

聚吡咯纳米线的合成及形貌表征

徐冠军 钟文斌* 陈宪宏 蒲玉兴 刘雨龙 李彬

(湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082)

摘要: 采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为软模板, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPSA)为掺杂剂, 在 15 ℃ 左右, 以过硫酸铵为氧化剂, 引发吡咯(Py)氧化聚合制备了形貌规整的聚吡咯(PPy)纳米线, 其直径约为 20~40 nm。系统地研究了反应体系中 CTAB、AMPSA 和吡咯等试剂的浓度对 PPy 形貌的影响, 并初步探讨了 PPy 纳米线的形成机理。结果表明, 试剂浓度的变化对所得 PPy 形貌影响较小。此研究为制备规整的 PPy 纳米线开拓了一种快速稳定的方法。

关键词: 聚吡咯; 纳米线; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 组装

中图分类号: O632.6

引言

作为一种典型的导电聚合物, 聚吡咯(PPy)具有环境稳定性好、电导率高、易于合成等众多优点, 其重要的研究价值和广泛的应用前景正逐步受到各界的广泛关注。此外, 由于纳/微米结构的 PPy 兼具有机导体和纳米结构的双重优势, 其在分子导线、传感器、生物医学等领域具有广泛的应用价值。近年来, 科研工作者开拓了一系列新型合成方法以制备具有不同纳/微米结构的 PPy, 如采用软模板、硬模板(固态)和无模板等方法制备一维 PPy 纳米结构。Zhang 等^[1-2]采用阳离子表面活性剂, 如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或十二烷基三甲基溴化铵, 在中性溶液中氧化聚合制备 PPy 纳米线和纳米带; Wu 等^[3]在 1 mol/L 盐酸和 CTAB 体系中合成了电导率高达 100 S/cm 的 PPy 纳米纤维膜, 他们发现当盐酸浓度低于 0.5 mol/L 时所得产物为 PPy 颗粒。

最近, 本研究小组在有机多元酸(二元或三元)和 CTAB 的体系中, 使用 APS 氧化聚合苯胺或吡咯(Py)合成了高产率的聚苯胺或 PPy 纳米线网络结构^[4-5]。本文在此基础上, 以 CTAB 为软模板, 2-丙

烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPSA)为掺杂剂, 过硫酸铵(APS)为氧化剂, 采用化学氧化聚合的方法, 合成了高产率、形貌规整的 PPy 纳米线, 其直径约为 20~40 nm; 且反应体系稳定, 试剂浓度可在较大范围内变动, 为合成规整 PPy 纳米线开拓了一种快速而稳定的方法。

1 实验部分

1.1 实验原料

吡咯(Py), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 减压蒸馏提纯后使用; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPSA), Aldrich 公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 分析纯, 上海浦山化工有限公司; 过硫酸铵(APS), 分析纯, 天津市晨福化学试剂厂; 甲醇, 分析纯, 湖南师范大学试剂厂; 去离子水, 自制。

1.2 PPy 纳米线的制备

在 500 mL 三口瓶中, 依次加入 CTAB (1.82 g, 0.005 mol), 不同质量的 AMPSA, Py (0.4 mL, 0.0058 mol) 以及 300 mL 去离子水。15 ℃ 搅拌 2 h 后, 将 APS (20 mL, 0.0058 mol, APS 和 Py 的摩尔比为 1:1) 水溶液加入到上述溶液中, 15 ℃ 恒温反应 2 h。所得产物用甲醇和去离子水反复洗涤, 然后离心分离, 并在 30 ℃ 下真空干燥 24 h, 得到黑色粉末产物。

1.3 测试方法

使用场发射电子显微镜 (FESEM, Jeol JSM-6700F) 和透射电子显微镜 (TEM, Jeol JEM 3010) 观察合成的 PPy 形貌; 红外光谱分析 (FTIR) 采用 FD-

