

β -萘磺酸掺杂聚苯胺纳米粒子的固相反应法制备及其表征*

吐尔逊·阿不都热依木 张校刚**

(新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘 要 利用固相反应法制备了 β -萘磺酸掺杂的聚苯胺纳米粒子,并以红外光谱(FTIR),扫描电子显微镜(SEM),透射电镜(TEM),X-射线衍射(XRD)以及粉末微电极等测试方法对其进行了表征.结果表明,固相反应法合成的 β -萘磺酸掺杂聚苯胺粒子直径为30~50 nm,聚苯胺分子链排列有序,晶化率较好.粉末微电极的循环伏安测试表明, β -萘磺酸掺杂聚苯胺有较好的电化学活性.

关键词 聚苯胺,固相反应,纳米粒子,晶化率

聚苯胺(PANI)因其良好的热稳定性和化学稳定性而成为当前研究最多的导电聚合物之一,并已在电子,能量储存,催化剂,生物化学感应器,光学,光电学等领域得到广泛的应用^[1,2].聚苯胺的物理和化学性质,如导电率,电化学性质,溶解性等随着聚苯胺(PANI)粒子的尺寸和形貌而发生变化,尤其是纳米级聚苯胺(PANI)粒子具有良好的掺杂性,高的晶化率,可均匀分散等特点,表现出特殊的电学,光学,光电学性质^[3].因此制备纳米级聚苯胺(PANI)粒子具有重要的研究价值.微乳液法由于操作简便,所得粒子尺寸可控,粒径分布窄,被广泛用于制备聚苯胺(PANI)纳米粒子的制备,但是聚合反应速度较慢,而且聚合物分子排列无序,无定形^[4].

固相有机化学反应作为绿色化学的重要组成部分是近年来发展起来的新领域^[5,6].固相有机化学反应中,反应物分子受晶格的控制,运动状态受到很大限制,因此表现出比溶液更高的反应效率及反应选择性,不仅减少能耗,节约溶媒,而且提高了空间效率^[6].固相法合成聚合物文献报道较少^[7,8].本文利用固相反应法制备出了掺杂有 β -萘磺酸的聚苯胺纳米粒子,并以红外光谱(FTIR),扫描电子显微镜(SEM),透射电镜(TEM),X-射线衍射(XRD)以及粉末微电极等测试方法,对其进行了表征,并对反应条件进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺 AR级(西安化学试剂厂),蒸馏后使用, β -萘磺酸 AR级(百灵威,进口分装),过硫酸铵 AR级(西安化学试剂厂),其它试剂均为化学纯.

1.2 苯胺聚合

将玛瑙研钵进行预冷处理,置于冰盐浴中温度保持在0℃左右.再将微量(约为1 mL)蒸馏水与苯胺单体(0.01 mol)等摩尔的 β -萘磺酸溶解置于玛瑙研钵中,滴加苯胺单体研磨,体系生成白色糊状固体,继续研磨10 min后,再分批加入已研细好的过硫酸铵(苯胺单体和过硫酸铵的摩尔比为2:1),研磨,并温度计检测,反应物颜色从微黄到褐色再到绿色最后变成墨绿色,20 min后停止,然后先后用乙醚,乙醇和水冲洗过滤数次,直至滤液为无色.60℃真空干燥48 h,研磨后得到墨绿色的 β -萘磺酸掺杂聚苯胺,产率为70%,苯胺单体的转化率为29.4%.

1.3 样品分析测试方法

通过美国 BIORAD 公司 HL5500 Hall System 四探针仪测得导电率为 $17 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$.

产物中 β -萘磺酸的含量通过 EDX 测试得到硫的质量分数,计算获得产物中 β -萘磺酸的含量为58%.

粉末样品经 KBr 压片,在 Bruker Equinox-55 红外光谱仪进行红外光谱测试,扫描波数范围为400~4000 cm^{-1} 之间.

