

## 不同铁盐氧化掺杂导电聚苯胺纳米结构的合成及性能研究\*

丁杭军<sup>1\*\*</sup> 杨 槐<sup>2</sup> 杨 洲<sup>1</sup> 万梅香<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083) (<sup>2</sup> 北京大学工学院 北京 100871)

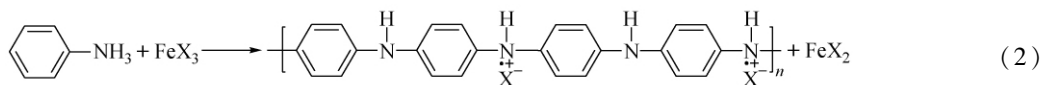
(<sup>3</sup> 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所有机固体实验室 北京 100190)

**摘 要** 在没有外加掺杂剂的条件下,以  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$  等多种铁盐为氧化剂,在水溶液中采用“无模板”的方法制备了具有较高电导率的聚苯胺纳米结构. 铁盐是一种强酸弱碱盐,在水溶液中发生水解释放出质子,质子可以作为掺杂剂进入聚苯胺主链,因此,在苯胺的聚合过程中,铁盐同时起到氧化剂和掺杂剂的双重功能,进一步简化了导电聚苯胺纳米结构的合成条件,降低了反应成本. FTIR, UV-Vis, XRD 等结构表征证实所得的纳米结构的聚苯胺均为掺杂态. 试验发现,铁盐较低的氧化/还原电位使产物具有较小的直径和较高的电导率和结晶性. 不同的对阴离子对聚苯胺产物的形貌有一定的影响,但对产物的结构和性能影响不大. 铁盐与苯胺单体的比例对聚苯胺的形貌和电导率均有较大的影响.

**关键词** 聚苯胺, 纳米结构, 铁盐, 无掺杂剂, 无模板法

导电聚苯胺 (polyaniline, PANI) 微/纳米结构因其高度共轭的分子结构,类金属的电导率,易制备以及良好的环境稳定性等特点,在纳米材料和纳米器件上具有广泛的应用前景,引起了科学家的极大关注,成为导电聚合物纳米材料领域的研究热点<sup>[1,2]</sup>. 制备导电聚合物微/纳米结构的方法很多,例如“模板法”<sup>[3,4]</sup>,“电喷法”<sup>[5]</sup>,“表面活性剂辅助聚合”<sup>[6]</sup>,“界面聚合”<sup>[7~9]</sup>,“种子聚合”<sup>[10]</sup>,“稀释聚合”<sup>[11]</sup>等. 合成导电聚合物的微/纳米结构通常采用“模板法”. 但是,由于模板的使用,使得该方法不仅合成步骤复杂,而且成本较高. 万梅香等<sup>[12]</sup>提出了一种“无模板”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胶束作为微/纳米结构的“软模板”. 其实质是一个自组装的过程,相对于其它方法而言,该方法具有操作简单,成本低等优点<sup>[13~17]</sup>.

聚苯胺的合成是一个典型的氧化聚合过程,氧化剂对聚苯胺产物的结构、形貌及物理化学性质会产生很大的影响<sup>[18]</sup>. 过硫酸铵 (APS) 由于产率高而成为合成聚苯胺最常用的氧化剂,在无模板合成中,APS 为氧化剂制得的纤维直径约为 150 nm. 最近, Zhang 等<sup>[19]</sup>使用三氯化铁为氧化剂,各种有机酸为掺杂剂制备了聚苯胺纳米纤维,万梅香等<sup>[20]</sup>同时使用三氯化铁为氧化剂和掺杂剂,在水/氯仿界面处聚合苯胺制备了聚苯胺纳米纤维. 三价铁盐具有一定的氧化还原能力,本身被还原为二价铁的过程中可将苯胺氧化聚合为聚苯胺,同时,作为一种强酸弱碱盐,其在水溶液中可以发生水解释放出质子 (见方程式 (1)), 质子直接作为掺杂剂进入 PANI 主链赋予 PANI 高的电导率,铁盐氧化聚合苯胺的反应见方程式 (2). 因此,三价铁盐可以作为一种良好的氧化剂和掺杂剂,制备 PANI 纳米结构.