收稿日期: 2007-04-24

基金项目: 湖南省自然科学基金 (06JJ2096)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

*通讯联系人

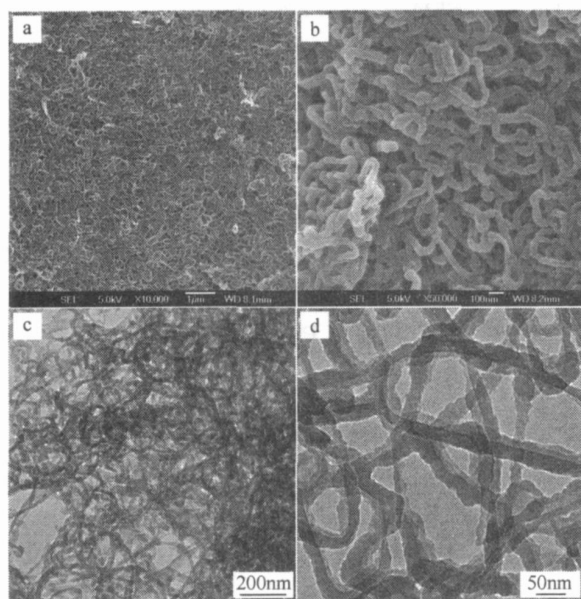
E-mail: wbzhong@hnu.edu.cn

5DX 型傅里叶红外转换光谱仪, 样品采用 KBr 压片; XRD 分析采用 Siemens D5000 型 X-ray 衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 PPy 纳米线的形貌

图 1 所示为 15 ° 下合成的 PPy 纳米线形貌。从图 1a 中可以看出, 该体系形成了大面积的、长度可达几 μm 的 PPy 纳米线; 纳米线间相互连接形成紧密堆积的网状结构; 纳米线形貌规整, 直径约为 20 ~ 40 nm。图 1b, c 和 d 进一步证明了这一结果, 该形貌与 Zhang 等^[1-2]在中性水溶液及 Wu 等^[3]在 1 mol/L HCl 条件下制备的 PPy 结果类似。但是该纳米线直径比在有机多元酸(二元或三元)和 CTAB 体系中合成的 PPy 纳米线(约为 60 ~ 90 nm) 略小^[5]。



[CTAB]=0.017 mol/L; [AMPSA]=0.034 mol/L; [Py]=0.019 mol/L

图 1 PPy 纳米线的 FESEM(a, b) 和 TEM (c, d)

Fig. 1 FESEM (a, b) and TEM (c, d) images of PPy nanowires synthesized

2.2 反应条件对 PPy 形貌的影响

为了优化 PPy 纳米线制备条件, 本文考察了 CTAB、AMPSA 及 Py 浓度等因素对 PPy 纳米结构的形成及其形貌的影响。

2.2.1 CTAB 浓度对 PPy 纳米结构形貌的影响

Zhang 等^[2]曾报道控制 CTAB 浓度可以合成 PPy 线状或带状结构。本文考察了 15 ° 下, AMPSA 和 Py 浓度分别为 0.034 mol/L 和 0.019 mol/L 时, 不同浓度的 CTAB 对所合成 PPy 形貌的影响(如图 2)。当

CTAB 浓度为 0.017 mol/L 时, 可得到直径约为 20 ~ 40 nm 的 PPy 规整纳米线(图 1); 当 CTAB 浓度为 0.0014 mol/L, 所制备的 PPy 纳米线直径分布变宽, 在 20 ~ 60 nm 之间(图 2a); 而当 CTAB 浓度为 0 时, 即 Py 在 AMPSA 酸性条件下聚合, 所得到的 PPy 产物为直径在 150 ~ 400 nm 之间的粒子(图 2b)。这一结果和 Py 在有机多元酸条件下聚合形成的 PPy 的形貌相似^[5]。因此可以推断, 在该反应体系中, CTAB 的浓度对所得 PPy 纳米线的形貌影响不大, 但 CTAB 的存在是形成 PPy 纳米线的必要条件之一。

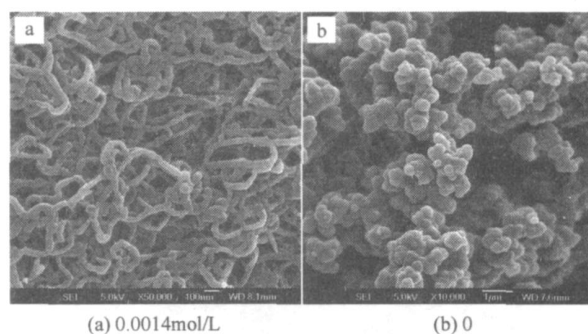


图 2 不同 CTAB 浓度为时合成的 PPy 纳米结构的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of PPy nanostructures synthesized with different concentrations of CTAB

