

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 24520061152665

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于聚吡咯一维纳米材料的特殊  
微/纳米结构的构建

**Construction of Special Polypyrrole Micro/nanostructures  
based on One Dimensional Nanostructures of Polypyrrole**

黄三庆

指导教师姓名: 葛东涛 副教授

专 业 名 称: 生物医学工程

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

一维纳米材料如纳米线、纳米管等，以其独特的物理、化学性能，以及在纳米器件等领域广泛的应用前景，近来受到广泛关注。如何控制一维纳米材料的尺寸、维度和取向，将其按照一定规律进行组装、复合，对于深入研究材料形貌与物性间的关系，最终实现按照人们的意愿设计和组建功能纳米器件具有非常重要的意义。本论文以生物分子为形貌诱导剂，采用电化学法，通过对实验条件的调控，制备得到了导电高分子聚吡咯（PPy）的高长径比纳米线、有序纳米线和多种形貌新颖的基于 PPy 纳米线的多级结构，该方法具有操作简单、条件温和、制备时间短、可控性好、成本低廉、安全环保和无需后续处理等优点。同时利用扫描电子显微镜、红外光谱、X 射线能谱、表面接触角和循环伏安法，对样品的形貌、结构组成、表面性能和电化学性能进行了表征测试，并详细探讨了它们的制备条件和形成机理。

本论文主要内容包括：以淀粉为形貌诱导剂，以电导率为  $0.1$  或  $0.6 \text{ S cm}^{-1}$  的 ITO 为工作电极，采用两种电化学体系两步电化学法制备了有序短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构或网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构；以明胶为形貌诱导剂，以镍片为工作电极，采用一步电化学法制备了表面平滑的 PPy 有序纳米线阵列或 PPy 高长径比纳米线，或通过两步阶跃法制备了纳米线/微米球 PPy 多级结构和纳米线/纳米棒 PPy 多级结构。

研究发现，当制备短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构或网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构时，通过调节第二步中的施加电位和反应时间，可有效控制多级结构中的纳米线的直径（ $200\sim 1000 \text{ nm}$ ）、长度（ $50\sim 150 \text{ nm}$ ）和取向，其表面性能也随着多级结构中纳米线形貌的改变而有规律变化。通过在普通微米山谷状 PPy 膜上合成 PPy 纳米线，构建有序短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构，可实现 PPy 的表面性能由亲水性向疏水性转变，并通过制备条件的控制，可使其表面接触角在  $95\sim 129^\circ$  间变化；通过在普通微米级菜花状 PPy 膜上合成 PPy 纳米线，构建网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构，可获得具有超亲水性性能的 PPy 的表面，并通过制备条件的控制，可使其表面接触角在  $0\sim 76^\circ$  间变化。

当制备 PPy 有序纳米线阵列或 PPy 高长径比纳米线时，通过调节施加电位、

电流和反应时间,可有效控制纳米线的直径(110~200 nm)、长度(1.5~15  $\mu\text{m}$ )和取向。确定了施加电位 0.75 V、反应时间 300 s 为采用恒电位法制备表面平滑的高长径比 PPy 纳米线的最佳条件,该条件下纳米线的平均直径为 130 nm,长度约为 15  $\mu\text{m}$ ;施加电流 10 mA,反应时间 200 s 为采用恒电流法制备表面平滑的高长径比 PPy 纳米线的最佳条件,该条件下纳米线的平均直径为 126 nm,长度为 12  $\mu\text{m}$  左右。

当制备纳米线/微米球 PPy 多级结构和纳米线/纳米棒 PPy 多级结构时,通过调节前后两步的施加电位和反应时间,可有效控制多级结构的形貌。当第一步施加电位为 0.80 V,施加时间为 50 s,第二步施加电位为 0.73~0.75 V,施加时间为 100~200 s 时,所制备的 PPy 纳米线/微米球多级结构中纳米线的直径为 160~330 nm,长度为 2.5~7  $\mu\text{m}$  的;当第一步施加电位为 0.78 V,施加时间为 100 s,第二步施加电位为 0.73~0.77 V,施加时间为 200 s 时,所制备的 PPy 纳米线/纳米棒多级结构中纳米线的直径为 120~180 nm,长度为 4~8  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** 聚吡咯; 纳米线; 多级结构; 生物分子; 浸润性

