

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.06.005

Cu/PANI同轴纳米线阵列的制备及其甲醇传感性能

杨金爽¹, 邱健睿², 张黎明³, 刘德璞⁴, 王宏智^{2*}

(1. 天津市食品安全检测技术研究院, 天津 300308; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 3. 天津滨海电镀企业管理有限公司, 天津 301615; 4. 山东诚联环境科技有限公司, 山东 济南 261400)

摘要: 采用电沉积法在AAO模板内制备Cu/PANI同轴纳米线阵列, 利用FTIR、XRD、SEM和TEM方法对Cu/PANI同轴纳米线进行表征, 利用循环伏安法测试其电化学活性和传感性能。研究结果表明, PANI纳米管成功包覆了Cu纳米线, 形成同轴纳米线结构。电化学测试表明, Cu/PANI同轴纳米线有着良好的传感性能, 其甲醇检测灵敏度为 $2.48 \mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$, 在电化学传感器领域有广阔的应用前景。

关键词: Cu/PANI; 同轴纳米线; 传感器; 甲醇

中图分类号: TB333

文献标识码: A

Preparation and Performance of Cu/PANI Coaxial Nanowire Arrays on Methanol Sensor Material

YANG Jinshuang¹, QIU Jianrui², ZHANG Liming³, LIU Depu⁴, WANG Hongzhi^{2*}

(1. Tianjin Food Safety Inspection Technology Institute, Tianjin 300308, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. Tianjin Bingang Electroplating Enterprises Management Co. Ltd, Tianjin 301615, China; 4. Shandong Chenglian Environmental Technology Co. Ltd, Shandong 261400, China)

Abstract: Cu/PANI coaxial nanowire arrays were deposited in AAO template by electrochemical deposition. The Cu/PANI coaxial nanowires were characterized by FTIR, XRD, SEM and TEM, and their electrochemical activity and sensing properties were tested by cyclic voltammetry. The results showed that PANI nanowires were successfully coated with Cu nanowires to form coaxial nanowires. The electrochemical measurement showed that Cu/PANI coaxial nanowires had good sensing performance with the sensitivity of $2.48 \mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$, which had a broad application prospect in the field of electrochemical sensors.

Keywords: Cu/PANI; coaxial nanowires; sensor; methanol

随着社会不断发展,传感器在日常生活中扮演着越来越重要的作用,尤其是电化学传感器,而电化学传感器的核心就是传感电极材料。目前,传感电极材料多采用复合材料。复合材料就是将两种或多种材料通过沉积、组合等方法复合得到具有二者共

同优势的材料^[1]。具有纳米结构的复合材料,由于其独特的界面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应,可突破单一纳米材料的性能局限,显著提高传感器性能,因此制备形貌可控的纳米复合材料至关重要。在众多的纳米结构材料中,导电聚合物^[2-3]纳米管和

收稿日期: 2020-09-04

修回日期: 2020-11-16

作者简介: 杨金爽(1983—),硕士研究生,高级工程师, email: jinshuang_yang@126.com

通信作者: 王宏智, email: wanghz@tju.edu.cn

金属纳米线备受关注。由于导电聚合物纳米管具有良好的导电性和大的比表面积,因此在电化学应用领域和生物传感器结构中是一种具有广阔应用前景的材料。在众多的导电聚合物中,PANI由于其优良的导电率、独特的氧化还原可调性和良好的环境稳定性、低成本、易于合成等优点而备受关注^[4]。近年来,铜纳米线在传感器芯片、线栅极化器、静电耗散器件和锂离子电池的电流集热器等的潜在应用,成为金属一维纳米材料的研究热点^[5-6]。目前纳米材料的制备方法主要有化学气相沉积、模板法、水热法等,其中纳米孔径的模板(如氧化铝衬底)主要被用来制造纳米结构阵列,其主要优点在于可以简单地控制纳米管的直径和长度。以氧化铝膜^[7-8]为模板,采用两步法可获得制备包覆PANI纳米管的铜纳米线,使PANI纳米管和铜纳米线发挥协同作用,提高复合材料的性能。

本文采用电化学方法,首先在AAO模板内制备了垂直生长、排列整齐的PANI纳米管阵列。利用三电极体系,在PANI纳米管内部沉积Cu纳米线,制备了Cu/PANI同轴纳米线阵列,形成复合电极。利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对复合纳米线的形貌和结构进行表征,在三电极体系下,对复合纳米线的电化学性能和甲醇传感性能进行了测试。

