

磁场对微乳液法合成聚苯胺结构及其电化学反应的影响*

马 利** 黎小锋 甘孟瑜 罗来正 苏文义 郝少娜

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘 要 在不同磁场强度下,采用微乳液聚合法合成导电聚苯胺(PANI),以碳纸负载 PANI 为工作电极,通过循环伏安测试方法,探讨了磁场、氧化剂浓度和聚合时间对微乳液聚合法合成 PANI 电化学性能的影响;并通过 X 射线衍射(XRD)、四探针电导率测试和傅立叶红外光谱(FTIR)对产物结构和性能的表征分析,印证了循环伏安分析结果的可靠性.实验结果表明,与无磁条件下制备的 PANI 相比,磁场条件下制备的 PANI 具有较高的导电性和规整度;FTIR 谱图分析表明,由于磁场的取向作用使分子间相互作用力降低,分子链离域程度增大,使磁场条件下合成 PANI 的主要特征峰有向低频方向移动的趋势,但分子的基本结构单元没有发生变化.研究结果显示,利用负载 PANI 的碳纸为工作电极,能够对微乳液法合成 PANI 的电化学行为进行有效的实时表征.

关键词 聚苯胺, 磁场, 碳纸, 电化学, 微乳液

微乳液聚合法因其体系黏度低、反应速度快、且产物相对分子质量高,能使产物粒径达到纳米级,从而改善产物的宏观性能等特点,引起了人们的广泛关注^[1~4].另外,最新研究表明,磁场能对自由基类聚合反应^[5,6]产生影响,使产物的取向性、分子链的有序性、结构的规整性等得到明显改善.我们的相关研究结果也表明^[7~9],将磁场引入到化学法合成 PANI 的过程中,可以使产物的掺杂度、电导率、溶解性及热稳定性得到明显改善.但由于 PANI 难溶、难熔,不易加工成独立支撑的电极膜,从而严重制约了其电化学性能方面的基础研究.

由于碳纸在极宽的电位范围内具有电化学惰性、几何比表面积大、孔径尺寸微小、孔径分布狭窄以及良好的力学和导电性能等^[10~11],近年来,利用碳纸作为电极材料的研究已有报道^[12~14],但将其应用于化学法合成 PANI 电化学性能方面的研究,尚鲜见报道.为此,本文以碳纸作为载体,将其预先置于苯胺的微乳液聚合体系中,利用反应过程中在其表面形成的均匀、连续、致密的 PANI 膜,组成复合电极,并以此为工作电极,探讨了不同磁场作用下,氧化剂浓度和聚合时间对微乳液法合成 PANI 电化学反应的影响,并采用 FT-IR 光谱仪、XRD 射线衍射仪和四探针测试仪等,对 PANI 的结构、性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

碳纸(上海河森电气有限公司,尺寸 2 cm × 1 cm)苯胺(An, 重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯);过硫酸铵(APS, 成都市科龙化工试剂厂,分析纯);十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 成都市科龙化工试剂厂,分析纯);正丁醇(*n*-butanol, 重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯);浓盐酸(HCl, 重庆川江化学试剂厂,分析纯);无水乙醇(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯).

1.2 微乳液聚合法制备聚苯胺

取一定量的 An 单体和正丁醇置于三颈烧瓶中,调节体系的 pH 值至 2 左右,温和搅拌 10 min 后,缓慢滴加一定浓度的 SDBS 水溶液 25 mL,制得透明的微乳液体系.然后,将一定量 APS 溶液缓慢滴加到上述微乳液体系中,温度控制在一定值进行反应.待反应结束后,用无水乙醇破乳,抽滤,滤饼用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液洗涤,直至滤液无色无泡,再将产品置于烘箱中,于 60℃ 下干燥 8 h 后取出研磨,即可得到聚苯胺,备用.

将上述反应体系置于磁场环境(0.4 T)中,即可制得磁场环境下的聚苯胺,备用.

1.3 碳纸负载 PANI 电极的制备

将具有相同规格的碳纸,预先置于上述微乳

* 2009-12-15 收稿,2010-04-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 20176066)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: mlsys607@126.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09452

液聚合体系中(见 1.2 节),根据实验要求,与实验样品一道经聚合、破乳、抽虑、洗涤后取出,直接作为工作电极,对其所负载 PANI 的电化学性能进行测试.

