

·研究简报·

Brønsted 酸性离子液体掺杂聚苯胺的无溶剂制备及其表征^{*}

卢向军 窦 辉^{**} 陈 达

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016)

摘 要 首先合成了两种带—SO₃H 官能团的 Brønsted 酸离子液体([MIMPS][HSO₄]和[PYPS][HSO₄]),然后分别以这两种带—SO₃H 官能团的 Brønsted 酸性离子液体做为掺杂剂,在无溶剂条件下通过机械化学聚合反应制备了掺杂导电态聚苯胺.由于带—SO₃H 官能团的 Brønsted 酸性离子液体中 H⁺ 可以单独以离子形式存在,因此可形成质子化导电态的翠绿亚胺盐,并以红外光谱、紫外可见-近红外、X-射线衍射、循环伏安和四探针技术等测试方法对聚苯胺进行了结构和性能表征. PANI-[MIMPS][HSO₄]的结晶性、电导率和电化学活性要优于 PANI-[PYPS][HSO₄].

关键词 Brønsted 酸性离子液体, 无溶剂, 机械化学, 聚苯胺

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,它具有广泛的用途,可作为抗静电材料、电磁波屏蔽材料、防腐涂料、生物传感器以及电化学储能材料等^[1~3]. 聚苯胺不同于其它导电聚合物的独特之处还在于其简单的酸/碱掺杂/脱掺杂化学. 聚苯胺可通过化学、电化学或酶催化的方法进行苯胺单体的氧化聚合,电化学聚合只能在电极表面产生聚苯胺薄膜,所得聚苯胺量少^[4]. 酶催化聚合受酶的选择性及活性限制,实际应用尚有困难^[5]. 而化学氧化聚合可进行聚苯胺的大量合成. 传统的化学氧化聚合一般是在溶液中进行的,而无溶剂机械化学法具有过程易控制,易操作,可连续批量生产,无环境污染等特点,因此机械化学法合成 PANI 及其复合物近来也受到关注. Kaner 等机械球磨合成了高比表面积的聚苯胺^[6]; Mai 等以 FeCl₃·6H₂O 为氧化剂研磨合成了聚苯胺纳米纤维^[7]; Yoshimoto 等利用无溶剂研磨也制备了导电聚苯胺的纳米复合物^[8,9].

室温离子液体(RTILs)主要是指由有机正离子和无机或有机负离子构成的在室温或近于室温下呈液态的盐类^[10]. 离子液体由于具有低挥发性、较宽的电化学窗口、化学稳定性好、较高的电导率,因此被用来代替传统的支持电解质/溶剂体

系,作为电解液制备导电高分子材料. Sekiguchi 等研究了苯胺单体在离子液体[EMIM]CF₃SO₃的电聚合^[11]. 李永舫等在离子液体[BMIM]PF₆中合成了聚噻吩膜^[12]; Pringle 等采用[BMIM]PF₆等3类离子液体代替乙腈/高氯酸锂作为电解液制备了聚吡咯薄膜^[13]. 结果表明,在离子液体中得到的导电高分子材料往往具有较好的电化学活性和稳定性.

目前的研究主要限于导电聚合物在离子液体中的电化学聚合. 由于带—SO₃H 官能团的 Brønsted 酸性离子液体不仅以图1所示正负离子结构形式存在,而且还存在 H⁺ 和整个离子液体解离出 H⁺ 从而剩余部分为负离子两种存在模式^[14],因此无溶剂条件下通过机械研磨可以形成质子化导电态的翠绿亚胺盐. 为了大量合成离子液体掺杂聚苯胺,本文通过机械力研磨的方法在无溶剂条件下制备了两种功能化离子液体(1-甲基咪唑丙磺酸硫酸氢盐[MIMPS][HSO₄]和吡啶丙磺酸硫酸氢盐[PYPS][HSO₄])掺杂的聚苯胺,并以红外光谱(FTIR)、紫外可见-近红外光谱(UV-Vis-NIR)、X-射线衍射(XRD)、循环伏安(cyclic voltammogram)和四探针测试(four-point probe testing)等测试方法对合成的 PANI 进行了结构和性能表征.

