

模板合成 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ /聚苯胺纳米线阵列 及其聚合机理探讨*

殷广明^{1**} 邓启刚^{1,2} 毕 野¹ 杨万丽¹ 吕仁江¹ 周德瑞²

(¹ 齐齐哈尔大学化工学院 齐齐哈尔 161006) (² 哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

摘 要 在氧化铝模板中制备了 HPA/PANI 纳米线阵列, SEM、TEM 表明阵列中纳米线直径约为 80 nm, XRD 与 FT-IR 证明形成了有效掺杂. 单根纳米线的导电率为 $16.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 材料的 TG-DTA 表明 PANI 纳米线材料有三步失重过程, 失去吸附水过程, 多酸失去结晶水和 PANI 结构持续分解过程, 多酸结构分解过程. 在氧化聚合过程中 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 即为质子酸又为氧化剂和掺杂剂. 聚合反应采用自由基机理进行, 掺杂反应发生在形成醌二亚胺式自由基正离子和双苯胺式自由基正离子和醌二亚胺式自由基正离子偶联聚合成链结构时.

关键词 AAO 模板, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 聚苯胺, 纳米线阵列, 聚合机理

聚苯胺(PANI)因其良好的热稳定性和化学稳定性而成为当前研究最多的导电聚合物之一^[1,2], 其中杂多酸(盐)掺杂聚苯胺的研究开展的较多^[1]. $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (HPA)作为掺杂剂合成 PANI 的报道仅见文献[3~8], 相关合成方法有化学法和电化学法. 化学法常以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 采用一步或两步方法合成 HPA/PANI. 电化学法主要以合成 HPA/PANI 膜为主, 两种方法都针对材料的光、电、催化性能进行了研究. 王守国等^[9]直接采取 HPA 催化掺杂聚苯胺, 并对材料的荧光性质进行了研究, 但未对 HPA 的作用机理进行探讨. 在合成杂多酸(盐)掺杂聚苯胺纳米线(管)材料领域, 东北师大龚剑等做了大量细致研究工作, 取得了一定成果^[10,11].

本文以多孔氧化铝(AAO)为模板, 采用 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 作为质子酸、氧化剂和掺杂剂合成了 HPA/PANI 纳米线阵列, 利用 SEM、TEM、XRD、FT-IR 对所合成的纳米线进行了表征, 测定了单根纳米线的导电率和材料的热性质, 并对 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 催化掺杂聚苯胺的聚合机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

高纯铝片(99.999%)购自北京有色金属与稀土研究所, 其它试剂均为分析纯.

红外光谱仪(Spectrom-one 型, 美国 PE 公司生

产, 制样采用 KBr 压片法); 扫描电镜(H-7500 型扫描电子显微镜, 日立公司); 透射电镜(JEM1200EX, 日本); X-射线衍射分析仪(Rigaku Ru2200B); 热重分析仪(Dupont 2100 型热分析仪, 程序升温 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$); 原子吸收光谱仪(TAS-990).

1.2 氧化铝模板的制备

采用两步氧化法制备多孔氧化铝模板^[12]. 将铝片(99.999%)进行预处理(超声波清洗、退火、电化学抛光等), 第一步阳极氧化($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液作为电解液), 去除第一次氧化铝膜层, 第二步阳极氧化($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液作为电解液), 去除阻挡层, 扩孔处理, 清洗, 干燥, 备用.

1.3 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 杂多酸的合成

按照文献[13]合成 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 杂多酸. 具体步骤是将 3.58 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水, 26.65 g $\text{Na}_2\text{MOO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 蒸馏水, 将此两种溶液混合, 加热至沸, 反应 30 min. 0.91 g V_2O_5 溶于 10 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液, 并将该溶液在搅拌下加入上述混合液中, 在 90°C 反应 30 min, 停止加热. 边搅拌边加入 1:1 H_2SO_4 至溶液 $\text{pH} = 2.0$, 并继续搅拌至室温, 加 50 mL 乙醚于混合溶液中, 充分振荡后, 再加 1:1 H_2SO_4 溶液, 继续振荡到静置后溶液分为 3 层, 中层鲜红色油状物为杂多酸醚合物. 取中间物, 吹除乙醚, 加入少量蒸馏水, 置于真空干燥器中, 直到晶体完全析

出,重结晶,干燥,得暗红色粉末.经红外检测,所得样品为目标产物 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (IR1061、960、868、785 cm^{-1});元素分析: $n_P:n_{Mo}:n_V=1.0:10.97:1.0$).

