

研究简报

聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线的制备及界面特性研究

张青青¹, 丁晶晶³, 马兴法^{1,2*}, 高明军¹, 贺笑春¹, 李 光⁴

(1. 烟台大学环境/材料学院, 烟台 264005; 2. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027;

3. 烟台大学化学生物理工学院 高分子材料科学与工程专业, 烟台 264005;

4. 浙江大学工业控制技术国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:为获得优异性能的纳/微米结构的有机-无机复合功能材料,进而探讨在纳/微米结构的电子器件或其它领域的潜在应用,在纳米线聚苯胺(PANi)悬浮液的存在下,采用水热方法进行了 ZnO 的生长,并用所制得的 ZnO/PANi 复合材料构筑了叉指结构的聚合物基柔性化学传感器原型器件。采用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等进行了表征,对原型器件的部分响应特性进行了对比考察。结果表明,所制得的 ZnO/PANi 复合材料为纳米线结构,ZnO 的存在对原型器件的敏感特性有明显的影 响,影响到聚苯胺的质子化-去质子化过程。XPS 结果显示,ZnO/PANi 复合对 ZnO 中 Zn、O 元素的结合能有显著的影响。所有这些初步结果表明,ZnO/PANi 间可能存在强的相互作用,很可能发生了从 PANi 到 ZnO 界面间的电荷转移。

关键词:ZnO/PANi 复合纳米线;界面特性;电荷转移;化学传感;性能考察

引言

近几年来,纳、微米结构的有机及有机-无机复合功能材料是当前的一大研究热点。其主要原因是基于有机-无机复合功能材料有望拥有协同效果或互补行为的设计考虑和当前取得的研究进展,在柔性的有机导体、化学传感、生物传感、杂化的太阳能电池、可逆开关、发光显示器件等领域有广泛的潜在应用^[1~26]。

聚苯胺是一类有代表性的导电性聚合物,具有优异的热稳定性、良好的光学性能、电学性能及外界刺激响应的可逆性等,在轻型的电池电极、显示器件、柔性的有机导体、电子报纸、电磁屏蔽器件、防腐涂层、化学传感、生物传感等^[16~18,25~28]领域有广泛的应用。近十多年来,随着纳米科学与加工技术的不断发展与完善,研究纳/微米结构的导电性聚合物及其复合材料,特别是一维多功能材料得到了国际同行的极大兴趣,并取得了较好的研究进展。例如,Huang 等^[16,17,25]采用界面聚合途径获得了纳米结构的聚苯胺,并研究了其敏感行为。Arsat 等^[26]采用高度有序的聚苯胺纳米线构筑了传感器,用于氢气的检测。Yu 等^[27]采用硬模板方法制备了聚苯胺纳米线,同时采用无模板法合成了聚苯胺纳米丝阵列,并研究了电化 学性能及在气体传感器中的潜在应用。Dan 等^[28]研究了单根导电性纳米线的气敏行为及其温度对性能的影响。Zhang 等^[29]研究了不同缓冲溶液中所合成的聚苯胺纳米管的结构特征。Zhang 等^[30]考察了氢键对自组装聚苯胺纳米结构的影响。Huang 等^[31,32]报道了化学合成聚苯胺纳米线的通用性方法,并研究 了纳米线的形成机理。Zhang 等^[33]采用纳米线种子途径合成了聚苯胺纳米线,并拓展到其它类似导

收稿:2010-10-31; 修回:2011-01-21;

* 本文已在第七届全国高聚物分子与结构表征学术讨论会上宣读(上海,2010 年 10 月 11-14 日);

基金项目:山东省自然科学基金(Y2008F24)和浙江大学硅材料国家重点实验室开放基金(SK12008-7)、浙江 大学工业 控制技术国家重点实验室开放基金(1CT1005);

作者简介:马兴法(1964—),男,博士,副教授,从事有机-无机复合功能材料及器件性能研究;

* 通讯联系人:E-mail: xingfazju@163.com, xingfamazju@yahoo.com.cn.

