

聚吡咯纳米颗粒的静态法合成及表征*

吕秋丰** 翁志勇

(福州大学材料科学与工程学院 福州 350108)

摘要 在无模板、无表面活性剂条件下,采用静态化学氧化聚合法合成了高聚合产率(93%)聚吡咯纳米颗粒.以红外光谱、广角X射线衍射、四探针仪、扫描电子电镜和透射电子显微镜对聚吡咯的结构、电性能和形貌进行了表征,并研究了搅拌条件、氧化剂种类、过硫酸铵/吡咯摩尔比、聚合反应温度和反应介质对聚吡咯纳米颗粒的粒径、形貌的影响.结果发现,聚吡咯纳米颗粒的尺寸随聚合反应条件的变化而改变.在静态条件下,以过硫酸铵为氧化剂、过硫酸铵/吡咯摩尔比为0.25,于0℃冰水浴中有利于获得聚吡咯纳米颗粒.透射电子显微镜的结果表明以过硫酸铵/吡咯摩尔比为0.25,于0℃下1.0 mol/L HCl水溶液介质中可以聚合得到直径为43 nm、颗粒大小均匀的球形聚吡咯纳米颗粒.盐酸掺杂聚吡咯纳米颗粒的室温电导率可达5.5 S/cm.

关键词 聚吡咯, 静态聚合, 纳米颗粒, 导电

聚吡咯由于具有典型的刚性共轭大 π 键结构而表现出良好的导电性、环境稳定性,并且具有电导率可调、易于制备和掺杂等优点,使其在传感器^[1,2]、电极材料^[3,4]、电池^[5,6]、超级电容器^[7]、微电子技术^[8]等领域均有广泛的应用前景,是目前导电高分子研究领域最受关注的研究方向之一.纳米结构聚吡咯(纳米颗粒、棒、管、纤维等)兼具低维纳米材料和导电聚合物的优点,是一个重要的研究热点.目前纳米结构聚吡咯可以由微乳液聚合法^[9,10]、界面聚合法^[11]和电化学聚合法^[12]聚合得到,也可以在模板^[13,14]、表面活性剂^[15]或离子液体^[16]存在下聚合而成.如采用低温(3℃)正相微乳液聚合法^[9]可制备粒径仅2 nm左右的超细聚吡咯颗粒.将吡咯单体加入磁性离子液体中,在室温下通过自组装的方法可得到直径为60 nm的聚吡咯纳米颗粒^[16].但是微乳液聚合及模板聚合体系中表面活性剂或模板的去除都是繁杂的后处理工艺,而界面聚合法和电化学聚合法的聚吡咯低产率又难于解决其大量生产和应用难题.因此建立一种无模板、无表面活性剂的制备高产率聚吡咯纳米材料的新方法依然是一个值得重视的科学问题.本文在无外加模板和表面活性剂存在的情况下,采用静态化学氧化聚合法,制备高产率导电性聚吡咯纳米颗粒,研究了不同聚合反应条件对聚吡咯纳米颗粒粒径和形貌的影响.该方法不仅操作简易,所得聚合物纯净、不需要繁杂的后

处理,而且可以大大提高聚合物产率,有望成为一种制备聚吡咯纳米颗粒的新方法.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

过硫酸铵(APS)、三氯化铁、浓盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司.吡咯(Pyrr),化学纯,国药集团化学试剂有限公司.

采用傅立叶红外光谱仪(FT-IR 5700, Nicolet),宽角X射线衍射仪(Ultima III, Rigaku),扫描电子显微镜(SEM, Philips-FEI公司XL30);透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, Jeol)等对产物进行形貌表征和结构分析.电导率由广州半导体研究所SDY-4型四探针测试仪测定.

1.2 聚吡咯的合成

在没有任何外加模板或表面活性剂存在的情况下,通过改变聚合体系搅拌条件、氧化剂种类、过硫酸铵/吡咯摩尔比、聚合反应温度、反应介质等条件合成了一系列聚吡咯.一个典型的聚吡咯静态法合成过程是,准确量取1.4 mL吡咯,置于250 mL干燥洁净烧杯中,加入75 mL 1.0 mol/L盐酸水溶液,在0℃冰水浴中恒温0.5 h.另称取4.56 g APS溶于25 mL 1.0 mol/L盐酸水溶液中,完全溶解后溶液在0℃冰水浴中恒温0.5 h.在无搅拌条件下以1滴/s的速度滴加APS溶液到吡咯单体盐酸溶液中.滴加完毕后,继续反应至24 h.

