

·研究简报·

聚苯胺在离子液体/水体系中的微乳液法合成*

周 舟 何德良** 李雪玲 李心涛 张丽梅 李国希

(湖南大学化学化工学院 化学生物传感与计量学国家重点实验室 长沙 410082)

摘 要 通过乳化剂 OP-10 的乳化作用,将油相为溶有苯胺单体的 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF₆)离子液体与水形成了水包油型微乳液.利用该微乳液制备了纳米粒径的导电聚苯胺颗粒.红外光谱和能量散射谱分析结果表明,离子液体负离子已掺杂进入聚苯胺分子链,所得聚苯胺颗粒热稳定性和电化学稳定性好,且具有良好的充放电性能.

关键词 离子液体,微乳液,聚苯胺

随着绿色化学的发展,对离子液体的研究已日益受到人们的重视.离子液体具有许多优良的物理化学性能,如电导率高、挥发性小、溶解能力强、电化学稳定性好、热稳定性好等,这些都使得它在合成、电化学、催化、萃取和传感等方面得到了广泛的应用^[1~8].

导电聚合物由于新颖的物理、化学性能以及广阔的应用前景而倍受关注^[9].常见的导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及聚苯等,因其特有的电化学性能而被应用于电极材料、固体电容器、聚合物发光电化学池、电色显示等领域.其中,聚苯胺由于原料易得、价格低廉、合成容易、环境稳定性好以及优异的电化学性能等特点成为导电聚合物中最有前途的一类^[10,11].

近年来,将导电聚合物与绿色溶剂离子液体相联系成为了导电聚合物研究的新趋势. Pringle 等^[12]在离子液体中成功地聚合了聚吡咯; Innis 等^[13]在离子液体中聚合了聚苯胺,并证明了这样制备出的聚苯胺在离子液体中具有较好的电化学稳定性; 噻吩和苯也相继在离子液体中成功聚合^[14,15],从而避免了使用非水体系聚合时有机溶剂的挥发.但是,目前阶段的研究主要限于导电聚合物在离子液体中的电聚合,聚合物只能在电极表面形成薄膜结构.

微乳液法作为一种制备纳米粒子的有效方法已经得到了广泛的应用^[16].该方法反应条件容易控制,所形成的油相液滴尺寸小于可见光波长,对

光线无散射作用,因而整个体系透明.而且聚合物单体在每个油相液滴中含量有限,所以最终得到的聚合物粒子粒径小且分布均匀.本文提出了在水与离子液体形成的微乳液中合成导电聚合物的方法,按照此方法通过实验制备出纳米粒径的聚苯胺粒子,并采用红外光谱(IR)、X射线能量散射谱(EDX)、电化学、热重分析(TGA)等多种分析手段测定了聚苯胺的结构与性能.

1 实验试剂与样品制备

苯胺、OP-10 乳化剂、正丁醇、无水乙醇、过硫酸铵均为分析纯试剂,溶液采用二次蒸馏水配制.离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF₆)为实验室自制,制备方法参照文献^[7].

将 10 g 乳化剂 OP-10 溶于二次蒸馏水中,1.8 mL 苯胺溶于等体积离子液体 [bmim]PF₆ 中.将溶有苯胺的离子液体溶液加入 OP-10 溶液中后,边剧烈搅拌边逐滴加入正丁醇形成透明的微乳液,再继续搅拌 30 min 以上.称取 9.84 g 过硫酸铵溶于少量二次蒸馏水中,慢慢逐滴加到微乳液中,控制在 30 min 内滴完.继续反应 2.5 h,加入过量的无水乙醇进行破乳,过滤,用二次蒸馏水和乙醇反复清洗聚苯胺固体粉末至滤液无色透明为止.真空干燥 24 h,经研磨后得到聚苯胺粉末备用.

2 结构与性能测试

聚苯胺的粒径大小采用 JEM-3010 高分辨透射电子显微镜观察,元素分析采用牛津恩卡公司能谱仪进行,结构分析采用 KBr 压片后用 Perkin Elmer

* 2006-08-11 收稿,2006-10-08 修稿. 湖南大学 SIT 计划项目(项目号 050917,060912)、化学生物传感与计量学国家重点实验室开放基金(基金号 200706)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: Delianghe@163.com

Spectrum One 红外光谱仪测定其红外光谱;电导率使用 GM-II 型多功能电阻率自动测定仪测量.热稳定性采用 STA449C 综合热分析仪进行分析.

聚苯胺电化学性能采用 CHI660B 电化学工作站进行测量,实验采用三电极体系.将聚苯胺粉末均匀分散在无水乙醇中后,再滴加到石墨电极表面(0.72 cm^2),待乙醇挥发完后作为研究电极,铂丝电极作为辅助电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极.实验测量了聚苯胺粉末在 $0.5 \text{ mol/L NH}_4\text{PF}_6$ 溶液中的循环伏安曲线,电位扫描速度为 50 mV/s .

3 聚苯胺的形态

由于微乳法本身所具有的特点,油相液滴尺寸小于可见光波长,所以用微乳法聚合而成的聚苯胺粒子处于纳米级.图 1 为在离子液体 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 中使用微乳法合成的聚苯胺粒子分散在铜网上的透射电镜照片,可以发现,制得的聚苯胺粒子的粒径大约在 50 nm 左右.

