

聚苯胺内方形微米管和方形微米棒的可控制备和结构^{*}

李久明^{1,2} 朱 英² 解 强¹ 万梅香^{2**} 江 雷^{2**}

(¹ 中国矿业大学化学与环境工程学院 北京 100083)

(² 中国科学院化学研究所 有机固体实验室 北京 100190)

摘 要 以柠檬酸为掺杂剂、过硫酸铵为氧化剂,通过改变苯胺单体的浓度实现了聚苯胺微/纳米结构的可控的自组装备。在较高苯胺单体浓度时,自组装得到具有内方形的导电态聚苯胺微米管,其直径约为 580 ~ 300 nm,管壁厚约为 80 nm。而在极稀的苯胺单体浓度时,自组装得到正方形横截面的方形微米棒,其横截面的边长约为 690 ~ 290 nm,长度约为 1 ~ 40 μm 。结构表征结果证明,所得的微米方形棒是 N—N 单键结合的聚氮烷;而延长聚合反应时间,则可得到本征态聚苯胺微米管。

关键词 聚苯胺, 聚氮烷, 内方形微米管, 微米方形棒, 氧化聚合

聚苯胺(PANI)由于具有多样的化学结构、独特的掺杂机制、优异的物化性能、良好的化学稳定性和价廉的原料等优点,而成为最具技术应用前景的导电高分子材料之一^[1]。特别是,微/纳米结构的导电聚苯胺包括纳米管、纳米线、纳米棒和微米空心球等,由于它们在化学和生物传感器、人工肌肉、微触发器等纳米光电子器件的潜在应用价值,而引起了人们广泛的研究兴趣^[2,3]。目前,许多制备方法,例如模板法^[4]、界面聚合法^[5]、种子法^[6]、无模板法^[6-8]等已被用于聚苯胺微/纳米结构的制备。其中,无模板法由于简单、廉价、可规模化制备等特点而引起了广泛关注。到目前为止,采用无模板法,已制备了聚苯胺纳米纤维^[7]、纳米管^[8]、空心微球等^[9],并实现了聚苯胺微/纳米结构的尺寸可控和功能化的制备。但是,形貌和结构多样化的聚苯胺微/纳米结构的制备,对于其在微/纳米电子器件中的应用仍然是非常必要的。

通常,聚苯胺的化学制备是在酸性的水溶液中,苯胺单体经由氧化聚合得到导电态的聚苯胺^[10]。因此,通过控制苯胺聚合反应的条件,如单体浓度、掺杂剂、氧化剂、反应温度等可以实现聚苯胺微/纳米结构的可控制备。例如,Kaner^[5]发现在界面聚合反应过程中,通过改变掺杂剂的种类,可以调节聚苯胺纳米纤维的直径。Shi 等报道^[11]在水热法合成聚苯胺过程中,通过改变掺杂剂盐酸的浓度,可以得到不同纳米结构的聚苯胺,如纳

米纤维、片和球的结构。Wan 研究小组报道^[12]在苯胺化学氧化过程中,通过改变氧化剂的氧化电位,实现了聚苯胺纳米纤维尺寸的可控制备,并总结出定性的经验公式。此外,Venancio 等^[13],以稀盐酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,通过控制溶液的 pH 值,得到了空心微球结构的苯胺聚合的新型产物-聚氮烷。然而,到目前为止,对于具有内方形的微米或纳米管或方形的微米或纳米棒的聚苯胺的报道却不多。

本文在 0 ~ 5℃ 反应温度下、以柠檬酸(CA)为掺杂剂,以过硫酸铵(APS)为氧化剂,通过改变苯胺单体浓度,得到了具有内方形的微米管和方形的微米棒,并详细讨论了上述两种形貌的结构和形成机理。

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺(An , 北京化工厂)在使用前减压蒸馏。过硫酸铵(APS, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司), 柠檬酸(CA, 分析纯, 北京化学试剂公司), 乙醇(分析纯, 北京化工厂), 乙醚(分析纯, 北京化工厂), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯, 北京化工厂), 间甲苯酚(分析纯, 北京化工厂)等试剂未经处理。

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL, JSM6700F), 透射电镜以及选区电子衍射(TEM 和

