐增加的结果。拉曼光谱还能用于导电聚合物纳米管掺杂的研究,这是由于不同的掺杂状态具有不同的特征峰,另外掺杂程度对导电聚合物结构缺陷的影响很大,而出现一系列中等强度的缺陷峰。X 射线电子能谱(XPS)可以对导电聚合物纳米管线及其中的掺杂物做元素分析。对导电聚合物纳米管线的表征手段还有很多,如傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对结构和官能团的表征,荧光光谱对导电聚合物纳米管线光电性能的测定,热失重分析(TGA)对聚合物稳定性的表征等。

3 应用

导电聚合物纳米管线较之普通的导电聚合物具有更为优异的物理化学特性,使它在分子器件、光电子器件、电磁屏蔽、隐身技术、传感器、生命科学等领域有广泛的应用前景:

(1)导电聚合物的纳米管线较其薄膜材料有更高的电导率,而且随着纳米管径的减小,电导率值增大。这为导电聚合物纳米管线在制造纳米器件上的应用展现出良好的前景,它可以用作纳米器件和超大规模集成电路中的导线。Okana 等人展现的制造分子导线的新技术,使它有望作为分子器件在未来的分子计算机中得到应用。

(2)导电聚合物纳米管线的电磁性能更加优良。Wan M X 研究小组做了有效的探索,并发现所制得的导电聚合物微米/纳米管线在微波频率范围有不同寻常的电磁损耗^[15],有望作隐身材料用于军事上。导电聚合物纳米管线通过掺杂或在管内填充发光物质并形成阵列,可提高发光效率,还可对光进行调制,如果再能制成大面积、无缺陷的发光材料,就可制成光电器件,其应用将非常广泛。

(3)导电聚合物具有导电性高,密度小,可逆的氧化还原特性,使它一直是修饰电极、传感器的首选

(上接第 229 页)

3 结论

对于实际的应用,上述方法应结合工程公司及实际项目的具体情况进行调整:如果工程公司已经建立了完善的工程设计体系,信息仓库的结构应充分依据已有的系统来建立,信息更新策略需要不断跟踪用户需求逐步完善,这些需求可以导致具体视图定义可以按照业主要求建立,也会引起具体品质方面的改变。当品质方面的实际价值为了适应信

材料。而导电聚合物纳米管线除了以上优点,还具有比表面积大、电导率更高等其他纳米结构的特性。将导电聚合物纳米管线加以修饰做成微电极,能进行细胞、神经的原位,活体,实时监测。导电聚合物的纳米管线阵列做成微电极束,背景信号小,响应快速,可用作化学传感器,提供了一种检测超微量电活性物质的电化学分析方法。

(4)导电聚合物纳米管在形成过程中易封端而得到微胶囊,这样可以把化学或生物物质封装在微胶囊中,再利用导电聚合物的电磁性质,达到定向控制释放的目的,在生物医疗领域有广泛的用途。

参考文献

- [1] 施良和,胡汉杰. 高分子科学的今天与明天[M]. 北京:化学工业出版社,1994.83-92.
- [2] Penner R M, Martin C R. [J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(2):310-315.
- [3] Martin C R. [J]. Adv Mater, 1991, 138(3):457-459.
- [4] Duchet J, Legras R, Demoustier - Champagne S. [J]. Synth Met, 1998, 98(2):113-122.
- [5] Demoustier - Champagne S, Duchet J, Legras R. [J]. Synth Met, 1999, 101(1-3):20-21.
- [6] Delvaux M, Duchet J, Stavaux P Y, et al. [J]. Synth Met, 2000, 113(3):275-280.
- [7] Demoustier - Champagne S, Ferain E, Jerome C, et al. [J]. Eur Polym J, 1998, 34(12):1767-1774.
- [8] Mativetsky J M, Datars W R. [J]. Solid State Commun, 2002, 122(3-4):151-154.
- [9] Huang J, Wan M X. [J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 1999, 37(2):151-157.
- [10] Qiu Hongjin, Wan Meixiang, Barry Matthews, et al. [J]. Macromolecules (commun), 2001, 34(4):675-677.
- [11] Liu Jing, Wan Meixiang. [J]. J Polym Sci Part A: Polymer Chem, 2001, 39(7):997-1004.
- [12] MacDiarmid A G, Jones W F, Norris I D, et al. [J]. Synth Met, 2001, 119(1-3):27-30.
- [13] Park S, Lee J, Choi S. [J]. Synth Met, 2001, 121(1-3):1297-1298.
- [14] Okawa Y, Aono M. [J]. Nature, 2001, 409:683-684.
- [15] Liu Jing, Wan Meixiang. [J]. J Polym Sci Part A: Polymer Chem, 2000, 38(15):2734-2739. ■

息仓库反馈信息的变化或实现这种变化的技术而变差时,这时活动规则、集成规则也必须能够对此进行演化,以保持信息仓库及其更新的品质满足实际使用的要求。

参考文献

- [1] Karen A, Moreau W. [J]. Automation in Construction, 2000, (10):127-140.
- [2] Workman J P. [J]. IEEE Transactions on Engineering Management, 1995, 42(2):129-139.
- [3] Teicholz P, Fisher M. [J]. ASCE, 1994, 120(1):117-131. ■