

氯化铁氧化掺杂的聚苯胺纳米纤维团簇

丁杭军^{1,2} 朱长进¹ 周智明¹ 万梅香^{2**}

(¹北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

(²北京分子科学国家实验室中国科学院化学研究所有机固体实验室 北京 100080)

摘 要 没有外加质子酸的条件下,以氯化铁为氧化剂和掺杂剂,在界面体系中由苯胺(An)采用‘无模板’的方法成功地制备了电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm 的聚苯胺纳米纤维($d = 20 \sim 30$ nm). 实验证明 FeCl_3 同时起到氧化剂和掺杂剂的双重作用,从而进一步简化了导电聚苯胺纳米纤维的合成条件. 与使用过硫酸铵为氧化剂的传统聚合方法相比, FeCl_3 较小的氧化/还原电位使产物具有较小的直径和较高的结晶性. 同时发现聚苯胺的形貌和电导率均与 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 的比例有关. FTIR, UV-Vis, XRD 结构表征证实所得的聚苯胺纳米纤维为掺杂态.

关键词 聚苯胺, 纳米纤维, 氯化铁, 无掺杂剂, 无模板法

导电聚合物因其主链的高度共轭结构和类金属的电导率,可以作为分子导线在分子器件和纳米电子器件等领域具有潜在的应用前景,近年来,具有微/纳米结构的导电聚合物的研究受到了广泛的关注^[1]. 聚苯胺(PANI)由于具有优异的物理化学性能,独特的掺杂机制,良好的环境稳定性,价廉的原料和易于合成等优点已成为最具开发前景的一类新型纳米功能材料^[2]. 制备导电聚合物微/纳米结构的方法很多,例如‘模板法’^[3,4],‘电喷法’^[5],‘表面活性剂辅助聚合’^[6],‘界面聚合’^[7~9],‘种子聚合’^[10],‘稀释聚合’^[11]等. 万梅香等^[12]提出了一种“无模板”的方法制备导电聚合物微/纳米结构,其中具有表面活性剂功能的有机大分子掺杂剂和单体通过自组装形成的超分子胶束作为微/纳米结构的‘软模板’. 其实质是一个自组装的过程,相对于其它方法而言,该法简便,廉价,其普适性和可控性已得到了广泛证实^[13~17].

但是,以前的研究都是以过硫酸铵(APS)为氧化剂,最近张丽娟等^[18]以氯化铁为氧化剂,在多种有机功能酸的掺杂作用下通过‘无模板’法得到了较高电导率(10^{-1} S/cm)的聚苯胺纳米纤维,且其纤维的直径($17 \sim 30$ nm)远小于以 APS 为氧化剂制得的纤维直径(约 150 nm),证明三氯化铁是一种制备聚苯胺纳米结构的良好氧化剂. 同时,井新利^[25]等的试验结果表明,在氧化剂 APS

存在的条件下,氯化铁可以作为掺杂剂,得到掺杂态的导电聚苯胺.

本文选用水-氯仿两相界面体系,在没有外加质子酸的条件下,以六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为氧化剂和掺杂剂,采用‘无模板’的方法制备出了电导率($10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm)和直径为 $20 \sim 30$ nm 的聚苯胺纳米纤维(PANI- FeCl_3). 详细讨论了合成条件对形貌和电导率的影响以及聚苯胺纳米纤维的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺(An, 北京化工厂)在使用前减压蒸馏. 六水合三氯化铁(分析纯, 北京化工厂), 氯仿(分析纯, 北京化工厂), 乙醇(分析纯, 北京化工厂), 乙醚(分析纯, 北京化工厂), 间甲酚(分析纯, 常州市新华活性材料研究所)等试剂未经处理.

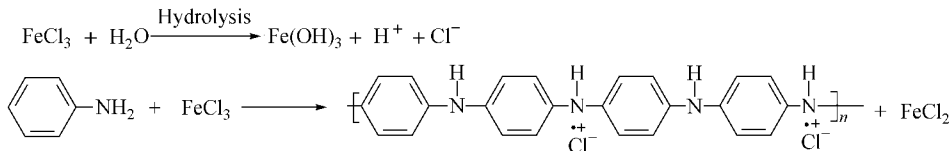
采用扫描电镜(SEM, Hitachi-530), 透射电镜(TEM, Hitachi, H-9000), 傅立叶红外(FTIR, Eouinox55, Bruker), 紫外可见吸收(UV, V-570 型紫外吸收分光光度计), X-射线衍射(XRD, D/max-2400), X-射线光电子能谱(XPS, ES-300, Kratos)等手段对产物进行结构分析和表征. 电导率是采用四电极法(four-probe method)测定, ADVATES TR6142 Programmable DC Voltage/Current

Generator 作恒流电源流, KEITHLEY 196 SYSTEM DMM 测其电压.