用德国 Leol430VP 扫描电子显微镜进行 SEM

* 2002-12-17 收稿,2003-03-11 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50143023)及中科院西部之光资助项目;** 通讯联系人

测试.

取少许所制样品置于无水乙醇中,超声震荡使粒子尽量分散,于日本理学 H-600 型电子显微镜下作透射电镜测试.

以日本理学 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测定, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$.

循环伏安测试采用 CHI660 电化学工作站,三电极体系,工作电极为自制金微电极 ($\phi = 125 \mu\text{m}$),使用前超声清洗,再用王水腐蚀,蒸馏水洗数次,待干燥后,将聚合物嵌入到微孔中,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱 (FT-IR)

图 1 是固相反应法合成的掺杂有 β -萘磺酸的聚苯胺红外光谱图. 如图所示,在 673 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1559 cm^{-1} 处有较强的吸收峰. 1027 cm^{-1} , 673 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_3^-$ 基团的吸收特征峰. 800 cm^{-1} 为二取代苯的 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰, 1133 cm^{-1} 为 $\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ 模式振动特征吸收峰, 1298 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动特征吸收峰, 1488 cm^{-1} 为苯式苯环的骨架振动特征吸收峰, 1559 cm^{-1} 为 $\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ 骨架的振动特征吸收峰^[9]. β -萘磺酸掺杂聚苯胺的各个峰值与本征态聚苯胺吸收峰相比向低频方向移动,而且吸收峰的宽度明显增大,这是由于 β -萘磺酸的 $-\text{SO}_3^-$ 基团是较强的拉电子基团,当它掺杂于聚苯胺后,使得聚苯胺主链的电子云密度降低,从而在聚合物骨架周围产生了正电荷^[10]. 这说明所合成的聚苯胺具有良好的掺杂性.

2.1 微观形态与结晶性能

图 2 是固相反应法合成的掺杂有 β -萘磺酸的聚苯胺扫描电镜图. 从图中可以看出,尽管部分颗粒聚集在一起,从分散的聚合物颗粒直径来看,颗粒大小基本上小于 50 nm ,呈球状. 图 3 是固相反应法合成的 β -萘磺酸掺杂聚苯胺透射电镜照片 (放大倍数为 8×10^4 倍),可以看出其微观形貌为球状,大小为 $30 \sim 50 \text{ nm}$. 本文采用固相法合成聚苯胺时,微量溶剂在固体表面形成一层液膜加快固相反应速度^[11],液膜内, β -萘磺酸起乳化

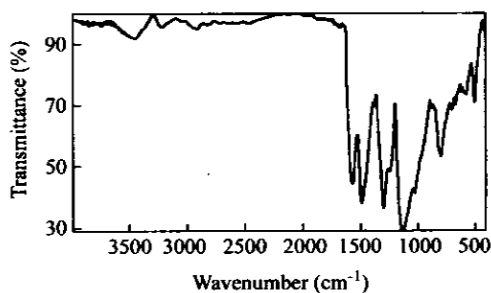


Fig. 1 FT-IR spectrum of polyaniline doped with β -naphthalenesulfonic acid

和掺杂作用,因此 β -萘磺酸苯胺盐在微溶剂中乳化,使得聚苯胺颗粒尺寸纳米范围内,而且苯胺与 β -萘磺酸形成盐成为固体,固相反应在固体表面分子之间进行,因此聚合物颗粒的团聚受到阻碍,分布均匀.

