

文章编号: 1000-324X(2006)06-1482-05

## 二次电化学沉积法制备聚苯胺 - 碲化铋复合纳米棒

徐小川, 王春芬, 姚 琴, 陈立东, 冯楚德

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 采用二次电化学沉积法制备了聚苯胺 - 碲化铋复合纳米棒. 首先在多孔氧化铝模板上电化学沉积聚苯胺纳米管, 以导电聚苯胺纳米管作为二级模板, 继续电化学沉积碲化铋, 获得聚苯胺包裹碲化铋纳米棒. EPMA 分析了碲化铋的化学成分, SEM、TEM 图像表明直径约 100nm 的碲化铋棒被厚约 50nm 的聚苯胺包裹, XRD 图谱表明碲化铋在纳米棒垂直方向存在明显的 {110} 的织构. 二次电化学沉积法为制备该类特殊有机 - 无机杂化结构材料提供了新方法.

**关 键 词:** 聚苯胺; 碲化铋; 纳米复合材料

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 纳米尺度的材料引起科学工作者的极大兴趣, 因为它们的一些特性能够在许多领域比如化学、物理、电子、光学、材料科学、生命科学等方面获得独特的应用. 在众多文献报道的合成纳米材料的方法中, 模板法是合成纳米结构材料的有效途径<sup>[1]</sup>. 模板法是使金属粉体或聚合物沉积在有大量纳米孔洞结构的材料中, 它的最大特点是可以利用各种不同孔径, 长度的模板生成尺度均一的纳米管、纳米棒<sup>[2]</sup>, 而且模板法也为制备有机 / 无机纳米结构材料提供了可能<sup>[3]</sup>.

聚苯胺是近二十年来热门的导电聚合物, 它有高电导, 低成本, 制备简单, 性能稳定的优点. 导电聚苯胺作为潜在的热电材料已经得到了重视<sup>[4]</sup>. 热电性能常用热电优值  $Z = S^2\sigma/K$  来表示,  $S$  为 seeback 系数,  $\sigma$  为导电率,  $K$  为热导率. 热电优值越高的材料, 制备的热电器件效率越高. 好的热电材料具有高的电导及 Seeback 系数和低的热导率. 作为热电材料, 聚苯胺有着天然的低热导率<sup>[5]</sup>(比无机热电材料低一个数量级). 碲化铋是目前近室温区热电性能较好的材料, 高热电性能的碲化铋块体材料已经在商业化产品中广泛使用. 纳米材料随着尺度的减小, 低维量子效应的优势将越加明显, 热电性能可望有突破性的提高<sup>[6]</sup>, 如果能够将聚苯胺和碲化铋制备成纳米复合材料, 使其同时具有高电导和低热导从而有可能获得高热电性能材料, 用它制备微型热电器件将在微系统与精密仪器中有良好应用前景. 本文在对聚苯胺 / 碲化铋杂化纳米结构合成研究的基础上<sup>[7]</sup>, 用多孔氧化铝模板, 利用二次电

收稿日期: 2005-11-21, 收到修改稿日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50325208)

作者简介: 徐小川 (1976-), 男, 博士研究生, 助理研究员. 通讯联系人: 陈立东. E-mail: cld@mail.sic.ac.cn

化学沉积法, 首先获得聚苯胺纳米管, 然后以它作为二级模板, 在同样的电化学装置中电沉积碲化铋, 最终制得聚苯胺包裹的碲化铋纳米棒。

## 2 实验部分

苯胺为化学纯试剂, 经减压蒸馏后使用。除盐酸、硝酸外其余化学试剂均为分析纯, 直接使用, 模板为  $\phi 20\text{mm}$ 、 $60\mu\text{m}$  厚的多孔氧化铝圆片。XRD 使用 Rigaku 公司的 Rint2000。透射电镜使用 JOEL 公司的 JEM2010, 样品处理过程为将电化学沉积反应后的氧化铝模板镶嵌在塑料圆片中, 浸入  $6\text{mol/L}$  NaOH 溶液腐蚀  $10\text{min}$  后, 用去离子水清洗多次后干燥, 刀片刮样品, 刮下的粉末, 加水研磨。SEM 使用 JSM-6700F 场发射扫描电镜。EPMA 分析采用 Shimadzu 公司的 EPMA-8705QH<sub>2</sub>。