* 2008-01-19 收稿, 2008-03-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50533030, 20125102)和王宽诚博士后工作奖励基金资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: wanmx@iccas.ac.cn; jianglei@iccas.ac.cn

SAED, JEOL, JEM-2010), 傅立叶红外光谱 (FTIR, TENSOR 27, Bruker, KBr 压片测量), 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis, V-570 型紫外吸收分光光度计, JASCO), X-射线粉末衍射仪 (XRD, D/max-2400) 等手段对产物进行结构分析和表征. 样品的室温电导率采用四电极法 (four-probe method) 测定, ADVATES TR6142 Programmable DC Voltage/Current Generator 作恒流电流源, KEITHLEY 196 SYSTEM DMM 测量其电压.

1.2 微/纳米结构聚苯胺的制备

将 7 mmol An (0.175 mol/L) 和 10.5 mmol CA 加入到 20 mL 去离子水, 超声使其溶解, 并将它置于冰浴中冷却至 0 ~ 5℃. 然后, 将含 7 mmol 的 APS 的 20 mL 的水溶液加入到上述体系中, 静止反应一定时间, 得到沉淀. 沉淀依次用蒸馏水、乙醇、乙醚过滤洗涤 3 次, 真空干燥 12 h, 得到样品. 在保持 An:CA:APS 的摩尔比是 1:1.5:1 的条件下, 研究苯胺的量 (3.5 和 0.7 mmol) 对聚苯胺形貌和结构的影响.

2 结果与讨论

2.1 较高苯胺浓度下所得到的聚苯胺的形貌与结构

苯胺的浓度为 0.175 mol/L, 反应 24 h, 得到绿

色的产物. 产物的形貌如 SEM 图 1(a) 所示. 从图 1(a) 的 SEM 图可以看出, 所得到的聚苯胺具有内方形微米管, 其直径约为 580 ~ 300 nm, 管壁厚约为 80 nm. 管壁表面上的颗粒的直径约为 90 nm. 从放大的 SEM 图 (图 1b) 可以看出, 方管的内壁比较光滑, 而方管的外壁比较粗糙, 表明苯胺聚合反应是在模板与水的界面上进行. 从图 1(c) 的 FT-IR 图可以发现, 该产物在 1583、1500、1303 和 1145 cm^{-1} 处均出现较强的吸收峰, 它们分别归属于苯环的 C=C, 醌环的 C=C, C—N 和 C=N 振动, 与常规的掺杂态 C=N 振动, 与常规方法制备的掺杂态的聚苯胺的红外光谱相一致^[14,15]. 此外, 图 1d 是样品溶解在间甲酚溶剂中的 UV-Vis 吸收光谱图, 在 310、432 和 860 nm 处观察到 3 个特征吸收峰, 其中 310 nm 归属于苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰, 而在 432 nm、860 nm 的吸收峰归属于定域极化子的吸收峰, 表明所得到的聚苯胺内方形微米管为掺杂态^[16]. 四电极法测得的内方形微米管电导率约为 $1.45 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$, 再次证实内方形微米管是聚苯胺的导电态.

当苯胺单体的浓度为 0.0875 mol/L 时, 反应 24 h 所得到的聚苯胺仍为内方形微米管 (图 2), 其管的平均直径约为 580 ~ 270 nm, 壁厚约为 70 nm, 管壁表面仍可观察到直径约为 18 nm 左右的

