

自组装的氢氟酸掺杂的聚苯胺微/纳米管*

邓俊英¹ 张志明¹ 于良民¹ 万梅香^{2**}

(¹中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003) (²中国科学院化学研究所 有机固体实验室 北京 100080)

摘 要 以氢氟酸为掺杂剂,采用无模板法制得了高电导率($10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$)聚苯胺微/纳米管($d = 85 \sim 420 \text{ nm}$).当 $[\text{HF}]/[\text{An}] = 0.5$ 时所得微/纳米管的形成机率高达100%.发现微/纳米管的直径和电导率均随 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 比例的增加而增加. FTIR, UV-Vis, XRD 结构表征证明所得的聚苯胺微/纳米管为掺杂态.

关键词 聚苯胺, 氢氟酸, 微/纳米管, 自组装, 无模板法

鉴于导电聚合物优异的物理化学性质和潜在的技术应用前景,近年来,具有微/纳米结构的导电聚合物已成为材料科学和纳米技术的热点之一.聚苯胺(PANI)因其较高的电导率、良好的环境稳定性以及原料易得、合成方法简便等优点已成为最有前途的导电高分子之一^[1,2].通常,“模板”法是一种常用的制备微/纳米管的方法^[3,4].但是模板的使用导致制备过程繁琐且复杂.一方面,模板本身的制备过程比较复杂和昂贵;另一方面,除去模板不仅增加了反应步骤,而且也会破坏产物的形貌.万梅香等^[5-7]提出了一种“无模板”(template-free method)的方法制备导电聚合物微/纳米结构,其中掺杂剂和单体通过自组装形成的超分子结构作为微/纳米结构的“软模板”.与模板法相比,这种方法实际上属于自组装的范畴内,其具有操作简单、成本低等优点.另外,这种方法的普适性、实用性以及可控性等方面都得到了广泛验证^[8-11].但是,以前报道的聚苯胺微/纳米管都是在强酸的体系里得到的,因此探索在弱酸体系里制备导电聚苯胺微/纳米管的可能性,对进一步验证“无模板”法的普适性具有重要意义.

本文以氢氟酸(HF)为掺杂剂,过硫酸胺(APS)为氧化剂,采用“无模板”法制备出了高电导率($10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$)和直径为 $85 \sim 420 \text{ nm}$ 的聚苯胺微/纳米管(PANI-HF).详细讨论了合成条件对形貌和电导率的影响以及聚苯胺微/纳米管的形成机理.

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.过硫酸铵(APS,分析纯,北京化工厂),氢氟酸(HF,40%,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, EOUNINOX55, 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.

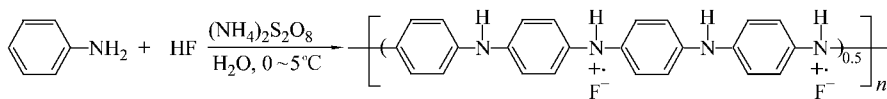
1.2 聚苯胺微/纳米管的制备

以氢氟酸与苯胺单体的摩尔比(表示为 $[\text{HF}]/[\text{An}]$)为0.5时为例,聚苯胺(PANI-HF)微/纳米管的合成过程如下,将0.2 mL苯胺(2.0 mmol)加入到5 mL去离子水中,超声使其溶解,5 min后形成白色的均相溶液.在上述的溶液中加入0.06 mL(1 mmol)的氢氟酸,溶液立刻变为透明的淡黄色,表明苯胺与氢氟酸发生酸碱反应生成了苯胺盐(An-HF盐).超声5 min使氢氟酸与苯胺混合均匀,并将它置于冰浴中冷却至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$.将10 mL(0.2

* 2006-02-13 收稿,2006-03-07 修稿 国家自然科学基金(基金号 50533030)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(基金号 03BS086)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: wanmx@iccas.ac.cn

mol/L) 的过硫酸铵加入到上述体系中, 摇晃混合均匀. 然后将它在冰浴的条件下静置反应 12 h, 得到墨绿色的 HF 酸掺杂的聚苯胺沉淀. 过滤, 依次用

蒸馏水, 无水乙醇和乙醚洗涤 3 次. 真空干燥 12 h 后得到样品. 氢氟酸与苯胺单体的摩尔比分别为 0.1, 0.5, 1 和 2 等. 苯胺聚合的方程式为:



2 结果与讨论

2.1 聚苯胺的形貌及形成机理

实验发现 PANI-HF 的形貌和直径依赖于 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 比, 典型的形貌 (SEM) 如图 1 所示. 可以看出, 在较低的 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 比例的条件 ($[\text{HF}]/[\text{An}] = 0.1$), 所得的聚苯胺由颗粒和纤维组成, 其纤维的平均直径为 85 nm. 当 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 为 0.5 时, 纤维的平均直径增大到 140 nm (图 1b). 此条件下纤维的形成机率最高, 几乎达到 100%.