^{*} 2008-07-15 收稿,2008-10-28 修稿;^{**} 通讯联系人, E-mail: dlh_msc@nuaa.edu.cn

1 实验试剂

苯胺 (An) 使用前蒸馏, 1, 3-丙烷磺内酯纯度 $\geq 99.5\%$, 1-甲基咪唑纯度 $\geq 99\%$, 其他试剂均为市售分析纯.

2 离子液体的合成

离子液体的制备参考文献 [14]. 250 mL 圆底烧瓶中加入 0.1 mol 1-甲基咪唑 (或吡啶) 和 100 mL 丙酮, 缓慢加入 0.1 mol 1, 3-丙烷磺内酯, 在 50℃ 下搅拌反应 4 h, 抽滤得白色固体, 丙酮洗涤后干燥. 将等摩尔的浓硫酸缓慢滴加到白色固体中, 在 60℃ 下搅拌反应 4 h 后变为液体, 乙酸乙酯萃取除去未反应的原料, 60℃ 真空干燥. 合成的离子液体分别为 [MIMPS] [HSO₄] 和 [PYPS] [HSO₄], 二者的合成总产率分别为 53% 和 49%, 结构经 ESIMS 和 ¹H-NMR 确定, 如图 1 所示. ¹H-NMR 谱未见有杂质峰, 说明制备的离子液体纯度大于 95%.

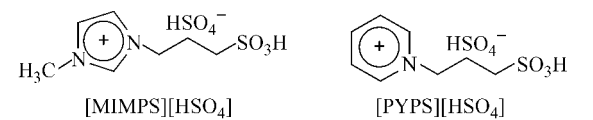


Fig. 1 The structure of Brønsted acidic ionic liquids

3 聚苯胺的制备

0℃ 下将等摩尔比苯胺单体及离子液体置于玛瑙研钵中, 研磨 10 min, 充分混合后再加入过硫酸铵固体 (苯胺与过硫酸铵的摩尔比为 1:1) 研磨. 体系的颜色变成墨绿色, 研磨 10 min 后停止, 依次用乙醇、去离子水冲洗过滤数次, 直至滤液无色. 经 60℃ 真空干燥 48 h, 研磨后得到墨绿色的掺杂聚苯胺粉末 (PANI-[MIMPS] [HSO₄] 和 PANI-[PYPS] [HSO₄] 收率分别为 43% 和 41%). 取一部份掺杂态聚苯胺用 7% 氨水浸泡 24 h, 去离子水洗至中性得本征态聚苯胺.

4 聚苯胺的表征和性能测定

FTIR 由 Nexus670 型红外光谱仪测定 (KBr 压片). UV-Vis-NIR 由 UV-3100 spectrophotometer 测定, 固体样品测试是将粉末状聚苯胺压片后测试其反射光谱, 再转化为吸收光谱, 液体样品以 DMSO 为溶剂. XRD 采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪. 循环伏安采用三电极体系, 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液, 电位范围 -0.2 ~ 0.8 V. 将制得的掺杂态聚苯胺 (10 mg)、乙炔黑和聚四氟乙烯乳液按质量比为 85:10:5 称取, 混合均匀后涂到石墨

电极上作为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 利用 CHI660B 电化学工作站 (上海辰华仪器公司) 研究其电化学性能. 将掺杂态聚苯胺粉末在 20 MPa 的压力下压制成圆片, 用 SDY-5 型双电测四探针测试仪 (广州半导体材料研究所) 测定聚苯胺电导率.

5 离子液体的用量对 PANI 电导率的影响

聚苯胺的合成通过无溶剂条件下机械化学研磨的方式实现, 首先将离子液体与苯胺单体研磨使其成盐, 然后再与过硫酸铵 (苯胺与过硫酸铵的摩尔比为 1:1) 在室温下研磨至墨绿色, 表明生成了掺杂的翠绿亚胺盐. 由表 1 可知, 苯胺单体与离子液体的摩尔比为 1:1 时电导率达到最大值.