典型试验过程为: 氧化铝模板的单面真空蒸镀银后作为电化学沉积中的工作电极, 镀银面用银浆粘银棒后仔细在导电面涂上油漆, 以保护工作电极。反电极为绕圈的铂线, 距离工作电极约  $1\text{cm}$ 。电化学沉积前将模板浸泡在含  $0.3\text{mol/L}$  聚苯胺和  $1\text{mol/L}$  盐酸的水溶液中, 搅拌  $2\text{h}$  后, 苯胺单体的聚合在电流密度为  $11\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右下进行, 直到反应结束, 共消耗  $3\text{C}$  电量, 氧化铝模板表面已被墨绿色物质覆盖。去离子水清洗模板, 直至洗液呈中性。将多孔氧化铝的沉积面用氧化铝研磨粉打磨, 去除表面沉积的聚苯胺。电化学沉积碲化铋电解液是由  $42\text{mL}$  浓硝酸加  $358\text{mL}$  去离子水加  $0.62\text{g}$  ( $3.88\times 10^{-3}\text{mol}$ )  $\text{TeO}_2$  和  $0.69\text{g}$  ( $1.48\times 10^{-3}\text{mol}$ )  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  配制而成。参考电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和  $\text{KCl}$  溶液)。反应在室温下不断搅拌保持工作电极与参考电极之间电压为  $20\sim 50\text{mV}$ , 工作电流约为  $3\sim 5\text{mA}$ 。反应进行约  $2\text{h}$  后, 可以观察到模板表面有灰色物质生成, 表明碲化铋已经溢出。反应结束后, 小心将表面的碲化铋沉积物用氧化铝研磨粉打磨除去。

## 3 结果和讨论

苯胺的聚合反应必须在酸性环境下进行, 通过阳极氧化聚合苯胺, 聚苯胺链不断生长, 从溶液中沉淀出来, 沉积在阳极上的多孔氧化铝模板孔道中。反应时, 通过不断搅拌, 保证

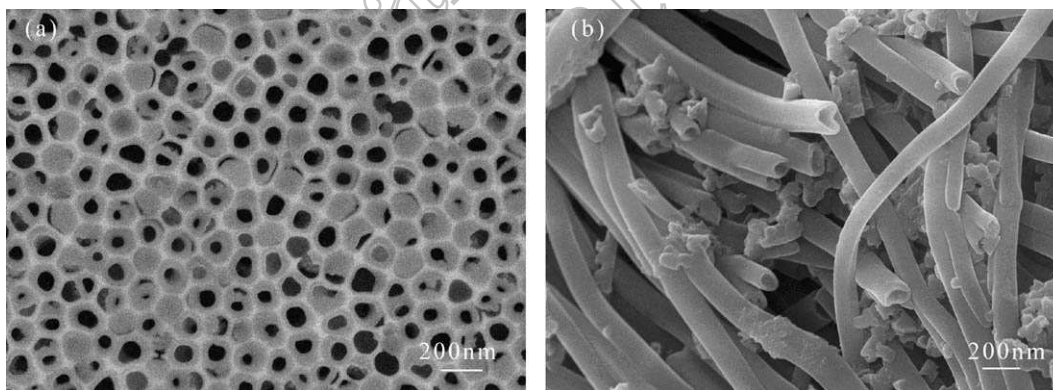


图 1 聚苯胺纳米管的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of polyaniline nanotubules

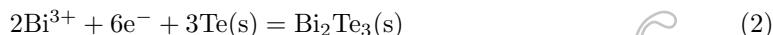
(a) In alumina template; (b) After alumina template removed

模板的孔道有足够浓度的苯胺单体。因为质子酸掺杂聚苯胺导电性良好, 电化学聚合反应

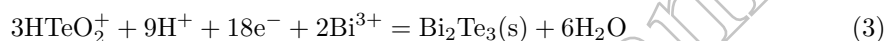
得以继续,直至反应被停止.根据不同的反应时间,可以分别得到聚苯胺纳米管和纳米棒.通过控制聚合反应时间,可以得到多数为纳米管结构的聚苯胺.

在电化学聚合沉积聚苯胺到多孔氧化铝模板的反应结束后,磨去模板表面沉积的聚苯胺,可以观察到模板已从未反应的白色转为墨绿色,初步判定聚苯胺已经沉积到模板中.从图 1 所示的 SEM 照片中可以看出聚苯胺呈规则的管状结构,管的直径取决于模板的孔道直径,约在 150~200nm 之间,聚苯胺管壁厚约 50nm.