1.4 结构及性能测试

1.4.1 红外光谱分析 (FTIR) 550 II 型傅立叶红外光谱分析仪(美国),KBr 压片,扫描波数范围为 $600 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$.

1.4.2 X 射线衍射分析 (XRD) XRD-6000X 射线衍射仪(日本),管压 40 kV,管电流 30 mA, $\text{CuK}\alpha$,扫描角度为 $0^\circ \sim 60^\circ$.

1.4.3 四探针电导率测试 采用 FW-4 型压片机于 10 MPa 下将粉末聚苯胺压片(直径 12 mm,厚度 1 mm),保压时间为 10 min,并通过 SX1934 (SZ-82) 数字式四探针测试仪测试其电导率.

1.4.4 电化学性能测试 以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂电极为对电极,负载 PANI 的碳纸为工作电极所组成的三电极体系,以 1 mol/L 的盐酸溶液为电解液组装成聚苯胺电容器待测装置. 使用上海辰华仪器公司的 CHI660 型电化学工作站对产物 PANI 进行循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 合成条件对聚苯胺导电性的影响

2.1.1 不同反应时间对聚苯胺导电性的影响

图 1 是在有、无磁场作用下,不同反应时间对 PANI 电导率的影响曲线图. 从图中可以看出,在反应初期,PANI 的电导率随反应时间的延长而急剧增大,这是由于 PANI 的共轭链和聚合度不断增长,掺杂程度急剧升高所致;反应时间为 4 h 时,电导率达到最大值,其后随反应时间的延长而下降,这是由于过长的氧化时间破坏了分子链的共轭结构,低聚物副产品增加所造成的. 由图亦可看出,在相同的反应时间条件下,有磁产品的电导率明显高于无磁产品. 这可能是由于 PANI 具有各相异性抗磁磁化率,磁场的存在使其结构在聚合过程中形成明显取向,从而有助于分子链伸展及大分子对阴离子的掺杂,使掺杂率提高. 因此本文选择反应时间为 4 h.

图 2 为在有、无磁场作用下,固定其它反应条件,调整反应时间(1~5 h)所得的产品的循环伏安曲线图. 由图中可以看出,每张图均显示了产物 PANI 的 4 对氧化还原特征峰,其中,氧化峰 a, b,

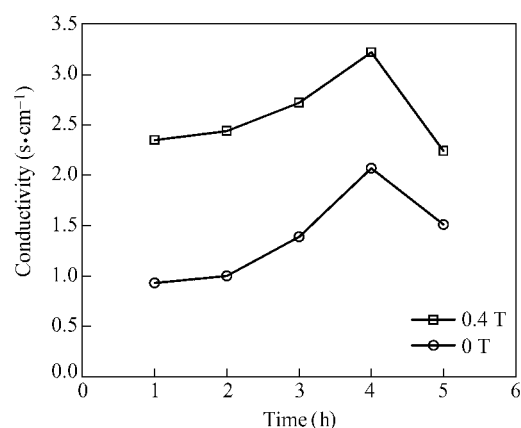


Fig. 1 Relationship between the PANI conductivity and the polymerization time in the presence and absence of magnetic field

c, d 所对应的电位分别在 0.23, 0.45, 0.55 和 0.8 V 附近,还原峰 a1, b1, c1, d1 所对应的电位分别在 0, 0.4, 0.5, 0.7 V 附近. 峰 a 是聚苯胺的 leucoemeraldine 转化为 emeraldine 的过程^[5];峰 d 是聚苯胺的 emeraldine 转化为 perniganiline 的过程^[6,17];中间两对峰 b 和 c 通常被认为是 PANI 的降解产物和低聚物的降解峰. 阴极反应是阳极反应的逆过程.