## Abstract

One-dimensional (1D) nanostructures, such as nanowires and nanotubes, are considered to be building blocks as well as interconnect for fabricating nanoscale devices. Therefore, the assembly of 1D nanostructures in the fabrication of nanoelectronic and nanophotonic devices is currently attracting significant attention. In this regard, controlled fabrication of self-assembled 1D nanostructure, such as hierarchical structures with junctions and branches, nanowires with well order or with ultra high length, is important from the fundamental as well as technological point of view. In this research, several hierarchical structures with novel morphologies as well as the ordered nanowire arrays and ultra long nanowires of polypyrrole (PPy) were synthesized easily by using biomolecules as morphology directing agents. These synthesis methods offered some appealing characteristics such as simple, cheap, rapid, mild and environmentally benign. The morphology, structure, and electrochemical performance of the samples were systematically studied by scanning electron microscopy (SEM), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive spectrometry (EDS), and cyclic voltammetry (CV). The influences of the experimental conditions on the morphologies of the products and the surface performance have been investigated, and the formation mechanism of the hierarchical structures was also discussed. The main contents are shown as follows:

The controlled synthesis of hierarchical structures made of short nanowires/ micron-sized “hills and valleys” or nanowire networks/ micron-sized “cauliflower” has been successfully realized via a simple two step electrochemical method by using ITO as work electrode. In the first step, microstructured PPy films were prepared by electropolymerization in an electrochemical system. Then PPy nanowires were electro-deposited on the surface of the as-synthesized microstructured PPy films in another electrochemical system by employing starch as morphology directing agent. As a result, two typical dual-scale hierarchical structures of PPy were obtained. The surface wettabilities of the resulting nanowire-based PPy hierarchical structures were

examined. It was found that although having almost the same chemical composition, the two PPy hierarchical structures exhibited entirely different surface wettability. The surface of the short nanowire-based hierarchical structure was hydrophobic, with water contact angle  $95\sim 129^\circ$ ; while the surface of the nanowire network-based hierarchical structure exhibited a superhydrophilic property, the contact angle of which was close to  $0^\circ$ .

The controlled synthesis of hierarchical structures made of nanowires/microspheres or nanowires/nanorods has been successfully realized via another simple two step electrochemical method by using Ni as work electrode. The whole process was conducting in only one electrochemical system involving gelatin as morphology directing agent. In the first step, a high potential was applied to prepare PPy microspheres or nanorods. Then a low potential was used to synthesize nanowires on the as-prepared PPy microspheres or nanorods. As a result, another two novel hierarchical structures of PPy were gained.

Ordered nanowire arrays and nanowires with ultra high length (up to  $10\ \mu\text{m}$ ) have been successfully synthesized on Ni electrodes by one step electrochemical method under potentiostatic or galvanostatic technique with the assistance of gelatin. It is demonstrated that the morphology of the final products is significantly affected by the applied potential, current and the reaction time. The morphology evolution and the growth mechanism have been studied carefully, and the gelatin-induced oriented growth mechanism was proposed for the formation mechanism of the nanowires.

**Key words:** Polypyrrole; Nanowires; Hierarchical structures; Biomolecules; Wettability.

## 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 一维纳米材料概述</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 概念和分类.....	1
1.1.2 研究历史和现状.....	1
<b>1.2 一维纳米材料的制备</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 一维无机金属、半导体纳米材料的制备.....	3
1.2.2 一维导电高分子纳米材料的制备.....	4
<b>1.3 一维纳米材料制备的发展趋势</b> .....	<b>10</b>
1.3.1 有序一维纳米材料的制备.....	11
1.3.2 基于一维纳米结构的多级结构的制备.....	12
<b>1.4 一维纳米材料的表征</b> .....	<b>14</b>
1.4.1 扫描电子显微镜.....	15
1.4.2 透射电子显微镜.....	15
<b>1.5 一维纳米材料的性能及应用</b> .....	<b>15</b>
1.5.1 一维无机纳米材料的性能及应用.....	16
1.5.2 一维导电高分子纳米材料的性能及应用.....	16
<b>1.6 本论文主要研究内容</b> .....	<b>21</b>
<b>第二章 有序短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构的制备及表面性能研究</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 实验方法</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 试剂和仪器.....	24
2.1.2 有序短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构的制备 .....	25
2.1.3 有序短纳米线/微米山谷状 PPy 多级结构的表征 .....	26
<b>2.2 实验结果</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 形貌表征.....	27
2.2.2 电化学合成曲线.....	29