1.2 聚苯胺纳米纤维的制备

以氯化铁与苯胺单体的摩尔比(表示为 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$)为 6 时为例,聚苯胺纳米纤维的合成过程是将 0.2 mL 苯胺(2.0 mmol)加入到 10 mL 氯仿中,超声使其溶解,很快形成透明的均相溶液.3.24 g (12.0 mmol) 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL 去离子水中,磁力搅拌形成橘黄色的透明溶液.三氯化铁的水溶液缓慢加入溶有苯胺的氯仿中,然后在静置条件下反应,冰浴控制反应温度在 0 ~

5℃.反应首先在界面处发生,随后扩散到水相中,最终在水相中得到墨绿色的聚苯胺.吸取上层水相中的聚苯胺沉淀,过滤,滤饼先用去离子水洗至中性,再用乙醇洗至滤液为无色,最后用乙醚洗 2 ~ 3 次,真空干燥 12 h 后得到样品.氯化铁与苯胺单体的摩尔比分别为 1,2,4,6,8 和 10 等.氯化铁在做氧化剂的同时起到掺杂剂的作用,其水解产生的质子掺杂到聚苯胺分子的主链, Cl^- 作为对负离子进入聚苯胺分子,形成掺杂态的聚苯胺.氯化铁氧化聚合苯胺的方程式为:



2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的形貌及形成机理

实验发现 PANI 产物的形貌依赖于 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比,典型的形貌(SEM)如图 1 所示.可以看出,在较低的 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的条件(下 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}] < 2$),所得的聚苯胺主要由大的片状物组成,在片状物之间偶尔可见零星的几根纤维(图 1a).当 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}] = 2$ 时,聚苯胺的形貌发生较大的改变,产物主要由纤维组成,其纤维的平均直径约为 20 ~ 30 nm,且这些纤维大都紧密地缠绕

在一起,形成团簇状(图 1b).随着 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的继续增大,纤维组成的团簇有明显被拉开的趋势(图 1c),当 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 增大到 8 时,团簇进一步被拉开,明显看到在团簇之间存在长达几微米的纤维(图 1d).而在整个 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例增大的过程中,纤维的直径都没有发生大的改变,平均在 20 ~ 30 nm 左右,其值小于文献报道[7 ~ 9]的 APS 为氧化剂界面聚合得到的纳米纤维直径(30 ~ 120 nm 之间).

在界面体系中,苯胺分散于下层有机相中,氧化剂溶于上层水溶液中,当两种溶液混合后,在两

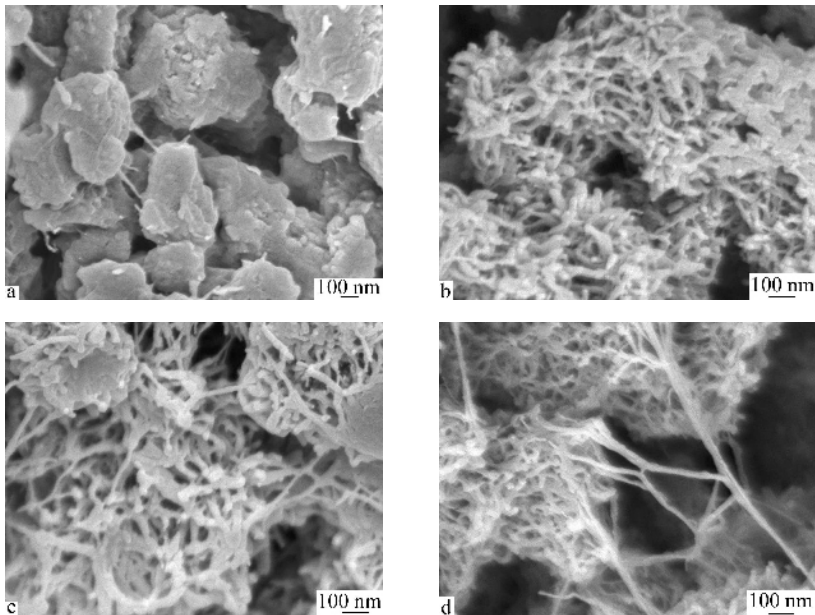


Fig. 1 Typical SEM images of PANI- FeCl_3 nanofibers prepared at different $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ ratios
a) 1:1 ; b) 2:1 , c) 6:1 ; d) 8:1