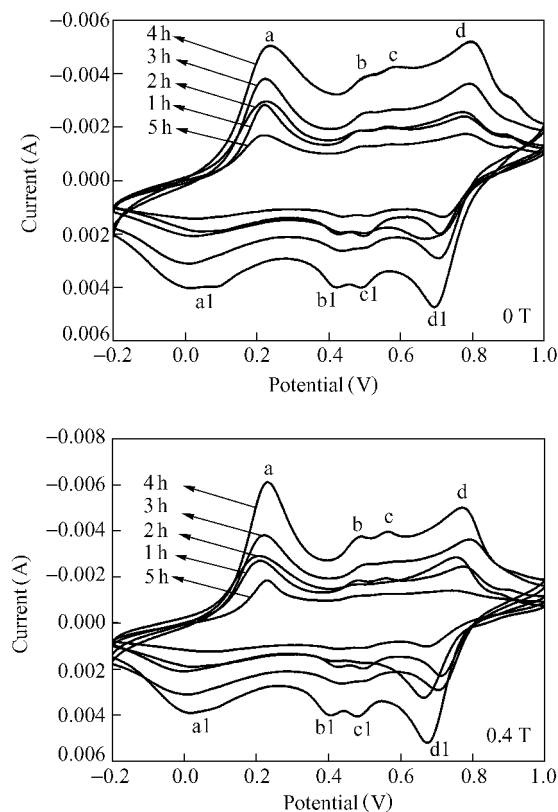


Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of electrode loaded with PANI in the different polymerization times

由循环伏安曲线图可以看出,随着反应时间的延长,氧化还原峰电流逐渐增大,主要特征峰 a 和峰 d 越来越明显、尖锐.这主要是随着反应时间的延长,PANI 共轭链上的掺杂程度在不断增大而造成的.当反应时间为 4 h 时,其氧化还原峰电流达到最大值,随后峰电流急剧变小,其原因与 2.1.1 节相同.另外,通过比较发现,外加磁场能提高 PANI 的氧化还原峰电流.这可能是在以 SDBS 为乳化剂的这种胶束体系中,生成的自由基被限制在微乳液液滴胶束“笼”内,磁场的存在引起三重态的能级分裂,直接影响了这些自由基对单重态与三重态之间窜跃速率^[6,18],继而影响了“笼内”的反应速率,增加了三重态的自由基相对量,提高了自由基对寿命.根据 MacDiarmid^[9]提出的聚苯胺自由基正离子模型,认为十二烷基苯磺酸离子在掺杂过程中被引入到大分子主链,使醌二亚胺上的氮原子质子化,引起 π 电子沿分子链重新分配,苯环与醌环上的电子云相互交叠,离域化增强,同时使分子链上形成荷电孤子进而转变成半填满的金属型能带结构,因此,在电场的作用下表现出金属的导电性.这与图 1 中采用四探针测试 PANI 电导率的结果相吻合.

2.1.2 不同浓度 APS 对聚苯胺导电性的影响

图 3 显示了不同氧化剂/苯胺单体 ($n_{\text{APS}/\text{An}}$) 摩尔比条件下,在有、无磁场作用时产物电导率的变化趋势.从图中可以看出,氧化剂的用量对聚苯胺的电导率有显著的影响.随着 $n_{\text{APS}/\text{An}}$ 逐渐增大, PANI 的电导率经历了一个先增大后减小的过程.在 $n_{\text{APS}/\text{An}}$ 为 0.8 时,其电导率值最大.分析认为,当 APS 浓度较低时,生成的自由基较少,聚合速度慢, PANI 氧化程度较低,因此电导率较低;随着 APS 浓度的递增,自由基的浓度增加,聚合速度加快,伴随着产物分子量的增加,致使其共轭分子链增长,且由于电导率与共轭链的长度成正比^[20],从而提高了 PANI 电导率;而当 APS 浓度过高时 ($n_{\text{APS}/\text{An}}$ 大于 0.8),导致体系的氧化程度增大,酸值过高,产生的自由基过多,从而增加了自由基间的碰撞,致使体系反应过快,容易产生较多的小分子低聚物和过氧化的副产物,造成共轭分子链长度减短,因此使产物的电导率降低.同时由图 3 可以看出,磁场作用下制备的 PANI 其电导率比无磁场作用时要高,这是由于外加磁场的存在,引发了三重态自由基的能级分裂,阻碍了三重态向单重态的系间跃迁,使三重态自由基浓度增大,引发

效率提高所致^[6].