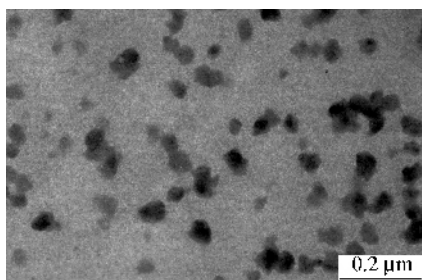


Fig. 1 TEM of polyaniline nanoparticles

4 聚苯胺的结构

聚苯胺用 KBr 压片后进行红外光谱分析,结果如图 2 所示, 1583 、 1497 cm^{-1} 为聚苯胺 C—C 键伸缩振动峰, 1297 cm^{-1} 为 C—N 键弯曲振动峰, 1142 cm^{-1} 为聚苯胺面内 C—H 键弯曲振动峰, 824 cm^{-1} 为面外 C—H 键的特征峰^[17],与文献中所报

道的聚苯胺的红外谱不同的是,在 1398 、 1384 cm^{-1} 出现的两个吸收带.由于本法的油相为溶有苯胺的离子液体溶液,聚合过程中离子液体 $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 的负离子 PF_6^- 被掺入聚苯胺中,所以这两个吸收带应为离子液体掺杂引起的特征峰.

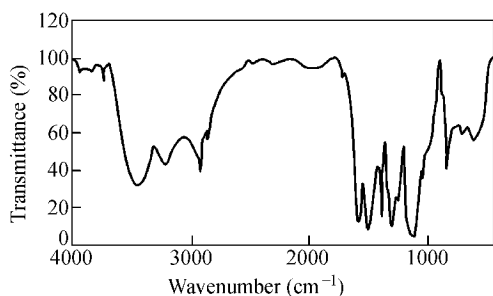


Fig. 2 IR spectrum of polyaniline doped with $[\text{bmim}]\text{PF}_6$

本征态的聚苯胺是不导电的,而通过电阻率仪测得本法制得的聚苯胺的电导率为 $0.018 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,证明此聚苯胺为氧化态,存在对负离子的掺杂.为进一步对此进行确证,我们对采用此法制得的聚苯胺粉末中的元素进行了 EDX 定性分析,结果如图 3 所示.从 EDX 测量结果可知,样品中有磷和氟存在,离子液体的负离子 PF_6^- 作为对负离子,存在于聚苯胺的分子链间,而硫元素的存在可能是制备过程中氧化剂的残留.由此推测本法制得的聚苯胺的结构可能为图 4 所示.

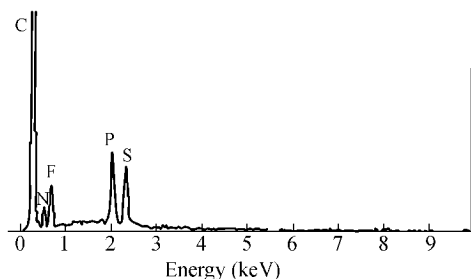


Fig. 3 EDX of polyaniline doped with $[\text{bmim}]\text{PF}_6$

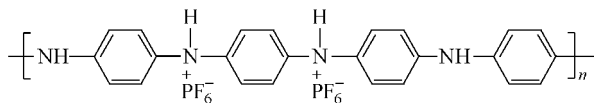


Fig. 4 The structure of polyaniline doped with $[\text{bmim}]\text{PF}_6$

5 聚苯胺的电化学性能

将离子液体掺杂的聚苯胺均匀分散在无水乙醇中,然后滴加到石墨电极表面,待乙醇挥发完后将电极放入 $0.5 \text{ mol/L NH}_4\text{PF}_6$ 溶液中进行循环伏安法测量,结果如图 5 所示.大多数聚苯胺材料在

中性溶液中没有电化学响应,与之不同的是,本法制得的聚苯胺在实验过程中有一对明显的氧化还原峰,即在 0.11 V 发生还原反应(脱掺杂),在 0.53 V 发生氧化反应(再掺杂).不同的对负离子在聚苯胺中的掺杂和脱掺杂的反应电位是不同

的,而本方法制得的聚苯胺第一圈的扫描结果与接下来九圈的结果重合得非常好,导电活性没有明显变化,这不仅有力地证明了聚苯胺中掺杂的对负离子与溶液中负离子相同,而且说明在离子液体中采用微乳法制备的聚苯胺颗粒电化学稳定性好,且具有优良的充放电性能。

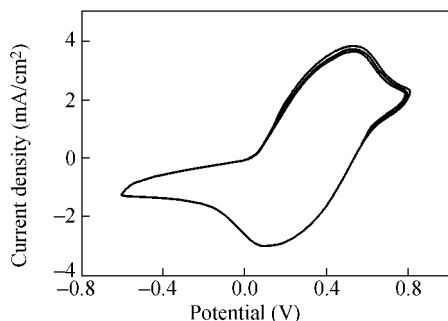


Fig. 5 Cyclic voltammograms of polyaniline in 0.5 mol/L NH_4PF_6 solution (scan rate of 50 mV/s)