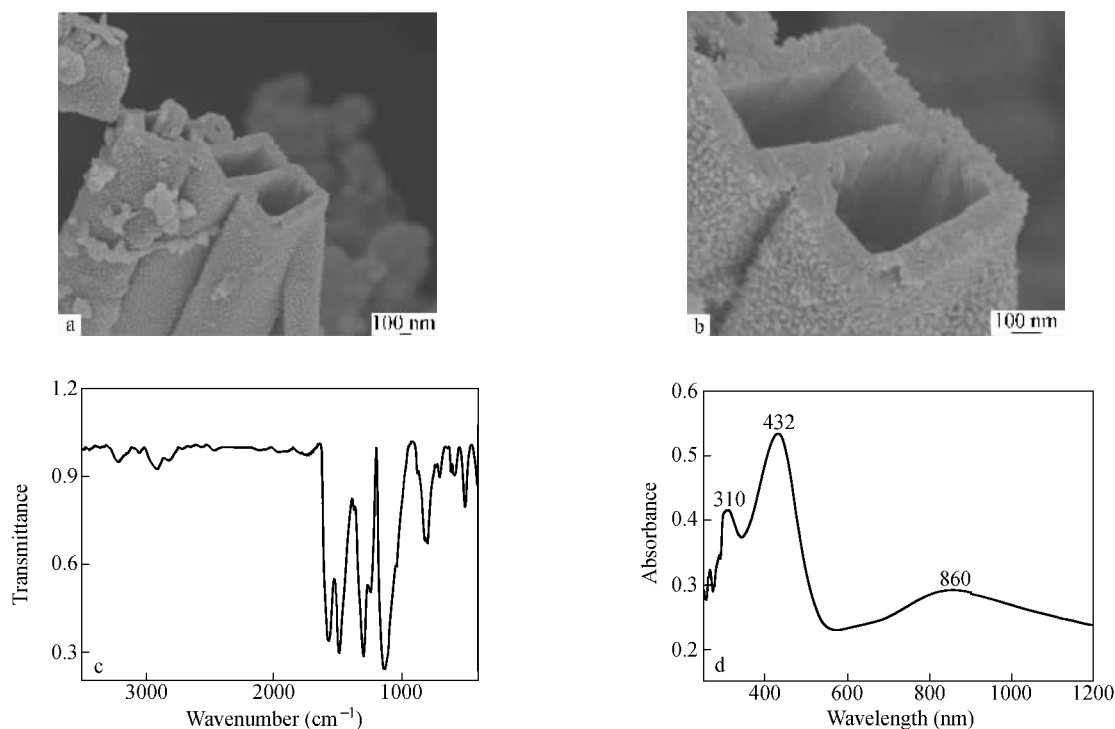


Fig. 1 SEM (a) and enlarged SEM (b) images of polyaniline nanotubes; FT-IR (c) and UV-Vis (d) spectra of polyaniline nanotubes obtained with $[\text{An}] = 0.175 \text{ mol/L}$.

颗粒.样品的 FTIR 和 UV-Vis 光谱结果表明,该产物与在苯胺单体为 0.175 mol/L 时的结果相一致,

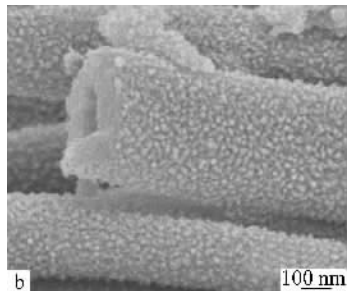
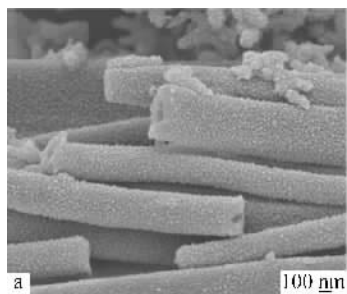


图 2 SEM (a) and magnified SEM (b) images of polyaniline nanotubes obtained with $[An] = 0.0875 \text{ mol/L}$

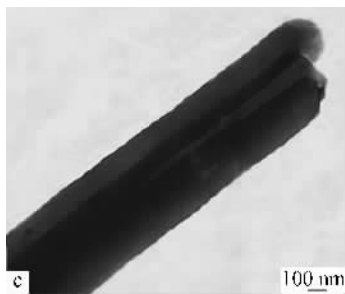
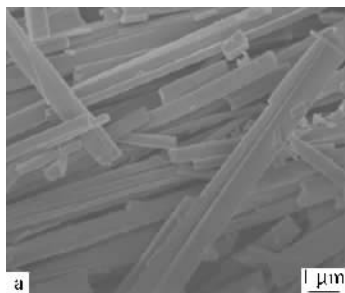


