

聚吡咯纳米回形针的合成与性能

陈 旭,黄 瑜,李 亮

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用一种特殊的复合物作为吡咯单体聚合生长的模板,在反相微乳液体系中合成了具有独特的回形针状微观形貌的聚吡咯.通过各种表征测试和电导率测试研究了十六烷基溴化铵(CTAB)浓度和反应温度对聚吡咯纳米回形针的形貌结构和电导率的影响.而且,通过循环伏安法电化学性能测试表明,由该聚吡咯纳米回形针制作成的修饰电极具有准可逆性.

关键词:聚吡咯纳米回形针;电导率;修饰电极

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.015

0 引 言

有关聚吡咯(polypyrrole, PPy)的研究始于 20 世纪 80 年代初期,由于它具有优良的导电性,所以聚吡咯的研究一直是人们关注的问题.随着对导电聚合物基础理论研究不断深入,PPy 的应用研究也已全面展开. PPy 由于其合成简便,成本较低,抗氧化性能良好,与其它导电高分子相比,电导率较高,具有较好光电性、热电性,可以方便地沉积在各种基片上,可以与其它功能材料共聚和复合,且易成膜,柔软,无毒,可在常温或低温下使用等众多优点而受到传感器研究者的青睐,特别是在生物医学领域,研究热点主要集中在聚吡咯的生物相容性、生物传感器、用于粘附蛋白质或 DNA 的基质及电化学控制释放药物的电极、细胞行为控制及其作为组织工程中的支架材料等方面^[1-3].此外,PPy 在化学电源的电极材料、修饰电极和酶电极、电色显示等方面的应用前景也越来越广阔^[4].

在本研究中,笔者采用一种由十六烷基溴化铵(CTAB)提供的铵盐离子(CTA^+)和过硫酸铵(APS)提供的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子形成的具有强氧化性的模板通过反相微乳液法合成了二维结构的聚吡咯纳米回形针(nanoclips),并通过 FT-IR、SEM、TGA 和电导率的测定和电化学性能测试等对产物进行了表征.

1 实验部分

吡咯(Py, pyrrole)单体在使用前进行减压蒸

馏备用.在 60 mL、0~3 °C 冰浴中的 HCl 溶液(1 mol/L)中加入一定浓度的 CTAB,搅拌 8~10 min 后,白色的 CTAB 固体颗粒均匀分散在 HCl 溶液中.然后,向该混合体系中加入 0.03 mol/L 的 APS,继续搅拌 8~10 min,形成了 CTAB/APS 的白色絮状沉淀,即 $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化模板.最后,加入 0.12 mol/L 吡咯单体,搅拌 3~5 min 后,溶液颜色由淡蓝逐渐变至深蓝.保持整个体系在 0~3 °C 环境下,静置反应 24 h,最终得到黑色固体产物.过滤并用 HCl 溶液(1 mol/L)和丙酮反复清洗产物,50 °C 下真空干燥,即得 PPy 纳米回形针.

通过滴加 Nafion 溶液(浓度为 5%)将聚吡咯纳米回形针涂覆在铂盘工作电极表面,在室温下自然风干.分别配制浓度为 0.2 mol/L 的 NaSO_4 、 KNO_3 、 KClO_4 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 溶液,作为电解质溶液备用.

聚吡咯纳米回形针的傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific Co.)上进行;扫描电子显微镜(SEM)测试采用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(JEOL Co.);热重分析(TGA)测试采用的 STA-409PC 型同步热分析仪(NETZSCH Co.),测试气氛采用氮气,流速为 60 mL/min,升温速率设定为 5 °C/min;聚吡咯纳米回形针经研磨后,在 30 MPa 压力下压片(厚度大于 1 mm),再使用 RTS-4 型四探针电阻率测试仪(广州四探针科技有限公司)测试其室温电导率.

以铂丝电极作为对电极,饱和甘汞电极作为

收稿日期:2011-05-08

作者简介:陈 旭(1984-),男,山东潍坊人,硕士研究生.研究方向:导电高分子.

指导老师:李 亮,教授,博士.研究方向:功能高分子可控合成及其应用.

