

文章编号: 1674-2869(2019)03-0254-04

软模板法合成具有一维纳米结构的聚苯胺

郑俊文, 陈宇欣, 周红, 喻湘华, 李亮*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要:采用软模板自组装方法,以甲基橙为软模版、过硫酸铵为氧化剂,在酸性条件下合成聚苯胺。探究了反应温度、加料顺序对聚苯胺的微观形貌与导电性能的影响。利用傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、X射线衍射表征所得到具有一维纳米结构聚苯胺的结构与微观形貌,并且对其进行了电导率测试。实验结果表明,在低温下,先加入过硫酸铵,再加入苯胺单体,可得到长度达到6 μm 、电导率达到 $8.67 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 的一维纳米结构聚苯胺。

关键词:软模板法;甲基橙;聚苯胺;一维纳米结构

中图分类号: O633 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.009

Synthesis of Polyaniline with One-Dimensional Nanostructure by Soft Template

ZHENG Junwen, CHEN Yuxin, ZHOU Hong, YU Xianghua, LI Liang*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Polyaniline was prepared using methyl orange as the soft template and ammonium persulfate as the oxidant in the acidic condition. Effects of reaction temperature and feeding order on the microstructure and conductivity of the prepared polyaniline were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to characterize the structure and morphology of polyaniline with one-dimensional nanostructure. The electrical conductivities of the prepared polyaniline were measured. The experimental results show that one-dimensional polyaniline with the length of about 6 μm and the conductivity of $8.67 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ could be prepared by first adding ammonium sulfate and then aniline monomer at the low temperatures.

Keywords: soft template; methyl orange; polyaniline; one-dimensional nanostructure

聚苯胺(polyaniline, PANI)作为一种重要的导电聚合物,越来越受到科学家们的关注^[1-3]。这是因为PANI的合成方法简单、掺杂机制独特、环境稳定性良好。而且PANI作为一种高性能的功能材料^[4-7],在电学和光学等方面的优异性能,具有巨大的应用潜力和前景^[8-9],可以应用在电池能量存储、电磁屏蔽、金属防腐及化学/生物传感器等领域^[10-13]。近年来,利用不同的物理或化学方法制备

各种具有纳米结构的PANI已经成为研究热点之一。其中,利用模板法可制备具有独特性能的PANI纳米材料^[14-16]。Choi等^[17]提出了一种利用冰作为可移动硬模板,利用了冰的可塑性和易去除性制备二维PANI纳米片的方法。Liu等^[18]利用磺化聚苯乙烯微球和盐酸作为模板和掺杂剂,在三维模板上进行化学聚合得到PANI纳米纤维,再利用甲苯蚀刻模板得到PANI空心微球,此PANI空

收稿日期: 2018-12-10

基金项目: 湖北高校省级大学生创新创业训练计划项目(201810490010)

作者简介: 郑俊文,硕士研究生。E-mail: 646271877@qq.com

*通讯作者: 李亮,博士,教授。E-mail: msell08@163.com

引文格式: 郑俊文,陈宇欣,周红,等. 软模板法合成具有一维纳米结构的聚苯胺[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3): 254-257.

心微球具有良好的比电容性能。

本文利用甲基橙(methyl orange, MO)为软模板,过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)为氧化剂,在酸性条件下制备 PANI 纳米管,根据加料顺序、反应温度和有无模板 3 个变量设置了 4 组实验。在冰浴和 MO 作软模版条件下先加 APS 后加苯胺(aniline, AN)制得 PANI-1,先加 AN 后加 APS 制得 PANI-2;在室温和 MO 作软模版条件下先加 APS 后加 AN 制得 PANI-3;在冰浴和无模板条件下先加 APS 后加 AN 制得 PANI-4。对制备的 PANI 进行对比分析发现,在冰浴和 MO 存在的条件下,先加 APS 氧化剂后加入 AN 单体得到的 PANI 纳米管具有最规整的管状结构及最优良的导电性能。

1 实验部分

1.1 原料

AN, MO, APS 均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品的制备

将 20 mL 含有 5 mmol/L MO(0.1 mmol)的水溶液进行冰浴处理,当溶液温度降至 0~4 ℃时,用 1 mol/L HCl 将体系的 pH 调节至 2.0,搅拌使反应体系混合均匀后加入 0.228 g APS(1 mmol)。最后,加入 90 μL AN 单体(1 mmol),保持体系温度在 0~4 ℃条件下的搅拌 24 h。反应物在 50 ℃下真空干燥,得到的产物记作 PANI-1。