* 2008-08-11 收稿,2008-11-14 修稿;福建省教育厅(项目号 JB06044)和福州大学人才基金(项目号 XRC-0633)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: qiufenglv@163.com

反应结束,取 2 mL 反应液至烧杯中以 1000 mL 蒸馏水终止反应,静置沉淀后去掉上层清液,然后再用大量蒸馏水同样方法洗涤 2~3 遍,用以做颗粒形貌测试.将剩余溶液过滤,在 60℃ 下干燥 7 天至恒重,得黑色聚吡咯粉末.

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯的产率

聚吡咯的产率随聚合反应条件的改变而不同.在静态聚合条件下,APS/Py_r 摩尔比和聚合反应温度对聚吡咯的产率影响较大,如图 1 所示.由图 1(a)可以看出,随着 APS/Py_r 摩尔比由 0.25 增至 1.25,聚吡咯的产率呈现先增长,后下降的趋势,在 APS/Py_r 摩尔比为 1.0 时,产率可高达 93%.其原因可能是氧化剂用量较低时,氧化剂被迅速消耗,不能保持吡咯单体及其中间产物持续

氧化,反应进行不够完全,不利于聚吡咯分子的生成,因而产率较低.随着氧化剂浓度的增加,单体和中间产物甚至是分子链均能被持续氧化形成正离子自由基,有利于链增长反应,所以产率大幅上升.但当氧化剂用量过多时,就会引起过氧化作用,使得聚吡咯氧化降解,其产率随之降低^[17].聚合反应温度对聚吡咯的产率也有较大影响.从图 1(b)可以看出,随着反应温度从 0℃ 升高到 25℃,聚吡咯的产率由 93% 逐渐减小到 65.2%,但是在 0~15℃ 范围内产率降低不大.这可能是由于吡咯的聚合是一个放热反应过程,温度太高不利于反应的进行,使得聚吡咯产率随体系温度升高呈现出下降趋势.因此,适宜的 APS/Py_r 摩尔比、较低的聚合反应温度有利于高产率聚吡咯的合成.很明显,如此高的聚合产率,很适合于聚吡咯的大量生产利用^[18].

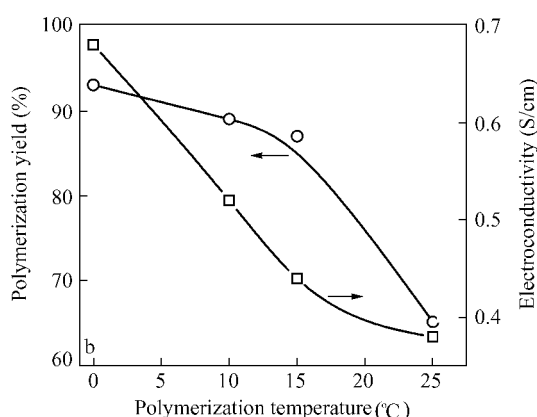
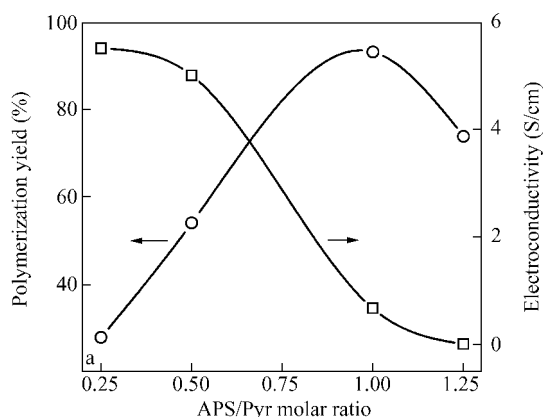


图 1 Effect of the APS/Py_r molar ratio (a) and polymerization temperature (b) on the polymerization yield and electroconductivity of the polypyrrole nanoparticles