2.2.3 结构组成表征.....	30
2.2.4 电化学性能表征.....	31
2.2.5 电导率测试.....	32
2.2.6 制备条件对 PPy 多级结构形貌的影响 .....	32
2.2.7 表面性能测试.....	35
<b>2.3 制备机理 .....</b>	<b>38</b>
<b>2.4 本章小结 .....</b>	<b>40</b>
<b>第三章 网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构的制备及表面性能研究 .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 实验方法 .....</b>	<b>41</b>
3.1.1 试剂和仪器.....	42
3.1.2 网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构的制备 .....	43
3.1.3 网状纳米线/微米菜花状 PPy 多级结构的表征 .....	43
<b>3.2 实验结果 .....</b>	<b>44</b>
3.2.1 形貌表征.....	44
3.2.2 电化学合成曲线.....	46
3.2.3 结构组成表征.....	47
3.2.4 电化学性能表征.....	49
3.2.5 电导率测试.....	50
3.2.6 制备条件对 PPy 多级结构形貌的影响 .....	50
3.2.7 表面性能测试.....	53
<b>3.3 制备机理 .....</b>	<b>56</b>
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>57</b>
<b>第四章 PPy 高长径比纳米线及其多级结构的制备 .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1 实验方法 .....</b>	<b>59</b>
4.1.1 试剂和仪器.....	59
4.1.2 制备过程.....	60
4.1.3 表征方法.....	61

<b>4.2 实验结果</b> .....	<b>61</b>
4.2.1 形貌表征.....	61
4.2.2 电化学合成曲线.....	66
4.2.3 结构组成表征.....	68
4.2.4 电化学性能表征.....	70
4.2.5 电导率测试.....	71
4.2.6 制备条件对 PPy 纳米线和多级结构形貌的影响 .....	71
<b>4.3 制备机理</b> .....	<b>79</b>
<b>4.4 本章小结</b> .....	<b>80</b>
<b>第五章 全文结论与展望</b> .....	<b>82</b>
5.1 结论 .....	82
5.2 主要创新点 .....	83
5.3 未来工作展望 .....	84
参考文献 .....	85
发表论文 .....	95
致谢 .....	96

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Overview of one dimensional nanostructured materials (ODNS).....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Definition and classification .....	1
1.1.2 Research history and status .....	1
<b>1.2 Preparation of ODNS .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 ODNS of metals and semiconductors .....	3
1.2.2 ODNS of conducting polymers .....	4
<b>1.3 Developing tendency of the synthesis of ODNS.....</b>	<b>10</b>
1.3.1 Synthesis of ordered ODNS.....	11
1.3.2 Synthesis of ODNS-based hierachical strctures .....	12
<b>1.4 Characterization of ODNS.....</b>	<b>14</b>
1.4.1 Scanning electron microscopy (SEM) .....	15
1.4.2 Transmission electron microscopy (TEM).....	15
<b>1.5 Properties and applications of ODNS .....</b>	<b>15</b>
1.5.1 ODNS of metals and semiconductors .....	16
1.5.2 ODNS of conducting polymers.....	16
<b>1.6 Main contents .....</b>	<b>21</b>
<b>Chapter 2 Preparation and surface property research of PPy</b>	
<b>hierachical strctures based on ordered short nanowires .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Experimental methods.....</b>	<b>24</b>
2.1.1 Reagents and instruments .....	24
2.1.2 Experimental procedures .....	25
2.1.3 Characterization means .....	26
<b>2.2 Results and discussion .....</b>	<b>27</b>
2.2.1 Characterization of the morphologies.....	27
2.2.2 Chronoamperometric curves.....	29

2.2.3	Characterization of the composition .....	30
2.2.4	Characterization of the electrochemical properties.....	31
2.2.5	Characterization of the conductivities .....	32
2.2.6	Influences of the experimental conditions .....	32
2.2.7	Characterization of the surface properties .....	35
<b>2.3</b>	<b>Mechanism.....</b>	<b>38</b>
<b>2.4</b>	<b>Conclusions of this chapter .....</b>	<b>40</b>
 <b>Chapter 3 Preparation and surface property research of PPy</b>		
<b>hierachical strctures based on nanowire networks .....</b>		
<b>3.1</b>	<b>Experimental methods.....</b>	<b>41</b>
3.1.1	Reagents and instruments .....	42
3.1.2	Experimental procedures .....	43
3.1.3	Characterization means .....	43
<b>3.2</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>44</b>
3.2.1	Characterization of the morphologies.....	44
3.2.2	Chronoamperometric curves.....	46
3.2.3	Characterization of the composition .....	47
3.2.4	Characterization of the electrochemical properties.....	49
3.2.5	Characterization of the conductivities .....	50
3.2.6	Influences of the experimental conditions .....	50
3.2.7	Characterization of the surface properties .....	53
<b>3.3</b>	<b>Mechanism.....</b>	<b>56</b>
<b>3.4</b>	<b>Conclusions of this chapter .....</b>	<b>57</b>
 <b>Chapter 4 Preparation of PPy nanowires with ultra-high aspect ratio</b>		
<b>and the related PPy hierachical strctures.....</b>		
<b>4.1</b>	<b>Experimental methods.....</b>	<b>59</b>
4.1.1	Reagents and instruments .....	59
4.1.2	Experimental procedures .....	60