\* 2013-10-23 收稿, 2013-12-03 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51273022) 资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: dinghj2007@mater.ustb.edu.cn

本文中,我们选用了不同的铁盐  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$  为氧化剂,在没有外加质子酸的条件下,直接在水溶液中采用“无模板”的方法制备了 PANI 纳米结构,详细讨论了不同的氧化剂对产物形貌,结构和电导率的影响以及 PANI 纳米结构的形成机理,该方法简单,廉价,进一步拓宽了“无模板”法的适用范围,验证了铁盐作为氧化剂合成聚苯胺纳米结构的普适性,对加快实现导电聚苯胺纳米纤维的工业化生产具有重要的理论及实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

苯胺(aniline, An, 北京化工厂)在使用前减压蒸馏。六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),硫酸铁( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ),磷酸铁( $\text{FePO}_4$ )(分析纯,北京化工厂),乙醇(ethanol,分析纯,北京化工厂),乙醚(ether,分析纯,北京化工厂),间甲酚(m-cresol,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),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 聚苯胺纳米结构的制备

以不同的铁盐为氧化剂,按照氧化剂和苯胺单体一定的比例合成聚苯胺。以硝酸铁与苯胺单体的摩尔比为 5/1(表示为  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An}) = 5/1$ )为例, PANI 纳米纤维的合成过程如下:将 0.2 mL 苯胺(2.0 mmol)加入到 10 mL 去离子水中,超声使其溶解,形成透明的均相溶液。4.04 g (10.0 mmol) 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 10 mL 去离子水中,磁力搅拌形成均一的透明溶液。硝酸铁的水溶液缓慢加入溶有 An 的水溶液中,在静置条件下反应,冰浴控制反应温度在 0 ~ 5 °C。溶液很快变成绿色,随着反应的进行,溶液颜色不断加深,最终得到墨绿色的 PANI。吸取溶液中的 PANI 沉淀,过滤,滤饼先用去离子水洗至中性,再用乙醇洗至滤液为无色,最后用乙醚洗 2 ~ 3 次,真空

干燥 12 h 后得到样品。铁盐氧化剂与苯胺单体的摩尔比分别为 1, 2, 5, 8 和 10 等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯胺的形貌及形成机理

氧化剂与单体的比例会对产物的形貌,结构与性能产生很大的影响。因此,为了优化聚苯胺纳米结构的合成条件,以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  为例,详细考察了  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和 An 单体的比例对产物形貌的影响。实验结果显示在 An 单体浓度不变的情况下, PANI 产物的形貌依赖于  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$ , 典型的形貌(SEM)如图 1 所示。可以看出,在较低  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例的条件(  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An}) < 2$  ), PANI 主要由大的片状物组成,在片状物之间偶尔可见零星的几根纤维(图 1(a))。当  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An}) = 2$  时,聚苯胺的形貌发生较大的改变,产物主要由纤维组成,其纤维的平均直径约为 20 ~ 30 nm,且这些纤维大都紧密地缠绕在一起,形成球形的团簇(图 1(b))。随着  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例继续增大,纤维组成的团簇有被拉开的趋势,形成一种类似于菊花的形貌(图 1(c)),当  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  增大到 10 时,团簇进一步被拉开,明显看到在团簇之间存在长达几微米的纤维(图 1(d))。在  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例增大的过程中,纤维的直径和长度都有所增加,直径由约 10 nm 增大到 20 ~ 30 nm。当  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An}) = 5/1$  时为最佳比例,得到纤维组成的菊花状的形貌。