将上述实验中 APS 与 AN 的加料顺序更换为先加 AN,再加 APS,其他步骤与上述实验相同,得到的产物记作 PANI-2。同时,按照 PANI-1 的合成步骤,将温度变为室温,得到的产物记作 PANI-3;按照 PANI-1 的合成步骤,但是不加 MO,得到的产物记作 PANI-4。

1.3 表征与测试

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测试采用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜;用 X-射线粉末衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测试其晶体结构;使用 RTS-4 型四探针电阻率测试仪测试室温电导率。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

对所得到的 4 组样品进行 FT-IR 表征,如图 1 所示。4 组样品所呈现的主要特征峰较为相似。

在 811, 810 和 827 cm⁻¹ 左右出现的特征峰是由 C—H 键的面外弯曲振动产生的^[19]。1 600, 1 602 和 1 595 cm⁻¹ 左右所产生的特征峰为苯环的 C=C 双键的骨架振动产生。1 100~1 500 cm⁻¹ 之间所有的峰均为醌环上的 C—N 键的伸缩振动峰及醌环上的 C=C 伸缩振动峰所产生的。而在 3 440 cm⁻¹ 左右所产生的峰为 PANI 环的 N—H 键的伸缩振动产生^[20]。这些均为 PANI 具有的特征峰,证明以 MO 为软模板,APS 为氧化剂成功合成了 PANI。

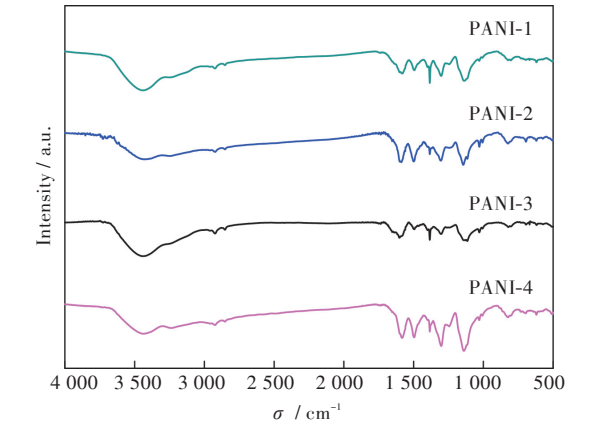


图1 不同 PANI 样品的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of different PANI samples

2.2 SEM 表征

如图 2(a)与图 2(b)所示, PANI-1 具有较好的一维纳米结构,纳米棒的长度约为 6 μm,宽度约为 0.5 μm。如图 2(c)与图 2(d)所示, PANI-2 与 PANI-3 的长度均较短且都发生了团聚,但在冰浴条件下所制备的 PANI-2 略好于在室温条件下所制备的 PANI-3。这是因为在低温条件下,AN 单体的聚合较缓慢,可以较好地形成排列较为有序 PANI。对于均在低温反应得到的 PANI-1 与 PANI-2,两者的区别在于反应原料的加料顺序不同。很明显,先加入 APS,让其与 MO 充分混合,再加 AN 单体,可以得到具有较好一维纳米结构的 PANI。

进一步研究了未加 MO 对合成 PANI 微观形貌的影响,如图 2(e)所示。未加 MO 的 PANI-4 与加 MO 的 PANI-1 相比, PANI-4 明显团聚成形状不规则的小颗粒,根本未显现出一维纳米结构。这表明 MO 在 PANI 的制备过程中确实起到了模板的作用。PANI 的微观形貌可以通过加入 MO,并控制反应温度与加料顺序来改变。

2.3 XRD 表征

不同条件下合成得到的 PANI 的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,与其他 PANI 样品相比,所得到的 PANI-1 在 2θ=20°与 2θ=25°附近出现

