

溶致液晶模板法合成聚苯胺及其导电性能研究

谭德新 邹 夏 简杰婷 王艳丽*

(岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

摘 要 以苯胺为原料、过硫酸铵为氧化剂, 利用硝酸钠与去离子水形成的盐水以及环己烷、十二烷基硫酸钠、正戊醇组成溶致液晶模板四元系统, 采用溶致液晶模板法制备聚苯胺。通过 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和紫外-可见分光光度法等对样品进行了表征, 并采用四探针法对其导电性能进行了测试。结果表明: 过硫酸铵与苯胺摩尔比为 1:1 时, 合成的聚苯胺呈颗粒状, 其平均粒径为 100nm, 结晶度较好, 电导率最佳达到 0.98S/cm。

关键词 苯胺, 溶致液晶, 聚苯胺, 电导率

Synthesis of PANI by lyotropic liquid crystal template and its electrical property

Tan Dexin Zou Xia Jian Jieting Wang Yanli

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048)

Abstract Polyaniline (PANI) was synthesized in a quaternary system of brine-cyclohexane-sodium lauryl sulfate-n-amyl alcohol with hexagonal lyotropic liquid crystal as template using aniline (An) as monomer and ammonium persulfate (APS) as oxidant. The samples were characterized by XRD, FESEM, FT-IR spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The conductivity of PANI was measured with the four-probe method. The results shown that the PANI nanoparticles with the average size of 100nm, which was synthesized as the molar ratio of APS and An was 1:1, exhibited the good crystallinity and the more outstanding conductivity, achieving 0.98S/cm.

Key words aniline, lyotropic liquid crystal, polyaniline, conductivity

聚苯胺(PANI)因原料价格低廉,易于合成且具有独特的氧化还原特性、优异的化学稳定性、电化学可逆性及良好的导电性等而得到广泛应用,其应用前景广阔^[1]。PANI的制备方法主要包括电化合成法和化学氧化合成法^[2-4]。电化合成法一般是在酸性体系中在电极阳极表面发生聚合,其中,电极材料、电极电位、电解质溶液等都会对 PANI 的制备产生一定的影响^[5-7];而化学氧化合成法是在酸性介质中加入氧化剂,促进苯胺(An)单体发生聚合反应。该方法简便易行,反应时间短,产量高,是大批量合成 PANI 的制备方法^[8-9]。在化学氧化合成 PANI 过程中通常会引入反应模板,从而更好地控制聚合物的结构和性能。溶致液晶是一种软模板,因具有结构和种类的多样性以及内部微观区域的尺

寸大小可以预先设计和调节等优点,其作为模板用于合成 PANI 受到越来越多的关注^[10]。在前期采用溶致液晶模板成功制备纳米 Pd 粒子和 Pd/PANI 纳米复合材料^[11-12]的基础上,本研究以盐水、环己烷、十二烷基硫酸钠、正戊醇组成的四元体系作为溶致液晶模板,以过硫酸铵(APS)为氧化剂,对 APS 与苯胺(An)摩尔比不同条件下合成的 PANI 的结构和导电性能进行了研究,旨在为 PANI 的合成和应用提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

An(分析纯),广州化学试剂厂;APS(分析纯)、硝酸钠(NaNO_3 ,分析纯)、硝酸(分析纯)、十二烷基

基金项目:广东省科技发展专项资金项目(2017A030307028);扬帆计划引进紧缺拔尖人才项目(0003017011);岭南师范学院校级科研项目(ZL1822,ZL1604);广东省科技创新战略专项基金(2018A01005);岭南师范学院中青年骨干教师境外研修计划

作者简介:谭德新(1977-),男,博士,副教授,从事功能高分子及其纳米复合材料研究工作。

联系人:王艳丽(1978-),女,教授,研究方向为功能高分子及其纳米复合材料。

硫酸钠(SDS,化学纯)、异丙醇(分析纯)、环己烷(分析纯),广东光华科技股份有限公司;正戊醇(分析纯)、无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂。实验用水为去离子水。

X 射线衍射仪(XRD,X'Pert Pro MPD 型),Panalytical 仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型),美国 Thermo 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,T9 型),北京普析通用仪器有限责任公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,XL-30 型),Philips 仪器有限公司;压片机(FW-4A 型),天津天光光学仪器有限公司;四探针测试仪(M-3 型),苏州晶格电子仪器有限公司。