在碲化铋电化学沉积中,电解池里的强酸溶液包含  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{HTeO}_2^+$  离子,可以用以下公式来表示电化学沉积过程 [8]:



总反应式可表达为:



$$\Delta G_f^\circ = -899.09\text{kJ/mol}$$

从反应的吉布斯自由能来看,该反应在热力学上是有利的,反应直接沉积得到碲化铋而不是碲和铋的共沉积物,该反应机理同样在 CdTe 的电沉积制备中被发现 [9]. 整个过程可以认为是碲酸根离子在聚苯胺纳米管为工作电极的孔道内还原,三价铋离子通过离子移动与碲结合最终在工作电极的孔道内沉积碲化铋.反应产物采用 EPMA 分析了样品三个区域的化学成分.平均了三个区域的分析结果得出 Bi:Te 的原子比为 1.00:1.54,考虑到 EPMA 的准确度对物质表面的粗糙程度有依赖关系,对于粗糙的表面误差可达 5%,所以我们认为制备的碲化铋原子比约为 Bi:Te=2:3,化学式为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

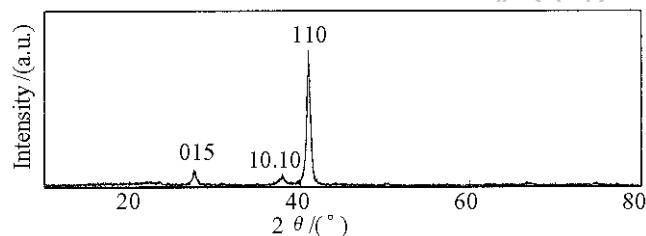


图 2 聚苯胺包裹碲化铋纳米棒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  filled in polyaniline nanotubes

碲化铋的 XRD 结果如图 2 所示,所有峰与碲化铋粉末卡片 (15-0863) 相符.在  $2\theta$  为  $41.02^\circ$  处出现最强峰,从这个 {110} 强峰可以知道碲化铋纳米棒存在着明显的 {110} 织构.这种织构在制备类似的电化学沉积碲化铋薄膜和纳米棒阵列中曾被发现过 [8,10]. 因为碲化铋在垂直于 {110} 方向的导电率较高,且由于孔道狭小,所以碲化铋在电化学反应中优先沿着 {110} 垂直方向沉积到模板孔道内.

分别使用透射电镜和场发射扫描电镜来表征制备的聚苯胺 / 碲化铋纳米复合材料.图 3(a) 为聚苯胺包裹碲化铋纳米棒的透射电镜明场照片.因为聚苯胺由轻原子组成,为无定型结构,而晶态的碲化铋在透射电镜下显示出较大反差.图 3(b) 为氧化铝模板中的聚苯胺包裹碲化铋纳米棒截面的场发射扫描电镜背散射照片.同样因为原子量差别较大,氧化铝模板,聚苯胺和碲化铋存在明显的对比度.其中碲化铋纳米棒直径约为 100nm,包裹的聚苯胺厚度约 50nm.聚苯胺与碲化铋沉积紧密包裹,未见任何空隙.透射电镜和场发射扫描电镜分析表征了多孔氧化铝模板中聚苯胺包裹碲化铋的纳米复合结构.

在多孔氧化铝模板中, 应用二次电沉积法获得了两相包裹成纳米棒状的复合结构. 我们认为二次电沉积法可以扩展制备的应用范围. 类似导电聚合物比如除聚苯胺外, 还有聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙烯等导电聚合物, 利用电化学方法在模板中沉积, 获得纳米管结构, 使用这类导电聚合物的纳米管结构作为二级模板, 可以沉积各种各样的金属及金属间化合物. 通过对沉积溶液的组分控制, 还可以制备非化学计量比, 其他元素掺杂的金属间化合物的纳米棒结构. 最终获得导电聚合物包裹的金属或金属间化合物的纳米棒. 该方法与化学溶液沉积导电聚合物, 再以导电聚合物纳米管为模板电沉积金属相比, 制备过程得到了简化, 提高了制备成功率. 为制备类似的导电聚合物和金属及金属间化合物中的纳米包裹结构, 提供了一条捷径.