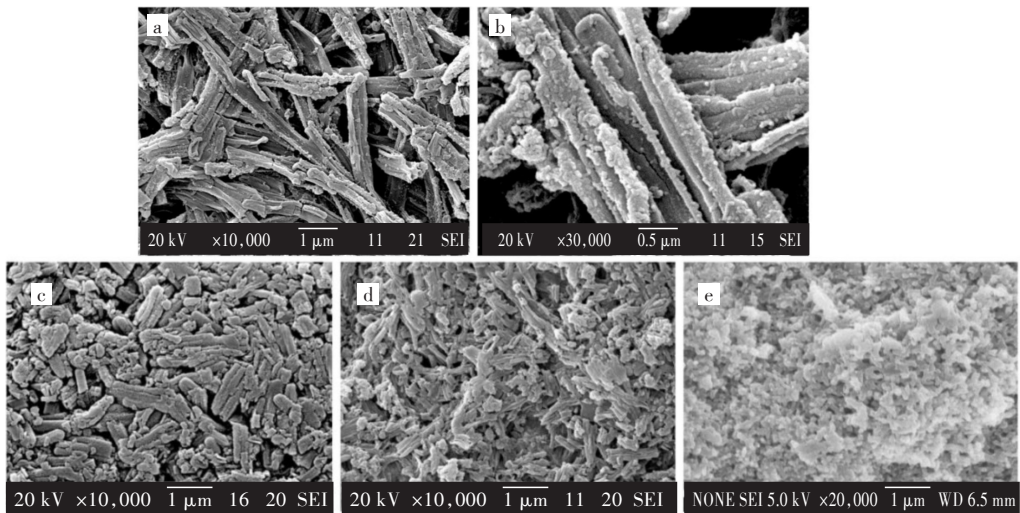


图2 SEM图:(a,b)PANI-1,(c)PANI-2,(d)PANI-3,(e)PANI-4
Fig. 2 SEM images: (a,b) PANI-1,(c) PANI-2,(d) PANI-3,(e) PANI-4

了2个主要明显的衍射峰,其中在 $2\theta=20^\circ$ 处的衍射峰表明 PANI-1 的分子链具备一定的有序性和结晶性^[21],显示了 PANI 的周期性结构;而在 $2\theta=25^\circ$ 处的衍射峰是周期性垂直于 PANI 链的散射,说明 PANI 在一定范围内具有更加有序的排列,减弱了所得到的分子链排列的分散性。此处的衍射峰越强,表明得到的 PANI 的结晶程度与掺杂程度越高,将使其导电能力得到提高。对于未加入 MO 合成得到的 PANI-4,它的衍射峰最弱,表明在无 MO 存在时得到的 PANI 分子链排列较为无序,呈现出较弱的结晶状态。

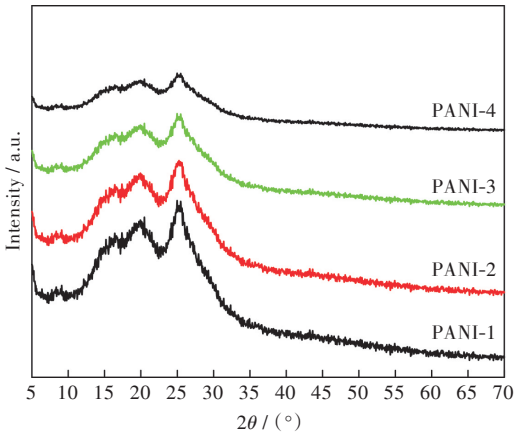


图3 不同 PANI 样品的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of different PANI samples

2.4 导电性能测试

对不同条件下合成的 PANI 进行电导率测试,测试结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,加了 MO 的 PANI 样品的电导率均比未加 MO 的 PANI-4 的高,这表明 MO 既做为 PANI 合成过程的模板,还能对 PANI 进行掺杂,

表 1 不同 PANI 样品的电导率

Tab. 1 Electrical conductivities of different PANI samples		
名称	条件	电导率 / (S/cm)
PANI-1	冰浴,后加 AN	8.67×10^{-1}
PANI-2	冰浴,先加 AN	4.58×10^{-3}
PANI-3	室温,后加 AN	1.58×10^{-3}
PANI-4	冰浴,后加 AN,不加 MO	1.54×10^{-4}

提高 PANI 的掺杂程度。在加了 MO 合成出来的 3 种 PANI 样品中,冰浴后先加入 APS,让其与 MO 充分混合,再加 AN 单体所得到的 PANI-1 具有最高的电导率,这与其分子链排列最为规整有关。电导率的测试结果与 XRD 的结果相吻合。

3 结 语

利用 MO 为软模板,APS 为氧化剂,通过控制反应温度与加料顺序,制备出具有较高结晶度与电导率的一维纳米结构的 PANI。实验结果表明冰浴后先加入 APS,让其与 MO 充分混合,再加 AN 单体,能充分发挥软模板的效果,得到性能最为优良的具有一维纳米结构的 PANI,该 PANI 材料有望用于构筑电化学器件。

参考文献

[1] SARAVANAN R , SACARI E, GRACIA F, et al. Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 221: 1029–1033.
[2] LÜ P X, ZHAO Y, LIU F F, et al. Fabrication of polyaniline/polyimide composite fibers with electrically conductive properties [J]. Applied Surface Science, 2016, 36: 335–341.