1.2 PANI 的制备

称取 0.8g SDS、0.0596g APS、0.0170g NaNO_3 和 2mL 硝酸(1.0mol/L)溶液,置于 50mL 反应容器中,密封后放入 35℃ 水浴锅中使之溶解,强力搅拌下依次滴加 2.96mL 环己烷和 0.024mL 的 An,待体系呈乳白色凝胶状时向体系滴加正戊醇,搅拌得到墨绿色凝胶,将样品依次用丙酮、去离子水和无水乙醇洗涤纯化,于 40℃ 真空干燥 48h,得到纯化 PANI。APS 与 An 摩尔比为 1:2 和 2:1 时,PANI 的合成方法与纯化处理过程同上。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪进行物相分析;采用场发射扫描电子显微镜进行微观形貌分析;采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析;采用紫外-可见分光光度计进行紫外光谱分析;采用四探针测试仪对样品电导率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 XRD 谱图。从图可以看出: $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:2$ 时,合成的 PANI 在衍射角 $2\theta=20.65^\circ$

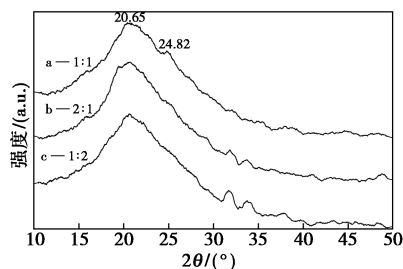


图 1 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 XRD 谱图

处出现一个衍射峰; $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$ 时,合成的 PANI 在 $2\theta=24.82^\circ$ 处出现一个新的衍射峰,但衍射峰较弱; $n(\text{APS}):n(\text{An})=2:1$ 时,合成的 PANI 在 $2\theta=24.82^\circ$ 处的峰变弱近似于消失。这表明 PANI 的晶化程度与氧化程度有关,随着氧化剂用量的增加,晶化程度逐渐增强,但氧化程度增大到一定的程度时,结晶性则变得不明显。

2.2 FESEM 分析

图 2 为 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 FESEM 图。由图可知: $n(\text{APS}):n(\text{An})=2:1$ 时,合成的 PANI 具有类似本征态结构,呈卷曲片状形貌[见图 2(a)]; $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$ 时,合成的 PANI 呈颗粒状,尺寸均一,颗粒边界较清晰,平均粒径为 100nm[见图 2(b)]; $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:2$ 时,合成的 PANI 呈短纤维状,相互堆积呈网状结构,与颗粒形貌相比,网状结构限制了 PANI 的链内移动,可能会导致电导率下降。

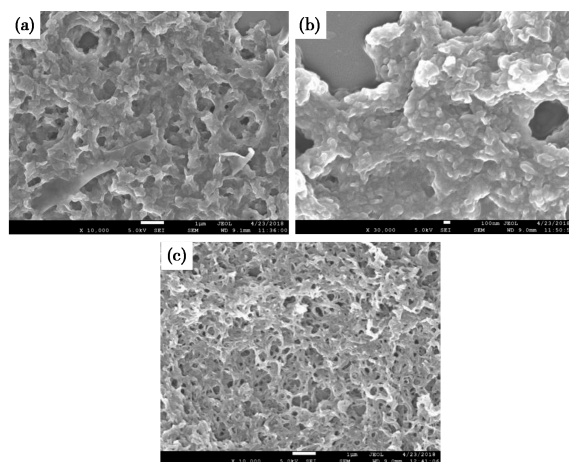


图 2 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 FESEM 图
[(a) $n(\text{APS}):n(\text{An})=2:1$; (b) $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$;
(c) $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:2$]

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出:500~4000 cm^{-1} 之间出现了 PANI 的特征峰,由此证明用溶致液晶模板法合成的产物为 PANI。从 APS 与 An 摩尔比为 1:1 的 PANI 样品 FT-IR 谱图可以看出:3432 cm^{-1} 处为芳胺 N—H 的伸缩振动峰;2925 cm^{-1} 处为脂肪烃的 C—H 伸缩振动峰;1563 cm^{-1} 处为 PANI 的醌环骨架伸缩振动峰;1473 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰;1296 cm^{-1} 处对应于苯环 C—N 的伸缩振动峰;1114 cm^{-1} 处为醌环

上 C—H 的吸收峰; 788cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的弯曲振动峰。APS 与 An 摩尔比不同的 PANI 样品在 $500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰强度与位置均发生了变化, 醌环骨架与苯环骨架吸收振动峰的相对强度及位置的变化尤为突出。这是由于 APS 与 An 摩尔比不同时, 分子链上电子云密度产生不同的共轭效应, 使吸收峰位移发生变化。由醌环和苯环分别对应的骨架振动吸收峰的对比强度可定性判断 PANI 链上醌环与苯环的相对比例^[13]; 醌环骨架振动吸收峰稍弱于苯环骨架振动吸收峰, 为中间氧化态; 无醌环骨架振动吸收峰为完全还原态; 醌环骨架振动吸收峰强于苯环骨架振动吸收峰, 表明合成的 PANI 处于氧化态。从图 3 还可以看出, APS 与 An 摩尔比不同时制备的 PANI 醌环骨架振动峰均稍弱于苯环骨架振动吸收峰, 表明 PANI 处于中间氧化态。

