

回形针状纳米聚苯胺的合成及表征

赵 旭,李 强,李 亮

(武汉工程大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和过硫酸铵(APS)组成的模板,成功制备了回形针状聚苯胺.采用红外光谱和扫描电镜对聚苯胺进行了结构和形态表征.同时也用电化学工作站和四探针研究了聚苯胺的电化学活性和电导率.

关键词:十六烷基三甲基溴化铵;过硫酸铵;聚苯胺;模板

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.018

0 引 言

纳米导电聚合物由于它们独特的化学和物理性质及潜在应用于电子器件模块受到了广泛关注.合成纳米聚合物的方法有很多,主要包括辅助模板法^[1-3],界面聚合^[4],软模板聚合.然而,大多数报道的重点是合成零维或一维的纳米结构(纳米球,纳米管),很少关于高阶空间纳米结构,例如,应用于制造电子器件^[5]的二维^[6]或者三维纳米结构.本文介绍了用氧化模板法合成二维回形针状纳米聚苯胺,其中的氧化模板是由阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和过硫酸铵(APS)组成的.这类氧化模板有潜力成为沉淀聚合合法合成导电聚合物最常用的模板.

本文采用一种简单的方法:常规氧化模板法一步合成回形针状纳米聚苯胺.回形针状的形态通过阴离子氧化剂($S_2O_8^{2-}$)和阳离子表面活性剂之间的复杂混合形成.没有模板制备的聚苯胺形态通常是颗粒状的,而有模板的形态是二维纳米结构.这种常规氧化模板法可以用来控制大部分形态,适用于大规模生产或其它沉淀聚合系统,例如,金属氧化物的溶胶-凝胶技术.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯胺;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB);过硫酸铵(APS);1 mol/L HCl;去离子水;丙酮.

仪器:标准四探针电导率仪;傅里叶红外光谱

仪;日立 S-3000N 型扫描电子显微镜;上海辰华 CHI660D 电化学工作站.

1.2 无模板聚苯胺的制备

在冰水浴的条件下,取 0.09 mol 的苯胺,加入 60 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 搅拌 10 min 使其混合均匀,溶液都冷却到 0~3 ℃.再缓慢加入 0.03 mol/L 的 APS,静置反应 24 h,深绿色的聚苯胺被析出,用大量去离子水,1 mol/L HCl 和丙酮洗涤,最后真空干燥 12 h.

1.3 有模板聚苯胺的制备

在冰水浴的条件下,取 0.01 mol 的 CTAB 使其均匀分散在 60 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 中.然后磁力搅拌 10 min,加入 0.03 mol 的 APS 并继续搅拌 10 min 致使反应模板以白色颗粒的形式出现.溶液都冷却到 0~3 ℃.再加入 0.09 mol/L 的苯胺静置反应 24 h,深绿色的聚苯胺被析出,用大量去离子水,1 mol/L HCl 和丙酮洗涤,最后真空干燥 12 h.

2 结果与讨论

2.1 电导率的测定

采用四探针法对所制备的聚苯胺材料进行了电导率的测定.将粉末在 30 MPa 压力下压片,结果如表 1 和表 2 和所示.测定电导率的公式如下:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (1)$$

式(1)中 R 为样品电阻(Ω); l 为两根探针间的距离(cm); A 为样品的横截面积.

表 1 有模板制备聚苯胺的电导率
Table 1 Conductivities of polyaniline prepared with template

苯胺与氧化剂摩尔比	1:1	1:2	1:3	1:4
电导率	1.88	1.92	2.20	2.32

表 2 无模板制备聚苯胺的电导率
Table 2 Conductivities of polyaniline prepared without template

苯胺与氧化剂摩尔比	1:1	1:2	1:3	1:4
电导率	2.25	2.41	2.50	2.55

从表 1 和表 2 中可以观察到有无模板对聚苯胺

的电导率影响不大,范围在 1.8~2.5 S/cm. 无模板的电导率略大于有模板的,随着氧化剂用量的增加,电导率都呈增大的趋势,但是并不明显.

2.2 表面形貌的分析

聚苯胺的扫描电镜图片如图 1 所示. 图 1 显示无模板制备聚苯胺的形态是颗粒状的,而有模板的形态是回形针状的. 这表明有无 CTAB 的加入对聚苯胺的形态有很大影响. 颗粒状的直接约为 100 nm,回形针状的直接约为 50~70 nm. 同时单体与氧化剂的比例也对回形针状的形貌有影响,当其比例达到最佳时形貌最清晰,如图 1C 所示.