2.2 聚吡咯的结构及性能

图 2 是以过硫酸铵为氧化剂,于 1.0 mol/L HCl 水溶液介质中反应 24 h,分别在机械搅拌条件和静态聚合条件下所获得的不同聚吡咯样品的红外光谱.图 2 可以看出,聚吡咯的红外谱图中 3410~3430 cm⁻¹ 的宽峰是由 N—H 的伸缩振动引起的^[19].1560 cm⁻¹ 和 1480 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是由吡咯环的对称和不对称伸缩振动引起^[20],分别对应吡咯环的碳碳双键和碳碳单键伸缩振动,是聚吡咯的特征峰.1210 cm⁻¹ 和 920 cm⁻¹ 处的吸收峰是掺杂态聚吡咯的特征吸收峰^[18].1050 cm⁻¹ 和 1300 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是由 C—H 键的变形振动和 C—N 的伸缩振动引起^[18].565 cm⁻¹ 处的吸收峰为 N—H 面外弯曲振动峰,679 cm⁻¹ 为 C—H 面外弯曲振动峰.图 2(e) 中 1710 cm⁻¹ 的吸

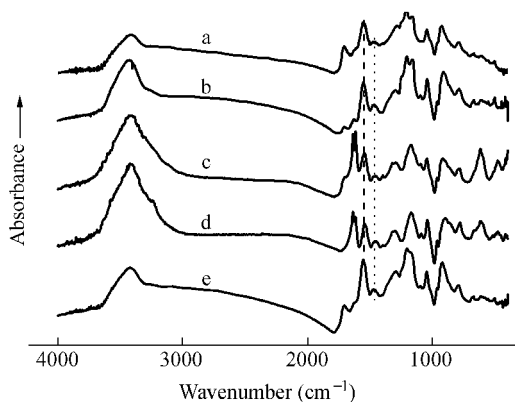


图 2 FT-IR of the polypyrrole samples synthesized with mechanical stirring (a) and without mechanical stirring (b, c, d, e)

Other conditions: a), b), APS/Py_r = 1.0, 0°C; c) APS/Py_r = 0.25, 0°C; d) APS/Py_r = 1.25, 0°C; e) APS/Py_r = 1.0, 25°C

收峰归属于 C=O 的伸缩振动,说明聚吡咯在生成过程中有轻微过氧化发生^[21].

由于红外谱图中 1560 cm^{-1} 与 1480 cm^{-1} 处峰强的比值 (I_{1560}/I_{1480}) 对应着聚吡咯中吡咯环的碳碳双键和碳碳单键的伸缩振动,因此其与聚吡咯链的共轭程度相关联. I_{1560}/I_{1480} 比值越大,表明聚吡咯链的共轭程度越高. 表 1 列出了不同聚合条

件下所得聚吡咯红外谱图中 1560 cm^{-1} 与 1480 cm^{-1} 处峰强及其比值. 表 1 的结果表明,不同聚吡咯样品的红外谱图中 1560 cm^{-1} 与 1480 cm^{-1} 峰的相对强度比值不同,即分子链共轭程度不同,其中,在静态条件下,APS/PyR 摩尔比为 0.25 时获得的聚吡咯 I_{1560}/I_{1480} 比值较大,可达 2.077.

Table 1 FTIR analysis of polypyrrole synthesized under different condition

Synthesized condition	With mechanical stirring		Without mechanical stirring		
	APS/PyR = 1.0, 0°C	APS/PyR = 1.0, 0°C	APS/PyR = 0.25, 0°C	APS/PyR = 1.25, 0°C	APS/PyR = 1.0, 25°C
I_{1560}	0.8310	0.3965	0.2098	0.1122	0.1131
I_{1480}	0.5267	0.2299	0.1010	0.07448	0.06766
I_{1560}/I_{1480}	1.578	1.725	2.077	1.506	1.672

分别在搅拌和静态条件下制备的聚吡咯的广角 X 射线衍射图谱如图 3 所示. 从图 3 可以看出,两种条件下聚合所得聚吡咯均为非晶态结构. 它们的 X 射线衍射谱在 2θ 为 13° 和 26° 出现两个衍射峰,分别与掺杂剂离子产生的短程有序^[22]和聚吡咯链间的层状有序结构^[21]有关.