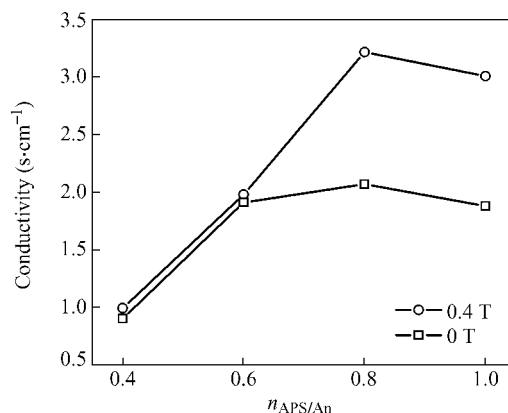


Fig. 3 Relationship between the PANI conductivity and concentrations of APS in the presence and absence of magnetic field

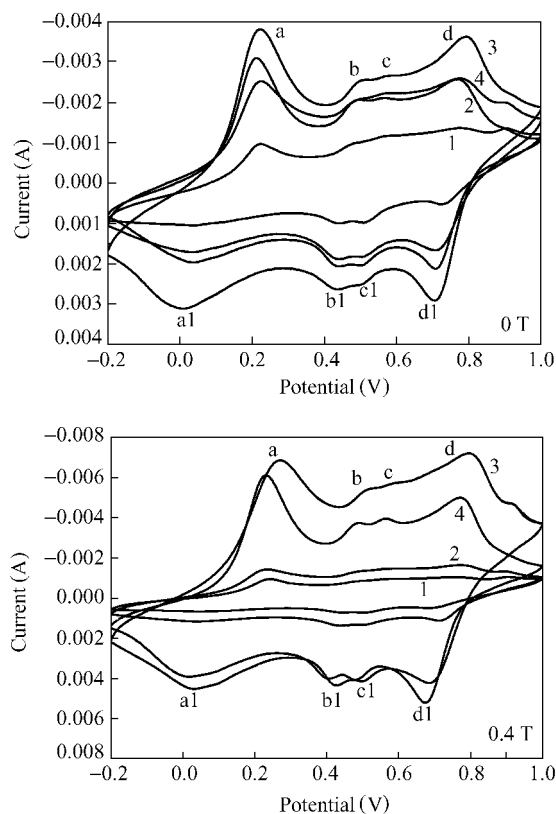


Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of electrode loaded with PANI in different concentrations of APSAPS/An: 1) 0.4; 2) 0.6; 3) 0.8; 4) 1.0

图 4 是固定其他反应条件和反应时间(4 h),改变 APS/An 摩尔比所得的 PANI 的循环伏安曲线图.其变化规律与图 2 的循环伏安曲线类似,均有 4 对氧化还原峰,氧化峰和还原峰所对应的峰电位均相似,这说明氧化剂的用量对峰电位的影响不大,但对其所对应的氧化还原峰电流影响较

大. 分析可知, 在有、无磁场条件下, 当氧化剂用量较低时, 所得产物为纯度较高的掺杂态 PANI, 苯胺低聚物的含量较少; 随着氧化剂用量的增加, 生成的掺杂态苯胺低聚物的含量逐渐增加, 苯胺低聚物的存在不利于载流子在聚苯胺分子链中离域和传输, 宏观上表现为产物的氧化还原电流峰降低. 图中还反映了磁场条件下制备的 PANI 的氧化还原峰电流高于无磁的. 分析认为, 在磁场环境中, PANI 分子链中共轭程度较高, 载流子的离域程度增强, 使得载流子在 PANI 主链上能够发生更有效的传递, 因此, 磁场中制备的 PANI 的氧化还原峰电流较高.