1 实验

1.1 试剂和材料

苯胺、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、草酸均购自天津市光复精细化工研究所;盐酸购自天津化学试剂研究所; Na_2SO_4 购自天津化学试剂三厂;磷酸购自天津市文达稀贵试剂化工厂;浓硫酸购自天津大学科威公司。以上试剂均为分析纯。

铝片、铜片购自北京有色金属与稀土研究所。

1.2 Cu/PANI同轴纳米线阵列的制备

采用二次阳极氧化法制备氧化(AAO)模板^[9]。在贯通的AAO膜一面溅射一层Au膜作为导电层,固定在Cu片上,制成AAO/Au模板电极。采用三电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,钎钛网为对电极,AAO/Au电极为工作电极。实验采用电化学聚合法制备PANI纳米管阵列,以AAO/Au模板为载体,制备过程如下:将AAO/Au模板置于0.5 mol/L苯胺和1 mol/L盐酸的混合溶液中,在室温、0.8 V(vs. SCE)的恒电位下进行聚合反应20 s,得到PANI

纳米管,清洗干燥后备用。在上述基础上,以PANI/AAO/Au为工作电极,室温下进行恒电位沉积,沉积时间600 s。沉积Cu纳米线的电解液为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol/L和 Na_2SO_4 0.04 mol/L的溶液,沉积电位为0 V(vs. SCE)。

1.3 物理表征

利用HITACHI-S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)和JEOL-JEM-2100F型场发射透射电子显微镜(TEM)测试分析样品形貌;采用D8-Focus型X射线衍射仪(XRD)分析样品的结构,扫描范围为 $30^\circ \sim 100^\circ$;利用Thermo-Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析制备的有机物种类,波长为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 电化学表征

采用CHI660B型电化学工作站进行电化学测试,采用三电极体系,以所制Cu/PANI同轴纳米线阵列电极为工作电极,大面积钎钛网为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解质溶液为0.1 mol/L KCl水溶液。循环伏安(CV)测试电压窗口 $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$ (vs. SCE),扫速为10 mV/s;交流阻抗测试频率范围为 $10^2 \sim 10^5 \text{ Hz}$,振幅为5 mV。传感性能测试中采用0.1 mol/L KCl溶液作为基底溶液,再加入甲醇溶液,分别配制0~0.5 mol/L的甲醇溶液进行CV曲线测试。

2 结果与讨论

2.1 物理表征

图1为制备的PANI纳米管的傅里叶变换红外光谱图。可以看出,在 1289 cm^{-1} 和 1106 cm^{-1} 处的吸收带分别为PANI的C-N和C-H伸缩模式,而 1553 cm^{-1} 和 1464 cm^{-1} 处的峰代表了苯环和醌结构的特征峰,在 3410 cm^{-1} 处出现峰值,这与N-H的结构有关,说明此材料为PANI。

图2为AAO模板、PANI纳米管、Cu纳米线和Cu/PANI同轴纳米线等不同材料的扫描电镜照片。由图2(a)可以看出,AAO模板具有均匀的孔结构,孔径约为100 nm。PANI管排列整齐,管壁厚约20 nm、管径100 nm,与AAO模板的尺寸一致,见图2(b)。图2(c)为所制备的Cu纳米线,其排列整齐,长度和直径均在100 nm左右。图2(d)为模板中电沉积的Cu/PANI同轴纳米阵列的形貌。从图2(d)和插图中可以看出,Cu纳米线几乎全部沉积在

PANI纳米管内部,纳米管壁厚约20 nm,管内Cu纳米线的直径约60 nm,完美地形成了同轴纳米结构。

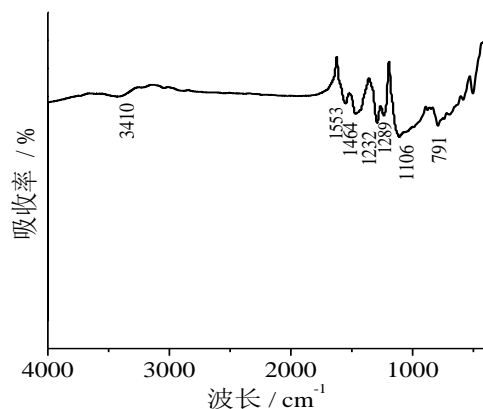
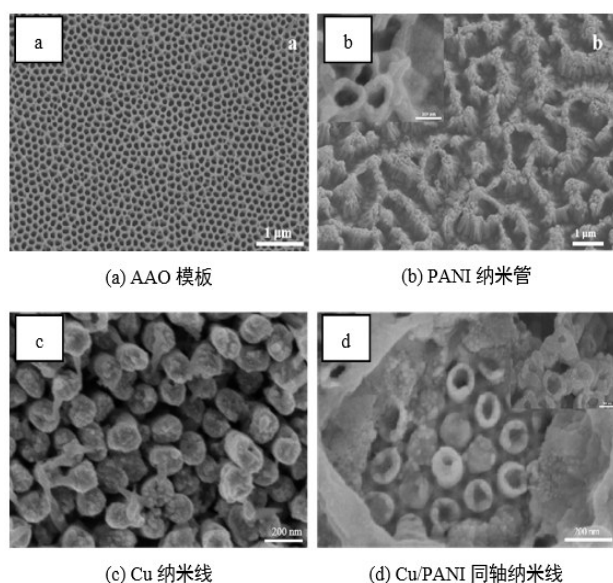