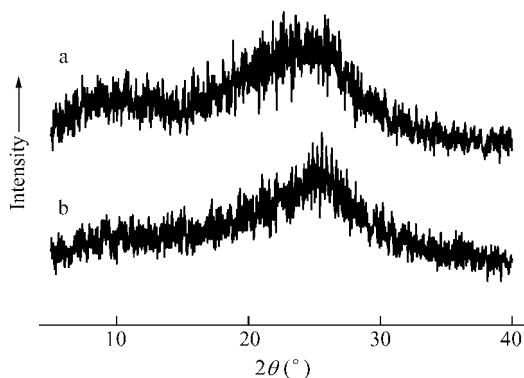


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for the polypyrrole sample prepared with mechanical stirring (a) and without mechanical stirring (b)

不同 APS/PyR 摩尔比和聚合反应温度条件下制备的聚吡咯粉末压片的电导率,见图 1. 随 APS/PyR 摩尔比由 0.25 增加到 1.25,聚吡咯电导率由 5.5 S/cm 逐渐减小到 0.018 S/cm (图 1a). 这说明氧化剂用量对所得聚吡咯的电导率有很大影响. 随着氧化剂用量的不断增加,所得相应聚吡咯的电导率不断下降,当 $\text{APS/PyR} < 0.5$ 时,电导率比较高;而当 $\text{APS/PyR} > 0.5$ 时,电导率迅速下降. 这是因为当氧化剂用量不高时,聚合得到的聚吡咯的分子链的规整性较好,分子链的共轭程度较高,利于聚吡咯分子链的载流子迁移,使其电导率较

高;随着氧化剂用量的增加,聚合体系的氧化电势升高,过高的氧化电势可能导致聚吡咯及其中间产物过氧化,使聚吡咯分子链的共轭规整程度降低,载流子迁移通路破坏,电导率下降. 该结果与图 1 的红外光谱图和表 1 中红外光谱的分析结果一致.

聚合反应温度对聚吡咯电导率的影响如图 2 (b)所示. 可以看出,聚吡咯的电导率随聚合反应温度的升高而下降,聚合反应温度从 0°C 升高至 25°C 时,所得到的聚吡咯电导率由 0.68 S/cm 减小至 0.38 S/cm . 这是由于在冰水浴中反应时,吡咯的聚合速度比较慢,而且聚合反应热易于排出,聚合反应温度变化很小,对聚合过程影响很小,所形成的聚吡咯分子链较为规整,分子链共轭程度比较高,共轭链中存在的缺陷也较少;而随着反应温度的升高,吡咯正离子自由基及其中间产物的活性增加,而且聚合产生的反应热也会使体系温度升高,聚合反应热不易排出,使得形成的聚吡咯分子链的规整性变差,分子链中出现了的缺陷,分子链的共轭程度降低,即共轭链在形成过程中受到破坏,从而限制了 π 电子在碳碳键间的相互转移,使得链内电导率下降. 表 1 中在静态聚合条件下,聚合体系反应温度为 25°C 时聚吡咯的 I_{1560}/I_{1480} 比值也确实较 0°C 时小. 因此,较低的聚合温度有利于形成高电导率的聚吡咯.

2.3 聚吡咯的形貌

为了优化聚吡咯纳米颗粒的制备条件,研究了聚合体系搅拌条件、氧化剂种类、APS/PyR 摩尔比、聚合反应温度和反应介质等对聚吡咯纳米颗粒的形成及其形貌的影响.

2.3.1 搅拌条件的影响 聚合体系在机械搅拌条件下,以 APS/Pyr 摩尔比为 1.0,于 0℃ 下 1.0 mol/L HCl 水溶液中聚合得到的聚吡咯的 SEM 图如图 4(a)所示.由图 4(a)可知,该条件下获得的聚吡咯由大部分无定型结构和直径为 200~380 nm 大小不等的亚微米颗粒组成,而且这些颗粒的界面比较模糊.而聚合体系在无机械搅拌,即静态条件下,合成的聚吡咯则是界面清晰、直径在 88~260 nm 之间的球形颗粒(图 4b),即该条件下得到了直径为