电性聚合物(聚吡咯)的制备。Liu 等^[34]采用无模板途径组装了聚苯胺纳米线阵列,并研究了其在生物传感器中的应用。Ferrer-Anglada 等^[35]研究了柔性、透明的碳纳米管/聚苯胺、聚吡咯 pH 传感器。Niu 等^[36]采用烟草花叶病毒生物模板制备了水溶性的聚苯胺纳米管,并研究了其电性能。Chiou 等^[37]采用低浓度的方法制备了聚苯胺纳米线,等等。

在众多的无机功能材料中,ZnO 是一类典型的多功能无机材料。近几年来对其合成、形貌调控、性能研究及器件应用等^[38~44]方面的报道特别活跃。由于聚苯胺、ZnO 导电类型互补,两者复合有望获得拥有特异性能的新型功能材料。对无机氧化物基有机-无机复合材料的研究也是当前国内外同行的一大研究热点^[45~52]。Zhu 等^[45]合成了金属氧化物-聚苯胺核/壳结构的纳米复合材料及聚苯胺微胶囊。Phang 等^[47]研究了聚苯胺-TiO₂、Fe₃O₄ 纳、微米结构复合材料的形貌。Bian 等^[48]采用一步原位聚合法合成了聚苯胺/TiO₂ 复合材料纳米线。Briseno 等^[2]报道了聚噻吩及其预聚物-ZnO 杂化纳米线太阳能电池。也有一些报道介绍了纳米结构聚苯胺/TiO₂ 复合材料微生物燃料电池^[19,20]。Mridha 等^[21]研究了聚苯胺/ZnO 杂化结构的电性能和光电导性等。基于过去的这些研究报道,我们可以看出,聚苯胺基有机-无机复合材料的制备大多是在预先设计无机材料的存在下开展苯胺的原位聚合或采用溶胶-凝胶等途径^[50]。考虑到 ZnO 为两性材料,而聚苯胺的制备大多在酸性介质下进行,因此,原位制备聚苯胺/ZnO 有些困难。在此,本文在作者前期系列研究的基础上^[18,53~58],开展了聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线的制备及界面特性研究,取得了一些有意义的初步结果。

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺(AR);过硫酸铵(AR);盐酸(AR);乙酸锌(AR);氨水(AR);无水乙醇(AR)等均由化学试剂站提供。

1.2 聚苯胺的制备

聚苯胺的合成基本参照文献[37]。将等摩尔低浓度的苯胺-盐酸溶液和过硫酸铵混合,室温静置 24h,生成了深蓝色的悬浮物,对其用去离子水洗涤数次,得聚苯胺悬浮液。

1.3 ZnO 的水热生长

将上述制取的聚苯胺用氨水调节 pH 值在 10.5~11.5 之间,取 30mL 聚苯胺悬浮液与 30mL 乙酸锌的乙醇溶液置于内衬为聚四氟乙烯容器的高压反应釜中,填充度为 60,在 80~90℃下反应约 3h。然后冷却至室温。对其用去离子水离心洗涤 4~6 次,得聚苯胺-ZnO 复合物的悬浮液。

1.4 透射电镜观察

透射电镜观察采用 JEM-1230,操作电压为 160kV。将材料样品分散在去离子水中,采用挂铜网的办法观察。

1.5 XPS 表征

XPS 实验采用 PHI-5300 (USA),电压:12.5kV,功率:250W。

1.6 XRD 表征

采用日本岛津 XRD-6100X 射线衍射仪(工作电压为 40KV,工作电流时 30mA;用单色 CuKα 射线照射,扫描范围 10°~80°),对产物进行结构粉末衍射表征。