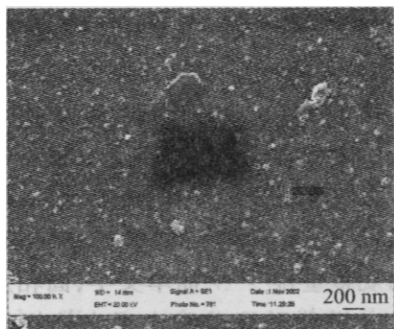


Fig. 2 SEM image of polyaniline doped with β -naphthalenesulfonic acid



Fig. 3 TEM photograph of polyaniline doped with β -naphthalenesulfonic acid

图 4 为固相反应法合成的 β -萘磺酸掺杂的聚苯胺的 X 射线粉末衍射图. 在 $2\theta = 16^\circ, 18.5^\circ$,

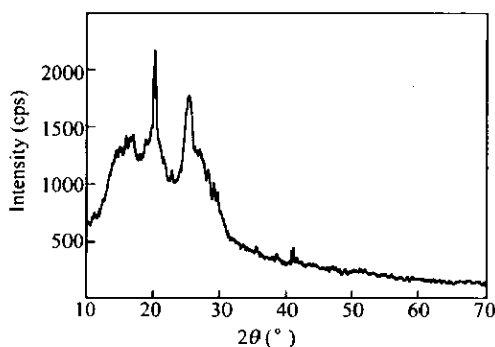


Fig. 4 XRD pattern of polyaniline doped with β -naphthalenesulfonic acid

20°, 25°处有较强的衍射峰,说明所得聚苯胺的晶化率比较好.利用低温(-20℃)固相法合成聚苯胺时,低温使苯胺成固体,以杂多酸做为酸给予体,在研磨下氧化聚合,所得到的杂多酸掺杂聚苯胺分子排列有序,X射线粉末衍射图有较强的衍射峰,归结为固相反应合成聚苯胺是聚合物分子链的刚性增加,排列有序^[8].溶液法制备的 β -萘磺酸掺杂聚苯胺有比较好的结晶性能,归结为 β -萘磺酸掺杂使聚合物骨架之间由于 β -萘磺酸的隔离作用阻挡了聚苯胺链的紧密排列,有利于聚合物链的规整重排^[9,10].而本文中,固相反应法合成的掺杂 β -萘磺酸聚苯胺表现出较好的分子排列有序性,高的晶化率很大程度上因归结为 β -萘磺酸的掺杂,但是也有固相反应的贡献.

2.3 制备条件的选择

在固相法制备聚苯胺过程中,用微量水做为溶剂将 β -萘磺酸溶解,再加入苯胺与 β -萘磺酸形成盐成为固体,微量溶剂不足以使生成的固体溶解,而形成不分层的糊状体系,加入过硫酸铵后,在液膜内溶解,反应速度较快.如果没有微量水作为溶剂,苯胺与 β -萘磺酸作用很缓慢,而且体系粘性很大,不利于研磨,加入了过硫酸铵后,反应物颜色变化要比微量水作溶剂聚合慢的多.因此加入微量水对整个固相反应起非常重要作用.苯胺聚合反应过程是自由基阳离子反应过程,为放热反应.溶液法制备聚苯胺,靠溶液散去热量.固

相反应法合成聚苯胺时采用微量溶剂,而且反应速度比液相反应要快,当研磨到一定程度时,瞬间放出大量热量,微量溶剂无法散去这部分热量,而且本身全部挥发,导致聚合物结构受到破坏,呈黑色.因此固相合成须采用低温研磨,而且研磨要轻,温度检测,防止反应速度过快,产生大量热量.本文采用 β -萘磺酸作为掺杂和乳化剂,在低温情况下(0℃左右), β -萘磺酸从水溶液中析出一部分,另一部分在水溶液中,滴加的苯胺与水溶液中 β -萘磺酸作用成生盐,放热.这又使析出来的 β -萘磺酸重新溶解,继续与苯胺作用.研磨会使整个过程很快进行,最后得到糊状反应物.这时,分批加入氧化剂研磨,是为了防止局部浓度过高导致反应速度过快产生大量热量.多次尝试发现,一般整个反应不宜太长,约为0.5 h.