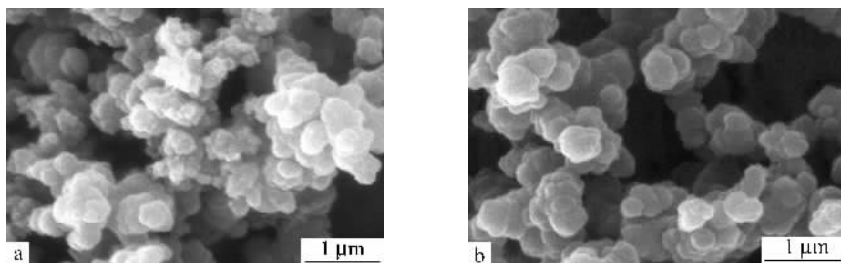


Fig. 4 SEM images of polypyrrole nanoparticles prepared in 1.0 mol/L HCl aqueous solution at 0℃ for 24 h with APS/Pyr of 1.0

a) With mechanical stirring; b) Without mechanical stirring

由以上研究结果表明,与机械搅拌条件相比,在静态条件下更有利于聚吡咯纳米颗粒的形成.这是因为聚合反应初始,吡咯在盐酸水溶液中以单体液滴形式存在.当水溶性的氧化剂过硫酸铵加入后,吡咯的氧化聚合反应在吡咯单体液滴/水的界面上进行,形成细小的聚吡咯纳米小颗粒.由于聚合是在无搅拌的条件下进行,反应生成的吡咯正离子自由基和低聚物中间产物在聚合体系中扩散速率较慢,有利于控制聚吡咯分子链的增长,而且生成的聚吡咯颗粒不会形成团聚体,从而也可以有效控制聚吡咯颗粒的尺寸和形貌.然而,对于存在机械搅拌的聚合体系,机械剪切力的作用则会促使部分聚合物颗粒的聚集,以致形成粒径大小不一、形貌不规整的团聚体,这与人们通常认为的机械搅拌会避免颗粒聚集的认识正好相反.Kaner 等^[24, 25]在苯胺的聚合研究中也发现了类似现象,在没有机械搅拌情况下,聚合得到聚苯胺纳米纤维,而在机械剪切作用下则生成不规则的聚集产物.由此可见,在聚合物制备过程中避免搅拌或震荡,也即静态条件下,可以十分有效地控制产物的尺寸和形貌.

2.3.2 氧化剂种类的影响 图 5 是以三氯化铁为氧化剂,0℃,静态条件下,FeCl₃/Pyr 摩尔比为 1.0,在 1 mol/L HCl 介质中反应得到的聚吡咯的 SEM 和 TEM 图.由图 5(a)可知,以三氯化铁为氧化剂聚合得到的聚吡咯是直径为 260~310 nm 的

88 nm 的聚吡咯纳米颗粒.该 SEM 图中显示的聚吡咯颗粒的平均粒径约为 196 nm,这与使用磺基琥珀酸双酯钠盐^[23]作阳离子表面活性剂和过硫酸铵做氧化剂所得的聚吡咯颗粒的粒径相比要小.由此说明在不使用表面活性剂的条件下,也可以很好的实现聚吡咯的纳米化.从图 4(b)看出,许多尺寸较大的颗粒实际上是由直径较小的纳米颗粒团聚在一起形成的,这可能是在样品制备的干燥过程中,使纳米颗粒团聚在一起所致.

杨梅状颗粒,而非规整的球状颗粒.从 SEM 形貌图中还可以明显的看出,这些杨梅状聚吡咯颗粒是由直径约 19 nm 的聚吡咯微小纳米纤维自组装而成;由图 5(b)中聚吡咯的 TEM 图可以得出组成这些杨梅状颗粒的微小纳米纤维直径为 7~10 nm,从而使 SEM 的结果得到进一步证实.原因在于三氯化铁的氧化性弱于过硫酸铵(FeCl₃、APS 的标准还原电位分别为 0.77、2.01),在其他反应条件均相同的情况下,以三氯化铁为氧化剂制备聚吡咯时,分子链的增长速率较慢,可以促使反应初始生产的细小聚吡咯颗粒沿其共轭链方向生长成为微小纳米纤维,这些纳米纤维进而自组装成杨梅状颗粒.由于三氯化铁氧化剂条件下制得的聚吡咯没有呈现出规整的圆球状颗粒,而且 Moon 等^[23]也发现过硫酸铵为氧化剂制得的聚吡咯颗粒的形貌和数量要好于其他氧化剂,因此在本研究中选取过硫酸铵为氧化剂制备形貌规整的聚吡咯纳米颗粒.