1.4 HPA/PANI 纳米线合成

将通孔的 AAO 模板放入一个密封的盛有苯胺单体溶液的反应器内,抽真空,直到 AAO 模板没有气泡冒出,使苯胺单体充满模板的孔径,将 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ 溶液逐滴滴加入含有 AAO 模板苯胺溶液里,聚合反应 10 h 后,将含有 PANI 的氧化铝模板取出,用蒸馏水,乙醇多次洗涤,洗涤后产品真空干燥 24 h.

将干燥好的含有 PANI 的氧化铝模板分别浸在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中,除去部分和全部 AAO 模板,便于 SEM、TEM 的表征.

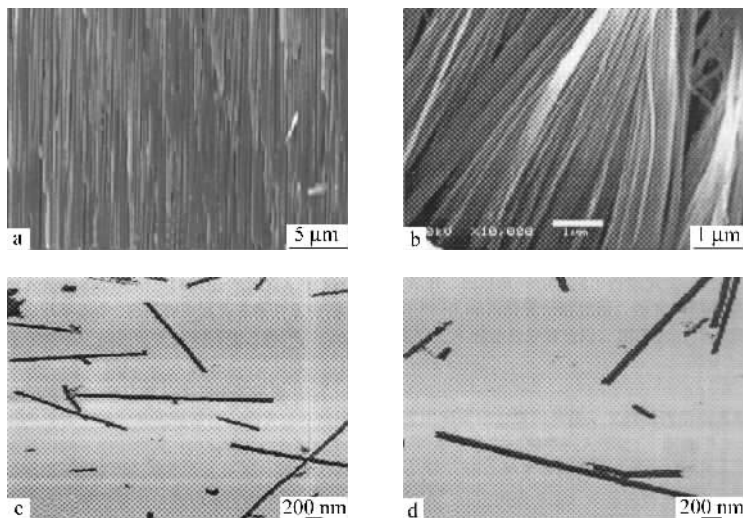


Fig. 1 SEM,TEM image of AAO and HPA/PANI nanowires

a) SEM image of AAO cross section ;b) SEM image of HPA/PANI nanowires ;c) ~ d) TEM image of HPA/PANI nanowires

2.2 X-射线衍射分析

HPA/PANI 的 X-射线粉末衍射图谱见图 2. 图谱显示, $2\theta=7.2^\circ$ 的衍射峰归属于 PANI 掺杂的特征峰^[14],HPA 的特征衍射峰并没有出现,说明 HPA 以分子形态存在材料中.在 2θ 为 $15\sim 35^\circ$ 的宽衍射峰是 HPA 进入 PANI 体相,导致 PANI 无序程度提高造成的^[6].

2.3 红外光谱分析

图 3 给出了 PANI 的红外谱图.从图中可以看到, 1576 cm^{-1} 和 1492 cm^{-1} 处出现了两个强峰,分别为 PANI 链中醌环的 $C=C$ 伸缩振动和苯环的 $C=C$ 伸缩振动, 1305 cm^{-1} 处的吸收峰为醌式有关的 $C-N$ 伸缩振动; 1244 cm^{-1} 处的吸收峰为苯

2 结果与讨论

2.1 模板和 HPA/PANI 纳米线阵列 SEM 分析

图 1 中 a 为 AAO 模板剖面 SEM 图,从图可以看出,纳米孔道分布均匀且垂直于模板表面,孔径大小一致,直径约为 80 nm.由于 AAO 模板孔壁和苯胺之间存在静电吸附作用,随着 HPA 向孔道内的逐步扩散,优先在孔壁上生成 PANI,形成空心的聚合物管,然后沿管壁逐渐生长,最终获得实心线.b 为 HPA/PANI 纳米线阵列 SEM 图,从图中可以发现,PANI 纳米线阵列保持着 AAO 模板取向一致,高度有序,表面光滑,直径与选用的 AAO 模板孔径相同.从 TEM 观察结果显示(Fig. 1 c,d),HPA/PANI 纳米线直径与 SEM 观察结果相一致.