1.7 叉指型结构化学传感器原型器件的构筑

将所制得的聚苯胺-ZnO 复合物的悬浮液涂覆于叉指电极上(柔性的聚合物基板),见图 1^[18,34]。

电极制作过程如下:实验中所用电极为碳电极,采用丝网印刷技术制作。叉指电极间距为 0.5mm,采用银电极引线。

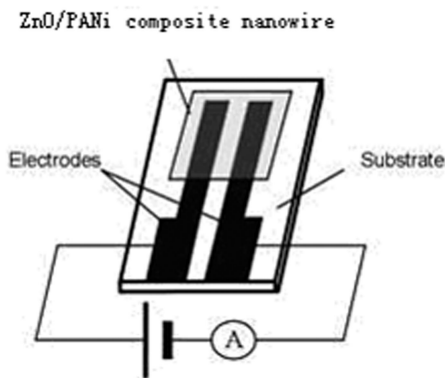


图 1 实验中传感器结构示意图

Figure 1 The structure of the sensor in the experiments

叉指电极印刷在柔性聚合物基板上(0.5mm 厚的 PP or PET 基板)。

1.8 气敏感性的表征

气敏感性的表征参见文献[18]。采用 LK2000A 电化学工作站,施加电位 1V。详细测量过程如下:将制作好的叉指电极原型器件置于 1L 的密闭容器内。施加电位 1V,用 LK2000A 电化学工作站测量其电流,自动记录电流-时间曲线。冲 N_2 至获得稳定的基线后,用注射器射入一定量的所测量的气体,观察电流随时间的变化曲线。气敏性定义为 I_{gas}/I_{N_2} 的比值。

2 结果与讨论

所制得的聚苯胺/ZnO 复合材料的 TEM 见图 2。

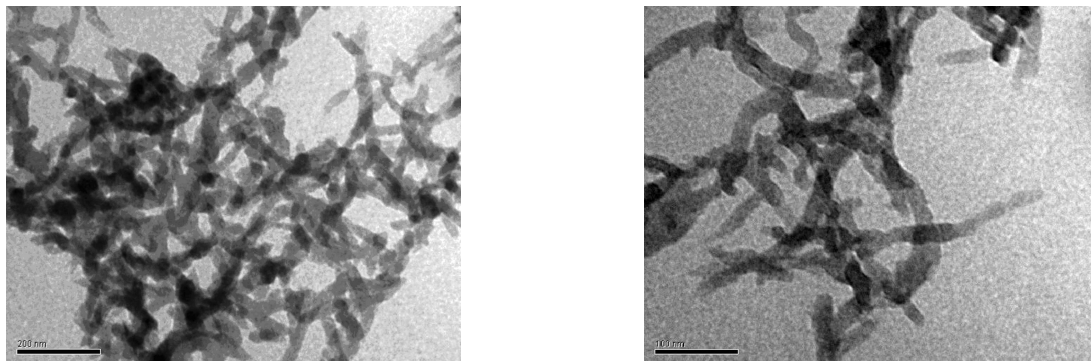


图 2 ZnO/PANi 复合材料纳米线的透射电镜

Figure 2 TEM of ZnO/PANi composite nanowire

由图 2 不同放大倍数的 TEM 可见,有部分 ZnO 在 PANi 纳米线内部,有部分 ZnO 吸附在 PANi 纳米线上,因此,所得产物可以称为聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线。该纳米线直径大约为十几个纳米,长度为几百个纳米不等,总体上为相互贯穿的网状结构,且均匀性较好。这说明采用本方法制备聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线是简便、可行的。

聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线的 XRD 结果见图 2。

由图 3 可见, 2θ 出现了大量的强的衍射峰,经归属确认,其中 34.8、47.5、56.7、62.77、67.1 为 ZnO 的衍射峰,而 27.4、32.6、41.05、50.4、61.1 为 $Zn(OH)_2$ 的衍射峰,说明产物中含有一些羟基或水合物等。