当以不同的铁盐为氧化剂时,我们发现氧化剂与苯胺单体的比例都会对产物形貌产生类似的影响。铁盐与苯胺单体的最佳比例在 3:1 到 5:1 之间,图 2 给出了不同铁盐在最佳比例下得到的聚苯胺产物的 SEM 照片。从图中可以看到,不同的铁盐均得到了纤维状的纳米结构。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{FeCl}_3$  氧化得到的聚苯胺形貌比较类似,均为直径约 20 ~ 30 nm 的纤维,大多纤维缠绕聚集在一起,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -PANI 纤维聚集成核,形成了类似菊花状的纳米结构。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  氧化得到的聚苯胺纳米纤维的直径较小,只有 10 ~ 15 nm,纤维的伸展性优于  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -PANI 和  $\text{FeCl}_3$ -PANI。由于  $\text{FePO}_4$  不能溶于水,故将其溶解于 1 mol/L HCl 中,氧化得到的聚苯胺纳米纤维的直径约为 50 nm。

苯胺单体具有双亲的分子结构,具有亲水的

氨基( $-\text{NH}_2$ )和疏水的苯环,其在水溶液中可形成球形的胶束.这些胶束可以作为自组装微/纳米结构的“软模板”.当加入铁盐氧化剂后,由于氧化剂是水溶性的,氧化剂在胶束/水的表面上进行氧化聚合,由于 PANI 具有刚性的结构,同时链间具有较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,因此,胶束会相互融合并沿一维方向生长<sup>[21,22]</sup>,最后自组装成为纳米纤维.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的氧化电位( $E_{\text{ox}} = 0.77 \text{ V}$ )和  $\text{FeCl}_3$  的氧化电位( $E_{\text{ox}} = 0.76 \text{ V}$ )相当, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  具有更小的氧化电位( $E_{\text{ox}} = 0.68 \text{ V}$ ),均远小于 APS 的氧化电位( $E_{\text{ox}} = 2.05 \text{ V}$ ),不同的氧化电位决定了氧化聚合反应的速度,而氧化聚合反应速度控制纤维的直径<sup>[18]</sup>. APS 高的氧化电位可以快速聚合苯胺,得到直径较大的聚苯胺纳米纤维,纤维直径约为  $30 \sim 120 \text{ nm}$ <sup>[7-9]</sup>;而较低的氧化电位

使铁盐以较慢的氧化聚合速度得到直径较小的聚苯胺纳米纤维.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{FeCl}_3$  氧化电位相当,得到直径为  $20 \sim 30 \text{ nm}$  的纳米纤维,而  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  较小的氧化电位得到更细的聚苯胺纳米纤维,直径仅为  $10 \text{ nm}$  左右.我们发现,虽然  $\text{FePO}_4$  也具有较小的氧化还原电位( $E_{\text{ox}} = 0.76 \text{ V}$ ),但由于其不能溶解于水中,HCl 的加入促进了  $\text{FePO}_4$  的溶解,同时增大了氧化剂的氧化还原电位,导致纤维直径增大到  $50 \text{ nm}$ .由此可见,纤维的直径主要决定于氧化剂的氧化还原能力.此外,不同的铁盐氧化得到的产物形貌有微小的区别,可见在简化的“无模板”法中,铁盐的阴离子可以作为掺杂剂的对阴离子依附于 PANI 主链周围,不同的阴离子对产物的形貌会有一些的影响.

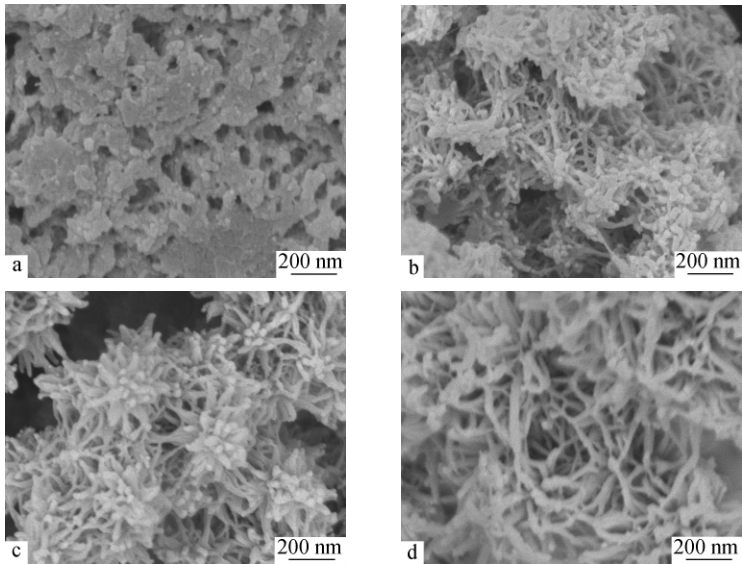


Fig. 1 Typical SEM images of PANI- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  nanofibers prepared at different  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  ratios: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 5:1 and (d) 10:1