当 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 增大到 1 时, 仍可形成平均直径为 214 nm 的纤维, 但纤维的形成机率下降, 并伴随颗粒状产物的生成. 当 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 增大到 2 时, 纤维的平均直径进一步增大到 420 nm. TEM 证明了上述的纳米纤维均为空心 (图 2), 但微/纳米管内径较小, 当 $[\text{HF}]/[\text{An}] = 1$ 时, 其内径只有 30 nm, 不同于其它强酸掺杂所得的聚苯胺微/纳米管^[8]. 同时上述的结果也表明随着 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 比例的增大, PANI-HF 微/纳米管的直径增大 (图 3).

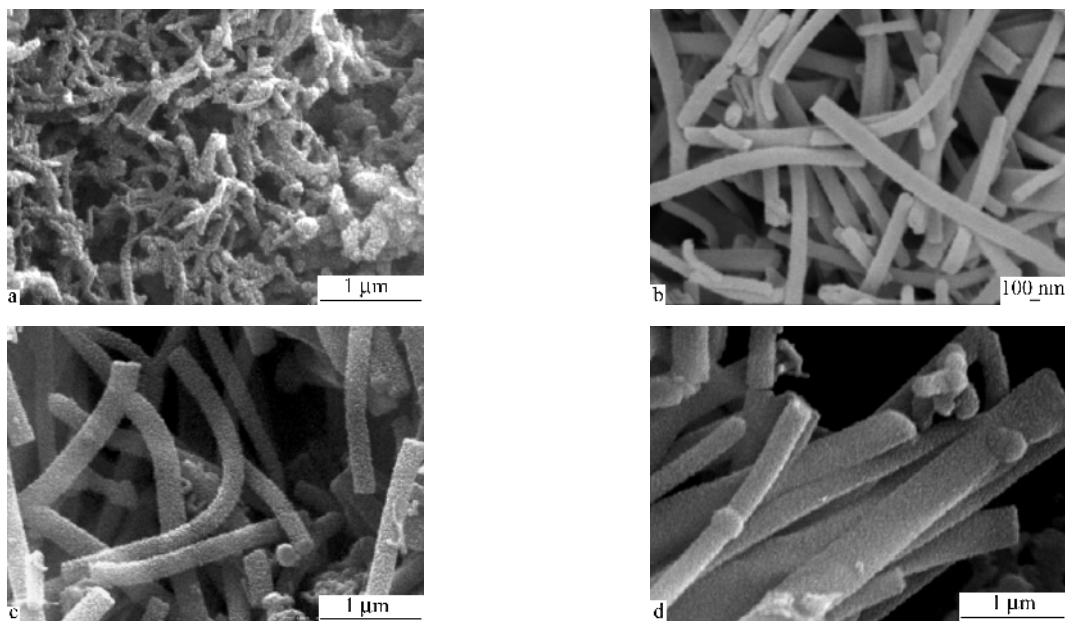


Fig. 1 Typical SEM images of PANI-HF prepared at different $[\text{HF}]/[\text{An}]$ ratios
a) 0.1; b) 0.5; c) 1.0; d) 2.0

如实验所述, 苯胺在氢氟酸的水溶液中应以苯胺正离子和苯胺单体 (An) 的形式存在. 因为苯胺正离子同时具有亲水和亲油基团, 所以苯胺正离子可以在水溶液中形成球形的胶束 (记为胶束 A). 同时游离的苯胺单体也可进入胶束 A 的内部形成含苯胺单体的胶束 (记为胶束 B). 加入氧化剂 APS 后, 因为 APS 是水溶性的, 不能进入到胶束内部, 所以苯胺的氧化聚合反应只能在胶束/水的界面上进行. 这意味着 A 或 B 胶束可以被看作

自组装 PANI-HF 微/纳米结构的“软模板”. 在不同 $[\text{HF}]/[\text{An}]$ 的反应体系中, 以胶束 A 和 B 作为“软模板”可能产生两种结果, 一是沿球形的胶束表面向外生长, 最后形成球形颗粒^[12]; 或者是胶束沿一维的方向伸展, 最后形成纤维状的形貌^[13,14]. 在本实验中, 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, 胶束会相互融合并一维生长, 最后自组装为微/纳米纤维结构. 这样以胶束 A 和 B 为“软模板”可分别形成空心和

