

表面增强拉曼散射光谱研究聚苯胺纳米棒的构象转变

陈韶云¹, 胡成龙^{1*}, 陈旭东², 张卫红³, 陈 建³

(1. 江汉大学 光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 武汉 430056;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 3. 中山大学 分析测试中心, 广州 510275)

摘要:采用电化学沉积法制备了聚苯胺(Polyaniline, PANI)纳米棒、树枝状银和纳米颗粒银基体。并利用表面增强拉曼散射光谱技术(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)研究了 PANI 纳米棒的分子链在 Ag 金属表面的构象变化。实验结果表明由于 Ag 金属表面的等离子共振效应, PANI 分子中 N 原子的孤对电子与 Ag 的自由电子产生共振效应, 使得 PANI 分子链上的电荷重新分布, 结果 C—H 面内弯曲振动频率和 C—C 键的伸缩频率向低波数方向移动(蓝移); 拉曼散射频率增强的基团在金属表面倾向垂直于分子链的主轴, 拉曼散射频率减弱的基团在金属表面倾向平行于分子链主轴。

关键词:聚苯胺; 表面增强拉曼光谱; 银基体; 构象

引言

表面增强拉曼散射光谱技术(Surface-enhanced Raman Scattering, SERS)是近年来发展比较迅速的一种光谱方法。金属表面粗糙化是产生 SERS 的必要条件, 已发现能产生 SERS 的金属有 Ag、Au、Cu 和 Pt 等, 其中 Ag 的 SERS 效应最佳, 最为常见。由于 SERS 具有检测灵敏度高、分辨率高及超低浓度检测限等优点, 近年来人们已开始用这一方法研究单个分子^[1,2]、区分同分异构体、表面上吸附取向不同的同种分子和界面间分子的取向和构象等, 是研究表面和界面的重要工具^[3,4]。聚苯胺(Polyaniline, PANI)是近代高分子科学中一种重要的导电聚合物, 在共轭导电高分子材料中占有极其重要的地位, 其主要结构特征是重复单元根据分子量的差异包含三种结构: 完全还原态、半氧化态和完全氧化态^[5]。在外界环境下, 如酸度、有机物或无机物的掺杂、金属基体的界面效应等因素, 其重复单元的性质随外界环境具有可逆性变化, 结果 PANI 分子链的结构会随外界条件的改变而具有不同的动态结构, 这种动态结构的变化会直接影响分子微观振动, 如基团振动频率和振动模式的变化等。为了证实 PANI 分子在金属界面间的构象特征, 本文利用电化学沉积法制备了树枝状银 Ag 和纳米颗粒 Ag 作为基体, 采用 SERS 光谱技术研究了聚苯胺纳米棒在 Ag 基体上的构象特征。

1 实验部分

1.1 聚苯胺(PANI)纳米棒的制备

苯胺单体(广州化学试剂厂提供, 分析纯)用下列方法精制: 在苯胺单体中加入铁粉, 加热回流 3h, 用 N₂ 作为保护气体, 温度控制在 185℃减压蒸馏, 制得的苯胺单体用 NaOH 干燥一昼夜后待用。

在 10mL 蒸馏水中加入质量分数为 98% 的浓硫酸(H₂SO₄) 0.490g, 然后加入 0.093g 的苯胺单体溶液(苯胺和浓硫酸的摩尔比为 1:5, 苯胺单体加入酸溶液时会有白色固体生成, 搅拌溶液使之溶解), 配制成苯胺单体的酸性水溶液^[6,7]。以金属铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 导电玻璃(ITO, 尺寸:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.008

收稿: 2014-08-25; 修回: 2014-12-24;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51303066);

* 通讯联系人: 胡成龙, 博士, 讲师, 研究方向为拉曼光谱研究聚合物分子链的动态运动及其光电磁功能高分子材料的合成与应用, Tel: 13628654602, E-mail: ceshcl@jhu.edu.cn.