图1 PANI纳米管的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of PANI nanotubes



(c) Cu纳米线 (d) Cu/PANI同轴纳米线

图2 不同材料的SEM图像

Fig.2 SEM images of different materials

图3为Cu/PANI复合纳米线阵列的TEM照片。可以看出,图中纳米线边缘部分为PANI管,壁厚约20 nm,中间深色部分为Cu纳米线,直径约60 nm。这表明所制备的复合材料确实为纳米管包覆纳米线的同轴纳米线阵列的结构。

图4是Cu/PANI同轴纳米线阵列的XRD谱图。由图可知,在 2θ 为 43.30° 、 50.43° 、 74.13° 处出现的特征峰分别对应Cu标准卡片(PDF#04-0836)(111)、(200)、(220)晶面。此外,由于在制备AAO电极过程中进行了喷金处理且在后续过程中溶掉了

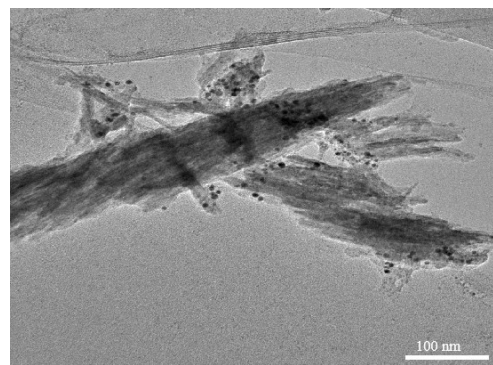


图3 Cu/PANI同轴纳米线阵列的TEM图像

Fig.3 TEM image of Cu/PANI coaxial nanowire arrays

AAO模板,XRD谱图中也出现了Au的特征峰。

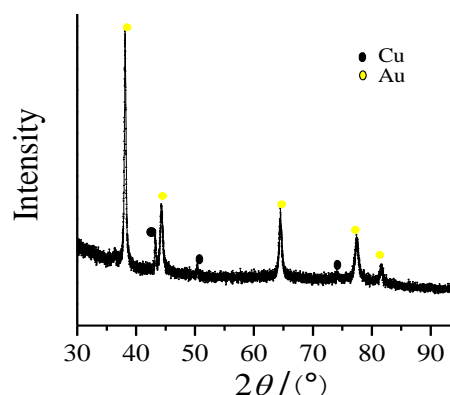


图4 Cu/PANI同轴纳米线阵列的XRD谱图

Fig.4 XRD pattern of Cu/PANI coaxial nanowire arrays

2.2 电化学活性测试

为说明Cu/PANI同轴复合纳米线的传感性能,分别测试了PANI纳米管阵列、Cu纳米线与Cu/PANI同轴复合纳米线电极的电化学活性,结果见图5。

图5(a)为PANI纳米管阵列、Cu纳米线与Cu/PANI同轴纳米线阵列电极在0.1 mol/L KCl溶液中的C-V曲线图。由结果可知,Cu/PANI复合纳米线阵列的氧化电流较单一的Cu、PANI的氧化电流高一倍左右,这可能是由于PANI、Cu的协同作用,同时PANI还能保护Cu纳米线,且在反应时提供与溶液更好的接触位点。因此,Cu/PANI同轴纳米线阵列比单一的材料在0.1 mol/L KCl溶液中有更好的活性,有利于更好地发挥其在甲醇溶液中的传感性能。

图5(b)为三种电极材料的EIS谱图,图5(b)内

插图等效电路图中,其中 R_s 为溶液电阻, R_1 为材料与溶液间的界面电阻, R_2 为材料内部电荷转移阻抗,等效电路拟合结果见表1。由表1和图5(b)可以明显看出,复合材料的 R_2 值为184.8 Ω ,较两个单体材料明显降低,说明复合材料电极的电荷转移电阻最低,电化学反应越容易,与CV测试结果一致。因此,Cu/PANI同轴纳米线阵列电极比单一PANI纳米管阵列电极以及Cu纳米线阵列电极具有更好的电化学活性。

