

界面扩散聚合法制备樟脑磺酸掺杂聚苯胺纳米管或 纳米纤维及其电化学电容行为研究*

辛凌云 张校刚**

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

摘 要 利用界面扩散聚合法制得了樟脑磺酸掺杂聚苯胺纳米管或纳米纤维.扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表明所生成的聚苯胺纳米管径与樟脑磺酸浓度成反比,且低浓度的苯胺和掺杂剂有利于管状及纤维状聚苯胺的形成.充放电测试结果表明,聚苯胺纳米管在5 mA放电时电容值可达249 F/g,比相同条件下聚苯胺纳米纤维的比电容高14.7%,而比聚苯胺粉末的比电容高41.5%.

关键词 掺杂聚苯胺, 纳米管, 界面聚合法

近年来,具有微米或纳米级的微球、微管等特殊结构的导电聚合物材料^[1-3],成为高分子学家们研究的热点.这类材料除了具有其它纳米或微米材料一样的高比表面积外,还具有优良的导电性能,这使其具有更大的应用潜力和研究价值,有望在电子学、非线性光学、光电子学、磁学及相关的纳米光电子器件上获得广泛应用^[3,4].聚苯胺具有较高的电导率,较好的环境稳定性,且原料廉价易得,合成方法简便,已成为最有前途的导电高分子之一^[5-7].在聚苯胺的制备当中,模板法是一种常用制备纳米材料的方法^[8,9].然而,它只能合成出纳米级短原纤或一端与膜相连的毛刷状结构,而且必须去除模板后使用.界面聚合法采用静态界面(即有机相和水相界面)发生聚合反应,不仅能一步合成聚苯胺的纳米纤维或纳米管,而且能生成克级以上的产物^[10-12].本文利用这种界面扩散聚合法合成了樟脑磺酸掺杂聚苯胺纳米管及纤维,通过扫描电镜、透射电镜和红外光谱对所得到的聚合物膜进行了表征,并分析了影响纳米管及纤维的形成因素,进一步研究了其电化学电容性质.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本理学 Hitachi-600 型电子显微镜;德国 Leol430VP 扫描电子显微镜;BRUKER-EUINOX-55 红外光谱仪,扫描波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} ;美

国 CHI660 电化学工作站.

苯胺经过减压蒸馏后配制成所需浓度的溶液; CCl_4 , $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ 等均为分析纯.

1.2 掺杂聚苯胺纳米管及纤维的合成

将重蒸过的苯胺溶解在预先冷却的有机溶剂 CCl_4 中(0 ~ 5℃),将过硫酸铵和樟脑磺酸溶解在预先冷却的蒸馏水中,然后将苯胺(CCl_4)溶液移入圆底烧瓶中,并小心移入过硫酸铵水溶液.这时,有机相与水相之间形成界面,3 ~ 5 min 后,绿色的聚苯胺出现在界面上,并逐渐向水相中扩散;24 h 后,水相中完全充满了绿色的聚苯胺.过滤后,收集产物经无水乙醇洗涤,在真空干燥箱中(40℃)干燥 48 h,备用.将部分样品用无水乙醇超声振荡,涂于导电玻璃上用于 SEM 测试.

1.3 掺杂聚苯胺纳米管及纤维的电化学测试

样品的电化学测试是将掺杂聚苯胺与乙炔黑以 5/2 (质量比)混合,滴入少量聚四氟乙烯(PTFE)稀乳液和 H_3PO_4 (5 mol/L)拌匀并成粘稠状,组装成对称电化学电容器,中间隔膜为 PVA 与 H_3PO_4 以 3/2 混合浇铸而成的凝胶固体电解质膜.利用 CHI660A 电化学工作站研究其电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 合成条件对掺杂聚苯胺纳米管及纤维的影响

如图 1(a)和(b)所示,苯胺单体的浓度对纳米管及纤维的形成有很大影响.当苯胺浓度为

* 2004-03-16 收稿,2004-06-25 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20403014);** 通讯联系人