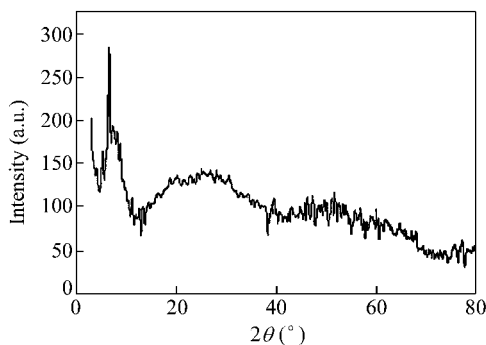


Fig. 2 XRD patterns of HPA/PANI

式相关的 $C-N$ 伸缩振动, 1146 cm^{-1} 处的吸收峰为醌式结构质子化的特征吸收峰,此峰的出现代表掺杂反应已经发生^[3];同时, $700\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范

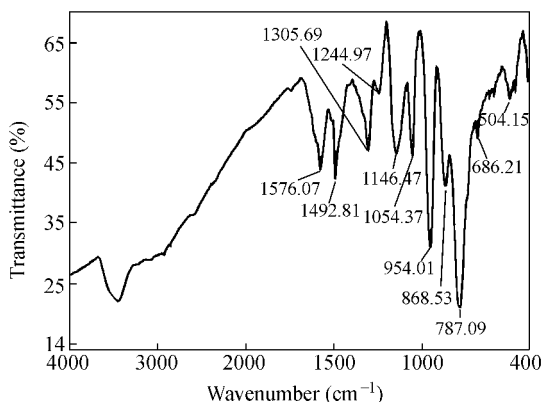


Fig. 3 FT-IR spectrum of HPA/PANI

国内,归属于 HPA 结构的特征吸收峰也已出现,相对 HPA 略有移动,说明 HPA 与 PANI 存在相互作用,但 HPA 依然保持着 Keggin 型结构. PANI 醌式结构质子化和 HPA 结构的特征吸收峰的存在表明合成材料确为 HPA 掺杂的 PANI 材料.

2.4 HPA/PANI 纳米线的导电性

采用两电极法测定电导率,依据电导率公式 $\sigma = 4L / S \rho \eta R \pi \varphi^{2[15]}$ 计算单根 PANI 纳米线的电导率. 一方面由于模板的孔径空间限域作用使得 PANI 纳米线在孔中易于纵向生长,具有较高的取向性,分子链排列更规整;另一方面,AAO 模板孔壁和苯胺之间存在静电吸附作用,HPA 在 PANI 本体内扩散、掺杂,使掺杂度和载流子的浓度增加,两方面作用结果致使 HPA/PANI 纳米线的电导率的提高. 测得单根 HPA/PANI 纳米线的电导率 σ 为 $16.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,具有比颗粒和膜材料更高的导电性^[3,7].

2.5 热分析

本征态 PANI 在 $100 \sim 360^\circ\text{C}$ 间无质量变化,超过 360°C 开始结构降解,直到 600°C 完全分解,质子酸掺杂后, PANI 的热稳定性降低,结构降解温度提前至 345°C 左右,且从升温开始就连续失重. 本实验制备的 HPA/PANI 材料的 TG-DTA 如图 4 所示,在室温约 190°C 范围内的失重归因于吸附水的失去; $190 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内失重为多酸失去结晶水和 PANI 结构持续分解过程, PANI 结构持续分解过程包含醌式结构向苯式结构转化过程^[16]; $600 \sim 810^\circ\text{C}$ 为多酸结构分解过程,相应的 DTA 曲线出现了放热峰.

2.6 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 氧化掺杂聚苯胺的机理

虽然杂多酸具有氧化还原性,但大多不能够

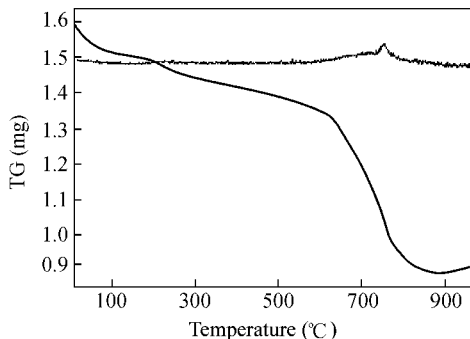
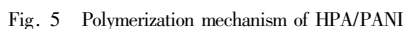