Table 1 Effect of the molar ratio of aniline to ionic liquid on conductivity of PANI

Aniline/ionic liquid	Conductivity (S/cm)	
	PANI-[MIMPS] [HSO ₄]	PANI-[PYPS] [HSO ₄]
4:1	2.6	2.1
2:1	3.1	2.6
1:1	10.3	8.8
1:2	2.5	1.8
1:4	2.1	1.4

6 聚苯胺的 FTIR 光谱

FTIR 谱图显示出掺杂导电 PANI 的特征吸收 (图 2a 和 2b), 600 ~ 900 cm⁻¹ 之间出现对位取代苯的 C—H 面外弯曲振动吸收峰; 1299 cm⁻¹ 附近为苯环模式的 C—N 伸缩振动吸收峰; 1479 和 1564 cm⁻¹ 附近分别为苯环和苯醌环骨架振动吸收峰. 1121 cm⁻¹ 附近的强吸收峰与聚苯胺中电子的离域程度有关, 是聚苯胺的特征峰^[15]; 1241 cm⁻¹ 附近为质子化翠绿亚胺盐的特征峰^[16]. 由于带—SO₃H 官能团的 Brønsted 酸性离子液体不仅以正负离子结构形式存在, 而且还存在 H⁺ 和整个离子液体解离出 H⁺ 从而剩余部分为负离子两种存在模式^[14], 因此无溶剂条件下通过机械研磨可以形成质子化导电态的翠绿亚胺盐. PANI-[MIMPS] [HSO₄] 经氨水处理脱掺杂后, 1121 cm⁻¹ 和 1241 cm⁻¹ 处吸收峰的强度均明显降低 (图 2c), 进一步证明了以上结论. 617 cm⁻¹ 附近为 S—O 的伸缩振动、2922 cm⁻¹ 附近为饱和 C—H 的伸缩振动, 表明离子液体的两种模式的阴离子都可以对负离子形式掺杂到聚苯胺中, 脱掺杂后与离子液体相关的吸收峰消失 (图 2c).

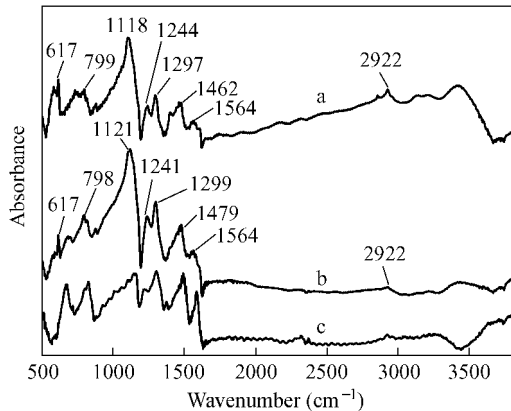


图 2 IR spectra of PANI

a) PANI-[MIMPS] [HSO₄] ; b) PANI-[PYPS] [HSO₄] ;
c) Eigenstate PANI dedoped from PANI-[MIMPS] [HSO₄]

7 聚苯胺的 UV-Vis-NIR 光谱

图 3 是掺杂态聚苯胺 (a、b、c 和 d) 和本征态聚苯胺的 UV-Vis-NIR 光谱 (e 和 f). 曲线 (c) (PANI-[MIMPS] [HSO₄]) 和曲线 (d) (PANI-[PYPS] [HSO₄]) 为测试固体样品所得曲线. 曲线 (c) 在 382 和 441 nm 出现两个峰, 在近红外区出现一个宽吸收峰, 382 nm 的吸收是由于苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所致, 441 nm 和近红外区的吸收相应于从价带到极化子带的电子跃迁, 为聚苯胺掺杂导电态的特征信号^[17,18], 曲线 (d) 亦显示出相应的特征吸收, 但在 441 nm 的吸收峰强度较弱, 与 386 nm 的峰基本叠合. 曲线 (a) 和曲线 (b) 是测试溶液样品所得曲线, 代表聚苯胺掺杂导电态的特征吸收峰均出现, 但在近红外区代表掺杂导电态的吸收峰强度相对于固体样品要弱, 可能是 DMSO 极性较强 ($\epsilon = 48.9$), 其中的 S=O 会与掺杂剂中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的质子, 或者聚合物链中 N 原子上的质子形成氢键, 这些相互作用使导电聚苯胺部分脱掺杂^[19,20]. 曲线 (e) 和曲线 (f) 是氨水处理脱掺杂后本征态聚苯胺的 UV-Vis-NIR 光谱, 均在 324 和 624 nm 附近出现两个吸收峰, 分别对应于聚苯胺链中苯环及苯醌环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 而在近红外区代表掺杂导电态的吸收峰消失.