参比电极,与聚吡咯膜修饰的工作电极组成三电极体系,分别与 NaSO_4 、 KNO_3 、 KClO_4 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 溶液构成电解池.采用 CHI-630C 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安法测试.主要测试参数设置如下:电位扫描范围为 $0\sim 1\text{ V}$;扫描方向为正向;扫描速率分别选取 0.05 V/s 、 0.1 V/s 和 0.2 V/s ;扫描圈数为 2.

2 实验结果和讨论

2.1 聚吡咯纳米回形针的 FT-IR 表征

图 1 为不同浓度的 CTAB 下合成的聚吡咯纳米回形针的红外表征图谱.由图可知,改变表面活性剂 CTAB 的浓度基本上不会对聚吡咯纳米回形针的结构造成影响.其中,在 $600\sim 699\text{ cm}^{-1}$ 处出现的弱特征峰是由 C—H 键的面外弯曲振动产生的. $1041\sim 1384\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰则来源于 PPy 环上的 C—N 键的伸缩振动.在 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,443\text{ cm}^{-1}$ 处出现的强特征峰分别是由 PPy 环的 C=C 骨架振动和 N—H 键的伸缩振动产生的.

2.2 聚吡咯纳米回形针的 SEM 表征

如图 2 所示为不同 CTAB 浓度下合成的 PPy 纳米回形针的 SEM 表征图谱.分别获得的 PPy 纳米回形针的直径分别约为 $90\sim 100\text{ nm}$ 、 $70\sim 80\text{ nm}$ 、 $60\sim 70\text{ nm}$ 和 $50\sim 60\text{ nm}$.可以看出,合成过

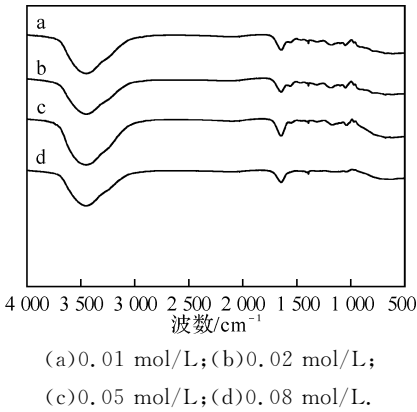


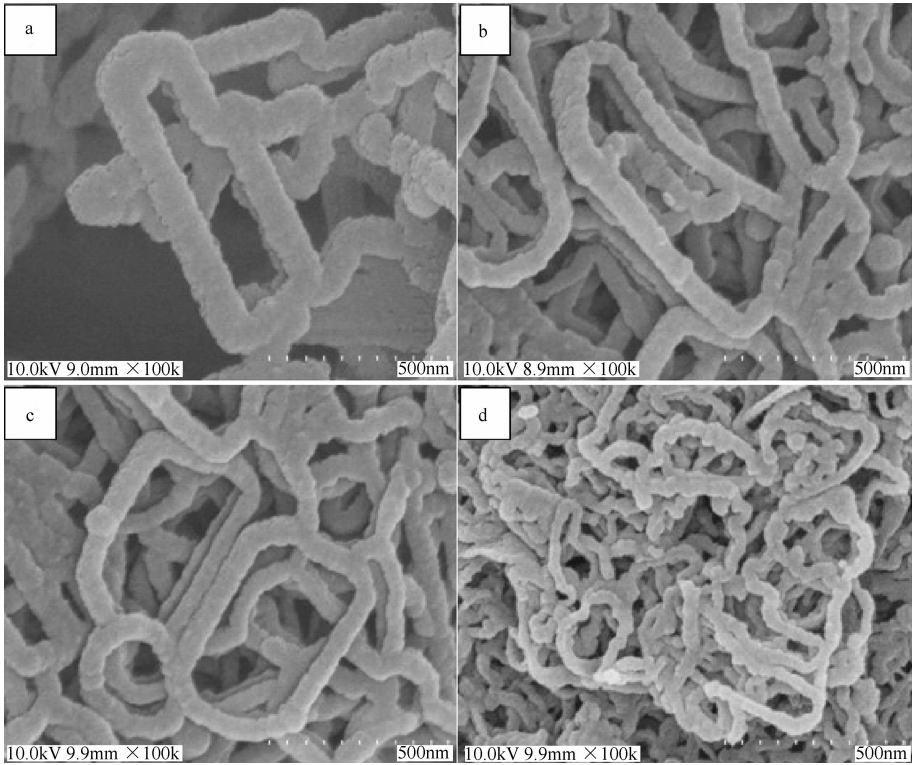
图 1 不同 CTAB 浓度下合成的 PPy 纳米回形针的红外表征图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PPy nanoclips polymerized with different CTAB concentrations