此外, 实验中发现: 15 ° 时, 未加入 APS 前, AMPSA/CTAB/Py 混合液中有白色絮状沉淀物产生, 这与文献报道的实验现象相似, Zhang 等^[1-2]在合成 PPy 纳米线的过程中发现, 在阳离子表面活性剂存在下, 向含有 CTAB 和 Py 的混合液加入氧化剂 APS 时, 混合液中有白色的 $(\text{CTA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ 沉淀形成, 而以 FeCl_3 为氧化剂时则未观察到该现象, 因此提出了有机/无机层状结构为模板合成 PPy 纳米结构的机理。Wu 等^[3]发现使用 APS 作为氧化剂, 在含有 1 mol/L 盐酸和 CTAB 的体系中合成 PPy 纳米线时, 随着 Py 的加入, 该混合液的黏度明显增加, 他们认为高黏度的 CTAB/HCl/Py 体系为 PPy 纳米线的形成提供了一个半刚性的骨架, 也即是生成 PPy 纳米线提供了模板。因而在本体系中, 可能是絮状的 AMPSA/CTAB/Py 沉淀物 PPy 纳米线的形成提供了模板。

2.2.2 AMPSA 浓度对 PPy 纳米结构形貌的影响

在该体系中, 为了研究 AMPSA 的浓度对所制备 PPy 形貌的影响, 本文考察了在 15 ° 下, CTAB 和

Py 的浓度分别为 0.017 mol/L 和 0.019 mol/L 的条件下,不同浓度的 AMPSA 对合成的 PPy 纳米线形貌的影响。如图 1 和图 3a 所示,当 AMPSA 浓度为 0.034 mol/L 和 0.008 mol/L 时,所得 PPy 纳米线直径约为 20~40 nm,且形貌规整;当体系中含有 AMPSA 时,从图 3b 可见,PPy 纳米线直径有所增加,大约为 70 nm。由此可知,AMPSA 的浓度对 PPy 纳米线的形貌影响较小。但 Wu 等^[3]在 1 mol/L HCl 和 CTAB 体系中制备 PPy 纳米纤维时发现,当盐酸浓度降至 0.5 mol/L 时,并不能得到 PPy 纳米线。因此可以推断:在该体系中 AMPSA 不仅仅为合成 PPy 纳米线提供酸性介质。

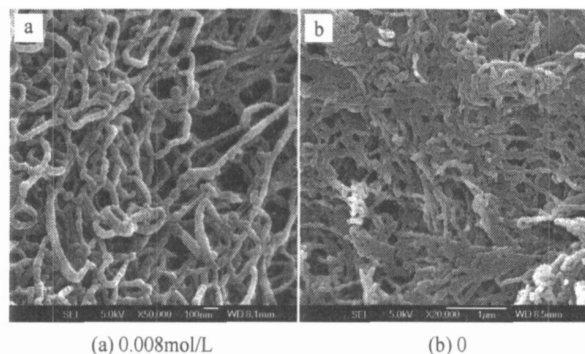


图 3 不同 AMPSA 浓度时合成的 PPy 纳米结构的 FESEM 图

Fig. 3 FESEM images of PPy nanostructures synthesized with different concentrations of AMPSA

由于 AMPSA 兼有疏水的烷基基团和亲水的磺酸基基团,可以设想其在体系中可能与十二烷基硫酸钠(SDS)和对甲基苯磺酸(*p*-TSA)类似,形成胶束结构^[6-7]。实验过程中发现,当 APS 加入后,反应混合液仅需 5 min 即变为黑色,且 PPy 纳米线的合成过程也仅需 2 h 即可完成,与在中性溶液中合成 PPy 纳米结构需要 24 h 的条件显著不同^[2]。文献报道,阳离子和阴离子表面活性剂可形成纤维状胶束结构^[8]。本体系中,AMPSA 不仅作为酸性掺杂剂,也可认为是一种阴离子表面活性剂,另外有机小分子与 CTAB 也能形成纤维状胶束结构^[9],因此当 APS 加入到 AMPSA/CTAB/Py 混合液中,胶束增长或拉长,从而形成 PPy 纳米线^[10]。