8 聚苯胺结晶性能

图 4 为掺杂态 PANI 的 XRD 图. PANI-[MIMPS] [HSO₄] (4a) 和 PANI-[PYPS] [HSO₄] (4b) 均在 2θ 为 15.1°、20.6°、25.4° 处出现几个尖锐的衍射峰, 在 10.1°、27.1° 出现了明显的衍射峰, 在 29.1° 处也出现了强度较弱的衍射峰. 20.6°、25.4°

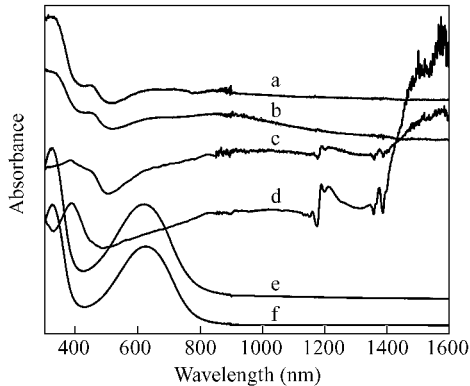


图 3 UV-Vis-NIR spectra of PANI

a) PANI-[MIMPS] [HSO₄] (in DMSO) ; b) PANI-[PYPS] [HSO₄] (in DMSO) ; c) PANI-[MIMPS] [HSO₄] (solid sample) ; d) PANI-[PYPS] [HSO₄] (solid sample) ; e) Eigenstate PANI dedoped from PANI-[MIMPS] [HSO₄] (in DMSO) ; f) Eigenstate PANI dedoped from PANI-[PYPS] [HSO₄] (in DMSO)

处的衍射峰是聚苯胺特征衍射峰, 可分别解释为聚合物链的平行规整性和垂直规整性^[18]. 两种产物在 20.6°、25.4° 处的衍射峰均强而尖锐, 表现出良好的结晶性, 这可能是由于 PANI 具有较高的掺杂率^[7,21]. 离子液体掺杂聚苯胺后, 离子液体中的正离子相互排斥使聚苯胺分子以伸展链构象存在^[22]. 由图 4 还可知, PANI-[MIMPS] [HSO₄] 在 17.3° 出现较弱的衍射峰, 代表聚合物链平行规整性 (20.6°) 和 29.1° 处的衍射峰也较 PANI-[PYPS] [HSO₄] 尖锐, 说明 PANI-[MIMPS] [HSO₄] 比 PANI-[PYPS] [HSO₄] 具有更好的结晶性.

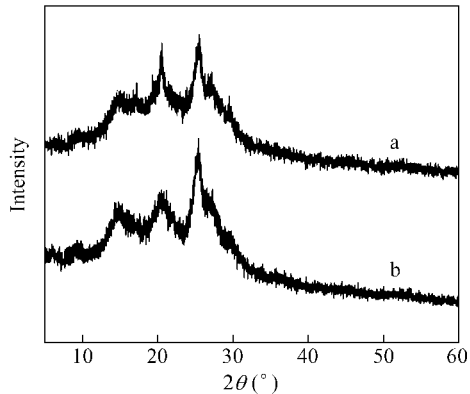


图 4 XRD patterns of PANI

a) PANI-[MIMPS] [HSO₄] ; b) PANI-[PYPS] [HSO₄]