30×70mm²)为工作电极,工作电压为 3V^[8],电化学沉积 30min,制得墨绿色的聚苯胺纳米棒(PANI nanorods)。

1.2 纳米级银 SERS 基体的制备

1.0mg/mL 硝酸银的 0.02%聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)水溶液,在 N₂ 气氛下脱氧 30min,将制备好的溶液置于传统两电极电解池中进行电化学沉积 6min,其中导电玻璃 ITO(0.6±0.04cm²)作为工作电极,银棒作为对电极,工作电压为 3.0V。终产物分别用极稀的硝酸溶液、乙醇和蒸馏水清洗,然后浸泡在 0.1M KCl 水溶液中约 30min 后,用 N₂ 气流吹干备用,所制备的 Ag 基体为纳米颗粒。

20mL 0.025M 硝酸银的 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)溶液滴加到 20mL 含有 0.075M 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)的 DMF 溶液中作为电解质,用导电玻璃 ITO(0.6±0.04cm²)作为工作电极,银棒作为对电极,工作电压为 3.0V,电化学沉积 30min。终产物分别用极稀的硝酸溶液、乙醇和蒸馏水清洗,然后浸泡在 0.1M KCl 水溶液中约 30min,用 N₂ 气流吹干备用,所制备的 Ag 基体为树枝状。

1.3 仪器设备

显微共焦拉曼光谱仪(Via Laser),英国雷尼绍公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;透射电镜用(JEM-2010HR),日本电子株式会社;X 射线衍射仪(D-MAX 2200),德国布鲁克公司;电化学工作站(CHI 660C),上海辰华仪器有限公司。

拉曼光谱测试条件:光谱的激发波长为 514nm(Ar⁺激发源),激光光束用 Leica 物镜(Leica 50×, 0.75 N. A.),为了防止样品烧坏,测量试样时,激光光斑做 100%的散焦处理。

2 结果与讨论

图 1a 是树枝状结构 Ag 基体(Ag dendritic nanostructures)的 SEM 图,Ag 晶体呈现出完整的树枝状结构,形状美观的树干、对称性的树枝及树叶清晰可见。从图 1a 中的插图上可知,树枝状 Ag 具有周期性变化结构和粗糙的层级结构,这种结构特征赋予树枝状 Ag 高的纵横比(相对于粗糙的 Ag 薄膜或光滑的 Ag 纳米线)、间隙结构和树叶的单晶结构特征,使得树枝状 Ag 微纳米结构具有检测超低浓度分子的特性,表现出优异 SERS 活性效应^[9]。图 1b 是所制备的 Ag 纳米颗粒的 SEM 图,由图可知其尺寸分布比较均一,约为 100~120nm。

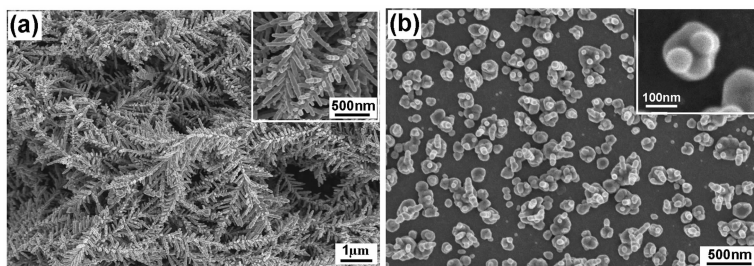


图 1 树枝状 Ag 和纳米颗粒状 Ag 基体的 SEM 图

Figure 1 The SEM image of (a) Ag dendrite substrate and (b) Ag nanoparticle substrate.

为了进一步确定所制备 Ag 基体的结构特征,产物的 X 射线衍射(XRD)分析如图 2 所示,Ag 纳米颗粒的实验结果与 Ag 的粉末衍射卡(JCPDS, 04-0783)完全吻合,在 $\theta=38.12^\circ, 44.28^\circ, 65.43^\circ$ 和 81.24° 处的 4 个衍射峰分别对应于面心立方(FCC)Ag 的(111)、(200)、(220)和(311)面,同时(111)、和(200)两个晶面的衍射峰的强度高,表明银纳米粒子呈自由多面体结构^[10],这一尺寸范围和结构特征使得 Ag 纳米粒子能作为 SERS 的检测基体。树枝状 Ag 的衍射峰除了对应(111)、(200)、(220)和(311)面外,还多出一个(222)的晶面衍射峰,这是因为树枝状银具有更多的活性对称点^[11]。此外,(111)面的衍射峰强度明

显比其它峰强,所有的衍射峰都比较尖锐,表明产物具有较高的结晶度。

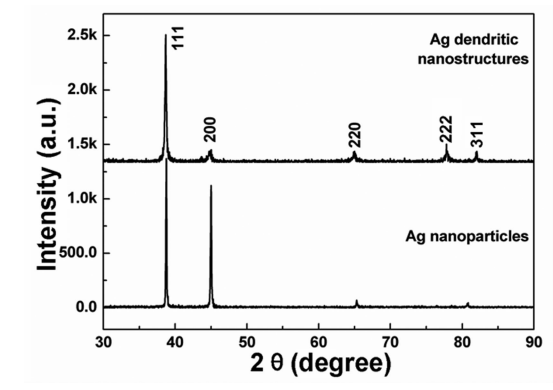


图 2 树枝状 Ag 基体和纳米颗粒状 Ag 基体的 XRD 图
Figure 2 XRD curves of Ag dendritic nanostructures and Ag nanoparticles