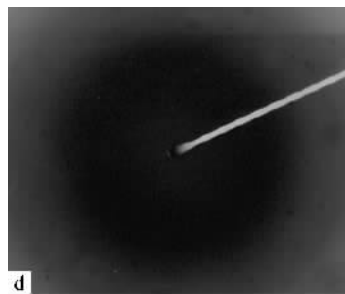
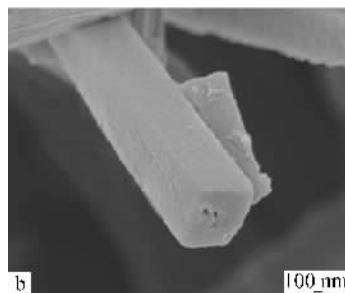
图 3 SEM (a) and magnified SEM (b) images of the square bars ;TEM (c) and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) (d) images of the square bars

图 4(a) 给出了微米方棒结构的红外吸收光谱图.从图中可以看出,产物在 3400 和 3200 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,它们分别归属于芳环 N—H 伸缩振动和不对称伸缩振动, 3066 cm^{-1} 的吸收峰归属于芳环 C—H 伸缩振动,而 1637 cm^{-1} 归属于 C=O 的伸缩振动, 1569 和 1508 cm^{-1} 归属于芳环 C=C 伸缩振动; 1305 和 1254 cm^{-1} 归属于 C—N 伸缩振动, 758 和 690 cm^{-1} 归属于芳环取代 C—H

证明该聚合产物为导电态聚苯胺.由四探针法测得的电导率($9.83 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)略有下降,但仍然在四探针法测量的误差范围之内.

2.2 极稀苯胺浓度下所得到的聚苯胺的形貌与表征

苯胺单体的浓度减为 0.0175 mol/L ,聚合时间为 8 h ,得到的产物是褐色的粉末,其典型的形貌如图 3 所示.从图 3(a)中可以看出,产物呈现为方棒结构,棒的直径为 $690 \sim 290 \text{ nm}$,棒的长度约在 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 范围内.图 3(b)为样品的放大 SEM 图,从图中可以清晰地看出,刚性的棒状结构的横截面呈现为方形结构,其边长约为 460 nm ,且棒的表面较为光滑,同时在横截面上可见直径约为 50 nm 的小孔.实心结构进一步被 TEM 证实,如图 3(c)所示,该刚性的微米方棒的直径约为 500 nm ,棒的顶端有部分空心结构,与 SEM 的结果一致.图 3(d)是 TEM 图中方棒的选区衍射图谱(SAED),从图中明显可以看出,微米方棒没有明显的衍射斑点,表明产物为无定形.



非平面变角振动^[13].另外,在 1452 和 1043 cm^{-1} 的特征吸收峰也观察到了,证明 N—N 单键的存在.该红外光谱与文献报道一致^[13].图 4(b)为将上述聚合物溶解在 NMP 中紫外吸收光谱,结果显示,在 275 和 374 nm 处出现很强吸收,该吸收峰归属取代醌环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,该结果与文献报道 UV-Vis 光谱完全一致^[13].据文献报道在高的恒定 pH 值溶液中,苯胺聚合的产物是一类新型的聚合产物-

聚氮烷^[13]. 在上述的稀溶液反应体系中, 柠檬酸和柠檬酸与苯胺所形成的盐对反应体系具有缓冲作用, 导致反应体系的 pH 值大于 3. 它与文献报道的反应体系的 pH 值一致^[13].