2.3.3 过硫酸铵/吡咯摩尔比的影响 APS/Pyr 摩尔比为 0.25 时合成的聚吡咯纳米颗粒的 SEM 和 TEM 图如图 6 所示.

由图 6(a)可以发现,此时获得的聚吡咯颗粒呈球形,颗粒直径在 74~200 nm 之间.TEM 的结果也进一步表明所得聚吡咯颗粒呈球状,其粒径大小为 43~91 nm(图 6b).图 6(a) SEM 中聚吡咯颗粒的平均粒径为 125 nm,比 APS/Pyr 摩尔比为

1.0 时聚吡咯颗粒的平均粒径小许多,而且颗粒的粒径大小比较均匀,团聚程度较小,颗粒的形貌也明显较好于 APS/Pyr 摩尔比为 1.0 时合成的聚吡咯颗粒形貌(图 4b)。这些结果表明氧化剂用量

对聚吡咯纳米颗粒的形成影响显著,较低的氧化剂用量可以更好地实现聚吡咯颗粒的进一步纳米化。

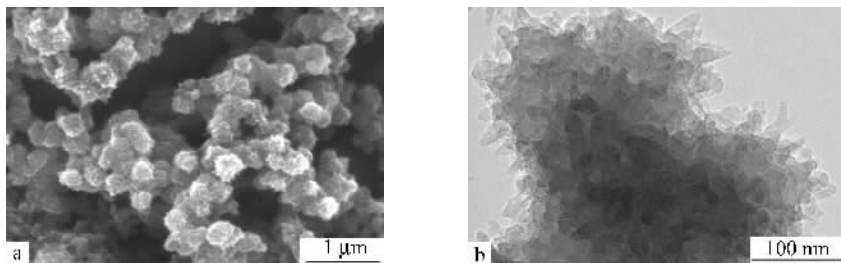


Fig. 5 SEM (a) and TEM (b) images of polypyrrole nanoparticles prepared in 1.0 mol/L HCl aqueous solution at 0°C for 24 h with FeCl₃/Pyr of 1.0 without mechanical stirring

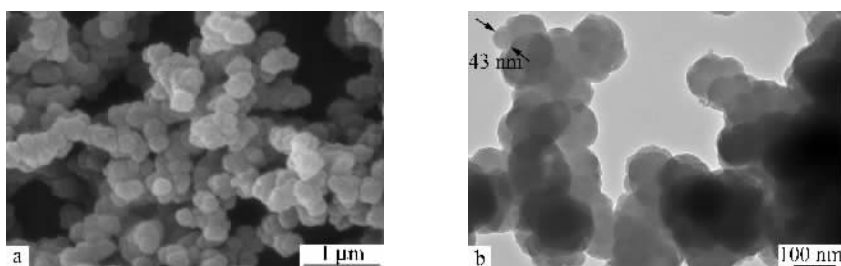


Fig. 6 SEM (a) and TEM (b) images of polypyrrole nanoparticles prepared in 1.0 mol/L HCl aqueous solution at 0°C for 24 h with APS/Pyr of 0.25 without mechanical stirring

2.3.4 聚合反应温度的影响 图 7 是 25°C 静态条件下制得的聚吡咯纳米颗粒的 SEM 图。从图 7(a)可以看出 25°C 条件下得到的聚吡咯纳米颗粒的粒径较小,直径在 40 ~ 130 nm 之间,平均直径约为 100 nm。在图 7(b)还可以观察到,25°C 时形成的聚吡咯中有大量直径为 20 ~ 30 nm 的颗粒存在,而且较为明显的团聚在一起,这是因为小的纳米颗粒具有更大的比表面积,在样品制备的干燥过程中更易引发团聚。同时尺寸较大的颗粒也

是由直径约 100 nm 的颗粒聚集在一起。很显然,与图 6(b)中 0°C 条件下的聚吡咯纳米颗粒的大小相比,25°C 下获得的颗粒尺寸较小。但是 25°C 下获得的颗粒粒径大小不够均匀,而且形状不很规整。可能在较低反应温度下,吡咯的聚合反应速率低,利于颗粒的缓慢增长,从而形貌较规整。这说明较低的反应温度比较适合大小均一、规整形貌聚吡咯纳米颗粒的形成。