程中加入的 CTAB 浓度越大,得到 PPy 纳米回形针的直径越小.这是由于在微乳液中,水与表面活性剂的物质的量的比值(W)的变化将直接影响到吡咯油滴和水形成的微乳液粒子的水核半径大小(R),从而会影响纳米回形针直径大小. Thomas 等^[5]通过动态光散射法研究发现纳米回形针直径大小随着 W 值的增大而线性递增,关系式如式(1).

$$R = 1.8W + 15 \tag{1}$$

其中: R 为微乳液粒子的水核半径大小; W 为 $n(\text{水})/n(\text{表面活性剂})$.



(a) 0.01 mol/L ; (b) 0.02 mol/L ; (c) 0.05 mol/L ; (d) 0.08 mol/L .

图 2 不同 CTAB 浓度下合成的 PPy 纳米回形针的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PPy nanoclips polymerized with different CTAB concentrations

对式(1)进行分析可知,吡咯单体浓度一定的条件下,当表面活性剂 CTAB 用量越大时, W 值越小,则 R 值越小,从而获得的 PPy 纳米回形针直径也越小。但是,当 CTAB 用量过大时(如图 2d 所示),得到的 PPy 纳米回形针有序性和规整度会大大降低。这个现象是因为表面活性剂浓度过大引起反应体系粘度太大,导致大部分微乳液粒子之间难以进行物质交换,从而不利于均一的纳米回形针的形成。另外,我们还研究了温度对 PPy 纳米回形针合成的影响。如图 3 所示为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成的 PPy。在该条件下合成的 PPy 没有其固定的形貌,有的呈棒状,还有的呈颗粒状,并且仅仅是一维的微观结构。笔者认为,这是由于该反应体系中不存在特定形状的模板限制吡咯单体有规律地聚合生长的缘故。很显然,低温条件($0\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰浴)是 PPy 纳米回形针形成的决定性因素。这是因为低温条件比较有利于 $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ 模板的生成并稳定存在于微乳液体系中,从而决定了聚吡咯回形针状的微观形貌。

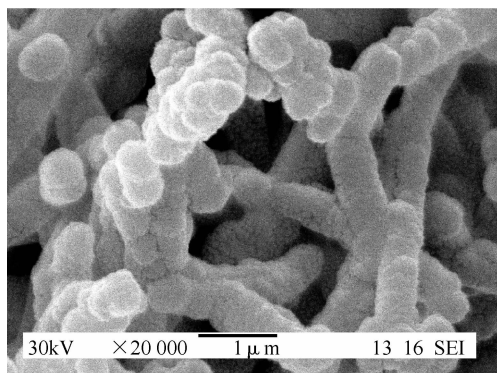


图 3 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成的 PPy 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PPy polymerized at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 聚吡咯纳米回形针的 TGA 测试

聚吡咯纳米回形针 TG 曲线如图 4a 所示。另外,在同样条件下以 FeCl_3 为氧化剂合成了一般的 PPy 纳米颗粒,测得其 TG 曲线(如图 4b 所示)。在此选取外延起始温度(即曲线下降段切线与基线延长线的交点处对应的温度)为两者的分解温度,作为判定材料热稳定性的标准。由图可知,PPy 纳米颗粒的分解温度约为 $245\text{ }^{\circ}\text{C}$,而 PPy 纳米回形针的分解温度为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可以看出,在表面活性剂 CTAB 及 APS 参与反应的情况下,合成的 PPy 纳米回形针的热稳定性相对有所增强。笔者认为,PPy 纳米回形针比较规整有序的二维结构是导致其优良稳定性的重要原因。这将会非常有利于其在纳米电子仪器上的应用。