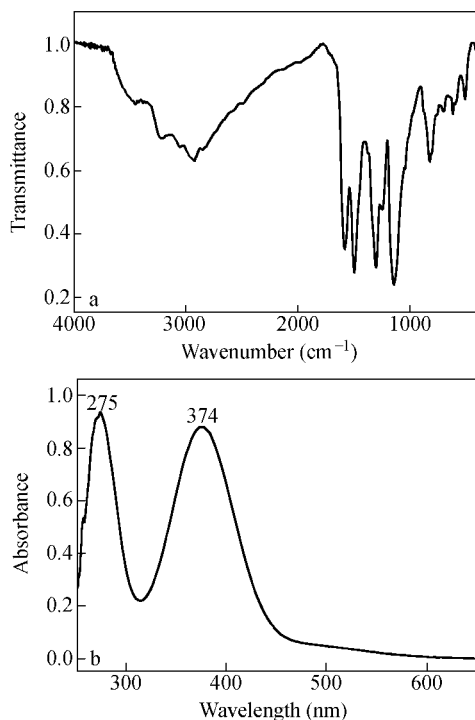


Fig. 4 IR (a) and UV-Vis (b) spectra of square bars

2.3 内方形纳米管和纳米方棒的组装机理

根据大量自组装聚苯胺纳米纤维和管的文献报道^[17~20], 我们认为, 在上述反应中, 首先是苯胺与柠檬酸通过酸碱反应, 形成了苯胺/柠檬酸盐, 而该盐可视为聚苯胺内方形微米管和氮烷微米方棒的模板. 苯胺/柠檬酸盐的 XRD 和 SEM 的结果证实了上述的推断(见图 5).

从图 5(a) 的 XRD 谱图可以看出, 该苯胺/柠檬酸盐在 $2\theta = 6.0^\circ, 12.3^\circ, 18.5^\circ, 24.8^\circ$ 和 31.1° 处有五个非常尖锐的衍射峰, 表现出晶体的特性. 从图 5(b) 的 SEM 图可清晰地看出, 苯胺/柠檬酸盐具有平均直径约为 550 nm 的立方棒状结构. 该结构与上述得到的内方形微米管和微米方棒的结构非常相似.

为进一步验证苯胺盐的模板机理, 我们以较稀的苯胺的聚合反应为例, 研究聚合产物的形貌随时间的变化. 由于反应是在低温和稀溶液条件下进行, 因此反应速度非常慢. 例如反应 3 h 后才能从反应液中观察到有沉淀物析出. 图 6 是聚合反应时间分别为 3、72 和 168 h 的产物的 SEM 图

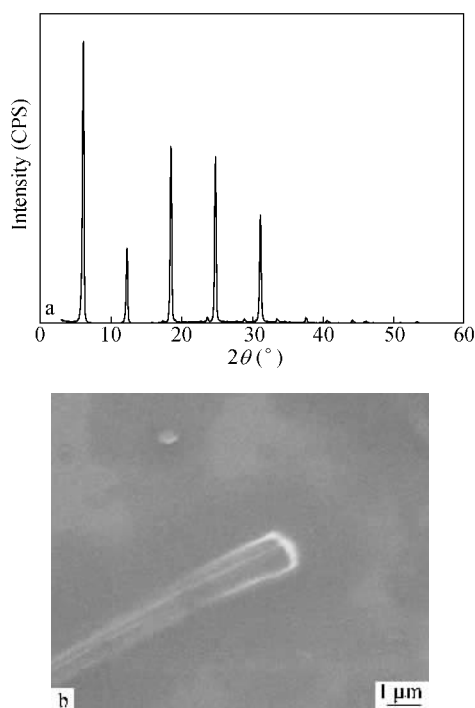


Fig. 5 XRD spectrum(a) and SEM image(b) of An/CA salts

和 UV-Vis 光谱图. 从图 6(a) 中可以看出, 反应 3 h 后, 该产物呈现立方棒状结构, 棒状结构的尺寸约为 680 ~ 270 nm. 当反应进行到 72 h 后(图 6b), 产物变成纳米管, 其直径约为 500 ~ 340 nm, 管壁厚度为 75 nm, 同时伴随着少量的纳米颗粒出现. 随反应时间延长到 168 h(图 6c), 管的直径约为 810 ~ 410 nm, 管壁的厚度约为 100 nm, 但同时纳米颗粒也逐渐增加. 图 6(d) 中曲线 a, b, c 分别为聚合时间为 3, 72, 168 h 后的聚合产物的 UV-Vis 光谱图, 从图中可以看出, 在 275 和 374 nm 处有较强的吸收, 与反应 8 h 得到的聚氮烷的吸收一致. 但是, 随着聚合时间的延长, 在 620 nm 出现新的吸收峰, 这一位置的吸收与聚苯胺本征态一致^[21]. 随聚合时间的延长, 620 nm 处的吸收强度逐渐增加, 并逐渐蓝移. 从上述结果可以看出, 随反应时间的延长, 产物的形貌先从方形棒状结构到内方形管状结构变化, 同时产物的氧化程度也逐渐增加, 即由聚氮烷逐渐向本征态聚苯胺转化. 上述结果表明在上述的苯胺聚合反应条件中, 内方形微米管和微米方棒的形成是以苯胺/柠檬酸盐为模板, 而且由于 APS 的亲水特性导致聚合反应只在模板/水的界面上进行. 但是聚苯胺的氧化程度与聚合时间有关.