相中间出现明显的界面. 由于氧化剂是水溶性的, 不能进入到有机相中, 氧化聚合反应只能在界面处发生. 苯胺单体通过界面扩散进入水相, 由于其同时具有亲水的氨基($-\text{NH}_2$)和疏水的苯环, 故苯胺单体可在水溶液中形成球形的胶束. 这些胶束可以作为自组装微/纳米结构的“软模板”. 水溶性的 FeCl_3 在胶束/水的表面上进行氧化聚合, 由于聚苯胺具有刚性的结构, 同时链间具有较强的 π - π 相互作用, 因此, 胶束会相互融合并沿一维方向生长^[19,20], 最后自组装成为纳米纤维. 随着 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的增加, 在界面处发生快速聚合, 使得在界面处初期形成的聚合物重力加大, 而聚苯胺在形成的过程中要不断向水中扩散, 在向上的扩散力和向下的重力的相互作用下, 缠绕成团簇状的纳米纤维自然要被拉开. PANI- FeCl_3 纳米纤维的直径(20 nm)小于文献[7~9]报道的以 APS 为氧化剂得到的 PANI 纳米纤维的直径(30~120 nm). 这是由于 FeCl_3 的氧化电位($E_{\text{ox}} = 0.77 \text{ V}$)小于 APS 的氧化电位($E_{\text{ox}} = 2.05 \text{ V}$), 致使氧化聚合速度减慢所致. 另外, 我们注意到产物 PANI 的形貌与有机功能酸掺杂的 PANI 有一定的区别^[18], 可见掺杂剂的存在对产物形貌会有一定的影响.

2.2 结构及电性能

图 2 给出了氯化铁氧化掺杂聚苯胺的红外吸收光谱图. 由图可见在不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的条件下所得的 PANI 的红外吸收谱图(FTIR)是相似的. 产物均在 1580, 1495, 1302, 1141, 821 和 505 cm^{-1} 处出现较强吸收峰. 它们分别归属于醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, 苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动, $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动, $\text{C}=\text{N}$ 键伸缩振动和 1,4-取代苯环的振动^[21], 这与文献中报道的掺杂态的聚苯胺的红外光谱是一致的^[22], 说明不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例下所得的 PANI 纳米纤维有相似的主链结构. 但是醌环(1580 cm^{-1})与苯环(1495 cm^{-1})吸收峰的相对强度随 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的增大而增强, 说明随着氧化剂的增大产物的氧化程度升高.

以间甲酚为溶剂, 不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的条件下合成的 PANI 纤维的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示. 产物均在 440 nm 和 900 nm 左右有较强吸收峰. 440 nm 是与掺杂有关的电子吸收峰, 在 900 nm 处出现的长的脱尾峰为离域的极化子的吸收峰^[23], 且发现随着 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的升

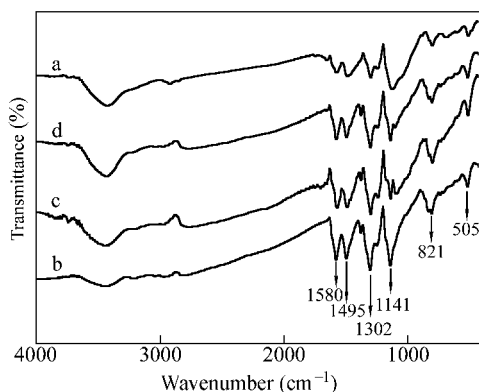


Fig. 2 FTIR of the PANI nanofibers prepared at different $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ ratios