2.4 聚吡咯纳米回形针的电导率测试

图 5 为 PPy 纳米回形针的电导率随 CTAB 浓

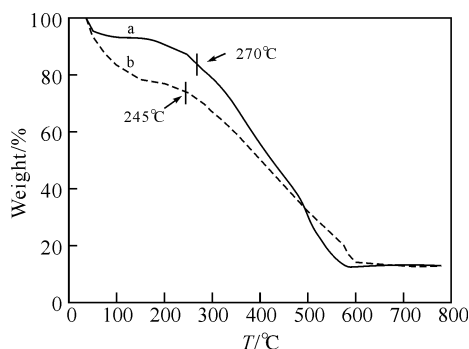


图 4 PPy 纳米球(a)与纳米回形针(b)材料的 TG 曲线

Fig. 4 TGA of (a) PPy nanoclips and (b) PPy nanospheres.

度变化的曲线。我们发现,CTAB 浓度大小对其电导率是有一定影响的。最初,电导率随着 CTAB 浓度增加而增大。而当到达一定浓度时,电导率出现急剧降低的趋势。CTAB 的浓度只有增加至 APS 浓度的两倍时才能与 APS 充分反应,从而得到最大物质的量的氧化性复合物,即 $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ 模板。前面提到过,CTAB 浓度过大会造成体系粘度太大,不利于规整结构的纳米回形针的形成。因此,当 CTAB 过量时,电导率将会显著降低。

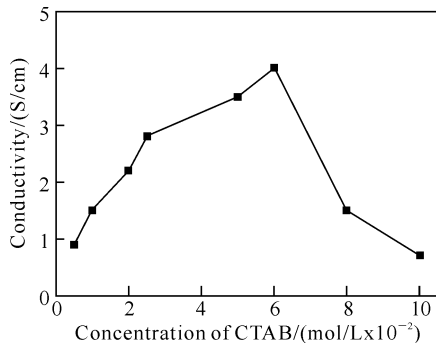


图 5 PPy 纳米回形针的电导率与 CTAB 浓度的关系

Fig. 5 Dependence of the conductivity of the PPy nanoclips on the concentration of CTAB

2.5 聚吡咯纳米回形针的电化学性能测试

设定扫描电位范围在 $0\sim 1\text{ V}$,扫描速率为 0.05 V/s ,分别以 Na_2SO_4 、 KNO_3 、 KClO_4 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 溶液(浓度均为 0.2 mol/L)作为电解质溶液,测得三种体系中聚吡咯回形针修饰电极的 CV 曲线,如图 6 所示。在 KClO_4 溶液中测得的 CV 曲线在 0.2 V 处出现明显的氧化峰,而在 Na_2SO_4 、 KNO_3 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 溶液中测得的 CV 曲线并没有出现很明显的氧化峰和还原峰,但是都具有良好的对称性。

进一步通过改变电位扫描速率来研究聚吡咯纳米回形针修饰电极的 CV 曲线。如图 7 所示为在 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中和不同扫描速率下

得到的 CV 曲线. 可以看出,扫描速率对 CV 曲线的对称性几乎是没有影响的. 这个现象符合准

可逆体系的特征. 因此,我们认为聚吡咯纳米回形针修饰电极具有准可逆性.