2.4 循环伏安曲线

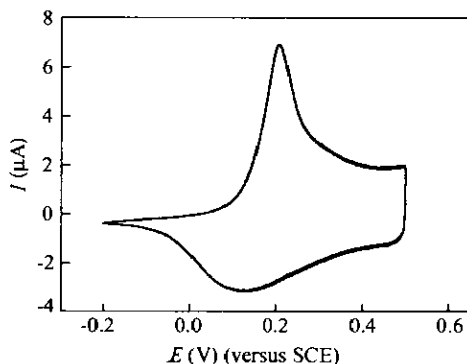


Fig. 5 Cyclic voltammogram of polyaniline doped with β -naphthalenesulfonic acid in 1 mol/L H_2SO_4 solution
Sweep rate: 50 mV/s

图5是固相法合成的掺杂有 β -萘磺酸的聚苯胺在1 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线.0.2~0.5 V之间,掺杂有 β -萘磺酸的聚苯胺的氧化还原反应有一对氧化峰和还原峰,峰形成对称分布,氧化峰电位在0.26 V,还原峰电位在0.13 V,与文献报道一致^[12],多次循环峰形不发生变化,表现出较好的电化学活性.

REFERENCES

- 1 Zeng X R, Ko T M. *Polymer*, 1998, 39: 1187 ~ 1195
- 2 Conway B E. *Journal of Electrochemistry Society*, 1991, 138(6): 1359 ~ 1548
- 3 Xia H S, Wang Q. *Journal of Nanoparticles Research*, 2001, 3: 401 ~ 411
- 4 Gan L M, Chew C H, Chen L M. *Polymer Bulletin*, 1993, 31: 347 ~ 356
- 5 Zhou Y M (周益明), Xin X Q (忻新泉). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 1999, 15(3): 273 ~ 292
- 6 Wang L M (王兰明). *Chemistry* (化学通报), 1992, (6): 14 ~ 18
- 7 Suzuki M, Yatsugi Y. *Chemical Communication*, 2002, 163 ~ 163
- 8 Gong J, Cui X J. *Synthetic Metals*, 2002, 129: 187 ~ 192
- 9 Huang J, Wan M X. *Journal of Polymer Science*, 1999, 37: 151 ~ 157
- 10 Moon Y B, Cao Y J, Smith P, Heeger A. *Journal of Polymer Communication*, 1989, 30: 196 ~ 200
- 11 Lei L X (雷立旭), Xin X Q (忻新泉). *Chemical Bulletin* (化学通报), 1997, (2): 1 ~ 7
- 12 Vivier V, Cachet-Vivier C. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 253 ~ 262

SOLID-STATE REACTION SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE NANOPARTICLES DOPED WITH β -NAPHTHALENESULFONIC ACID *

Abdiryim Tursun, ZHANG Xiaogang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Wulumuqi 830046)

Abstract Nanoparticles of polyaniline have attracted increasing attention for their smaller size and large surface area which may promote more effective doping, overcome the problem of process ability and lead to special electrical, optical, opto-electrical properties. In this work, polyaniline nanoparticles doped with β -naphthalenesulfonic acid were prepared by a novel solid-state reaction synthesis method. Polyaniline was characterized by FT-IR, XRD and cyclic voltammogram on powder cavity microelectrode. The morphology of polyaniline particles was studied through SEM and TEM, and the electrical conductivity of pellets formed with polyaniline nanoparticles was measured by using a four-probe apparatus. Results showed that the average size of polyaniline particles doped with β -naphthalenesulfonic acid obtained by this method was 30 ~ 50 nm, and the polyaniline particles were spherical in shape. The measured electrical conductivity of pellets formed with polyaniline nanoparticles was 17 S/cm. XRD measurements indicated that the polyaniline nanoparticles were crystalline. The cyclic voltammogram of polyaniline nanoparticles on powder microelectrode showed good electrochemical properties.

Key words Solid-state reaction synthesis, Polyaniline, Nanoparticles