a) 2:1 ; b) 4:1 ; c) 6:1 ; d) 8:1

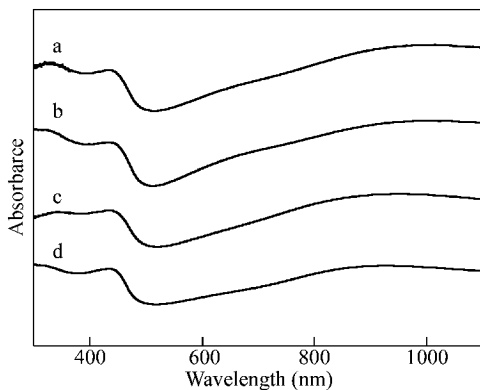


Fig. 3 UV-Visible spectra of the PANI nanofibers prepared at different $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ ratios and dissolved in *m*-cresol

a) 2:1 ; b) 4:1 ; c) 6:1 ; d) 8:1

高, 极化子的吸收峰出现蓝移, 说明其产物的氧化程度增强. 这说明在不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的条件下所得的 PANI 纤维均为掺杂态. 与红外吸收光谱的分析结果一致.

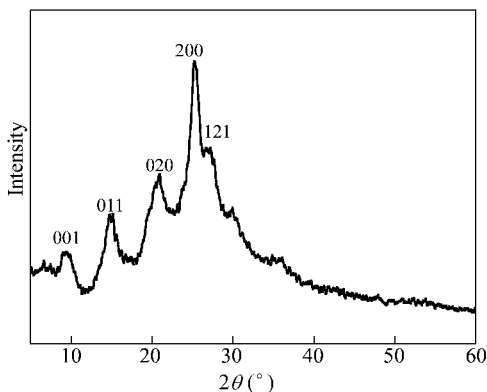


Fig. 4 X-ray diffraction of PANI nanofibers prepared at $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}] = 4:1$

在 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}] = 4$ 时合成所得的 PANI 纤维的 X-射线衍射谱图(图 4) 可以看出,产物在 $2\theta = 9.3^\circ, 15^\circ, 21^\circ, 25^\circ$ 等处出现几个尖锐的特征衍射峰,与文献报道的使用有机功能酸掺杂得到的聚苯胺一致^[18],而以 APS 为氧化剂得到的产物呈现出非晶态结构^[24],只在 $2\theta = 20^\circ$ 和 25° 时出现了衍射峰.这说明 FeCl_3 氧化剂可以得到结晶性较好的聚苯胺纳米纤维,掺杂剂对产物的结晶性影响不大.

另外,用四电极法测量了不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的条件下所得的 PANI 纳米结构的室温电导率.由表 1 中可以看出,随着 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的增大,电导率由 $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 升高到 5.6×10^{-1}

S/cm.由 XPS 测得在 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例为 1 和 10 时所得的 PANI 纳米纤维的掺杂度分别为 0.22 和 0.30.由此可见,PANI 纳米纤维的电导率的升高是由于掺杂度的升高引起的.电导率结果与文献报道^[18] 的外加质子酸掺杂剂存在下得到的聚苯胺的电导率一致(10^{-1} S/cm).以上结果表明,在无外加质子酸掺杂剂的条件下, FeCl_3 在作氧化剂的同时能起到掺杂剂的作用,其在水溶液中水解产生的质子(H^+)可以掺杂到聚苯胺分子的主链上以赋予其较高的导电性.同时 Cl^- 作为对负离子进入聚苯胺的主链.外加质子酸除对产物的形貌有一定的影响外,对产物的分子结构、结晶性及电学性能均没有影响.

Table 1 The conductivity of PANI nanofibers variety with the $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$

$[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$	1/1	2/1	4/1	6/1	8/1	10/1
Doping level (N^+/N)	0.22	0.24	0.24	0.26	0.27	0.30
$\sigma(\text{S/cm})$	2.5×10^{-2}	3.5×10^{-2}	4.4×10^{-2}	3.1×10^{-1}	4.6×10^{-1}	5.6×10^{-1}

综上所述,以三氯化铁为氧化剂,在无外加质子酸的条件下,采用‘无模板’的方法通过界面聚合制得了直径为 20 ~ 30 nm,电导率为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 的聚苯胺纳米纤维.发现产物聚苯胺纳米纤维的电导率均随 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例的增加而增

大.结构表征证明不同 $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ 比例下合成所得的聚苯胺纳米纤维均为掺杂态.反应过程中, FeCl_3 同时起到氧化剂和掺杂剂的双重功能,无需外加质子酸,进一步简化了导电聚苯胺的合成条件.