4.1.3 Characterization means .....	61
<b>4.2 Results and discussion .....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Characterization of the morphologies .....	61
4.2.2 Chronoamperometric curves .....	66
4.2.3 Characterization of the composition .....	68
4.2.4 Characterization of the electrochemical properties.....	70
4.2.5 Characterization of the conductivities .....	71
4.2.6 Influences of the experimental conditions .....	71
<b>4.3 Mechanism.....</b>	<b>79</b>
<b>4.4 Conclusions of this chapter .....</b>	<b>80</b>
<b>Chapter 5 Summaries .....</b>	<b>82</b>
5.1 Conclusions.....	82
5.2 Originality.....	83
5.3 Expectations .....	84
<b>References .....</b>	<b>85</b>
<b>Published dissertations .....</b>	<b>95</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>96</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 一维纳米材料概述

### 1.1.1 概念和分类

纳米结构 (nanostructures), 是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围 (1~100 nm 左右) 或以其为基本单元按一定规律构筑而成的体系[1]。具有纳米结构的材料称为纳米材料 (nanomaterials), 又称纳米结构材料 (nanostructured materials)。根据纳米结构维度的不同, 纳米材料可分为零维、一维和二维纳米材料。

一维纳米材料 (one dimensional nanostructured materials, ODNS) 是指在三维空间中, 在两维方向上为纳米尺度, 轴向为宏观尺度, 具有较大长径比 (aspect ratio, AR) 的纳米材料, 通常包括纳米线 (nanowires)、纳米棒 (nanorods)、纳米管 (nanotubules)、纳米带 (nanotapes) 等。其中, 纳米线和纳米棒是两种较为普遍的一维纳米材料, 通常 AR 大于或等于 20 的称为纳米线, 小于 20 的称为纳米棒。

### 1.1.2 研究历史和现状

一维纳米材料的研究起源于 1991 年碳纳米管的发现[2]。随后, 由于其特殊形貌和优越性能, 以及它在新一代纳米电子器件中的应用潜能, 世界上掀起了研究碳纳米管的热潮, 并迅速扩展到对其它一维纳米材料的研究。近二十年来, 一维纳米材料的研究取得了巨大进展, 具体表现为两个方面: (一) 一维纳米结构的种类已经由最初的纳米管扩展到纳米线、纳米棒、纳米带、纳米螺旋 (nanosprings) 和更复杂的一维纳米结构, 如由这些简单一维纳米结构组装而成的多级纳米结构 (hierarchical nanostructures), 由一维纳米结构与零维纳米结构组装而成的纳米树枝 (dendrites) 和由零维纳米结构组装而成的一维纳米结构 (nanosphere assembly) 等; (二) 一维纳米材料的组成由碳扩展到其它半导体如硅、金属及其氧化物和有机化合物如导电高分子等, 以及由这些组分的一维纳米材料复合而成的复合一维纳米材料, 如纳米异质结构 (heterostructures)、

多层纳米带（nanotapes）和纳米同轴电缆（core-shell nanostructures）等[3]（如图 1-1 所示）。目前，探索一维纳米材料的可控制备方法和机理，发现与合成新型一维纳米材料，系统研究一维纳米材料的性能与微结构之间的关系和规律，实现对一维纳米结构单元的操纵和组装，开发和利用一维纳米材料的特殊性能，是一维纳米材料研究领域中的重要课题。