2.1.3 磁场对循环伏安的影响 图 5 是 $n_{\text{APS}/\text{An}}$ 为 0.8 时, 在不同磁场强度下, 采用微乳液法合成 PANI 的循环伏安曲线图. 从图中可以发现, 在相同的扫描条件下, 磁场强度不同时, PANI 氧化还原峰的峰电位均无明显漂移现象, 而氧化还原峰电流却有显著的变化. 随着磁场强度的增加, 由于磁场能引发三重态自由基的能级分裂 (塞曼效应), 制约了自由基从三重态向单重态的系间窜越, 增加了三重态/单重态自由基的数量比, 因此, 使自由基寿命延长, 引发效率提高^[8], 这有利于生成高分子量产物, 提高 PANI 分子链中的共轭程度及载流子在 PANI 主链上发生的有效传递, 从而使氧化还原峰电流逐渐增大, 且当磁场强度为 0.4 T 时, 氧化还原峰电流达到最大值. 但当磁场强度达到 0.6 T 时, 氧化还原峰电流值反而有所降低, 分析认为, 这可能是在所研究的磁场强度范围 (0 ~ 0.6 T) 内, 0.4 T 磁场环境中的, 三重态自由基 T_0 的能级分裂程度已经很大, 进一步提高磁场强度, 已不足以使三重态自由基的能级分裂程度进一步明显增强, 而较高的磁场强度反而对增大反应速率起到了明显的作用, 增大了活性自由基间的碰撞机会, 在一定程度上造成了小分子副产物的增多, 不利于分子长链共轭体系的形成, 最终导致产物峰电流降低. 该实验结果与文献 [8] 报道的结果相似.

2.2 红外光谱分析

图 6 为有、无磁场作用下制备的 PANI 的红外光谱图, 表 1 为 PANI 的几个主要特征吸收峰. 由图 6 和表 1 可见, 不同磁场环境下 PANI 的红外吸收峰的差异不大. 其中 2853.3、2920.3 cm^{-1} 来自十二烷基苯磺酸或钠盐. 无磁场条件下制备的 PANI 的谱线 (a) 分别在 805.7、1125.1、1300.8、

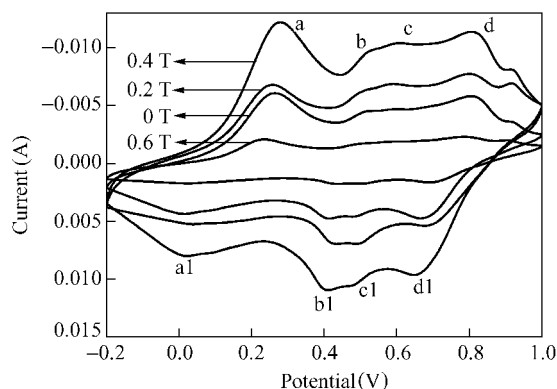


Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of electrode loaded with PANI in the different magnetic fields

1476.8 和 1563.3 cm^{-1} 附近均出现强吸收峰. 805.7 cm^{-1} 为二取代苯的 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰; 1125.1 cm^{-1} 为苯醌环模式振动特征吸收峰; 1300.8 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动特征吸收峰; 1476.8 cm^{-1} 为苯式苯环的骨架振动特征吸收峰; 1563.3 cm^{-1} 为苯醌环骨架的振动特征吸收峰, 这些特征峰与文献 [21] 中报道的一致. 无磁场作用下制备的 PANI 谱线 (b) 的吸收峰分别为 800, 1118.8, 1298.3, 1476.6, 1559.7 cm^{-1} . 与谱线 (a) 相比较, 其特征峰值变化不大, 与文献 [4] 报道相符, 说明磁场对 PANI 的微观结构影响不大. 从表 1 中可看到, 某些主要吸收峰位置有向低频移动的趋势. 这是由于磁场的取向作用使分子链伸长且离域程度增大, π 键电子云密度下降, 振动频率降低, 原子间力常数降低所致.