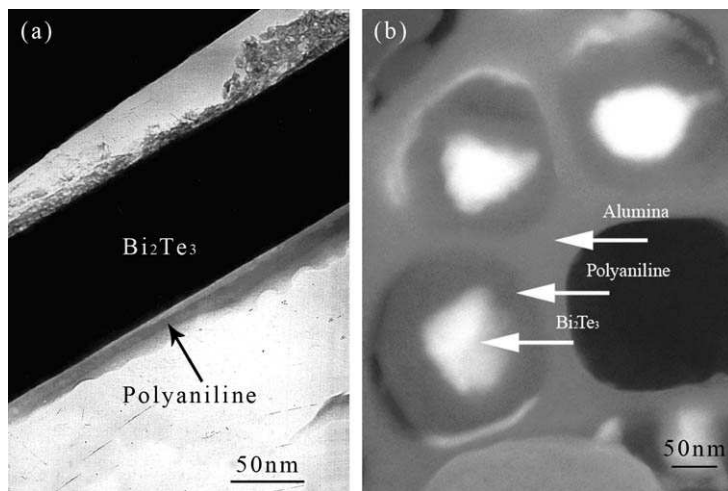


图 3 (a) 聚苯胺包裹碲化铋纳米棒透射电镜明场照片; (b) 氧化铝模板中的聚苯胺包裹碲化铋纳米棒截面的场发射扫描电镜照片

Fig. 3 (a) Bright-field TEM images of nanowire heterostructures, (b) Cross-sectional FESEM view of the wire heterostructures in alumina template

#### 4 结论

通过简单的两步电化学沉积法制备了聚苯胺 - 碲化铋复合纳米棒. 首先使用多孔氧化铝模板电化学沉积制得聚苯胺纳米管, 利用它作为二级模板, 使用电化学沉积法, 沉积碲化铋, 最终获得聚苯胺包裹的碲化铋纳米棒. 透射电镜和场发射电镜照片都证明了聚苯胺包裹碲化铋的微结构. XRD 分析显示, 碲化铋存在明显的 {110} 方向的织构, 主要原因为氧化铝模板孔道狭小, 使碲化铋沿着导电率高的方向生长. 我们提出的二次电沉积方法, 可以扩展到制备多种导电聚合物和金属及金属间化合物中的纳米包裹结构, 为制备该类特殊有机 - 无机杂化结构材料提供了新方法.

## 参考文献

- [1] Dresselhaus M S, Lin Y M, Rabin O, *et al. Mater. Sci. Eng. C*, 2003, **23**: 129–140.
- [2] Martin C R. *Science*, 1994, **266**: 1961–1966.
- [3] Cao H Q, Tie C Y, Xu Z, *et al. App. phy. Lett.*, 2001, **78**(11): 1592–1594.
- [4] Yan H, Ohta T, Toshima N. *Macromol. Mater. Eng.*, 2001, **286**(3): 139–142.
- [5] Yan H, Sada N, Toshima N. *J. Therm Anal Calorim.*, 2002, **69**: 881–887.
- [6] Hicks L D, Harman T C, Sun X, *et al. Phys. Rev. B.*, 1996, **53**(15–16): 10493–10496.
- [7] Xu Xiaochuan, Chen Lidong, Wang Chunfen, *et al. Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**: 2163–2166.
- [8] Miyazaki Y, Kajitani T. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **229**: 542–546.
- [9] Martín-González M S, Prieto A L, Ronald G, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(11): C546–C554.
- [10] Prieto A L, Sander M S, Mart'n-Gonza'lez M S, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(29): 7160–7161.

## Peparation of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-polyaniline Heterostructured Nanorods by Two-step Electrochemical Depositions

XU Xiao-Chuan, WANG Chun-Fen, YAO Qin, CHEN Li-Dong, FENG Chu-De

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** We succeeded in the fabrication of polyaniline/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructured nanorods by means of two-step electrochemical depositions from aqueous solution. In the first step, polyaniline nanotubules were electrodeposited in alumina template. In the second step, using conducting polyaniline nanotubules as template, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanorods were electrodeposited. Characterizations of XRD indicate that the deposited Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> rods are highly textured in the {110} direction. Furthermore, FESEM and TEM analysis show that the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanorods are well enveloped in polyaniline tubules in pores of alumina template. The two-step electrodeposition method provides a promising path for fabricating organic-inorganic heterostructured nanorods.

**Key words** polyaniline; Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>; nano composite