## 2.2 结构表征

图 3 给出了不同铁盐氧化聚合得到的 PANI 的红外吸收光谱图.由图 3 可见,使用不同的铁盐氧化剂所得的 PANI 的红外吸收谱图(FTIR)是相似的.产物均在  $1580, 1495, 1302, 1141, 821$  和  $505 \text{ cm}^{-1}$  处出现较强吸收峰.它们分别归属于醌环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,苯环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动, $\text{C}-\text{N}$  键伸缩振动, $\text{C}=\text{N}$  键伸缩振动和 1,4-取代苯环的振动<sup>[23]</sup>,这与文献中报道的掺杂态的 PANI 的红外光谱是一致的<sup>[24]</sup>,说明不同的铁盐氧化剂均得到了掺杂态的 PANI 纳米结构.除此之外,从红外谱图中也可看到相应的氧化剂对阴离子的吸收

峰,例如  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -PANI 在  $617 \text{ cm}^{-1}$  出现弱的吸收峰,归属于  $\text{C}-\text{S}$  键的伸缩振动,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -PANI 在  $1382 \text{ cm}^{-1}$  处出现明显的  $\text{N}=\text{O}$  键伸缩振动峰, $\text{FePO}_4$ -PANI 在  $670 \text{ cm}^{-1}$  左右出现磷酸根的面内弯曲振动峰<sup>[25]</sup>,说明铁盐氧化剂同时可以起到掺杂剂的作用,铁盐阴离子可以作为对阴离子进入聚苯胺骨架.

以间甲酚为溶剂,不同铁盐最佳条件下合成的 PANI 纳米纤维的紫外-可见吸收光谱如图 4 所示.产物均在  $440 \text{ nm}$  和  $900 \text{ nm}$  左右有较强吸收峰.  $440 \text{ nm}$  是与掺杂有关的电子吸收峰,在

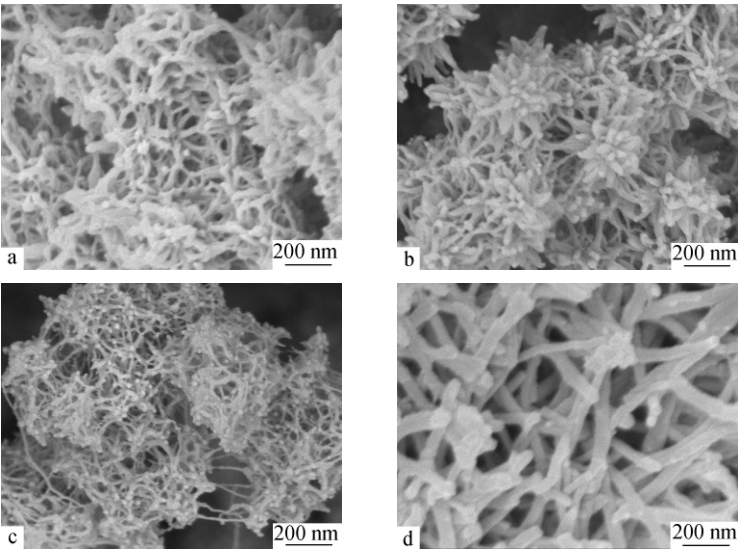


Fig. 2 Typical SEM images of PANI nanostructures oxidized by (a)  $n(\text{FeCl}_3)/n(\text{An}) = 5/1$ , (b)  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An}) = 5/1$ , (c)  $n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)/n(\text{An}) = 5/1$  and (d)  $n(\text{FePO}_4)/n(\text{An}) = 5/1$ , in 1 mol/L HCl