6 聚苯胺的热稳定性

采用 STA449C 综合热分析仪对聚苯胺进行热重分析,氮气环境下控制升温条件 10 K/min,测量得到聚苯胺热稳定性如图 6 所示。

在最初的 100℃内质量损失主要是由于聚苯胺表面水分和其他杂质的挥发引起,重量减少的

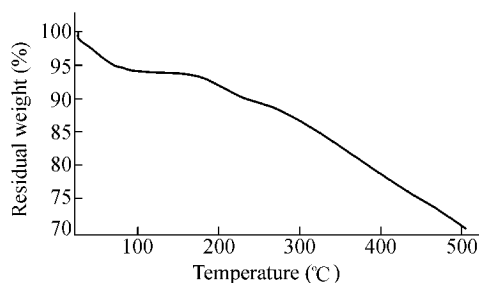


Fig. 6 TGA curve of polyaniline

速度很慢,而且在 75 ~ 175℃ 出现了一段平台。200℃后聚苯胺质量进一步损失,但在 250℃时下降的速率有所减慢,这与聚苯胺形态的变化有关。剧烈的质量损失发生在 300℃以后,可能是聚苯胺链大规模的分解所致。与其他负离子掺杂的聚苯胺^[18]相比,在 200℃以下质量损失缓慢证明此方法制得的聚苯胺主链有较好的热稳定性。

综上所述,采用微乳液法能够在离子液体/水体系中合成出纳米聚苯胺颗粒,该方法制备工艺简单易控,所使用的两种溶剂均对环境友好。离子液体在作为溶剂的同时,对聚苯胺的合成提供负离子掺杂。掺杂有离子液体负离子的聚苯胺纳米颗粒热稳定性好、电化学稳定性好,且具有很好的充放电性能。

REFERENCES

- 1 Welton T. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071 ~ 2083
- 2 Earle W J, McCormac P B, Seddon K R. Green Chem, 1999, 1(1): 23 ~ 25
- 3 Chen P Y, Sun I W. Electrochimic Acta, 1999, 45(3): 441 ~ 450
- 4 Fuller J, Carling R T, Ostryoung R A. J Electrochem Soc, 1997, 144: 3881 ~ 3887
- 5 Bonhote P, Dias A, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. Inorg Chem, 1996, 35(5): 1168 ~ 1178
- 6 Chen W P, Xu L J. Chemical Communications, 1999, 13: 1247 ~ 1248
- 7 Ren Qiang(任强), Wu Jin(武进), Zhang Jun(张军), He Jiasong(何嘉松), Guo Meili(过梅丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 448 ~ 451
- 8 Lee Y G, Chou T C. Biosensors and Bioelectronics, 2004, 20: 33 ~ 40
- 9 Li Yongfang(李永舫). Electrochemistry(电化学), 2004, 10(4): 369 ~ 378
- 10 Xuan Zhaolong(宣兆龙), Zhang Qian(张倩). Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报), 2004, 22(1): 150 ~ 153
- 11 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fusong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- 12 Pringle J M, Efthimiadis J, Howlett P C, Efthimiadis J, MacFarlane D R, Chaplin A B, Hall S B, Officer D A, Wallace G G, Forsyth M. Polymer, 2004, 45: 1447 ~ 1453
- 13 Innis P C, Mazurkiewicz J, Nguyen T, Wallace G G, MacFarlane D. Current Applied Physics, 2004, 4: 389 ~ 393
- 14 Shi J H, Sun X, Yang C H, Gao Q Y, Li Y F. Chinese Chemical Letters, 2002, 13(4): 306 ~ 307
- 15 Zein El Abedin S, Borissenko N, Endres F. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 422 ~ 426
- 16 Jing Xinli(井新利), Zheng Maosheng(郑茂盛), Lan Liwen(蓝立文). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2000, 16(2): 23 ~ 25
- 17 Zeng X R, Ko T M. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1997, 35(13): 1993 ~ 2001

18 Li Xingwei(李星伟), Li Xiaoxuan(李晓宣), Ju Ming(居明), Zhao Baochang(赵宝昌). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2001, 18(7) 587 ~ 588

THE MICRO-EMULSION SYNTHESIS OF POLYANILINE IN
IONIC LIQUID/WATER SYSTEM

ZHOU Zhou, HE Deliang, LI Xueling, LI Xintao, ZHANG Limei, LI Guoxi

(State Key Laboratory of Chemol Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The nano-sized polyaniline powders are synthesized in the ionic liquid/water micro-emulsion system. The ionic liquid/water (O/W) micro-emulsions which are composed of water and ionic liquid [bmim]PF₆ with aniline dissolved are prepared by use of emulsifier OP-10. It is the first time for ionic liquid to be used in micro-emulsion synthesis of polyaniline. The results of IR spectrometry and EDX show that ionic liquid doped polyaniline is synthesized successfully. The polyaniline exhibits good thermal and electrochemical stability and charge/discharge performance.

Key words Ionic liquid, Micro-emulsion, Polyaniline