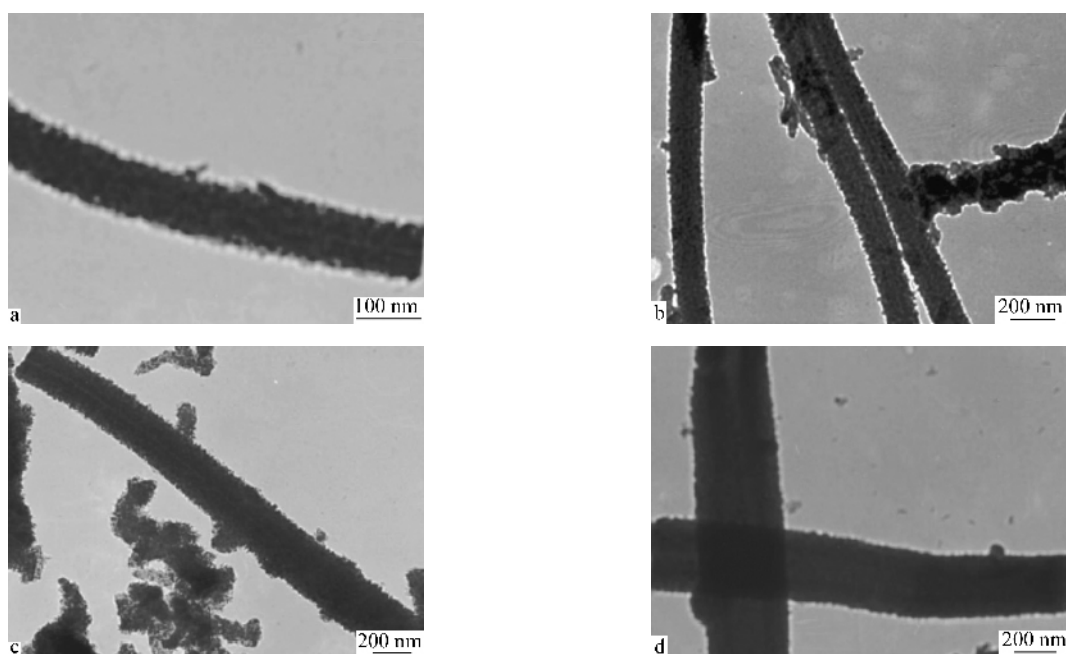


Fig. 2 Typical TEM images of PANI-HF prepared at different $[HF]/[An]$ ratios
a) 0.1 ; b) 0.5 ; c) 1.0 ; d) 2.0

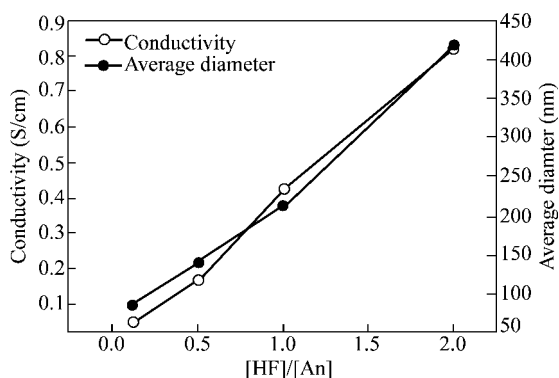


Fig. 3 Effect of the $[HF]/[An]$ ratios on the diameter and conductivity of the PANI-HF micro/nanostructures

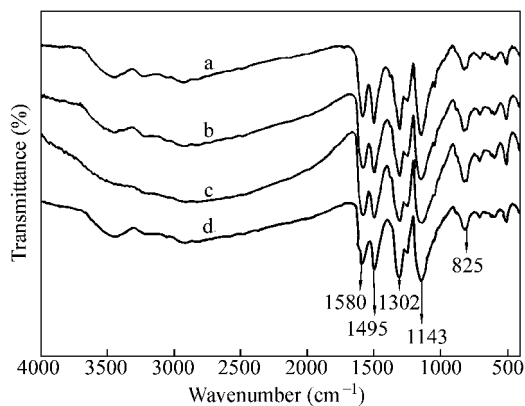


Fig. 4 FTIR of the PANI-HF micro/nanostructures prepared at different $[HF]/[An]$ ratios
a) 0.1 ; b) 0.5 ; c) 1.0 ; d) 2.0

实心的聚苯胺微/纳米纤维结构.如前所述,因为胶束是由苯胺正离子组成,因此胶束的尺寸依赖于 $[HF]/[An]$ 比以及 F^- 离子的直径.依此可解释 PANI-HF 微/纳米纤维直径随着 $[HF]/[An]$ 比例的增大而增大.另外,PANI-HF 纳米纤维的直径(140 nm)小于文献[8]报道的 PANI- H_2SO_4 纳米纤维的直径(335 nm).这是由于 F^- 半径远小于 HSO_4^- 半径,使 HF-PANi“软模板”的尺寸小于 PANI- H_2SO_4 所致.