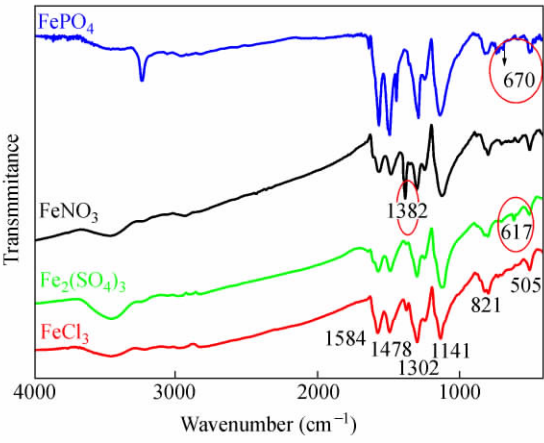


Fig. 3 FTIR of the PANI nanofibers prepared using different oxidants

900 nm 处出现的长的拖尾峰为离域的极化子的吸收峰,说明不同铁盐氧化得到的 PANI 纳米结构均为掺杂态<sup>[26]</sup>.与红外吸收光谱的分析结果一致.

以铁盐为氧化剂合成的 PANI 纳米结构的 X-射线衍射谱图(图 5)可以看出,产物在  $2\theta = 9.3^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $25^\circ$  等处出现几个尖锐的特征衍射峰,与文献报道的使用  $\text{FeCl}_3$  为氧化剂得到的聚苯胺一致<sup>[19,20]</sup>,而以 APS 为氧化剂得到的产物呈现出非晶态结构<sup>[27]</sup>,只在  $2\theta = 20^\circ$  和  $25^\circ$  时出现了衍射峰.这说明铁盐性质相似,均可得到结晶性较好的掺杂态 PANI 纳米纤维,不同的对阴离子对产物的结构及结晶性能影响不大.

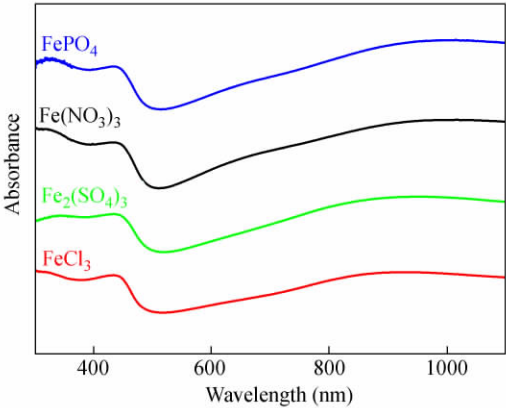


Fig. 4 UV-Visible spectra of the PANI nanofibers using different oxidants

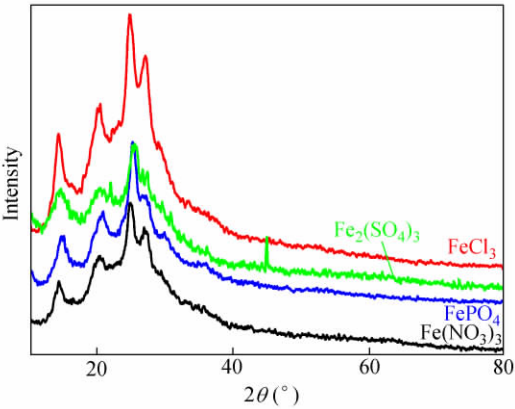


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of PANI nanofibers using different oxidants

以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  氧化苯胺为例,我们监测了试

验过程中溶液 pH 值随聚合时间的变化,发现在整个聚合过程中,pH 值始终保持在 2 以下,如图 6 所示,证明在反应过程中铁盐可以释放出质子,

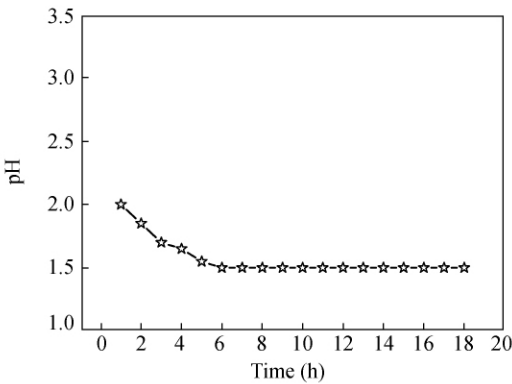


Fig. 6 Variation of pH value with polymerization time using Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as oxidant

质子作为掺杂剂进入聚苯胺主链,形成掺杂态的聚苯胺.