图 3 插图中的(a)和(b)是利用电化学沉积法制备的 PANI 的扫描电子显微图(SEM)和透射电子显微图(TEM)。由图可知,PANI 纳米棒的直径约为 200nm,表面较为光滑。为了研究金属界面对 PANI 纳米棒分子链结构的影响,图 3 中的拉曼光谱是 PANI 纳米棒的本征结构光谱,其特征频率主要表现为:414cm⁻¹附近 C—H 面外摇摆振动(双极子)+C—N=C 扭转振动(单极子)(醌式结构),517cm⁻¹附近胺基变形振动+C—N=C 扭转振动(双极子),713cm⁻¹附近环的面外变形振动(苯式结构),832cm⁻¹附近环的面内变形振动(醌式结构),890cm⁻¹附近的环的面内变形振动(苯式结构),1003cm⁻¹附近环的面内变形振动(醌式结构),1196cm⁻¹附近 C—H 面内弯曲振动(苯式结构),1293cm⁻¹附近为质子化结构,1376cm⁻¹附近为 C—N+伸缩振动(半醌式环),1569cm⁻¹附近为 C=C 伸缩振动(醌式结构),1621cm⁻¹苯环内 C—C 伸缩振动(苯式结构)^[12~14]。

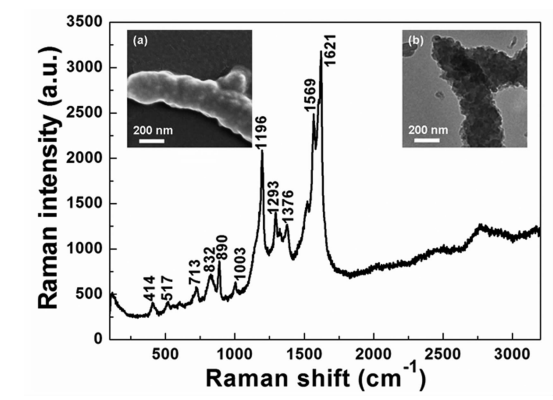


图 3 聚苯胺的拉曼光谱图
插图是 PANI 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b),电化学沉积时间为 30min

Figure 3 The Raman spectrum of PANI nanorod. Inset images are (a) SEM and (b) TEM of PANI nanorod, respectively. (Electrochemical deposition for 30min)

Ozbay 等^[15]的研究表明,金属表面的自由电子在无光照条件下做无规则运动,而当光波在一定条件下入射到金属与介质的交界面时,会打破金属膜层内电子的平衡状态,在金属与介质的交界面产生表面等离子波,这种依靠自由电子的振荡作用诱发金属表面附近的局部电磁场,有可能改变与金属界面结合的光学活性原子、分子及量子点的物理性质和化学性质。基于电磁理论基础,在 SERS 光谱研究中“表面选择规则”(surface selection rule)用来分析吸附在金属界面的分子链构象和取向^[16],即金属表面等离子共振增大入射光在金属颗粒表面的电磁场强度,从而提高拉曼散射强度。另外一个化学效应,即分子

通过化学吸附作用在 Ag 基体分子和金属界面间形成化学键,如 Ag—N、Ag—O、Ag—S,或 Ag—X(X=卤素元素)^[17,18],从而导致分子链在银基体上具有特定的构象。在化学吸附过程中,分子链和 Ag 基体相互作用,改变了原有分子链的构象,甚至在界面间能形成新的化学键,这主要通过 SERS 光谱中特征峰的位移来体现^[19]。根据前人的研究可知,当某一谱带的拉曼散射强度急剧增加时,其谱带对应的基团偏向于垂直聚合物/金属界面或分子链的长轴;拉曼散射强度急剧下降时,则倾向于平行于界面^[20]。