3 结论

以柠檬酸为掺杂剂、过硫酸铵为氧化剂, 通过

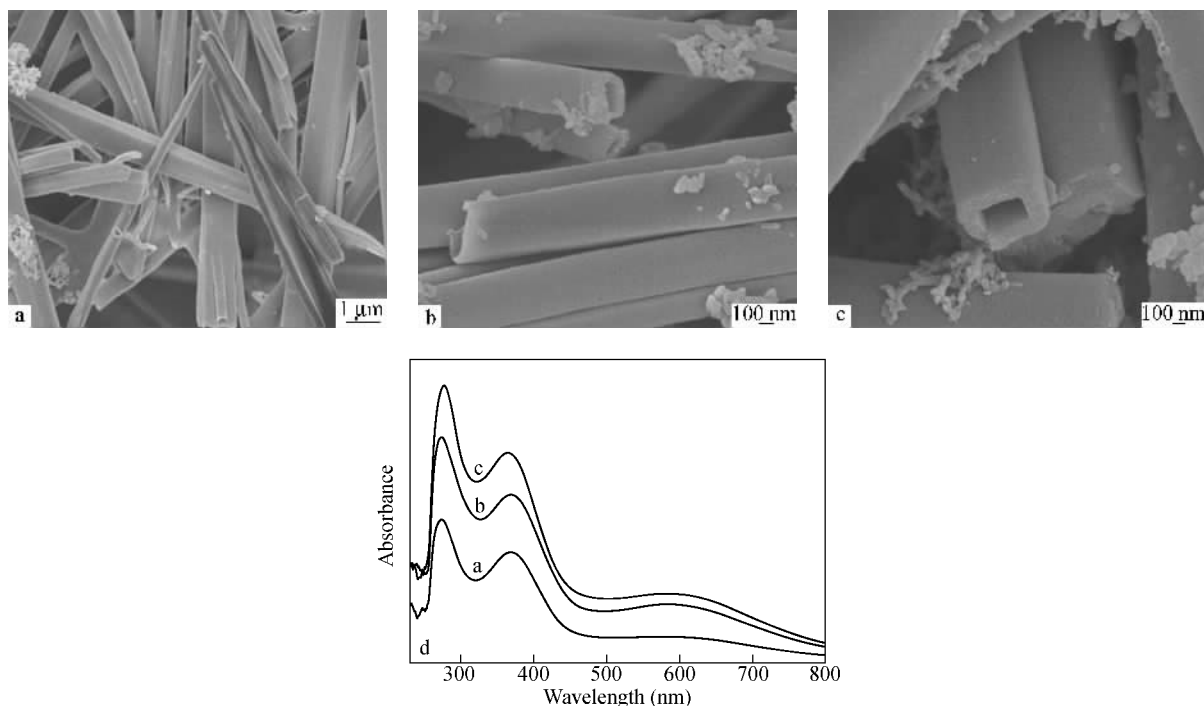


图6 SEM images of samples at polymerization 3 h (a), 72 h (b) and 168 h (c), and UV-Vis spectra (d) of samples at different polymerization times

改变苯胺单体的浓度,苯胺氧化可自组装形成具有不同形貌和分子结构的聚苯胺.较高苯胺浓度下,苯胺氧化自组装得到具有方形内管的导电聚苯胺微米管.但在极稀的苯胺溶液中,苯胺氧化组装成为 N—N 单键相连的新型苯胺聚合物——聚氮烷微米方棒,并随着反应时间的延长,聚氮烷

可转化为聚苯胺.本文所报道的在极稀溶液条件下苯胺的氧化自组装为特殊微/纳米结构的聚合物产物的制备提供了新方法.预计特殊的内方形的聚苯胺微米管,不仅可以允许气体或液体小分子向内扩散、吸附,而且有望在微、纳米器件和反应器等领域研究中具有潜在的应用前景.