2.3 电学性能

用四电极法测量了不同  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例下所得的 PANI 纳米结构的室温电导率. 由表 1 中可以看出,随着  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例的增大,电导率由  $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  升高到  $8.7 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ . 由 XPS 测得在  $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$  比例为 1 和 10 时所得的 PANI 纳米纤维的掺杂度分别为 0.20 和 0.34. 因此可见,PANI 纳米纤维的电导率的升高是由于掺杂度的升高引起的. 电导率结果与文献报道<sup>[19,20]</sup> 的以 FeCl<sub>3</sub> 为氧化剂得到的聚苯胺的电导率一致( $10^{-1} \text{ S/cm}$ ). 其它的铁盐表现出类似的结果,室温下最高电导率均在  $10^{-1} \text{ S/cm}$  左右(见表 2).

| Table 1 The conductivity of PANI nanofibers with different $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$ ratios |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)/n(\text{An})$                                                                   | 1/1                  | 2/1                  | 5/1                  | 8/1                  | 10/1                 |
| Doping level ( $\text{N}^+/\text{N}$ )                                                                       | 0.20                 | 0.24                 | 0.28                 | 0.30                 | 0.34                 |
| $\sigma(\text{S/cm})$                                                                                        | $2.0 \times 10^{-2}$ | $2.8 \times 10^{-2}$ | $3.5 \times 10^{-1}$ | $5.5 \times 10^{-1}$ | $8.7 \times 10^{-1}$ |

| Table 2 The conductivity of PANI nanofibers with different oxidants |                      |                                   |                                                 |                      |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|
|                                                                     | FeCl <sub>3</sub>    | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | FePO <sub>4</sub>    |
| Doping level ( $\text{N}^+/\text{N}$ )                              | 0.35                 | 0.32                              | 0.34                                            | 0.31                 |
| $\sigma(\text{S/cm})$                                               | $8.9 \times 10^{-1}$ | $4.8 \times 10^{-1}$              | $9.7 \times 10^{-1}$                            | $7.5 \times 10^{-1}$ |

3 结论

以不同的铁盐为氧化剂,在无外加质子酸的条件下,在水溶液中采用“无模板”的方法制得了高电导率( $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ )的 PANI 结构. 紫外和红外的结构表征证明不同的铁盐均可以得到掺

杂态的聚苯胺,铁盐同时起到氧化剂和掺杂剂的双重功能,氧化剂的氧化还原电位是决定纳米结构尺寸的关键因素,铁盐与苯胺单体的比例对聚苯胺的形貌和电导率均有较大的影响,不同的对阴离子对聚苯胺产物的形貌有一定的影响,但对产物的结构和性能影响不大.