根据以上分析,图 4a 是 10^{-6} g/L PANI 纳米棒乙醇分散液通过旋转涂膜的方式旋涂在树枝状 Ag 和纳米颗粒 Ag 上测得 SERS 光谱。由图可知,在两种 Ag 基体上,PANI 的特征散射频率 414,517,1262,1376 和 1492cm^{-1} 的拉曼散射强度急剧增强,这是 Ag 金属表面等离子体的共振效应所致,这些散射频率分别归属于 C—H 面内振动(双极子)+C—N=C 扭转振动(单极子)、胺基变形振动+C—N=C 扭转振动(双极子)、苯环内 C—C 伸缩振动、醌式结构中 C—N 伸缩振动和 C—H 伸缩振动。根据“SERS 选择规则”,当一基团的拉曼频率散射强度相比于本征拉曼频率的散射强度急剧增加时,该基团则倾向垂直于分子链的长轴,即 PANI 分子链中这些基团在 Ag 基体表面的构象取向倾向垂直于分子链的长轴。在本征拉曼光谱中, 1196cm^{-1} 归属于 C—H 面内弯曲振动,而在 Ag 基体上由于 PANI 分子中 N 原子的孤对电子与 Ag 的自由电子发生了共轭效应,使得 PANI 分子链上的电荷重新分布^[21],致使 C—H 面内弯曲振动在 SERS 光谱中蓝移至 1190cm^{-1} ;与此同时,由于 N 原子与银的相互作用,使得 PANI 分子链上苯环的极性发生了改变,导致苯环上 C—C 键的伸缩频率降低,即由本征散射频率 1621cm^{-1} 蓝移至 SERS 的 1595cm^{-1} ^[19]。 890cm^{-1} 归属于苯环变形振动,在 SERS 光谱中其拉曼散射强度急剧下降,原因在于金属界面作用限制了苯环的运动,使得苯环倾向平行于分子链主轴,如图 4b 所示。另外,PANI 纳米棒在两种不同的 Ag 基体上所表现出来的 SERS 光谱特征基本一致,说明金属基体的形貌结构不会影响 PANI 的 SERS 光谱。

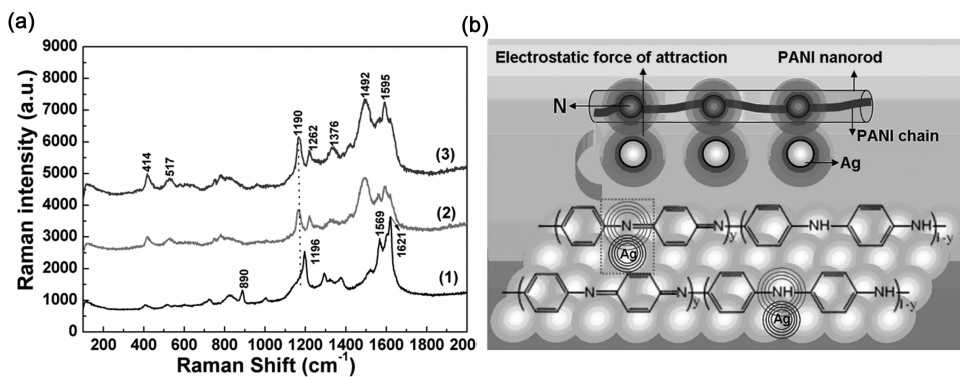


图 4 (a) 聚苯胺纳米棒在不同 Ag 基体上的 SERS 光谱,(1) PANI 的本征拉曼光谱;(2) PANI 在 Ag 纳米颗粒基体上的 SERS 光谱;(3) PANI 在树枝状 Ag 基体上的 SERS 光谱;(b) PANI 在 Ag 基体上的物理作用或化学作用的示意图。

Figure 4 (a) Normal spectrum of (1) bulk PANI nanorod (PANI ethanol solution is 10^{-2} g/L); SERS spectra of PANI nanorod (PANI ethanol solution is 10^{-6} g/L) dip-coated on the Ag nanoparticles substrate (2) and Ag dendritic substrate (3).

(b) The electromagnetic effect and chemical effect mechanism of PANI nanorods dip-coated onto the Ag surface.