0.1 mol/L 时,可以观察到大量直径为 80 nm 左右的聚苯胺纳米管或纤维;而当苯胺浓度增加到 0.2 mol/L 时,出现了近似椭圆形的聚苯胺纳米粒子,几乎没有管状或纤维状的聚苯胺.当苯胺的浓度过高时,界面上生成的聚苯胺来不及扩散到水相中,从而产生了新核中心,致使聚合反应速度加快,阻碍了聚苯胺链的进一步增长.因此,较低浓度的苯胺有利于纳米管的生成.同样,只有当苯胺与樟脑磺酸的浓度比例大于 1:1(摩尔比),且苯胺单体的浓度至多为 0.1 mol/L(CCl_4),管状或纤维状

的聚苯胺才能形成.当引入樟脑磺酸的浓度相对小时,聚苯胺能形成小直径的纳米管或纤维(图 1c);当樟脑磺酸的浓度增加至 0.1 mol/L 时,聚苯胺的直径也增加至 300 nm 左右,并且纳米管或纤维的长度也有所减少(图 1d).表 1 列出了在不同浓度樟脑磺酸作用下的形貌以及尺寸变化的数据,从表中,可以看出随着樟脑磺酸比例的增加,聚苯胺纳米管的直径在相应增加.因为,樟脑磺酸作为掺杂剂时,分子的空间位阻效应阻碍了聚苯胺链的增长,从而抑制了纳米管或纤维的形成.

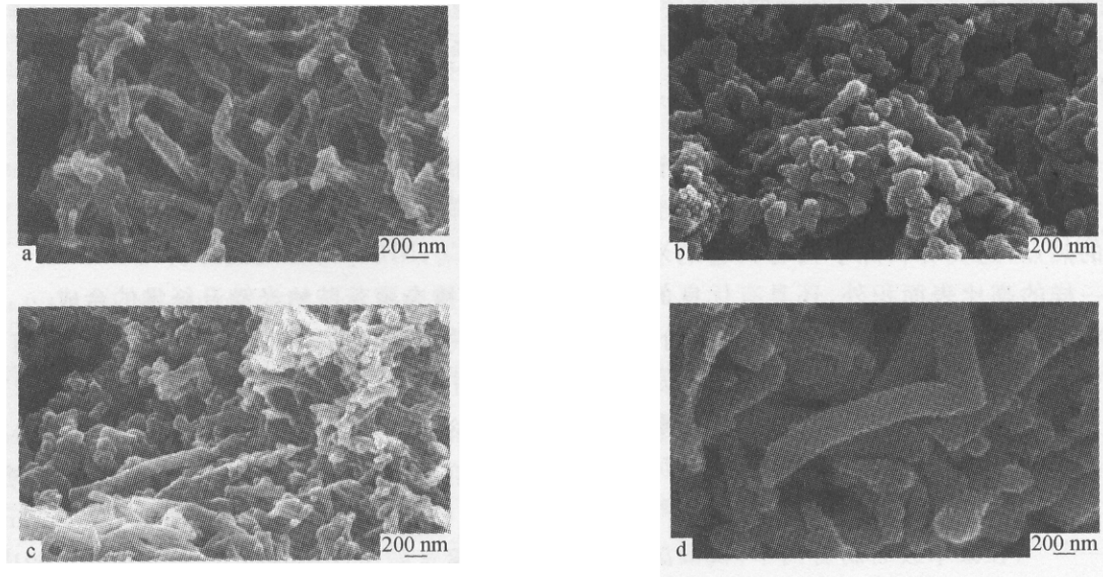


Fig. 1 The SEM images of PANI
a) ANI = 0.1 mol/L; b) ANI = 0.2 mol/L; c) ANI = 0.1 mol/L and ANI/CSA = 2:1; d) ANI = 0.1 mol/L and ANI/CSA = 1:1

Table 1 The morphology and diameter of PANI in different PANI/CSA ratio

PANI-CSA	3:1(PANI/CSA)	2:1	3:2	1:1
Morphology	Some tube or fibril; some particle	Tube or fibril	Some tube or fibril; some particle	Some tube or fibril; some particle
Diameter(nm)	ca. 40	ca. 100	ca. 150	ca. 300

此外,反应时间对纳米管的形成也有影响.从图 2 可以看出,在 16 h 时间里,聚苯胺链开始加长;在 16~24 h 时间里,大量聚苯胺纳米管形成,外管径大约为 80 nm,内管径大约为 30 nm,长度约为 1~2 μm ;在 24~36 h 时间里,聚苯胺纳米管不再增长,并随着时间的增加,聚苯胺纳米管内外表面的苯胺单体继续与氧化剂作用,形成聚苯胺纳米粒子,并粘附于聚苯胺的内外表面,从而使聚苯胺纳米管变成纳米纤维.