9 聚苯胺的电导率

四探针测试显示 PANI-[MIMPS] [HSO₄] 和 PANI-[PYPS] [HSO₄] 具有较高的电导率 (分别为

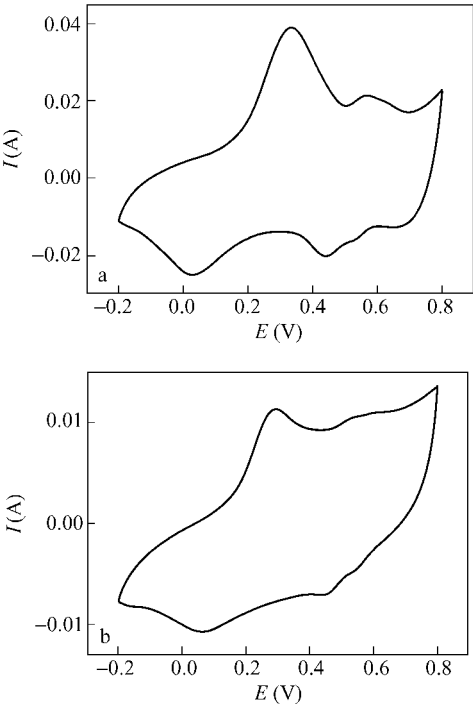


图 5 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 PANI 的循环伏安图 (扫描速率 5 mV/s)
a) PANI-[MIMPS][HSO₄] ; b) PANI-[PYPS][HSO₄]

10.3,8.8 S/cm)。这是因为 PANI-[MIMPS][HSO₄] 和 PANI-[PYPS][HSO₄] 具有的较好结晶性,降低了聚苯胺分子间相互作用力,使聚苯胺分子以伸展链构象存在,有利于聚苯胺电荷离域化,从而使其具有较高的电导率。PANI-[MIMPS][HSO₄] 比 PANI-[PYPS][HSO₄] 具有更高的电导率是由于前者具有更好的结晶性。

10 聚苯胺的电化学性能

如图 5 是 PANI-[MIMPS][HSO₄] 和 PANI-[PYPS][HSO₄] 的循环伏安曲线,扫描速率为 5 mV/s。在 -0.2 ~ 0.8 V 之间,二者均出现两对氧化还原峰,其氧化还原电位数据列于表 2 (E_{pa} 为氧化电位, E_{pc} 为还原电位)。由图可以看出,两种离子液体掺杂的聚苯胺电极均表现出一定的电化学活性。对比两条曲线可以发现,由于 PANI-[MIMPS][HSO₄] 具有较高的电导率,其氧化还原反应的峰电流明显大于 PANI-[PYPS][HSO₄]。两种离子液体掺杂聚苯胺的循环伏安曲线的差别明显,则是由于离子液体的结构不同。

Table 2 The redox potentials of PANI salts

Samples	I (first redox peak)		II (second redox peak)	
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
PANI-[MIMPS][HSO ₄]	0.32	0.027	0.56	0.44
PANI-[PYPS][HSO ₄]	0.29	0.06	0.55	0.45

11 结论

在无溶剂条件下,通过机械研磨的方法合成了带-SO₃H 官能团的 Brønsted 酸性离子液体掺杂的导电聚苯胺,当苯胺单体与离子液体的摩尔比为 1 :1 时电导率可达最大值。FTIR 和 UV-Vis-NIR 光谱证明了掺杂导电聚苯胺的结构,XRD 表明其具有较好的结晶度,CV 曲线显示两种掺杂聚苯胺均表现出一定的电化学活性。比较发现,PANI-[MIMPS][HSO₄] 的结晶性、电导率和电化学活性要优于 PANI-[PYPS][HSO₄]。

REFERENCES

1 Huang K,Wan M X.Synth Met,2003,135 :173 ~ 174
2 Huang J X,Kaner R B.J Am Chem Soc,2004,126 (3) :851 ~ 855
3 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
4 Diaz A F,Logan J A.J Electroanal Chem,1980,111(1) :111 ~ 114
5 Wang P,Dordick J S,Macromolecules,1998,31(3) :941 ~ 943
6 Huang J X,Moore J A,Acquaye J H,Kaner R B.Macromolecules,2005,38(2) :317 ~ 321
7 Du X S,Zhou C F,Wang G T,Mai Y W.Chem Mater,2008,20(9) :3806 ~ 3808
8 Yoshimoto S,Ohashi F,Ohnishi Y,Nonami T.Chem Commun,2004,17 :1924 ~ 1925
9 Yoshimoto S,Ohashi F,Kameyama T.Macromol Rapid Commun,2004,25(19) :1687 ~ 1691
10 Wehon T.Chem Rev,1999,99(8) :2071 ~ 2083
11 Sekiguchi K,Atobe M,Fuchigami T.J Electroanal Chem,2003,557 :1 ~ 7
12 Shi J H,Sun X,Yang C H,Li Y F.Chin Chem Lett,2002,13(4) :306 ~ 307
13 Pringle J M,Efthimiadis J,Howlett P C,Efthimiadis J,MacFarlane D R,Chaplin A B,Hall S B,Officer D L,Wallace G G,Forsyth M.Polymer,2004,45 (5) :1447 ~ 1453