REFERENCES

1 Wan Meixiang(万梅香). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),1999,(3) 47 ~ 53

2 MacDiarmid A G. Angew Chem Int Ed,2001,40 2581 ~ 2590

3 Martin C R. Science,1994,266 1961 ~ 1966

4 De Vito S,Martin C R. Chem Mater,1998,10 1738 ~ 1741

5 Norries I D,Shaker M M,Ko F K,MacDiarmid A G. Synth Met,2000,114 109 ~ 114

6 Znang X,Manohar S K. Chem Commun,2004,20 2360 ~ 2361

7 Huang J,Kaner R B. J Am Chem Soc,2004,126 851 ~ 856

8 Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. J Am Chem Soc,2003,125 314 ~ 315

9 Zhang X,Chan-Yu-King R,Jose A,Manohar S K. Synth Met,2004,145 23 ~ 29

10 Zhang X,Goux W J,Manohar S K. J Am Chem Soc,2004,126 4502 ~ 4503

11 Chiou N R,Epstein A J. Adv Mater,2005,17 1679 ~ 1683

12 Wan Meixiang(万梅香),Shen Youqing(申有青),Huang Jie(黄洁). Chin patent(中国专利),ZL.9810099165. 1999-07-07

13 Qiu H J,Wan M X. Chinese J Polym Sci,2001,19 35 ~ 70

14 Zhang Z M,Wei Z X,Wan M X. Macromolecules,2002,35 5937 ~ 5942

15 Yang Y S,Wan M X. J Mater Chem,2001,11 2022 ~ 2027

16 Huang K,Wan M X. Synth Met,2003,135-136 173 ~ 174

17 Li Yongming(李永明),Wan Meixiang(万梅香). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),1998,11 337 ~ 342

18 Zhang L J,Wan M X,Wei Y. Macro Rapid Commun,2006,27 366 ~ 371

19 Jing Xinli(井新利),Zhao Weibing(赵卫兵),Zheng Maosheng(郑茂盛). Petrochemical Technology & Applcation(石化技术与应用),2001,19 : 225 ~ 228

20 Adachi M,Harada M. Langmuir,2000,16 2376 ~ 2384

21 Xin Lingyun(辛凌云),Zhang Xiaogang(张校刚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 437 ~ 441
 22 MacDiarmid A G,Chiang J C,Richter A F.Synth Met,1987,18 285 ~ 290
 23 MacDiarmid A G,Chang J C,Halpern M,Mu W S,Somasiri N L,W Wu,Yaniger S I.Mol Cryst Liq Cryst,1985,121 187 ~ 194
 24 Asturias G E,MacDiarmid A G,McCall R P,Epsteinb A J.Synth Met,1989,29 157 ~ 162
 25 Pouget J P,Józefowicz M E,Epstein A G,Tang X,MacDiarmid A G. Macromolecules,1991,24 779 ~ 789

POLYANILINE NANOFIBERS PREPARED BY USING FERRIC CHLORIDE AS BOTH OXIDANT AND DOPANT

DING Hangjun^{1,2}, ZHU Changjin¹, ZHOU Zhiming¹, WAN Meixiang²

(¹ School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)
 (² Beijing National Laboratory for Molecular Science, Organic Solid Laboratory, Center for Molecular Science,
 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract Polyaniline (PANI) nanofibers with a higher conductivity ($10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm) were synthesized by “template-free” method in the presence of ferric chloride as oxidant at dopant-free *via* interfacial polymerization of aniline (An). Compared with previous interfacial polymerization, this method is more simple and cheap because ferric chloride acting as both oxidant and dopant at the same time, resulting in omitting external dopant. Moreover, the resulting nanofibers show thinner diameter and higher crystallinity than those of the nanofibers oxidized by APS which perhaps due to its low redox potential of FeCl_3 . It is also found that the morphology and conductivity of the nanofibers at room-temperature change with the increase of $[\text{FeCl}_3]/[\text{An}]$ ratios. The nanofibers were characterized by FTIR and UV-Visible absorption spectra, and the results indicated that they were identical to the emeraldine salt state of PANI.

Key words Polyaniline, Nanofibers, Ferric chloride, Dopant-free, Template-free