聚苯胺/ZnO 复合材料纳米线和聚苯胺纳米线的红外光谱对比见图 4。

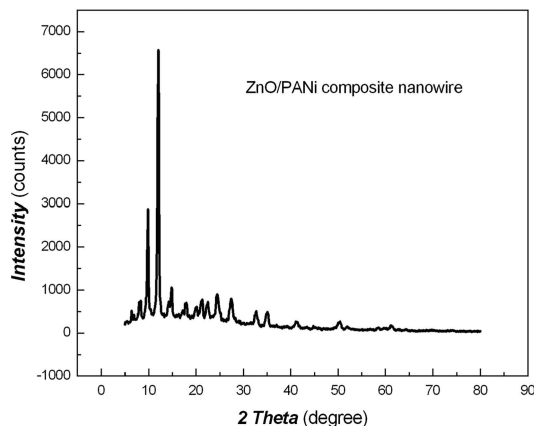


图 3 ZnO/PANi 复合材料纳米线的 XRD 结果

Figure 3 XRD of ZnO/PANi composite nanowire

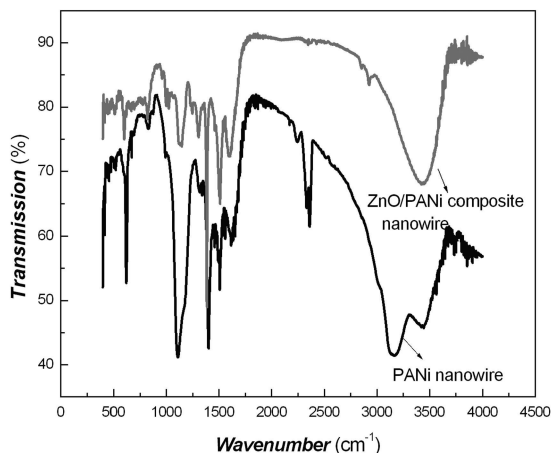


图 4 ZnO/PANi 复合材料纳米线的红外光谱图

Figure 4 FTIR of ZnO/PANi composite nanowire

由图4可见,聚苯胺/ZnO复合材料纳米线和聚苯胺纳米线的红外光谱有很大的类似性,在波数 1303.9cm^{-1} 出现聚苯胺的C—N峰, 1591 、 1165cm^{-1} 为聚苯胺结构中N=与苯环连接的醌式的特征峰。这说明所合成的复合材料纳米线中含有聚苯胺。

由于聚苯胺分子结构中N原子上有孤对电子,电子云密度较高,且又与主链的苯环结构共轭,这增大了电子离域空间,因而聚苯胺N原子上容易质子化和去质子化,从而导致聚苯胺的导电性增加或降低。考虑到聚苯胺、ZnO导电类型互补,两者复合很可能发生界面间的电荷相互作用,影响到聚苯胺的质子化和去质子化能力。基于这些考虑,我们将聚苯胺/ZnO复合材料纳米线和聚苯胺纳米线对微量氨气和氯化氢气体在同等条件下的敏感特性进行了考察,对比结果见图5,6。

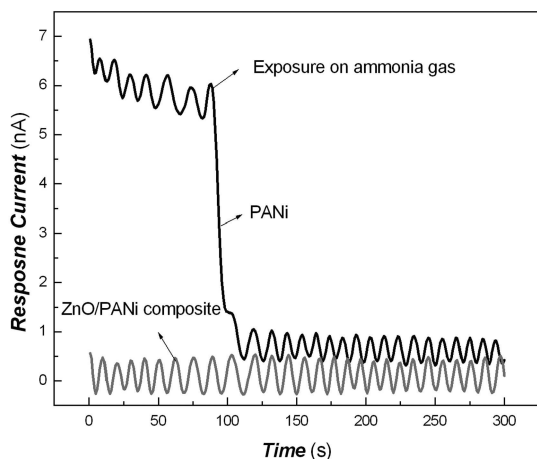


图5 ZnO/PANi复合材料纳米线与PANi纳米线对微量氨气(30mL饱和氨气稀释到1000mL N₂中)气敏性的对比结果

Figure 5 Comparative results of gas-sensitivity between ZnO/PANi composite nanowire and PANi nanowire to 30 mL saturated ammonia vapor diluted in a 1000 mL chamber with N₂ at similar conditions