REFERENCES

1 Wan Meixiang. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. Beijing:Tsinghua University Press,2008. 16 ~ 46

2 MacDiarmid A G. Angew Chem Int Ed,2001,40:2581 ~ 2590

3 Martin C R. Science,1994,266:1961 ~ 1966

4 de Vito S,Martin C R. Chem Mater,1998,10:1738 ~ 1741

5 Norries I D,Shaker M M,Ko F K,MacDiarmid A G. Synth, Met,2000,114:109 ~ 114

6 Znang X,Manohar S K. Chem Commun,2004,20:2360 ~ 2361

7 Huang J,Kaner R B. J Am Chem Soc,2004,126:851 ~ 856

8 Huang J X,Virji S,Weiller B H,Kaner R B. J Am Chem Soc,2003,125:314 ~ 315

9 Zhang X,Chan-Yu-King R,Jose A,Manohar S K. Synth Met,2004,145:23 ~ 29

10 Zhang X,Goux W J,Manohar S K. J Am Chem Soc,2004,126:4502 ~ 4503

11 Chiou N R,Epstein A J. Adv Mater,2005,17:1679 ~ 1683

12 Wan Meixiang(万梅香),Shen Youqing(申有青),Huang Jie(黄洁). Chin patent,ZL 9810099165,1998-07-26

13 Zhang L J,Wan M X. Adv Funct Mater,2003,13:815 ~ 820

- 14 Zhang Z M, Wei Z X, Wan M X. *Macromolecules*, 2002, 35: 5937 ~ 5942
- 15 Yang Y S, Wan M X. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2022 ~ 2027
- 16 Huang K, Wan M X. *Synth Met*, 2003, 135-136: 173 ~ 174
- 17 Wei Z X, Wan M X. *Adv Mater*, 2002, 14: 1314 ~ 1317
- 18 Ding H J, Wan M X, Wei Y. *Adv Mater*, 2007, 19: 465 ~ 468
- 19 Zhang L J, Wan M X, Wei Y. *Macro Rapid Commun*, 2006, 27: 366 ~ 371
- 20 Ding Hangjun (丁杭军), Zhu Changjin (朱长进), Zhou Zhiming (周智明), Wan Meixiang (万梅香). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (5): 462 ~ 466
- 21 Adachi M, Harada M. *Langmuir*, 2000, 16: 2376 ~ 2384
- 22 Harada M, Adachi M. *Adv Mater*, 2000, 12: 839 ~ 843
- 23 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F. *Synth Met*, 1987, 18: 285 ~ 290
- 24 MacDiarmid A G, Chang J C, Halpern M, Mu W S, Somasiri N L, W Wu, Yaniger S I. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1985, 121: 187 ~ 194
- 25 Weng Shipu (翁诗甫). *Fourier Transform Infrared Spectrometer (傅里叶变换红外光谱仪)*, 2<sup>nd</sup> ed. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2005. 291 ~ 362
- 26 Asturias G E, MacDiarmid A G, McCall R P, Epstein A J. *Synth Met*, 1989, 29: 157 ~ 162
- 27 Pouget J P, Józefowicz M E, Epstein A G, Tang X, MacDiarmid A G. *Macromolecules*, 1991, 24: 779 ~ 789

## Synthesis and Properties of Polyaniline Nanostructures Using Different Ferric Salts

Hang-jun Ding<sup>1\*</sup>, Huai Yang<sup>2</sup>, Zhou Yang<sup>1</sup>, Mei-xiang Wan<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083)

(<sup>2</sup> School of Engineering, Peking University, Beijing 100187)

(<sup>3</sup> Beijing National Laboratory for Molecular Science, Organic Solid Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

**Abstract** Polyaniline (PANI) nanostructures with a high conductivity ( $10^{-2} \sim 10^{-1}$  S/cm) were synthesized by “template-free” method in the presence of different kinds of ferric salts, such as  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FePO}_4$  as oxidants. The ferric salts, acting as strong acidic salts, will produce protons *via* hydrolysis, which could be used as dopant for PANI. The nanostructures characterized by FTIR, UV-Visible absorption and XRD spectra are identical to the emeraldine salt state of PANI. This method is more simple and cheap because ferric salts could act as both oxidant and dopant at the same time, resulting in omitting external dopant. Moreover, the resulting nanostructures show thinner diameter and higher crystallinity than those of the nanofibers oxidized by ammonium persulfate (APS) perhaps due to the low redox potential of ferric salts. It is found that the ratios of oxidant to aniline affected strongly the morphology and conductivity of PANI. The counter-anions have some influences on the PANI morphology, however have little effects on the structure and properties of PANI.

**Keywords** Polyaniline, Nanostructures, Ferric salt, Dopant-free, Template-free

\* Corresponding author: Hang-jun Ding, E-mail: dinghj2007@mater.ustb.edu.cn