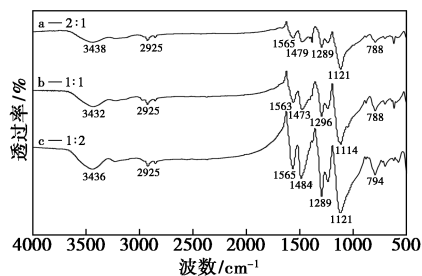


图3 APS与An摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 FT-IR 谱图

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为 APS 与 An 摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 UV-Vis 谱图。由图可以看出: 合成的 3 个 PANI 样品均具有紫外特征峰。从 APS 与 An 摩尔比为 2:1 的 PANI 样品 UV-Vis 谱图可以看出, 波长 353nm 处的特征峰是由 PANI 链的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所致, 波长 429nm 和 832nm 处的特征峰分别由极子带 π^* 和 π 极子带跃迁所致, 是 PANI 的极化子的特征吸收峰。与其他 2 个样品相比, $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$ 时合成的 PANI 样品吸收峰均发生红

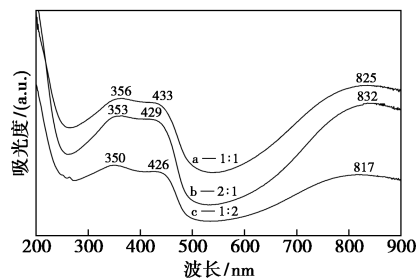


图4 APS与An摩尔比不同条件下合成的 PANI 样品的 UV-Vis 谱图

移, 在近红外区均具有较宽的吸收, 说明 PANI 分子链中电子离域程度增强, 从而导致苯式结构的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁和定域极化子跃迁所对应的特征吸收谱带发生红移, 同时对光学吸收特性更加显著。

2.5 APS 与 An 摩尔比对 PANI 电导率的影响

处于中间氧化态的 PANI 具有较高电导率的原因, 主要是因为以极化子机制进行导电, 当电子给体与受体数目接近且分布较均匀时, 有利于 PANI 的导电^[13]。表 1 为 APS 与 An 摩尔比不同时合成的 PANI 样品的电导率。由表可以看出, $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$ 时, PANI 的电导率最佳, 为 0.98S/cm 。结合 FT-IR 分析可知, 通过实验合成的 PANI 均为中间氧化态, 导电性优良。

表1 APS与An摩尔比不同时合成的 PANI 样品的电导率

$n(\text{APS}):n(\text{An})$	1:2	2:1	1:1
电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	0.73	0.80	0.98

3 结论

采用溶致液晶模板法制备了 PANI。通过对比发现, APS 与 An 摩尔比不同时制备的 PANI 的结构和形貌有明显差异。 $n(\text{APS}):n(\text{An})=1:1$ 时, 合成的 PANI 晶化程度较好, 呈颗粒状, 尺寸比较均一, 平均粒径为 100nm , 电导率最大, 为 0.98S/cm 。

参考文献

- [1] Soleimani-Lashkenari M, Rezaei S, Fallah J, et al. Electrochemical performance of Pd/PANI/TiO₂ nanocomposites for methanol electrooxidation in alkaline media [J]. Synthetic Metals, 2018, 235: 71-79.
- [2] 张悦, 汪广进, 潘牧. 基于碳纸电极电化学快速合成聚苯胺纳米纤维[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(10): 2234-2238.
- [3] 王志雄, 胡祥龙. 模板法制备聚苯胺及其光热性质研究[J]. 激光生物学报, 2017, 26(6): 523-526.
- [4] 王艳杰, 李桂新, 郑行望. 化学氧化合成聚(苯胺-鲁米诺)复合纳米线的电化学发光特性研究[J]. 分析化学研究简报, 2015, 43(1): 141-145.
- [5] Huang J, Virji S, Weiller B H, et al. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(2): 314-315.
- [6] Liu J, Hu X, Wang X, et al. Facile synthesis of hollow microspheres of polyaniline using poly(sodium 4-styrenesulfonate) as dopant[J]. Polymer International, 2014, 63(4): 722-726.
- [7] Ramana G V, Ali M V, Srikanth V S. Carbon and polyaniline nanofibers containing composite electrode material for supercapacitors[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(1): 715-720.