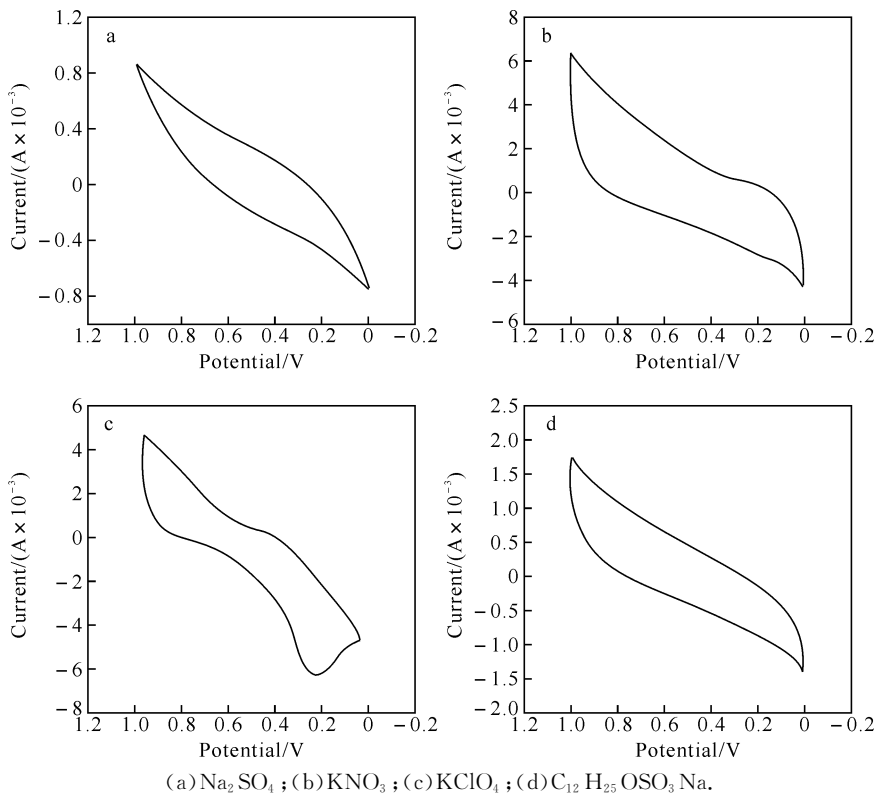


图 6 聚吡咯纳米回形针修饰电极在不同电解质溶液中的循环伏安曲线(扫描速率为 0.05 V/s)

Fig. 6 Cyclic - voltammograms of PPy nanoclips modified electrode in different electrolyte solutions under the scan rate of 0.05 V/s

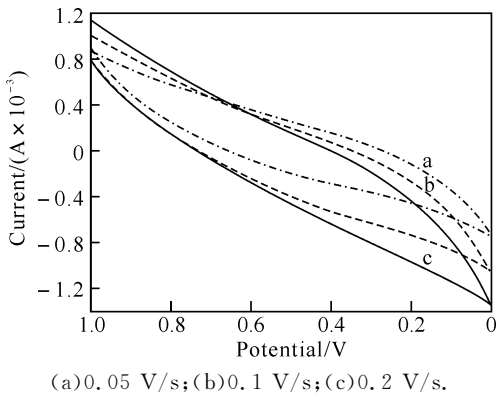


图 7 聚吡咯纳米回形针修饰电极在 Na_2SO_4 溶液中
和不同扫描速率下的循环伏安曲线:

Fig. 7 Cyclic - voltammograms of PPy nanoclips modified electrode in Na_2SO_4 solutions under different scan rates

3 结 语

在由十六烷基溴化铵 (CTAB)、过硫酸铵 (APS)、盐酸、水和吡咯油滴构成的反相微乳液体系中合成了具有二维微观结构的聚吡咯. 经各种表征测试表明,该聚吡咯具有独特的回形针形貌和较好的导电性能及热稳定性,并且由其修饰的

电极具有准可逆性. 但是,实现在电极材料上的应用要求更好的氧化还原可逆性,所以其电化学性能有待进一步完善.

参考文献:

[1] Tamm J, Alumaa A, Hallik A, et al. Redox properties of polypyrrole bilayers [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 4105 - 4112.

[2] Vidal J C, Garcia E, Castillo J R. In situ preparation of a cholesterol biosensor [J]. Anal Chim Acta, 1999, 385(1 - 3): 213 - 222.

[3] Roth S, Graupner W. Industrial applications of conducting polymers [J]. Synth Met, 1993, 122: 229 - 236.

[4] Genies E M, Lapkowski M, Santier C, et al. Polyaniline spectroelectrochemistry display and battery [J]. Synth Met, 1987, 18(1 - 3): 631 - 636.

[5] Thomas F, Abld K L. Kinetics and mechanism of formation of quantum - sized cadmium sulphide particles in water - aerosol - in - oil microemulsions [J]. Chem Soc Faraday Trans, 1990, 86: 3757.