2.2 结构及电性能

图 4 给出了氢氟酸掺杂聚苯胺的红外吸收光谱图.由图可见在不同 $[HF]/[An]$ 比例条件下所得的 PANI-HF 的红外吸收光谱图(FTIR)是相似的.产物均在 1580 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 出现较强吸收峰.它们分别归属于醌环的 $C=C$ 伸缩振动,苯环的 $C=C$ 伸缩振动, $C-N$ 键伸缩振动, $C=N$ 键伸缩振动和1,4-取代苯环的振动^[15],这与文献中报道的掺杂态的聚苯胺的红外光谱是一致的^[16],说明不同 $[HF]/[An]$ 比例下所得的 PANI-HF 纳米纤维有相似的主链结构.但是与掺杂态有关的 1140 cm^{-1} 的吸收峰随 $[HF]/[An]$ 比例的增大而增强,说明随 $[HF]/[An]$ 比例的增大产物的掺杂程度升高^[17].

以间甲酚为溶剂,不同 $[HF]/[An]$ 比例的条件合成的 PANI-HF 纤维的紫外-可见吸收光谱

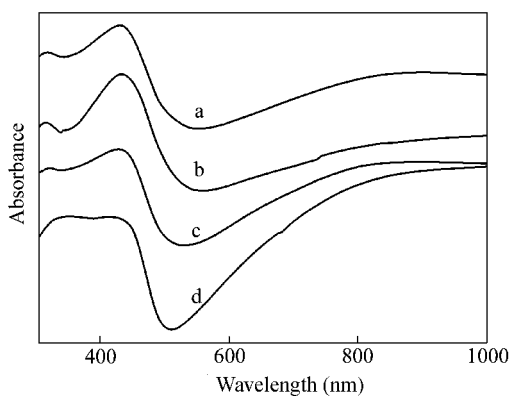


Fig. 5 UV-Visible spectra of the PANI-HF micro/nanostructures prepared at different $[HF]/[An]$ ratios and dissolved in *m*-cresol a) 0.1; b) 0.5; c) 1.0; d) 2.0

如图 5 所示,产物均在 320 nm, 430 nm 和 800 nm 处有较强吸收峰, 320 nm 处的吸收峰归属于苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收, 800 nm 处的吸收峰归属于质子掺杂后的极化子峰^[18]. 这说明在不同 $[HF]/[An]$ 比例条件下所得的 PANI-HF 纤维均为掺杂态. 这与红外吸收光谱的分析结果一致.

由 $[HF]/[An] = 0.5$ 时合成所得的 PANI-HF 纤维的 X-射线衍射谱图(图 6)可以看出,产物为非晶态结构. 但产物在 $2\theta = 6^\circ$ 、 20° 和 25° 时出现了衍射峰. 其中 $2\theta = 20^\circ$ 和 25° 时的衍射峰是聚苯胺的两个特征衍射峰, 分别归属于平行于聚合物链和垂直于聚合物链^[19].

另外,用四电极法测量了不同 $[HF]/[An]$ 比例条件下所得的 PANI-HF 纤维的室温电导率. 随着 $[HF]/[An]$ 比例的增大,电导率由 $5.13 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 升高到 $4.23 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ (见图 3). 由 XPS 测得在 $[HF]/[An]$ 比例为 0.1 和 2 时所得的 PANI-

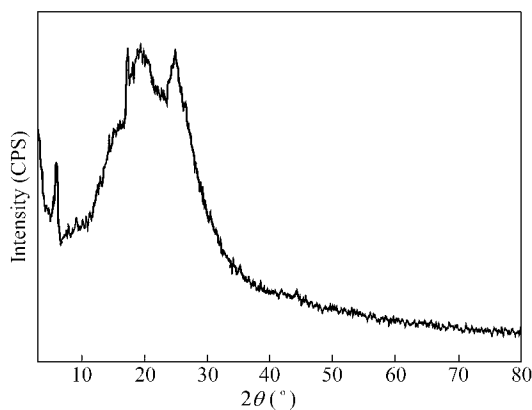


Fig. 6 X-ray diffraction of PANI-HF micro/nanostructures prepared at $[HF]/[An] = 0.5$

HF 纤维的掺杂度分别为 0.28 和 0.34. 由此可见, PANI-HF 纤维电导率的升高是由于掺杂度的升高引起的. 但是氢氟酸掺杂的聚苯胺的电导率小于文献报道^[8] 的盐酸、硫酸和磷酸掺杂的聚苯胺(如 6.38 S/cm), 这是由于 HF 的弱酸性导致的. 当质子酸与苯胺单体的摩尔比相同时(例如 0.5), 质子酸的酸性越强, 体系中氢离子(H^+)的浓度越大, 导致掺杂到聚苯胺链上的氢离子越多(即掺杂度越高), 故所得的聚苯胺的导电性也就越高^[20].