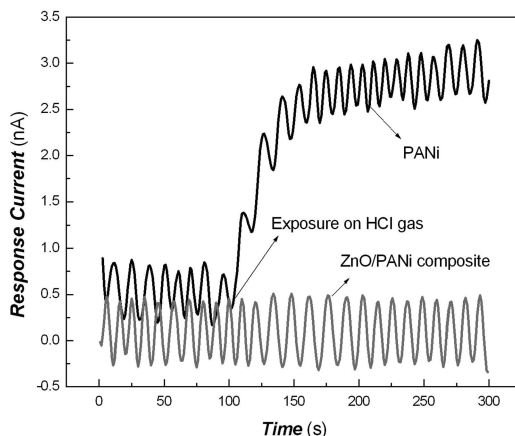


图6 ZnO/PANi复合材料纳米线与PANi纳米线对微量氯化氢气体(30mL饱和氯化氢气体稀释到1000mL N₂中)气敏性的对比结果

Figure 6 Comparative results of gas-sensitivity between ZnO/PANi composite nanowire and PANi nanowire to 30 mL saturated HCl vapor diluted in a 1000 mL chamber with N₂ at similar conditions

由图5、6可见,ZnO的存在对聚苯胺质子化-去质子化能力的影响非常显著。这说明ZnO/PANi间可能存在强的相互作用。对金属氧化物与聚苯胺间的相互作用,以往的报道大多采用UV-vis等手段来表征。我们曾采用UV-vis表征聚苯胺-TiO₂间的相互作用^[53],也取到了一些有用的信息。采用UV-vis表征其相互作用时大多采用溶液法和薄膜法。薄膜法制样相对麻烦,溶液法又与实际形貌的聚集态薄膜有很大的差异。因此,我们采用上述方法间接地表征金属氧化物与聚苯胺间的相互作用也是简便、有效的。

为进一步确认ZnO/PANi间的相互作用,我们开展了XPS对比实验考察。考察了化学微环境的变化对ZnO中Zn和O结合能的影响。初步结果见图7,8。

由图7、8结果显示,PANi的存在使ZnO中Zn和O元素的结合能明显降低,说明存在从PANi到ZnO间明显的电荷转移,与图5、6的结果是一致的。

4 结论

总之,在聚苯胺(PANi)纳米线悬浮液的存在下,采用水热方法制备了ZnO/PANi复合纳米线,并用所制备的复合材料构筑了化学传感器原型器件。采用TEM、XRD、XPS、FTIR、UV-vis等进行了相应表征,对器件的室温敏感性能进行了对比考察。结果表明,ZnO/PANi间存在明显的相互作用。

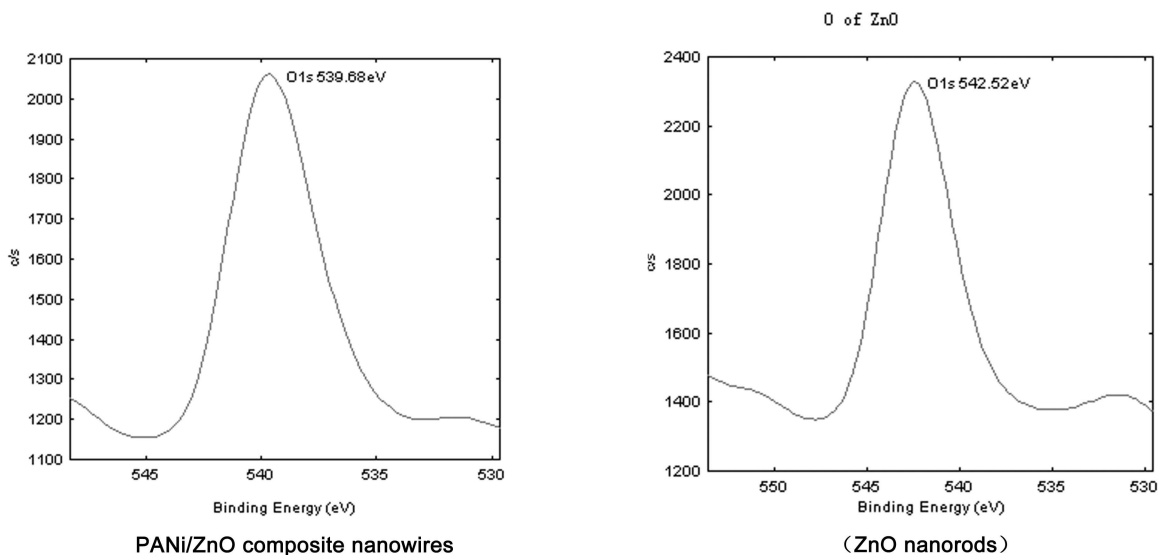


图 7 ZnO/PANi 复合材料纳米线与 ZnO 纳米棒 XPS 的对比结果(O1s 结合能)
Figure 7 Results of XPS between ZnO nanorods and PANi/ZnO composite nanowires