3 结论

本文利用电化学方法成功制备了 PANI 纳米棒,并利用表面增强拉曼散射光谱研究了 PANI 纳米棒中分子链的本征结构和在金属界面上分子链构象特征。实验表明 PANI 纳米棒分子链中的 C—H 面内振动(双极子)+C—N=C 扭转振动(单极子)、胺基变形振动+C—N=C 扭转振动(双极子)、苯环面内 C—C 伸缩振动、醌式结构中 C—N 伸缩振动和 C—H 伸缩振动倾向垂直于分子链的长轴;苯环变形振动倾向平行于分子链主轴。这是由于在光照作用下,金属中自由电子的振荡作用能诱发金属表面附近的局

部电磁场,改变了与金属界面结合的具有光学活性 PANI 分子,分子链通过化学吸附作用在 Ag 基体分子和金属界面间发生相互作用,导致 PANI 分子在 Ag 基体上具有不同于本征结构的构象。这一实验结果有助于研究聚合物大分子链在界面处的取向和构象,揭示金属纳米尺寸下聚合物大分子和金属基底的成键相互作用的化学增强机理或物理机理,理解分子体系的能量转移的本质。

参考文献:

- [1] Nie S, Emory S R. *Science*, 1997, 275(5303): 1102~1106.
- [2] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, Nam J M, Suh Y D. *Nat Mater*, 2010, 9(1): 60~67.
- [3] Ayas S, Cinar G, Ozkan A D, Soran Z, Ekiz O, Kocaay D, Tomak A, Toren P, Kaya Y, Tunc I, Zareie H, Tekinay T, Tekinay A B, Guler M O, Dana A. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2624.
- [4] Chen H G, Wang Y L, Jiang H Q, Liu B F, Dong S J. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(9): 1771~1776.
- [5] Liu W, Kumar J, Tripathy S, Senecal K J, Samuelson L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(1): 71~78.
- [6] Ricky J T, Xing H J, Yong Y J, Richard B K. *Yang Y. Nano Lett*, 2005, 5(6): 1077~1080.
- [7] Cun L C, Li J, Rui P H. *Macromolecules*, 2007, 40(22): 7890~7894.
- [8] Hu C L, Chen Y J, Chen X D, Zhang B, Yang J, Zhou J Y, Zhang M Q. *Chem Eur J*, 2012, 18(5), 1467~1475.
- [9] Wang L, Li H L, Tian J Q, Sun X P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2 (11), 2987~2991.
- [10] Wang D S, Kerker M. *Phys Rev B*, 1981, 24(15): 1777~1790.
- [11] Prywer J. *J Cryst Growth*, 2001, 224(1-2): 134~144.
- [12] Baibarac M, Mihut L, Louarn G, Mevellec J Y, Wery J, Lefrant S, Baltog I. *J Raman Spectrosc*, 1999, 30(12): 1105~1113.
- [13] Jain M, Annapoorni S. *Synth Met*, 2010, 160(15-16): 1727~1732.
- [14] Izumi C M S, Andrade G F S, Temperini M L A. *J Phys Chem B*, 2008, 112(51): 16334~16340.
- [15] Ozbay E. *Science*, 2006, 311(5758): 189~193.
- [16] Moskovits M. *Rev Mod Phys*, 1985, 57: 783~826.
- [17] Allen C S, Van Duyne R P. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(25): 7497~7501.
- [18] Roy D, Furtak T E. *J Chem Phys*, 1984, 81: 4168~4175.
- [19] Ruthven D M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley and Sons; New York, 1984.
- [20] Zhang J M, Zhang D H, Shen D Y. *Macromolecules*, 2002, 35 (13): 5140~5144.
- [21] Jain M. *Synth Met*, 2010, 160(15-16): 1727~1732.

The Chain Conformation Transform of Polyaniline Nanorods Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering

CHEN Shao-yun¹, HU Cheng-long^{1*}, CHEN Xu-dong², ZHANG Wei-hong³, CHEN Jian³

(1. *Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuhan 430056, China*; 2. *School of Chemistry of Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*;

3. *Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*)

Abstract: In this paper, the interaction between Polyaniline nanorods (PANI) and Ag nanoparticle (or dendritic nanostructures) was investigated by Surface-enhanced Raman scattering (SERS). It indicated that the molecular conformation of PANI nanorods could be changed via localized surface plasmon resonance of Ag substrate. The experimental results showed that the conjugative effect between N atoms of PANI molecule and free electrons of Ag could be induced by surface plasma resonance effect. As a result, the vibration frequency of C-H in-plane bending and C-C stretching vibration blue shifted to low wavenumber. Meanwhile, the groups onto the Ag metal surface which Raman scattering intensity increased in SERS was perpendicular to the long axis of PANI molecular, and the groups onto the Ag metal surface was parallel to the long axis of the molecules revealed by decreasing Raman scattering intensity in SERS.

Key words: Polyaniline (PANI); Surface-enhanced Raman scattering (SERS); Silver substrate; Conformation