综上所述,以氢氟酸为掺杂剂,采用自组装的“无模板”法制得了高电导率($10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$)聚苯胺微/纳米管($d = 85 \sim 420 \text{ nm}$). 当 $[HF]/[An] = 0.5$ 时所得微/纳米管的形成机率最高,几乎为 100%. 发现微/纳米管的直径和电导率均随 $[HF]/[An]$ 比例的增加而增大. 结构表征证明不同 $[HF]/[An]$ 比例下合成所得的聚苯胺微/纳米管均为掺杂态.

REFERENCES

- Huang K, Wan M X. Synth Met, 2003, 135-136: 173 ~ 174
- Huang J X, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2004, 126: 851 ~ 855
- De Vito S, Martin C R. Chem Mater, 1998, 10: 1738 ~ 1741
- Wang Zhen(王臻), Li Hulin(李虎林). Chem J Chinese Universities(高等化学学报), 2002, 23(4): 721 ~ 723
- Wan Meixiang(万梅香), Shen Youqing(申有青), Huang Jie(黄洁). Chinese patent(中国专利), ZL. 9810099165. 1997-07-07
- Huang J X, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 1277 ~ 1284
- Shen Y Q, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 1443 ~ 1449
- Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. Macromolecules, 2002, 35: 5937 ~ 5942
- Yang Y S, Wan M X. J Mater Chem, 2001, 11: 2022 ~ 2027
- Qiu H J, Wan M X, Matthews B, Dai L M. Macromolecules, 2001, 34: 675 ~ 677
- Qiu H J, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3485 ~ 3497
- Kim B J, Oh S G, Han M G, Im S S. Langmuir, 2000, 16: 5841 ~ 5845
- Adachi M, Harada M. Langmuir, 2000, 16: 2376 ~ 2384

14 Harada M, Adachi M. *Adv Mater*, 2000, 12: 839 ~ 843
15 Xin Lingyun(辛凌云), Zhang Xiaogang(张校刚). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 437 ~ 441
16 MacDiarmid A G, Chang J C, Halpern M, Mu W S, Somasiri N L, Wu W, Yaniger S I. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 121: 187 ~ 194
17 Asturias G E, MacDiarmid A G, McCall R P, Epstein A J. *Synth Met*, 1989, 29: 157 ~ 162
18 Zhang L J, Wan M X. *Nanotechnology*, 2002, 13: 750 ~ 755
19 Pouget J P, Józefowicz M E, Epstein A G, Tang X, A G MacDiarmid. *Macromolecules*, 1991, 24: 779 ~ 789
20 Long Yunze(龙云泽), Chen Zhaojiao(陈兆甲), Zhang Zhiming(张志明), Wan Meixiang(万梅香), Zheng Ping(郑萍), Wang Nanlin(王楠林). *Chin Phys Soc(物理学报)*, 2003, 52: 175 ~ 179

SELF-ASSEMBLED POLYANILINE MICRO/NANOTUBES DOPED
WITH HYDROFLUORIC ACID

DENG Junying¹, ZHANG Zhiming¹, YU Liangmin¹, WAN Meixiang²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003)

(² Organic Solid Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Self-assembled micro/nanotubes of polyaniline (PANI) with a high conductivity ($10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm) were synthesized by a template-free method in the presence of hydrofluoric acid (HF) as the dopant. The formation probability of PANI-HF micro/nanotubes was nearly 100% when the molar ratio of [HF]/[An] was equal to 0.5. The SEM and TEM images revealed that the average diameter of the micro/nanotubes was about 85 ~ 420 nm. Besides, it was found that the diameter and conductivity of micro/nanotubes at room-temperature increase with the increase of [HF]/[An] ratios. The micro/nanotubes characterized by FTIR and UV-Visible absorption spectrums are identical to the emeraldine salt state of PANI.

Key words Polyaniline, Hydrofluoric acid, Micro/nanotubes, Self-assembly process, Template-free method