2.3 甲醇传感性能测试

图6(a)为Cu/PANI纳米同轴复合电极在不同浓度甲醇溶液中的CV曲线。可以看出,随着甲醇浓度的升高,CV曲线的氧化峰峰值电流逐渐增大,由此可绘制不同浓度甲醇溶液与传感器响应电流的

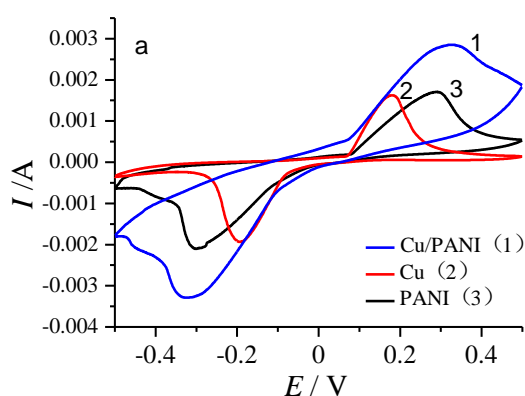
标准曲线,结果如图6(b)所示。对图6(b)中实验点进行拟合,拟合结果表明,该甲醇传感器在甲醇溶液为0~0.5 mol/L的浓度范围内有较好的线性关系,线性方程为: $I(A)=0.002c(\text{mol/L})+0.003$ $R^2=0.996$ 。

由此可得其灵敏度为2.48 $\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ 。当甲醇浓度过大时,响应电流与甲醇浓度基本无关,无线性关系。

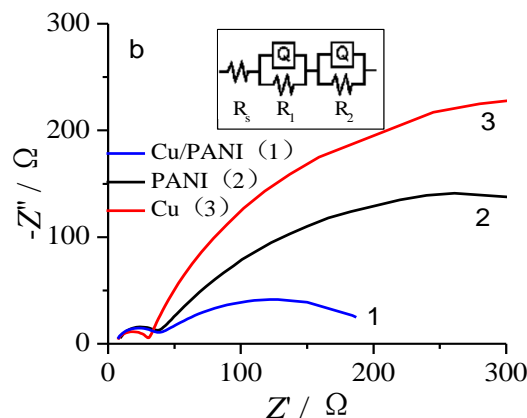
表1 交流阻抗的拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS

材料	R_s / Ω	R_1 / Ω	R_2 / Ω
Cu/PANI	5.540	27.12	184.8
Cu	8.031	26.13	491.3
PANI	6.369	23.59	623.2



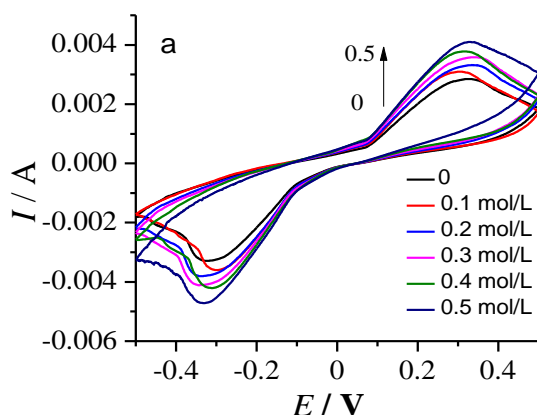
(a) 循环伏安曲线



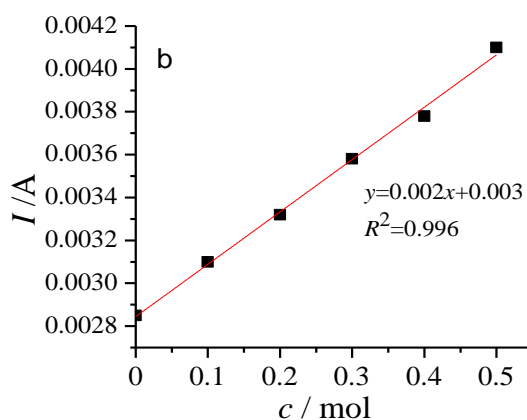
(b) 交流阻抗

图5 Cu/PANI同轴纳米线及单体材料的电化学活性测试

Fig.5 Electrochemical activity tests of Cu/PANI coaxial nanowires and monomer materials