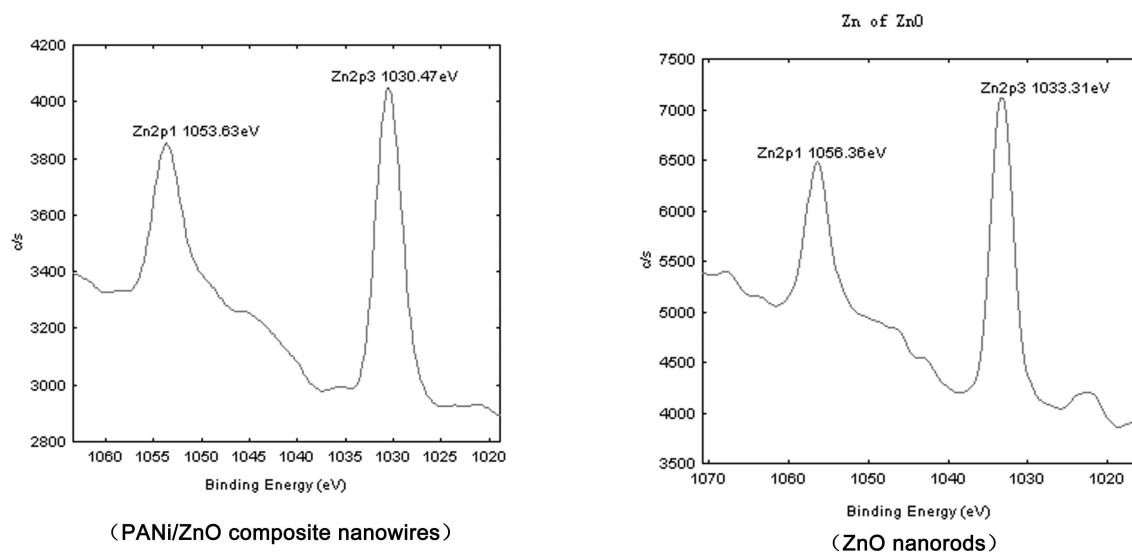


图 8 ZnO/PANi 复合材料纳米线与 ZnO 纳米棒 XPS 的对比结果(Zn2p1, Zn2p3 结合能)
Figure 8 Results of XPS between ZnO nanorods and PANi/ZnO composite nanowires

致谢:感谢烟台大学环境/材料学院诸位老师和研究生的支持, 特别感谢浙江大学硅材料国家重点实验室和浙江大学工业控制技术国家重点实验室提供的多种方便与支持。

参考文献:

- [1] Chang J, Rhee J, Im S, Lee Y, Kim H, Seok S, Nazeeruddin M K, Gratzel M. Nano Lett, 2010, 10, 2609~2612.
- [2] Briseno A L, Holcombe T W, Boukai A I, Garnett E C, Shelton S W, Fre'chet J J M, and Yang P. Nano Lett, 2010, 10, 334~340.
- [3] Aguilar A D, Forzani E S, Leright M, Tsow F, Cagan A, Iglesias R A, Nagahara L A, Amlani I, Tsui R, and Tao N J. Nano Lett, 2010, 10, 380~384.
- [4] Baran D, Balan A, Celebi S, Esteban B M, Neugebauer H, Sariciftci N S, and Toppare L. Chem Mater, 2010, 22, 2978~2987.
- [5] Yuriy R, Moliner M, and Davis M E. Chem Mater, 2010, 22, 2646~2652.
- [6] Tarver J, Yoo J, and Loo Y. Chem Mater, 2010, 22, 2333~2340.