2.2 掺杂聚苯胺的 IR 表征

图 3 给出了掺杂聚苯胺的红外谱图.从图中可清楚看到,在 1600 和 1500 cm^{-1} 左右出现了两个强峰,分别为聚合物链中醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动

和苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,它们存在于所有导电聚合物链中;1300 cm^{-1} 左右的峰为醌式有关的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动;1250 cm^{-1} 左右的小峰为苯式有关的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动;1160 cm^{-1} 左右的峰为醌环的模式振动;814 cm^{-1} 左右的峰对应为 1,4 取代苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动.然而,管状与粉末状聚苯胺相比,管状聚苯胺在 1600 cm^{-1} 处峰红移到了 1574 cm^{-1} ,1500 cm^{-1} 处峰红移到 1485 cm^{-1} 处.以上变化说明聚苯胺经充分掺杂后,亚胺基($-\text{N}=\text{}$)变成了氮正离子自由基,该正离子的正电荷分离域到了胺基氮上与苯环上.虽然电子与电荷在分子链中的离域化作用增强,但却使醌式与苯式结构中的电子云密度下降,相应键的力

常数下降,从而发生红移.因此,可以得出管状聚苯胺的峰发生红移,表明管状聚苯胺的形成使聚

苯胺分子结构发生变化,有利于聚苯胺发生掺杂.

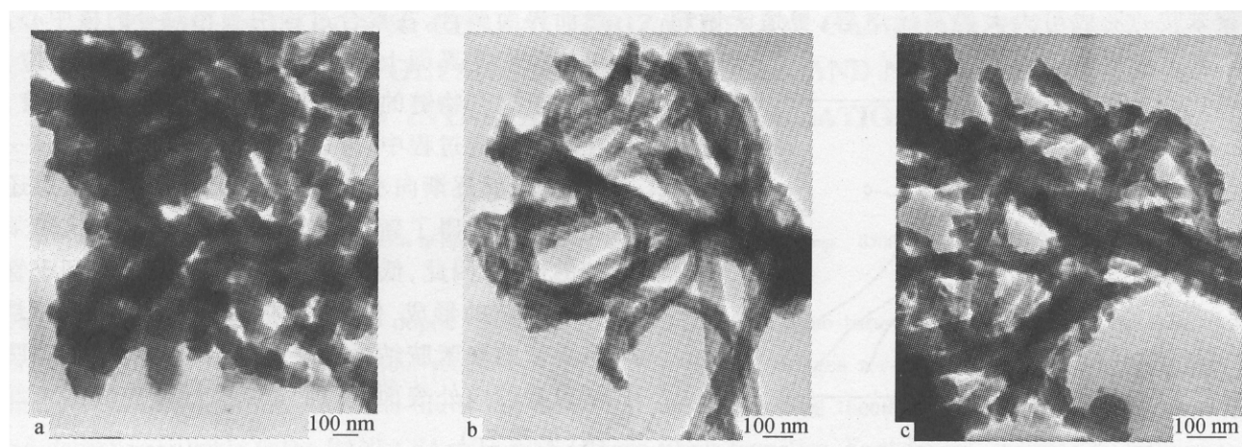


Fig. 2 The TEM images of PANI in ANI = 0.1 mol/L and ANI/CSA = 2:1
a) 16 h; b) 24 h; c) 36 h