(a) 循环伏安曲线

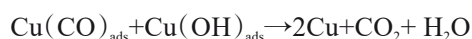
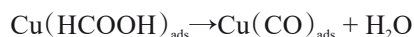
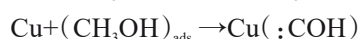
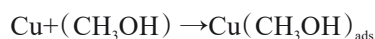
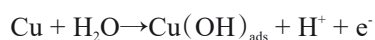


(b) 电流响应曲线

图6 Cu/PANI同轴纳米线阵列的甲醇传感性能

Fig.6 Methanol sensing performance of Cu/PANI coaxial nanowire arrays

从CV曲线中0.3 V附近可以清晰地看到氧化还原峰,在反应过程中Cu与甲醇会形成一系列中间体,甲醇氧化的中间体为 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{ads}}$ 、 $\text{Cu}(\text{HCOOH})_{\text{ads}}$ 、 $\text{Cu}(\text{CO})_{\text{ads}}$ 等有机物质,这些有机物质通过反应,产生电化学感应电流,达到传感器的效果,甲醇检测的相关反应机理如下:



配制0.1 mol/L 甲醇与0.01 mol/L 乙醇、0.01 mol/L 异丙醇的混合溶液,利用三电极体系对Cu/PANI同轴纳米线阵列进行干扰性能测试,测试结果如图7所示。由图可知,加入干扰素后,Cu/PANI纳米同轴复合电极的CV曲线的峰电流变化不明显,由此可说明该材料适合做传感器的电极材料,具有良好的抗干扰性能。

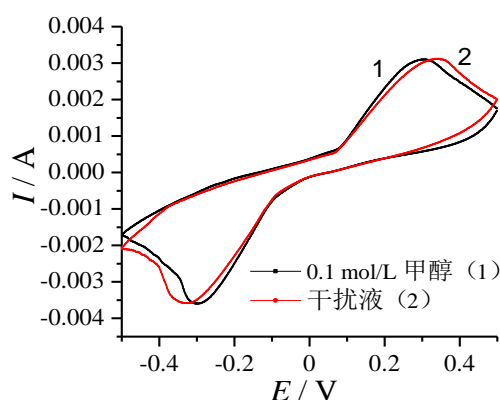


图7 Cu/PANI同轴纳米线阵列甲醇传感性能的干扰测试结果

Fig.7 Interference test results of the methanol sensing performance of Cu/PANI coaxial nanowire array

3 结论

(1)采用AAO模板法,成功制备了Cu/PANI同轴纳米线阵列。

(2)Cu/PANI同轴纳米线阵列复合材料较其单

体材料有较高的感应电流且电化学反应电阻也较低,表明复合材料电化学活性较高。

(3)传感性能测试表明Cu/PANI同轴纳米线阵列对甲醇有着良好的传感性能,线性范围为0~0.5 mol/L,灵敏度为 $2.48 \mu\text{A}/(\text{mM} \cdot \text{cm}^2)$ 。

参考文献

- [1] Zhao M, Shang J, Qu H, et al. Fabrication of the Ni/ZnO/BiOI foam for the improved electrochemical biosensing performance to glucose[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 1095, 2020: 93-98.
- [2] Malhotra S, Tang Y, Varshney P K. Fabrication of highly sensitive non-enzymatic sensor based on Pt/PVF modified Pt electrode for detection of glucose[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2019, 17(3): 521-531.
- [3] Ekanayake E M, Preethichandra D M, Kaneto K. Polypyrrole nanotube array sensor for enhanced adsorption of glucose oxidase in glucose biosensors[J]. *Biosens Bioelectron*, 2007, 23(1): 107-113.
- [4] Bilal S, Ullah W, Shah A. Polyaniline@CuNi nanocomposite: A highly selective, stable and efficient electrode material for binder free non-enzymatic glucose sensor[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 382-391.
- [5] Zhang W G, Deng H Q, Li H C. Synthesis and magnetic properties of Ni-Fe/Cu/Co/Cu multilayer nanowire arrays [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(4): 2520-2524.
- [6] Wei C, Kang C, Liu Q. Ag nanosheets grown on Cu nanowire-based flexible films for sensitive non-enzymatic glucose sensors[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(11): 115501.
- [7] Patel Y, Janusas G, Palevicius A. Development of nanoporous AAO membrane for nano filtration using the acoustophoresis method[J]. *Sensors*, 2020, 20(14): 3833.
- [8] Wang H, Li J, Zhou H, et al. Template synthesis and characterization of CdS/TiO₂ coaxial nanocables for photocatalysis in visible light[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(11): 10754-10764.
- [9] Zhang W G, Deng H, Li H, et al. Synthesis and magnetic properties of Ni-Fe/Cu/Co/Cu multilayer nanowire arrays [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(4): 2520-2524.