REFERENCES

- Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- Chiang J C, MacDiarmid A G. Synth Met, 1986, 13: 193 ~ 205
- Nalwa H S, ed. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 2. Los Angeles: American Scientific Publishers, 2004. 153 ~ 169
- Cepak V M, Martin C R. Chem Mater, 1999, 11: 1183 ~ 1185
- Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2003, 125: 314 ~ 315
- Zhang X Y, Goux W J, Manohar S K. J Am Chem Soc, 2004, 126: 4502 ~ 4503
- Zhang L J, Wan M X. Nanotechnology, 2002, 12: 750 ~ 755
- Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. Macromolecules, 2002, 35: 5937 ~ 5942
- Zhu Y, Hu D, Wan M X, Jiang L, Wei Y. Adv Mater, 2007, 19: 2092 ~ 2096
- MacDiarmid A G, Chiang J C, Huang W, Humphry B D, Somasiri N L D. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 125: 309 ~ 318
- Pan L, Pu L, Shi Y, Sun T, Zhang R, Zheng Y. Adv Funct Mater, 2006, 16: 1279 ~ 1288
- Jing H J, Wan M X, Wei Y. Adv Mater, 2007, 19: 465 ~ 469
- Venancio E C, Wang P C, MacDiarmid A G. Synth Met, 2006, 156: 357 ~ 369
- MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M, Huang W S, Mu S L, Nanaxakkara L D, Wu S W, Yaniger S I. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121: 173 ~ 180
- Asturias G E, MacDiarmid A G, McCall R P, Epstein A J. Synth Met, 1989, 29: 157 ~ 162
- MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth Met, 1994, 65: 103 ~ 116
- Deng Junying(邓均英), Zhang Zhiming(张志明), Yu Liangmin(于良明), Wan Meixiang(万梅香). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007,

(3) 277 ~ 281

- 18 Xin Lingyun(辛凌云), Zhang Xiaogang(张校刚). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (3) 437 ~ 441
19 Wei Z X, Zhang Z M, Wan M X. *Langmuir*, 2002, 18 917 ~ 921
20 Harada M, Adachi M. *Adv Mater*, 2000, 12 839 ~ 843
21 Albuquerque J E, Mattoso L H C, Balogh D T, Faria R M, Masters J G, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 2000, 113 19 ~ 22

THE CONTROLLED SYNTHESIS OF POLYANILINE MICROTUBES WITH SQUARE INNER CROSS-SECTION AND POLYAZANE SQUARE MICROBARS

LI Jiuming^{1,2}, ZHU Ying², XIE Qiang¹, WAN Meixiang², JIANG Lei²

(¹ School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

(² Center of Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Controlled micro/nanostructures of polyaniline (PANI) were obtained through a chemical oxidative polymerization by changing the concentration of aniline monomer in the presence of citric acid as dopant. It was found that conducting PANI microtubes with square inner cross-section (580 ~ 300 nm in diameter and 80 nm in wall thickness) were obtained at a relatively high aniline concentration. When the solution was sufficiently dilute, the polyazane microbars with square cross-section (690 ~ 290 nm in side length and 1 ~ 40 μm in length) can be made by self-assembly. Structural characterizations of the microbars with square cross-section showed that aniline polymerized product by this method was a new material containing N—N single bonds rather than PANI, which was defined as polyazane by A. G. MacDiarmid. The aniline/citric acid salts are proposed as the templates in the formation of the microtubes with square inner cross-section and microbars with square cross-section based on XRD and SEM measurements. Interestingly, it was found that morphology and molecular structure of the microbars were strongly affected by the reaction time and the concentration of aniline. The molecular structure of the microbars with square cross-section was changed from polyazane to PANI, for instance, when the reaction time increased from 5 h to 168 h. Moreover, the microbars with square cross-section were varied from solid to hollow with square cross-section and which was accompanied by a molecular structural change from polyazane to conductive PANI when the concentration of aniline increased by one order of magnitude (from 1.75×10^{-2} to 1.75×10^{-1} mol/L).

Keywords Polyaniline, Polyazane, Microtubes with inner square cross-section, Microbars with square cross-section, Self-assembly process