- [7] Kub C, Tolosa J, Zuccherro A J, McGrier P L, Subramani C, Khorasani A, Rotello V M, and Bunz U H F. *Macromolecules*, 2010, 43, 2124~2128.
- [8] Liu J, Zhong Y, Lam J W Y, Lu P, Hong Y, Yu Y, Yue Y, Faisal M, Sung H H Y, Williams I D, Wong K, and Tang B Z. *Macromolecules*, 2010, 43, 4921~4936.
- [9] Zujovic Z D, Laslau C, Bowmaker G A, Kilmartin P A, Webber A L, Brown S P, and Jadranka T. *Macromolecules*, 2010, 43, 662~670.
- [10] Liu L, Yu M, Duan X and Wang S. *J Mater Chem*, 2010, 20, 6942~6947.
- [11] Yin J, Xia X, Xiang L and Zhao X. *J Mater Chem*, 2010, 20, 7096~7098.
- [12] Feng J, Li Y, Yang M. *Sensors and Actuators B*, 2010, 145, 438~443.
- [13] Chen S, Zhang Q, Zhang J, Gu J, Zhang L, Chen S, Zhang Q, Zhang J, Gu J, Zhang L. *Sensors and Actuators B*, 2010, 149, 155~160.
- [14] Guo Y, Tang Q, Liu H, Zhang Y, Li Y, Hu W, Wang S, and Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(29), 9198~9198.
- [15] Roberts M E, Mannsfeld S C B, Stoltenberg R M, Bao Z. *Organic Electronics*, 2009, 10, 377~383.
- [16] Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 314.
- [17] Virji S, Huang J X, Kaner R B, Weiller B H. *Nano Lett*, 2004, 4, 491.
- [18] Ma X, Li G, Wang M, Cheng Y, Bai R and Chen H. *Chem Eur J*, 2006, 12(12), 3254~3260.
- [19] Qiao Y, Bao S, Li C, Cui X, Lu Z, and Guo J. *ACS Nano*, 2008, 2(1), 113~118.
- [20] Ganesan R and Gedanken A. *Nanotechnology*, 2008, 19, 435708.
- [21] Mridha S and Basak D. *Appl Phys Lett*, 2008, 92, 142111.
- [22] Hu H, Kung S, Yang L, Nicho M E, Penner R M. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93, 51~54.
- [23] Refczynska M, Mieczkowski J, Skompska M. *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 2984~2993.
- [24] Zhao Y, Wu J, and Huang J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(9), 3158~3158.
- [25] Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *Chem Eur J*, 2004, 10, 1314.
- [26] Arsat R, Yu X, Li Y, Wlodarski W, Kalantar-zadeh K. *Sensors and Actuators B*, 2009, 137, 529-32.
- [27] Yu X, Li Y, Kalantar-zadeh K. *Sensors and Actuators B*, 2009, 136, 1~7.
- [28] Dan Y, Cao Y, Mallouk T E, Evoy S and Johnson A T C. *Nanotechnology*, 2009, 20, 434014.
- [29] Zhang L, Zujovic Z D, Peng H, Bowmaker G A, Kilmartin P A, and Jadranka T. *Macromolecules*, 2008, 41(22), 8877~8884.
- [30] Zhang L, Long Y, Chen Z, Wan M. *Adv Funct Mater*, 2004, 14, 693.
- [31] Huang J X, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 851.
- [32] Huang J X, Kaner R B. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43, 5817.
- [33] Zhang X Y, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 4502.
- [34] Liu J, Lin Y, Liang L, Voigt J A, Huber D L, Tian Z R, Coker E, McKenzie B, Medermott M J. *Chem Eur J*, 2003, 9, 604.
- [35] Ferrer-Anglada N, Kaempgen M, Roth S. *Physica Status Solidi(b)*, 2006, 243, 3518.
- [36] Niu Z, Liu J, Lee L A, Bruckman M A, Zhao D, Koley G, and Wang Q. *Nano Lett*, 2007, 7, 3728.
- [37] Chiou N, Epstein A J. *Adv Mater*, 2005, 17, 1679~1683.
- [38] Leung Y H, He Z B, Luo L B, Tsang C H A, Wong N B, Zhang W J, and Lee S T. *Appl Phys Lett*, 2010, 96, 053102.
- [39] Peng S, Su Y, Ji L, Wu C, Cheng W, and Chao W. *J Phys. Chem. C*, 2010, 114, 3204~3208.
- [40] Lee Y, Lloyd M T, Olson D C, Grubbs R K, Lu P, Davis R J, Voigt J A, and Hsu J W P. *J Phys Chem C*, 2009, 113, 15778~15782.
- [41] Xu S, Ding Y, Wei Y, Fang H, Shen Y, Sood A K, Polla D L, and Wang Z L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131, 6670~6671.
- [42] Xu C, Shin P, Cao L, and Gao D. *J Phys Chem C*, 2010, 114, 125~128.
- [43] Yan Y, Zhou L, Han Z, and Zhang Y. *J Phys Chem C*, 2010, 114, 3932~3936.
- [44] Xu F, Lu Y, Sun L, and Zhi L. *Chem Commun*, 2010, 46, 3191~3193.
- [45] Zhu C, Chou S, He S, Liao W, and Chen C. *Nanotechnology*, 2007, 18, 275604.
- [46] Rao Y, and Chen S. *Macromolecules*, 2008, 41(13), 4838~4844.
- [47] Phang S, Kuramoto N. *POLYMER COMPOSITES*, 2008, 1~6.
- [48] Bian C, Yu Y, Xue G. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104, 21~26.
- [49] Li X, Wang D, Luo Q, An J, Wang Y, and Cheng G. *J Chem Technol Biotechnol*, 2008, 83, 1558~1564.
- [50] Schnitzler D C, Meruvia M S, Hummelgen I A, Zarbin A J G. *Chem Mat*, 2003, 15(24), 4658~65.
- [51] Chuapradit C, Wannatong L R, Chotpattananont D, Hiamtup P, Sirivat A, Schwank J. *Polymer*, 2005, 46, 947~53.
- [52] Densakulprasert N, Wannatong L, Chotpattananont D, Hiamtup P, Sirivat A, Schwank J. *Mater Sci Eng*, 2005, B117, 276~82.
- [53] Ma X, Wang M, Li G, Chen H, and Bai R. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2-3), 241~247.
- [54] Ma X, Li G, Wang M, Bai R, Yang F, and Chen H. *Green Chemistry*, 2006, 8(1), 63 ~ 68.
- [55] Ma X, Wang M, Chen H, Li G, Sun J, and Bai R. *Green Chemistry*, 2005, 7(7), 507~513.