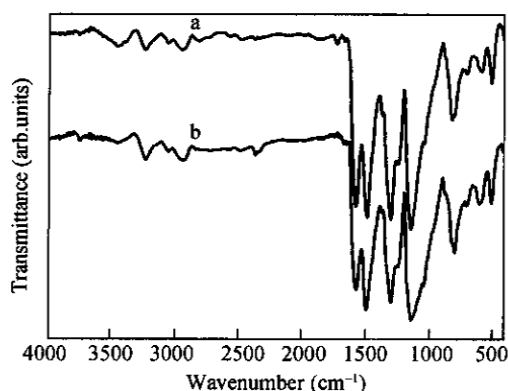


Fig. 3 The FTIR spectra of (a) granular PANI, (b) PANI nanotubes

2.3 掺杂聚苯胺的 UV-Vis 表征

为了进一步验证管状聚苯胺比粉末状掺杂效果好,我们测定了其固相的紫外可见光谱.从图4中可以清楚的看到管状聚苯胺在600~800 nm的宽峰强度要大于粉末状的.说明聚苯胺结构的改变可以改变其掺杂效果,这与红外结果一致.另外,还可以看到(a)中的峰与(b)相比,发生了蓝移现象.这不仅同聚苯胺粒径达纳米量级有关^[13],而且由于纳米管具有极大的比表面积,表面层的电子所占比例不能忽视,而表面电子与管内部的电子的行为有很大的差别,使得纳米管状聚苯胺与纳米粒子的光谱特性明显不同.即表面效应和量子尺寸效应使纳米管的能隙变得更宽,光谱吸收向短波移动.

2.4 掺杂聚苯胺纳米管及纤维的充放电测试

图5是不同形貌掺杂聚苯胺的充放电图(充

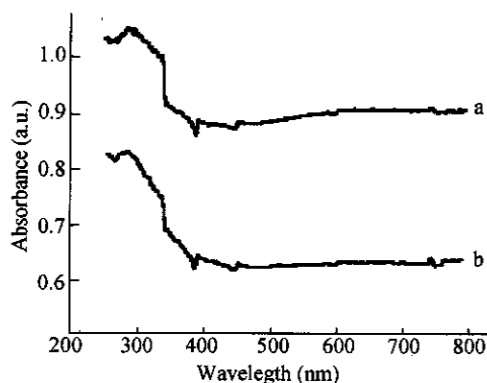


Fig. 4 The UV-Vis spectra of (a) PANI nano-tubes, (b) granular PANI

放电流均为5 mA).从图中可以看出,在相同充放电电流下,管状聚苯胺的电容量比粉末状和纤维状的都要高.因为纳米管有序结构的产生,使聚合物链很难弯曲和断裂^[14],导致聚合物链上有整齐的 π - π 共轭键的形成(聚合物导电主要依赖于共轭键的形成).当载流子在管内聚合物链中传输时,这种整齐的共轭大 π 键能加速载流子的传输,增加电导率,使电容量提高.另一方面当载流子在管间传输时,由于管状聚苯胺大的比表面积,能相应增加载流子的嵌入和脱出,从而也能使电容值增加.因此,管状或纤维状聚苯胺的电容值远远大于粉末状聚苯胺.然而,纤维状聚苯胺的电容值又小于管状的电容值,说明纤维状聚苯胺内外表面所生成的聚苯胺纳米粒子阻碍了载流子的传输.进一步由放电曲线和电极活性物质的总量计算出各电容器的比容量,所得结果如表2所示.

由表2可见,管状聚苯胺的比电容可达

249 F/g, 比纤维状聚苯胺的比电容增大 14.7%, 比粉末状聚苯胺的比电容增大 41.5%。因此, 管状聚苯胺的形成可大大提高比电容, 更适于做超电容器电极材料。

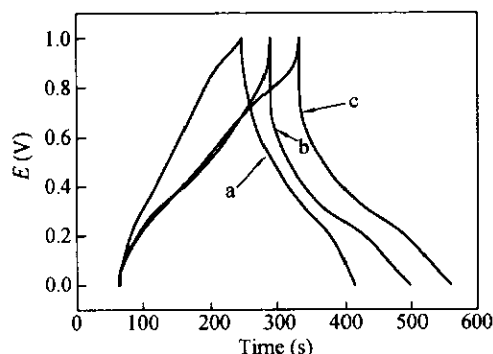


Fig. 5 The charge/discharge curves of (a) granular PANI (b) fibrous PANI (c) tubular PANI

Table 2 Specific capacitances of different morphology PANI

Samples	Capacity (mF)	Mass of active materials (mg)	Specific capacity ($F \cdot g^{-1}$)
Granular PANI	880	5	176
Fibrous PANI	1085	5	217
Tubular PANI	1245	5	249