Fig. 4 TG-DTA patterns of HPA/PANI

直接用来催化合成聚苯胺,文献报道的杂多酸掺杂的聚苯胺材料一般都使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂,不可避免地要在材料中引入了 SO_4^{2-} 阴离子. 本实验中没有使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或其它氧化剂而获得了 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 掺杂的聚苯胺材料. 钼取代的 Keggin 型结构的钼磷杂多酸在反应过程中不仅提供聚合反应所需酸性环境和质子源,并且充当了氧化剂^[17]和掺杂剂,钼的氧化还原过程是可逆性较好的单电子转移过程^[18],推测可能的氧化聚合掺杂的机理如图 5 所示. $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 首先质子化苯胺,再氧化质子化的苯胺正离子,生成苯胺自由基阳离子,引发苯胺生成双苯胺式自由基正离子和醌二亚胺式自由基正离子,两种自由基偶联聚合生成醌苯单元交替的 PANI 长链结构,电荷从 PANI 链结构的苯环向醌环转移,形成‘四环苯醌变体’模型结构^[19,20]. 掺杂反应分两步, (1) 在形成醌二亚胺式自由基正离子时; (2) 双苯胺式自由基正离子和醌二亚胺式自由基正离子偶联聚合生成链结构时. 在反应过程中 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$ 被还原 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$ (HPB), 在氧气的作用下 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$ 又被氧化为 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$ ^[21].

综上所述,利用扩散聚合法在 AAO 模板上制备出 HPA/PANI 纳米线阵列. XRD、FT-IR 证明所合成的纳米线阵列为 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 掺杂的 PANI 材料. SEM、TEM 表明,阵列中纳米线粗细均匀,直径约为 80 nm ,与模板孔径一致. 掺杂反应属于 p 型掺杂,HPA 在 PANI 本体内扩散、掺杂,增加了掺杂度和载流子的浓度,同时,HPA/PANI 纳米线具有较高的取向性和共轭长度,使得材料具有较高的导电性. TG-DTA 表明 HPA/PANI 热分解过程为持续分解过程; $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 在反应过程中即起质子酸的作用,又起氧化剂和掺杂剂作用,掺杂反应



分两步,即在形成醌二亚胺式自由基正离子时和双苯胺式自由基正离子和醌二亚胺式自由基正离子偶联聚合成链结构时。

REFERENCES

- 3 Zhang Z M, Wan M X. Chinese J Polym Sci, 2003, 21 (3) 271 ~ 276
- 2 Wan M X, Liu L J, Wang J. Chinese J Polym Sci, 1998, 16 (1) 1 ~ 8
- 3 Lǐ Rénqīng (吕仁庆), Mǎ Lǐ (马荔), Cáo Zuógāng (曹作刚), Gōng Jiàn (龚剑), Qū Lúnyǔ (瞿伦玉). Journal of Northeast Normal University (东北师大学报) (Natural Science), 2000, (1) 41 ~ 46
- 4 Gōng J, Dài Z M, Wáng R S, Qū L Y, Sū Z M. Synthetic Metals, 1999, 101 751 ~ 752
- 5 Pópá A, Plesu N, Saca V, Kis E E. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8 (5) 1944 ~ 1950
- 6 Zhōu Guāngdōng (周广栋), Chéng Tiēxīn (程铁欣), Guó Xiǎohóng (郭晓红), Lǐ Wénxīng (李文兴), Bǐ Yīnglǐ (毕颖丽), Zhēn Kǎijǐ (甄开吉). Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2004, 25 (3) 189 ~ 193
- 7 Sūn Lián (孙莲), Wáng Shèngfú (王升富), Ān Hǔyān (安虎燕), Lú Líng (路玲), Zēng Bǎizhāo (曾百肇), Zhōu Xíngyáo (周性尧). Journal of Xinjiang University (新疆大学学报) (Natural Science), 1996, 13 (4) 52 ~ 56
- 8 Wáng Bǎoxīng (王宝兴), Dōng Shǎojiūn (董绍俊). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1996, 24 (4) 382 ~ 386
- 9 Wáng Shǒuguó (王守国), Hào Hóng (郝泓), Cui Xiūjūn (崔秀君), Gōng Jiàn (龚剑), Qū Lúnyǔ (瞿伦玉). Acta Chimica Sinica (化学学报). 2001, 59 (8) 1163 ~ 1164
- 10 Wáng F C, Yáng R, Gōng J, Sūi C H, Luó, Y Q, Qū L Y. Eur Polym J, 2006, 42 (9) 2108 ~ 2113
- 11 Gāo Y, Yáo S, Gōng J, Qū L Y. Macromol Rapid Commun, 2007, 28 (3) 286 ~ 291
- 12 Lǐ R J, Hú Z A, Lǐ H L. Mater Sci Eng, 2004, A368 145 ~ 148
- 13 Zhāng Jīn (张进), Tāng Yīng (唐英), Luó Qiān (罗茜), Jiān Mǐn (简敏), Hú Chángwén (胡长文). Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2004, 20 (8) 935 ~ 940
- 14 Haśik M, Pron A, Poznizcek J, Bielanski A, Piwowarska Z, Kruczala K, Dziembaj R. J Chem Soc, 1994, 90 (14) 2009 ~ 2013