14 Wu Qin(吴芹), Dong Binqi(董斌琦), Han Minghan(韩明汉), Zuo Yizan(左宜赞), Jin Yong(金涌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10) : 2027 ~ 2031

15 Sun Y, MacDiarmid A G, Epstein A J. J Chem Soc, Chem Commun, 1990, 7 : 529 ~ 531

16 Lesiak B, Jablonski A, Zemek J, Trchova M, Stejskal J. Langmuir, 2000, 16(3) : 1415 ~ 1423

17 Huang J X, Moore J A, Acquaye J H, Kaner R B. Macromolecules, 2005, 38(2) : 317 ~ 321

18 Tursun A, Zhang X G, Ruxangul J. Mater Chem Phys, 2005, 90(2) : 367 ~ 372

19 Athawale A A, Kulkarni M V, Chabukswar V V. Mater Chem Phys, 2002, 73(1) : 106 ~ 110

20 Chen S A, Lee T H. Synth Met, 1992, 47(2) : 233 ~ 238

21 Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, Tang X, MacDiarmid A G. Macromolecules, 1991, 24(3) : 779 ~ 789

22 Yu B, Zhou F, Liu G, Liang Y M, Huck W, Liu W M. Chem Commun, 2006, 22 : 2356 ~ 2358

SOLVENT-FREE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE
DOPED WITH BRØNSTED ACIDIC IONIC LIQUIDS

LU Xiangjun, DOU Hui, CHEN Da

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract Two Brønsted acidic ionic liquids with an alkyl —SO₃H functional group, 1-methyl-imidazoliumpropanesulfonic acid hydrogen sulfate ([MIMPS] [HSO₄]) and pyridiumpropanesulfonic acid hydrogen sulfate ([PYPS] [HSO₄]) were firstly synthesized. And then the polyaniline (PANI) doped with these Brønsted acidic ionic liquids were synthesized by a solvent-free mechanochemical route. The structures and properties of PANI-[MIMPS] [HSO₄] and PANI-[PYPS] [HSO₄] were characterized. Because Brønsted acidic ionic liquid has four kinds of ionic form, in which hydrogen ion can exist independently, anilinium salt formed after the aniline was mixed with the ionic liquid. Reactions between anilinium salt and the oxidant, ammonium peroxydisulfate, resulted in PANI formation on grounding the reactants in a mortar. FTIR and UV-Vis-NIR spectroscopy indicated that PANI was formed in its doped, conductive emeraldine oxidation state and this was consistent with the green color of the products. The molar ratio of aniline monomer to ionic liquid was systematically varied in order to optimize the electrical conductivity of PANI. When the aniline monomer to ionic liquids ratio was 1 : 1, the highest electrical conductivity for the PANI-[MIMPS] [HSO₄] (10.3 S/cm) and PANI-[PYPS] [HSO₄] (8.8 S/cm) was obtained, respectively. The XRD patterns of the resultant PANI showed two broad peaks at 10.1°, 27.1°, two sharp peaks at 20.6°, 25.4° and a weak peak at 29.1°, indicating that the resulting polymers were in the form of a highly doped emeraldine salts and have good crystallinity. Cyclic voltammograms of PANI showed two clear oxidation peaks in the forward scan and prominent reduction peaks in the reverse scan. The results demonstrated PANI-[MIMPS] [HSO₄] had better crystallinity, conductivity and electrochemical activity compared with PANI-[PYPS] [HSO₄].

Keywords Brønsted acidic ionic liquids, Solvent-free, Mechanochemical, Polyaniline