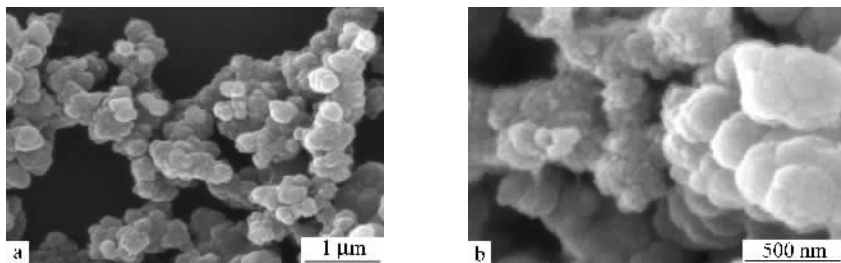


Fig. 7 SEM images of polypyrrole nanoparticles prepared in 1.0 mol/L HCl aqueous solution at 25°C for 24 h with APS/Pyr of 1.0 without mechanical stirring

2.3.5 聚合反应介质的影响 除了采用 1.0 mol/L HCl 水溶液为聚合反应介质外,还分别选用了蒸馏水和 0.1 mol/L NaOH 溶液为反应介质以研

究它们对聚吡咯颗粒尺寸和形貌的影响,如图 8 所示。

在静态条件下以蒸馏水为反应介质(图 8a)制

备的聚吡咯呈现边界清晰的球形颗粒,其直径为 40 ~ 220 nm,平均直径是 180 nm,该粒径尺寸大小与在 1.0 mol/L HCl 介质中生成的聚吡咯颗粒的直径相差不多.而以氢氧化钠为介质(图 8b)反应得到的聚吡咯颗粒的直径在 58 ~ 185 nm 之间,平均直径是 121 nm,比同等条件下在盐酸和水介质中获得的聚吡咯颗粒的直径要小.由此说明聚合反应介质的

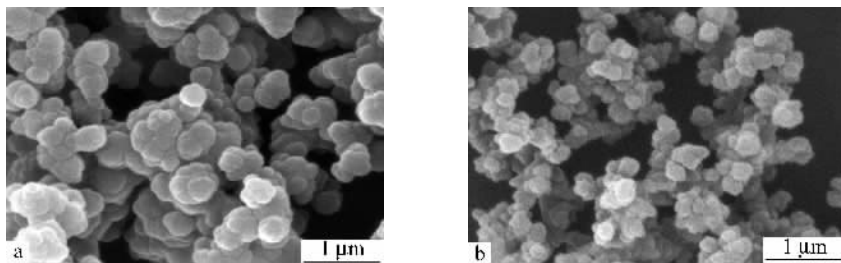


Fig. 8 SEM images of polypyrrole nanoparticles prepared with APS/Pyr of 1.0 at 0°C for 24 h without mechanical stirring in different medium
a) Distilled water; b) 0.1 mol/L NaOH aqueous solution

3 结论

以过硫酸铵为氧化剂,采用无模板、无表面活性剂静态化学氧化聚合法合成了高产率(93%)聚吡咯纳米颗粒,并且聚合反应条件如搅拌条件、氧化剂种类、过硫酸铵/吡咯摩尔比、聚合反应温度

类型对聚吡咯纳米颗粒的形貌和尺寸都有很大影响.因为使用过硫酸铵为氧化剂进行吡咯的聚合时存在质子的释放过程,使得聚合体系的 pH 值随反应的进行而逐渐降低,采用蒸馏水、NaOH 作为反应介质时就会改变聚合体系的初始酸碱性质,较高的起始 pH 值会改变吡咯聚合的结构及氧化态,导致其尺寸和形貌的不同^[26].

和反应介质类型都会对聚吡咯颗粒的粒径和形貌产生影响.以过硫酸铵为氧化剂、较低的氧化剂/单体摩尔比,较低的聚合温度有利于聚吡咯纳米颗粒的静态聚合法合成,可以获得直径为 43 nm、颗粒大小均匀的球形聚吡咯纳米颗粒.该方法简便易行,利于聚吡咯纳米颗粒的大量生产及应用.