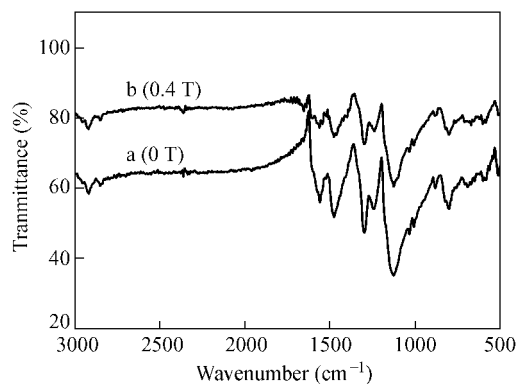


Fig. 6 FTIR spectra of PANI in the presence and absence of magnetic field

2.3 结晶性能分析

图 7 为在有、无磁场条件下 PANI 的 XRD 图. 从图中可以看出实验所得 PANI 的 X 射线曲线均

Table 1 The main characteristic FTIR band of PANI

Frequency (cm ⁻¹)	Stretching vibrations of N=Q=N ring	Stretching vibrations of N—B—N ring	Stretching vibrations of C—N	Characteristic vibrations of Q=N=Q ring	Out-of-plane bending Vibrations of C—H
a (0 T)	1563.3	1476.8	1300.8	1125.1	805.7
b (0.4 T)	1559.7	1476.6	1298.3	1118.8	800

在 $2\theta = 20^\circ$ 、 25° 处出现强衍射峰,这说明实验合成的 PANI 样品均为部分结晶^[22]. 这是由于乳化剂十二烷基苯磺酸钠与质子酸的作用使得 PANI 链产生了高度取向从而形成较大的结晶取向. 对比这两种环境下所制得的产品可发现,磁场环境样品的衍射峰强度更强,宽度更宽,表明 PANI 的掺杂度更高,其导电能力和电化学行为都更好. 从 XRD 数据可以看出在磁场环境下所合成的 PANI 分子链的有序性和结晶性得到明显提高. 分析认为,在聚合过程中,PANI 分子链中带电的极化子、分布电荷的苯环和氮原子被磁场强制其在某一方向优先生长,从而提高了 PANI 分子的规整性和对称性,这有利于材料结晶性能的改观.

3 结论

实验结果表明,磁场对 PANI 微观结构的规整度、取向性及其导电性等宏观性能的改善,呈正相关性. 同时,以碳纸负载 PANI 作为工作电极,

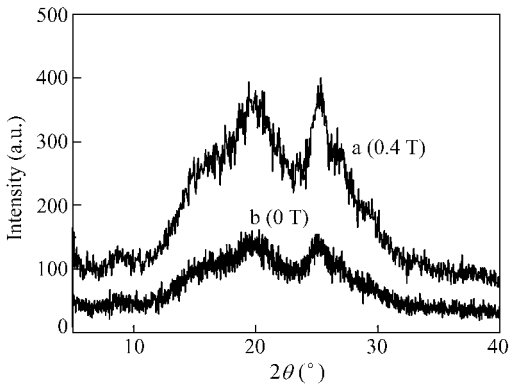


Fig. 7 X-ray diffraction spectra of PANI in the presence and absence of magnetic field

对产物电化学行为的表征结果显示,该方法能有效的实时检测苯胺微乳液聚合过程中产物的电化学行为,而通过 XRD、FTIR 和四探针法对产物结构及其导电性方面的分析表征结果,也印证了该方法的有效性.

REFERENCES

1 Rintoul I U, Wandrey C. Polymer, 2007, 48: 1903 ~ 1914

2 Ma Li (马利), Li Xiaofeng (黎小锋), Gan Mengyu (甘孟瑜), Liu Xingmin (刘兴敏), Luo Laizheng (罗来正), Su Wenyi (苏文义), Liu Yan (刘艳). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, 26 (3): 541 ~ 546

3 Dallas P, Stamopoulos D, Boukos N, Tzitzios V, Niarchos D, Petridis D. Polymer, 2007, 48: 3162 ~ 3169

4 Ma Li (马利), Lu Wei (芦苇), Gan Mengyu (甘孟瑜), Chen Chao (陈超), Yan Jun (严俊), Chen Fengqiang (陈奉强). Acta Chimica Sinica (化学学报), 2008, 66 (10): 1259 ~ 1264

5 Chiriac A P, Simionescu C I. Prog Polym Sci, 2000, 25: 219 ~ 258

6 Ma L, Huang K L, Chen C, Gan M Y, Lu W, Chen F Q. J Cent South Univ Technol, 2008, 15: 479 ~ 483

7 Ma Li (马利), Lu Wei (芦苇), Gan Mengyu (甘孟瑜), Chen Chao (陈超), Yan Jun (严俊), Chen Fengqiang (陈奉强). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (10): 1259 ~ 1264