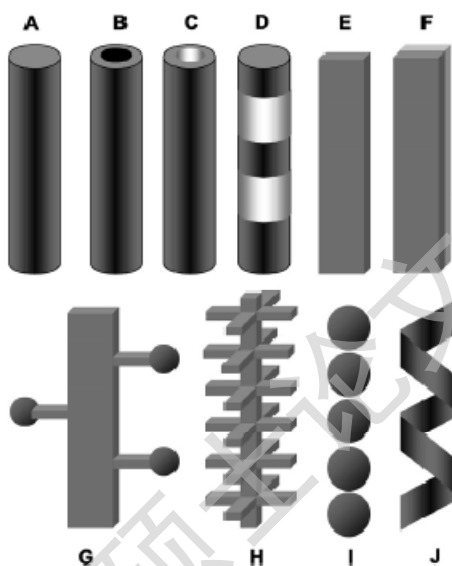


图 1-1 已有报道的各种一维纳米结构的示意图[3]: A: 纳米线或纳米棒; B: 纳米同轴电缆; C: 纳米管; D: 纳米异质结构; E: 纳米带; F: 多层纳米带; G: 纳米树状结构; H: 一维纳米多级结构; I: 纳米球的一维组装; J: 纳米螺旋。

**Fig. 1-1 A schematic summary of the kinds of quasi-one dimensional metal oxide nanostructures already reported[3]. (A): Nanowires and nanorods; (B): core-shell structures with metallic inner core, semiconductor, or metal-oxide; (C): nanotubules/nanopipes and hollow nanorods; (D): heterostructures; (E): nanobelts/nanoribbons; (F): nanotapes; (G): dendrites; (H): hierarchical nanostructures; (I): nanosphere assembly; (J): nanosprings.**

## 1.2 一维纳米材料的制备

材料的形貌和性能首先取决于其形成过程或合成方法。因此，探索简便、温和、低成本的制备方法与调控机制，实现对尺寸、维度及物性的有效调控，合成结构更新颖、性能更优越，适用性更强的一维纳米材料，对深入研究微结构与性能之间的关系、实现一维纳米材料的应用价值具有非常重要的意义[4]。近二十年来，研究者们已成功利用多种方法相继合成了几乎包括所有固态物质

的一维纳米材料[5-7]。但从材料的性能和应用前景出发，目前研究较多的是一维无机金属、半导体纳米材料和一维导电高分子纳米材料。

### 1.2.1 一维无机金属、半导体纳米材料的制备

一维无机金属、半导体纳米材料是研究最早也是目前研究最成熟的一类一维纳米材料，目前有关其调控合成的报导很多，美籍华人杨培东等人对其做了综述[5]，将制备一维无机纳米材料的方法归纳总结为六种途径，如图 1-2 所示。

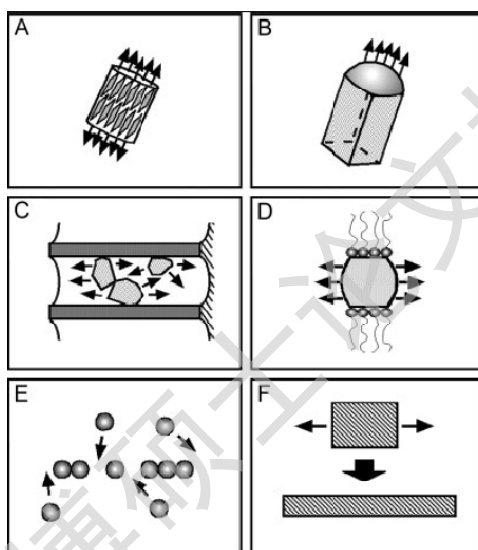


图 1-2 制备一维无机纳米材料的六种不同途径的示意图[5]。A：固体材料本身的晶体结构引起的各向异性生长；B：固液界面的动力学控制；C：用模板控制生长；D：由包敷剂所提供的动力学控制；E：零维纳米结构的自组装；F：减小一维微结构的尺寸。

**Fig. 1-2 Schematic illustrations of six different strategies that have been demonstrated for achieving 1D growth[5]: A) dictation by the anisotropic crystallographic structure of a solid; B) confinement by a liquid droplet as in the vapor-liquid-solid process; C) direction through the use of a template; D) kinetic control provided by a capping reagent; E) self assembly of 0D nanostructures; and F) size reduction of 1D microstructure.**

按照生长机制的特点，一维无机纳米材料的制备方法可分为两大类：溶液法和气相法。其中，溶液法包括溶液模板法、溶液-液-固法（solution-liquid-solid, SLS）和溶热法（solvothermal chemical synthesis）；气相法包括气-液-固法（vapor-liquid-solid, VLS）、气-固法（vapor-solid, VS）和模板化学气相沉积法（chemical vapor deposition, CVD）。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库