[3] 李洪懿,陈可可,翟丁,等. 导电材料在膜分离领域中的应用[J]. 科技导报,2015,33(14):18-23.

[4] 朱珍妮,熊惠之,喻湘华,等. 氮掺杂石墨烯/聚苯胺复合凝胶的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(5):455-460.

[5] NIE G D, LU X F, ZHU Y, et al. Reactive template synthesis of inorganic/organic VO₂@polyaniline coaxial nanobelts for high-performance supercapacitors [J]. Cheme Electro Chem, 2017,4(5):1095-1100.

[6] QIN Y Y, PENG Q Y, DING Y J, et al. Lightweight, superelastic, and mechanically flexible graphene/polyimide nanocomposite foam for strain sensor application[J]. ACS Nano, 2015,9(9):8933-8941.

[7] XU Z X, ZHUANG X D, YANG C Q, et al. Nitrogen-doped porous carbon superstructures derived from hierarchical assembly of polyimide nanosheets [J]. Advanced Materials, 2016,28(10):1981-1987.

[8] NAKAMURA T, JAYANTY S. Poly(4-styrenesulfonate) templated polyaniline-carboxymethyl cellulose blend: morphology and surfaceresistivity of the spin-coated films[J]. Soft Materials, 2016,14(4):309-315

[9] 武泽林,熊惠之,喻湘华,等. 聚苯胺-多糖复合凝胶的制备及其染料吸附性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(4):348-352.

[10] GOTO H, YOKOO A. Redox active carbon materials from polyaniline: plasma carbonization, heat carbonization, and preparation of capacitors [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2015,64(12):637-640.

[11] REGO L S, ANTONIO J L S, SILVA C H B, et al. Electrochemical template synthesis of adherent polyaniline thin films with tubular structure [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016,20(4):983-991.

[12] ZU X H, ZHANG Z, YI G B, et al. A novel density-controlled growth of vertical polyaniline nanowire arrays using diblock copolymer as a template [J]. Materials Express, 2016,6(1):83-87.

[13] GU Z J, ZHANG Q C, SHEN Q. Synthesis and comparison of polyaniline nanofibers templated by α -, β -and γ -cyclodextrin [J]. Journal of Polymer Research, 2015,22(2):7(1)-7(4).

[14] MIAO T T, LI Y J, ZHANG D M. Synthesis of ultralong polyaniline nanorods by magnetic nanoparticles as templates under external magnetic field[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016,16(6):5729-5733.

[15] SILVA C P, SANTANDER-NELLI M, VERA-OYARCE C, et al. Polyaniline nanostructure electrode: morphological control by a hybrid template [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016,20(4):1175-1180.

[16] ZHOU K, HE Y, XU Q C, et al. A hydrogel of ultrathin pure polyaniline nanofibers: oxidant-templating preparation and supercapacitor application[J]. ACS Nano, 2018,12(6):5888-5894.

[17] CHOI I Y, LEE J, AHN H, et al. High-conductivity two-dimensional polyaniline nanosheets developed on ice surfaces [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2015,54(36):10497-10501.

[18] LIU P, YANG C, WANG X, et al. Alignment of polyaniline nanofibers on 3-D templates: "hairy" hollow microspheres as high-performance pseudocapacitive materials [J]. Synthetic Metals, 2015,199:263-269.

[19] ABDOLAH A, HAMZAH E, IBRAHIM Z, et al. Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through interfacial polymerization[J]. Materials, 2012,5(8):1487-1494.

[20] RENYA DEVI P S, DEO M N, KAWADIYA S, et al. Evaluation of the effect of heating on the ion exchange capacity of polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2015,210:297-303.

[21] CHEN G, LÜ Q F, ZHAO H B. SnO₂-decorated graphene/polyaniline nanocomposite for a high-performance supercapacitor electrode [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015,31(11):1101-1107.

本文编辑:苗 变