- [56] Ma X, Xu H, Li G, Wang M, Chen H, and Chen S. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291, 1539~1546.
- [57] Ma X, Zhang X, Li Y, Li G, Wang M, Chen H, Mi Y. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291, 75.
- [58] Ma X, Gao M, He X, and Li G. *Recent Patents of Nanotechnology*, 2010, 4(3), 150~163.

Preparation of ZnO/PANi Composite Nanowire and Their Interactions on Interface between ZnO and PANi

ZHANG Qing-qing¹, DING Jing-jing³, MA Xing-fa^{1,2*},
GAO Ming-jun¹, HE Xiao-chun¹, LI Guang⁴

(1. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Biology, Yantai University, Yantai 264005, China; 4. National Laboratory of Industrial Control Technology, Institute of Advanced Process Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to obtain nano/micro-structured organic-inorganic composite with unique properties for nanoelectronic/microelectronic device applications, a study on growth of ZnO using hydrothermal synthesis approach in the presence of suspension containing polyaniline nanowires was carried out. A series of characterizations were examined by transmission electron microscopy (TEM), the Fourier-Transform Infrared spectra (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc. The results indicated that the resulting product was ZnO/PANi composite nanowire structure. The charge transfer was possibly taken place at the interface between ZnO and polyaniline nanowire. A chemical prototype sensor was constructed based on ZnO/PANi composite nanowire and an interdigital electrodes on flexible polymer substrate. The gas-sensing behaviors of the sensor to ammonia and HCl gas at room temperature were investigated. Results showed that the effects of the presence of ZnO on the sensitivity of polyaniline based chemical sensors were remarkably. This proved further that the strong interaction between ZnO and polyaniline was existed.

Key words: ZnO/PANi Composite Nanowires; Interface; Charge Transfer; Chemical Sensor; Property Examination