8 Ma L, Zheng X, Gan M Y, Du X S, Feng L J. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2008, 3 (23): 316 ~ 318

9 Ma L, Lu M, Huang K L, Gan M Y, Chen C, Yan J. Chinese J Polym Sci, 2009, 27 (4): 487 ~ 492

10 Yue Lu (岳鹿), Lü Dongsheng (吕东生), Li Weishan (李伟善), Lei Jianfei (雷建飞), Zhao Linzhi (赵灵智). Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2009, 25 (10): 1972 ~ 1978

11 Kamarudin S K, Daud W R W, Ho S L, Hasran U A. J Power Sources, 2007, 163: 743 ~ 754

12 Rajagopalan R, Iroh J O. Electrochim Acta, 2002, 47: 1847 ~ 1855

13 Cao Yanxin (曹延鑫), Jia Mengqiu (贾梦秋). Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science) (北京化工大学学报 (自然科学版)), 2009, 36 (2): 43 ~ 48

14 Wu Kezhong (武克忠), Wang Xindong (王新东), Meng Xu (孟旭), Li Jianling (李建玲). Acta Energiæ Solaris Sinica (太阳能学报), 2006, 27 (4): 360 ~ 363

15 Liu Suqin (刘素琴), Shi Xiaohu (史小虎), Huang Kelong (黄可龙), Li Xiaogang (李晓刚), Li Yajuan (李亚娟), Wu Xiongwei (吴雄伟). Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报), 2009, 25 (3): 417 ~ 421

- 16 Yan B Z, Yang J, Li Y F, Cao Y. *Synth Met*, 1991, 44: 189 ~ 197
- 17 Pruneanu S, Veress E, Marian I, Oniciu L J. *Mater Sci*, 1999, 34: 2733 ~ 2739
- 18 Lü Xinmei (吕新美), Wu Quanfu (吴全富), Mi Hongyu (米红宇), Zhang Xiaogang (张校刚). *Acat Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2007, 23 (6): 820 ~ 824
- 19 Rintoul I, Wandrey C. *Polymer*, 2007, 48 (7): 1903 ~ 1914
- 20 Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, Epstein A J. *Synth Met*, 1987, 18: 285 ~ 290
- 21 Suzume bu Hiroyuki (雀部博之). *Conductive Polymer (导电性高分子材料)*. Beijing (北京): Beijing Science Press (北京科学出版社), 1989. 40 ~ 45
- 22 Ram M S, Palaniappan S. *J Mater Sci*, 2004, 39 (9): 3069 ~ 3077
- 23 Palaniappan S, Amarnath C A. *Mater Chem Phys*, 2005, 92: 82 ~ 88

EFFECTS OF MAGNETIC FIELD ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND STRUCTURE OF POLYANILINE SYNTHESISED BY MICROEMULSION POLYMERIZATION

MA Li, LI Xiaofeng, GAN Mengyu, LUO Laizheng, SU Wenyi, HAO Shaona

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The conductive polyaniline (PANI) was synthesized by microemulsion polymerization in the presence of magnetic field. The effects of the magnetic field and preparation conditions such as the oxidant concentration and the polymerization time on the electrochemical properties of PANI were discussed by cyclic voltammetry (CV) using the carbon paper loaded with PANI as working electrode, and the reliability of CV characterization result was proved by the analysis of the FTIR spectra (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and four-probe conductivity measurements. The experimental results showed that compared with the PANI synthesized in the absence of a magnetic field, the PANI synthesized in the presence of magnetic field exhibited significant improvement in the crystalline degree and the conductivity properties. FTIR results indicated that the interaction force between molecules reduced, the delocalization of molecular chain increased, and the main characteristic peaks of the PANI prepared in the presence of magnetic field had the trend of moving to low-frequency due to the orientation effect of magnetic field, but the influence of magnetization on the basic structural units of PANI was not observed. The results indicate that electrochemical behavior of the PANI synthesized by microemulsion polymerization can be real-time characterized efficiently by using the carbon paper loaded with PANI as working electrode.

Keywords Polyaniline, Magnetic field, Carbon paper, Electrochemistry, Microemulsion