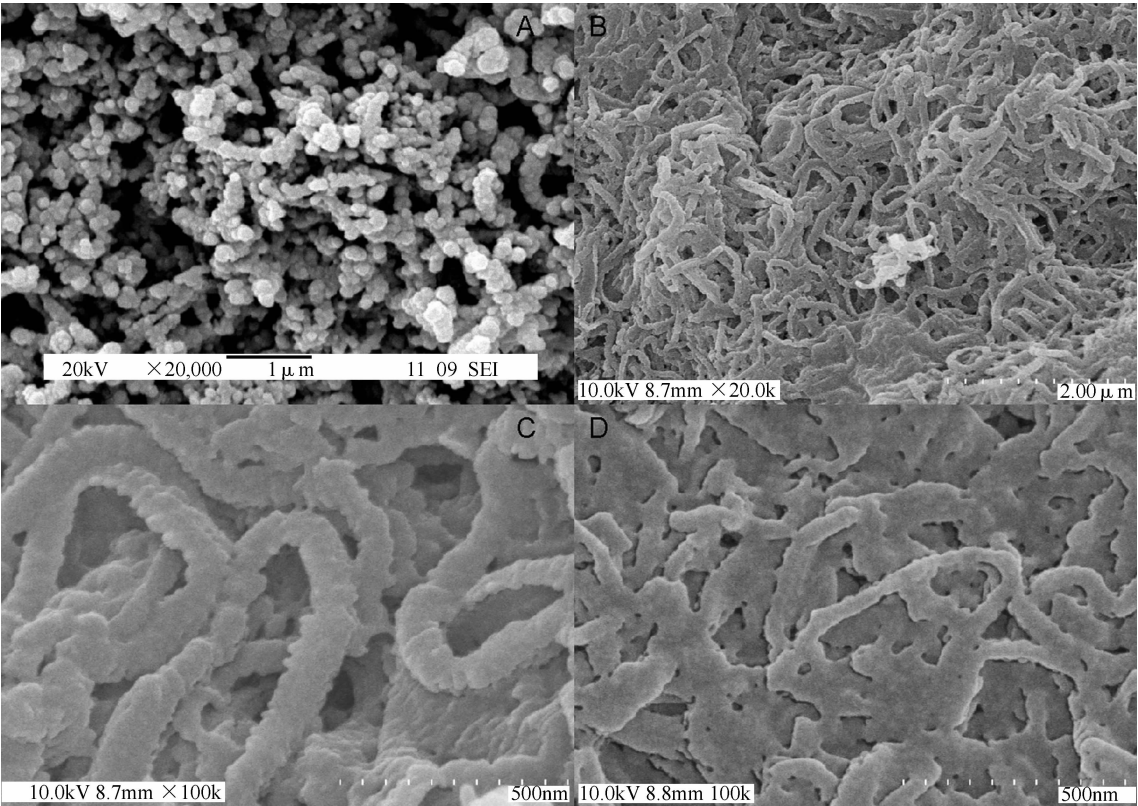


图 1 聚苯胺的扫描电镜图片

Fig.1 SEM images of A polyaniline prepared without template, polyaniline prepared with template in the different feed ratio of monomer to oxidant B 1:1, C 1:2, D 1:3

注:A 无模板制备;B 有模板,单体与氧化剂摩尔比为 1:1;C 有模板,单体与氧化剂摩尔比为 1:2;D 有模板,单体与氧化剂摩尔比为 1:3.

2.3 红外光谱的分析

图 2 和图 3 分别是有模板和无模板制备聚苯胺的红外图谱. 从图中可以得到聚苯胺红外光谱的主要峰值与以前报道的结果一致. 3 224 cm⁻¹ (3 223 cm⁻¹) 左右出现的吸收峰是由于 N—H 键的伸缩震动. 1 564 cm⁻¹ 与 1 492 cm⁻¹ (1 573 cm⁻¹ 与 1 493 cm⁻¹) 处的峰分别对应聚苯胺分子结构中的醌式结构和苯环上的 C=C 双键的伸缩

振动. 1 295 cm⁻¹ (1 297 cm⁻¹) 处对应苯环上 C—N键的伸缩振动. 1 109 cm⁻¹ (1 121 cm⁻¹) 处的峰对应 C—H 键面内弯曲振动, 879 cm⁻¹ (820 cm⁻¹) 处的峰对应 1,4 取代苯环上的 C—H 面外弯曲振动. 798 cm⁻¹ (790 cm⁻¹), 701 cm⁻¹ (680 cm⁻¹) 和 617 cm⁻¹ (616 cm⁻¹) 处的峰对应苯基的 5 个 C—H 键组的摇摆振动. 这表明有无模板对聚苯胺的结构影响不大.