2.5 掺杂聚苯胺纳米管及纤维的形成机理

传统的氧化聚合苯胺一般得到的是粉末状的聚苯胺, 本文利用静止界面聚合却制备出管状或

纤维状的聚苯胺。在单相合成中, 每一个苯胺单体可以从各个方向与氧化剂发生聚合生成聚苯胺; 然而界面聚合, 在聚合过程中有相对少的核中心, 单体只能在界面上与氧化剂作用发生聚合反应, 有利于聚合物链的进一步增长, 从而形成纳米管。在整个反应过程中, 可以清楚地观察到, 聚苯胺一旦形成, 就逐渐向水相中扩散 (无论水相在上层还是下层), 阻碍了新核的产生, 减少了粉末状聚苯胺的形成。因此, 低浓度的苯胺和掺杂剂有利于管状聚苯胺的形成。但是, 如果反应时间过长, 还是有少量的聚苯胺纳米粒子形成, 并聚集在聚苯胺纳米管的内外表面, 从而使纳米管转变成纳米纤维 (见图 2c)。

综上所述, 界面扩散聚合法是一种制备管状或纤维状导电聚合物的新方法, 它具有 (1) 合成与纯化聚合物都比较简单, 省去了使用模板/消除模板的过程; (2) 合成条件易控制, 很容易产生管状或纤维状聚苯胺; (3) 能一步合成出大量聚苯胺纳米管或纤维, 具有实用价值。本文用界面聚合法合成了不同直径的掺杂聚苯胺纳米管及纤维, 发现低浓度的苯胺和掺杂剂有利于管状或纤维状聚苯胺的形成。对不同产物进行电化学电容行为的研究表明, 管状聚苯胺的比电容量大幅提高, 比纤维状聚苯胺增加了 14.7%, 比粉末状聚苯胺提高了 41.5%, 更适于做超电容器电极材料。

REFERENCES

- Wan M X, Liu J, Qiu H J, Li J C, Li S Z. *Synth Met*, 2001, 119: 71 ~ 72
- Wan M X, Wei Z X, Zhang Z M, Zhang L J, Huang K, Yang Y S. *Synth Met*, 2003, 135 ~ 136: 175 ~ 176
- Long Y Z, Chen Z J, Wang N L, Zhang Z M, Wan M X. *Physica B*, 2003, 325: 208 ~ 213
- Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *Chem Eur J*, 2004, 10: 1 ~ 6
- Huang J X, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 851 ~ 855
- Huang K, Wan M X. *Synth Met*, 2003, 135 ~ 136: 173 ~ 174
- Wang Yangyong (王杨勇), Qiang Junfeng (强军锋), Jing Xinli (井新利), Yao Sheng (姚胜). *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2003, 31 (3): 1 ~ 3
- De Vito S, Martin C R. *Chem Mater*, 1998, 10: 1738 ~ 1741
- Wang Zhen (王臻), Li Hulin (力虎林). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2002, 23 (4): 721 ~ 723
- Feng Peng (冯鹏), Ma Jianbiao (马建标), Wang Yinong (王亦农), He Binglin (何炳林). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (5): 620 ~ 624
- Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 314 ~ 315
- Yan W, Wei Z X, Hsu C S, Wan M X. *Synth Met*, 2003, 135 ~ 136: 213 ~ 214
- Xue Zhijian (薛志坚), Qi Zongneng (漆宗能), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1997, (4): 445 ~ 450
- Tchepournaya I, Vasilieva S, Logvinov S, Timonov A, Amadelli R, Bartak D. *Langmuir*, 2003, 19: 9005 ~ 9012

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CAMPHOR SULFONIC ACID DOPED POLYANILINE NANO-TUBES AND NANO-FIBRILS BY INTERFACIAL POLYMERIZATION

XIN Lingyun, ZHANG Xiaogang

(*Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046*)

Abstract camphorsulfonic acid doped polyaniline (PANI-CSA) nano-tubes and nano-fibrils fabricated by interfacial polymerization (IP) without templates. The SEM and TEM images revealed that the average diameter of obtained polymer nano-tubes or nano-fibrils was about 100 nm. It is proved that the lower concentrations of aniline and dopant were liable to the PANI-CSA nano-tube or nano-fibrils formation. Furthermore, charging-discharging tests revealed the good electrochemical capacitance performance of PANI-CSA nano-tubes. Their specific capacitance was as high as 249 F/g at 5 mA discharging compared to that of the fibrous PANI-CSA (217 F/g at 5 mA) and the granular PANI-CSA (176 F/g at 5 mA).

Key words PANI-CSA, Nano-tubes, Nano-fibrils, Interfacial polymerization