- 15 Zhang Lu(张璐), Yao Suwei(姚素薇), Zhang Weiguo(张卫国), Wang Hongzhi(王宏智). Journal of Functional Materials(功能材料), 2005, 11(36): 1765 ~ 1767
- 16 Bao Jianjun(包建军), Cheng Xu(成煦), He Qijia(何其佳), Zhang Aimin(张爱民). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(5): 121 ~ 124
- 17 Lira-Cantu M, Gomez-Romero P. Chem Mater, 1998, 10: 698 ~ 702
- 18 Jing Shubo(井淑波), Zhang Hengbin(张恒彬), Zhu Wanchun(朱万春), Wang Zhenlü(王阵旅), Wang Guojia(王国甲). Journal of Jilin University(吉林大学学报)(Science Edition), 2003, 41(4): 534 ~ 537
- 19 Zhou Yuqing(周宇清), Lei Liangcai(雷良才), Jing Xiabin(景遐斌), Tang Jingsong(唐劲松), Wang Fosong(王佛松), Tian Zhongqun(田中群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (4): 438 ~ 443
- 20 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
- 21 Wang Shouguo(王守国), Gong Jian(龚剑), Chen Yaguang(陈亚光), Yang Guocheng(杨国正). Dai Zhimin(戴知), Qu Lunyu(瞿伦玉). Journal of Fudan University(复旦学报)(Natural Science), 2003, 42(6): 971 ~ 974

TEMPLATE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION MECHANISM OF HPA/PANI NANOWIRE ARRAYS

YIN Guangming¹, DENG Qigang^{1,2}, BI Ye¹, YANG Wanli¹, LÜ Renjiang¹, ZHOU Derui²

⁽¹⁾ Department of Chemistry, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006

⁽²⁾ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Abstract By the synthetic method of chemical oxidative polymerization, conducting polyaniline (PANI) doped with vanadium-containing molybdic acid (HPA) had been prepared by template synthesis within porous anodic aluminum oxide (AAO). The porous anodic aluminum oxide membranes were immersed in the aniline monomer solution, and a vacuum was kept until no air bubble gave off in the AAO templates; in this case, the template channels were full of the aniline monomer, the HPA solution was dropped into aniline solution, and reaction was initiated inside the channels to form one-dimensional nanostructures PANI. The nanowires of the PANI were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the X-ray diffraction (XRD), the scanning electron microscopy (SEM) and the transmission electron microscopy (TEM). The XRD and FT-IR spectra analysis provides evidence for the HPA/PANI that the PANI could be effectively doped by the HPA, and the HPA existed with molecular state in the materials, and the materials are of non-crystalline structure. The surface morphology of the HPA/PANI nanowire arrays was observed by using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The SEM and TEM information show that the PANI nanowires are about 80 nm in diameter. Furthermore, the thermal stability and the conductivity of doped PANI were also determined. The materials have three steps in the thermal analysis, losing adsorbed water process, losing crystalline water of the HPA structure and continuous decomposition process of the PANI structure and HPA structure decomposition process. The conductivity of the HPA/PANI was determined to be $16.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. In the polymerization process, the HPA not only acts as protonic acid, but also oxidant and dopant. The polymerization follows a radical mechanism. In the first the aniline is protonated by HPA, and then HPA further oxidates aniline cationic radicals. The aniline is induced to generate the quinoid dimine cationic radicals and bensoic cationic radicals, the formation of the PANI long chain results from coupling of two cationic radicals. The electron transfers from benzenoid ring segments to quinoid ring segments and further fabricates the model structure of tetracyclic anamorphosis of the benzenoid-type and quinoid-type in the chain structure of the PANI. The doping reaction undergoes in two steps, formation of the quinoid dimine cationic and their coupling with bensoic cationic radicals.

Keywords AAO Templates, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, Polyaniline, Nanowire arrays, Polymerization mechanism