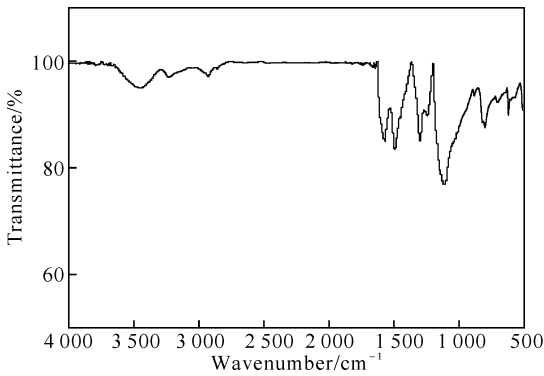


图 2 无模板制备聚苯胺的红外图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of polyaniline prepared without template

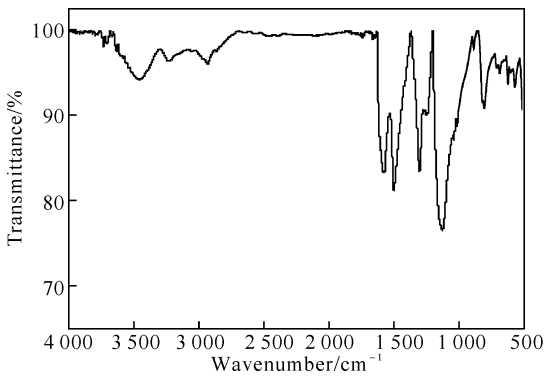


图 3 有模板制备聚苯胺的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectrum of polyaniline prepared with template

2.4 电化学分析

先将聚苯胺粉末在 Pt 电极制成膜,然后放入 1 mol/L KCl 电解液中进行扫描. 扫描速率 100 mV/s,扫描范围: -0.2~1.0 V. 扫描结果如图 4 所示.

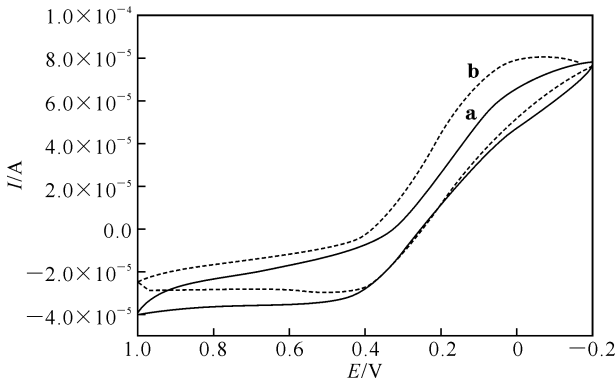


图 4 聚苯胺的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of polyaniline prepared without **a** and with **b** template

注: **a**. 无模板制备, **b**. 有模板制备聚苯胺的循环伏安图.

从图 4 中可知 **a** 和 **b** 均有一对氧化还原峰,其中 **a** 的氧化峰电压为 0.5 V,峰电流为 3.8×10^{-5} A;还原峰电压为 0.03 V,峰电流为 6.0×10^{-5} A. 而 **b** 的氧化峰电压为 0.4 V,峰电流为 3.0×10^{-5} A;还原峰电压为 0.05 V,峰电流为 7.0×10^{-5} A. 因为 **a** 和 **b** 的氧化还原峰电压差异不大,可以得出有无 CTA 的得加入对聚苯胺的电化学活性影响不大.

3 结 语

用常规氧化模板法制备了具有二维结构的回形针状纳米聚苯胺. 其特点如下:

- a.** 所用的氧化模板使反应迅速,同时此反应为一步法,反应过程简单;
- b.** 回形针状的结构是由氧化模板薄片经过复杂的组装形成的;
- c.** 与不加入模板形成的聚苯胺颗粒样品相比,纳米回形针状聚苯胺的电导率与电化学活性相差不大.

参考文献:

[1] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method [J]. Chem Mater, 1999 (11): 1363-1367.

[2] Zhang X, Zhang J, Liu Z, et al. Inorganic/organic mesostructure directed synthesis of wire/ribbon-like polypyrrole nanostructures [J]. Chem Commun, 2004:1852-1853.

[3] Wu A, Kolla H, Manohar S K. Green chemistry synthesis of nanostructured poly (2, 5 - dimethoxyaniline) [J]. Macromolecules, 2005(38): 7873-7875.

[4] Huang J, Virji S, Weiller B H, et al. Conducting polymer nanofibers: synthesis and applications[J]. J Am Chem Soc, 2003(125): 314-315

[5] Ackermann J, Videtot C, Nguyen T N, et al. Micro-patterning of self-supporting layers with conducting polymer wires for 3D-chip interconnection applications [J]. Appl Surf Sci, 2003(212): 411-416.

[6] Wang Y, Yu C, Li Z, et al. Synthesis of ordered spiral and ring-like polypyrrolenanowires in cetyltrimethylammonium bromide crystalline suspension [J]. Colloid Polym Sci, 2009(287): 1325-1330.