REFERENCES

- Hatchett D W, Josowicz M. *Chem Rev*, 2008, 108: 746 ~ 769
- Shirsat M D, Too C O, Wallace G G. *Electroanal*, 2008, 20: 150 ~ 156
- Lee J W, Serna F, Schmidt C E. *Langmuir*, 2006, 22: 9816 ~ 9819
- Vercelli B, Zotti G. *Chem Mater*, 2006, 18: 3754 ~ 3763
- Song H K, Palmore G T R. *Adv Mater*, 2006, 18: 1764 ~ 1768
- Wu J, Li Q, Fan L, Lan Z, Li P, Lin J, Hao S. *J Power Sources*, 2008, 29: 1 ~ 5
- Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 268 ~ 272
- Rost H, Ficker J, Alonso J S, Leenders L, McCulloch L. *Synth Met*, 2004, 145: 83 ~ 85
- Jang J, Oh J H, Stucky G D. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4016 ~ 4019
- Wang H, Lin T, Kaynak A. *Synth Met*, 2005, 151: 136 ~ 140
- Nuraje N, Su K, Yang N, Matsui H. *ACS Nano*, 2008, 2: 502 ~ 506
- Moreno J S, Panero S, Scrosati B. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2154 ~ 2160
- Menon V P, Lei J, Martin C R. *Chem Mater*, 1996, 8: 2382 ~ 2390
- Zhang X Y, Manohar S K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14156 ~ 14157
- Son A J R, Lee H, Moon B. *Synth Met*, 2007, 157: 597 ~ 602
- Kim J Y, Kim J T, Song E A, Min Y K, Hamaguchi H. *Macromolecules*, 2008, 41: 2886 ~ 2889
- Saravanan C, Shekhar R C, Palaniappan S. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 342 ~ 348
- Zhong W B, Liu S M, Chen X H, Wang Y X, Yang W T. *Macromolecules*, 2006, 39: 3224 ~ 3230
- Zhang X, Zhang J, Song W, Liu Z. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1158 ~ 1165
- Cho G, Fung B M, Glatzhofer D T, Lee J S, Shul Y G. *Langmuir*, 2001, 17: 456 ~ 461
- Lu G, Li C, Shi G. *Polymer*, 2006, 47: 1778 ~ 1784
- Huang K, Wan M X, Long Y Z, Chen Z J, Wei Y. *Synth Met*, 2005, 155: 495 ~ 498

- 23 Son A J R, Lee H, Moon B. *Synth Met*, 2007, 157: 597 ~ 602
24 Huang J X, Kaner R B. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5817 ~ 5821
25 Li D, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 968 ~ 975
26 Venancio E C, Wang P C, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2006, 156: 357 ~ 369

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE NANOPARTICLES VIA UNSTIRRED POLYMERIZATION

LÜ Qiufeng, WENG Zhiyong

(*College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108*)

Abstract Polypyrrole nanoparticles with a high yield (93%) were synthesized by using unstirred polymerization in the absence of any template or surfactant. The structure, electroconductivity and morphology of the polypyrrole nanoparticles were characterized by FT-IR, wide angle X-ray diffraction, four-probe techniques, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy (TEM). The particle size and morphology of polypyrrole nanoparticles were systematically studied by changing synthetic conditions, such as oxidant type, molar ratio of ammonium persulfate (APS) to pyrrole, polymerization temperature and reaction medium species. It was found that the particle size and morphology of the polypyrrole nanoparticles varied significantly with the above-mentioned polymerization parameters. Using different synthetic conditions, we can control the diameters of polypyrrole nanoparticles ranging from 40 nm to 260 nm. The preparation conditions of ammonium persulfate as an oxidant, APS/pyrrole molar ratio of 0.25, at a polymerization temperature of 0°C are optimal for the unstirred polymerization synthesis of polypyrrole nanoparticles. TEM images revealed that uniform polypyrrole nanoparticles in diameters of 43 nm were prepared in 1.0 mol/L HCl aqueous medium at 0°C (using an ice bath) with APS/pyrrole molar ratio of 0.25. The room-temperature electroconductivity of the hydrochloride doped polypyrrole disk is up to 5.5 S/cm.

Keywords Polypyrrole, Unstirred polymerization, Nanoparticle, Conductivity