2.2.3 Py 浓度对 PPy 纳米结构形貌的影响 本文考察了 CTAB 和 AMPSA 浓度分别为 0.017 mol/L 和 0.034 mol/L,反应温度为 15 时,Py 浓度对所制备 PPy 纳米结构形貌的影响。结果如图 4 所示,当 Py 的浓度为 0.038 mol/L 或 0.0048 mol/L 时,所

得产物为大面积的 PPy 纳米线。由此可知,Py 的浓度对 PPy 纳米线的形成影响较小。Zhang 等^[1-2]则发现当 Py 浓度较低时 Py 聚合可以形成带状的 PPy 纳米结构,但在本体系中没有观察到带状的 PPy 纳米结构。

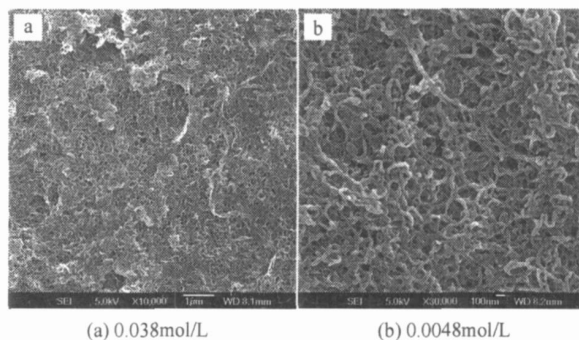
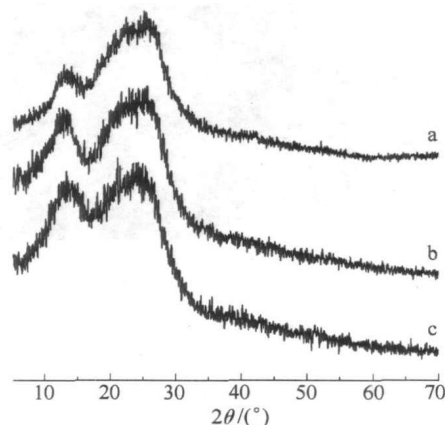


图 4 不同 Py 浓度时合成的 PPy 纳米结构的 FESEM 图
Fig. 4 FESEM images of PPy nanostructures synthesized with different concentrations of Py

2.3 XRD 分析

图 5 为 15 时合成的 PPy 的 XRD 谱图,可以明显看出,PPy 粒子(图 5a)和 PPy 纳米线(图 5b,c)的 XRD 曲线很相似,XRD 曲线在 13 和 26 的两个宽峰,分别与掺杂剂离子产生的短程有序^[11]以及 PPy 链间的层状有序结构有关^[12-13]。而图 5b,c 在 22 有一个宽峰,可能与 PPy 纳米线有关^[14]。



a: [CTAB]=0; [AMPSA]=0.034; [Py]=0.019 mol/L
b: [CTAB]=0.017; [AMPSA]=0; [Py]=0.019 mol/L
c: [CTAB]=0.017; [AMPSA]=0.034; [Py]=0.019 mol/L

图 5 不同 CTAB、AMPSA 和 Py 浓度合成的 PPy 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of PPy synthesized at 15 with the concentrations of CTAB, AMPSA and Py

2.4 红外光谱分析

15 时,不同 CTAB、AMPSA 和 Py 浓度条件

下合成的 PPy 的红外光谱如图 6 所示。在 1560 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 左右的吸收峰为本征态的 PPy 的特征峰, 分别是由 Py 环的对称和不对称伸缩振动引起的^[2]。在 1200 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 左右的吸收峰是掺杂态 PPy 的特征吸收峰^[5]。 1050 cm^{-1} 和 1319 cm^{-1} 左右的吸收峰分别是由 C—H 键的变形振动和 C—N 键的伸缩振动引起的^[5]。 $3000 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为 C—H 和 N—H 的伸缩振动^[2]。 1700 cm^{-1} 左右弱的吸收峰归结于 C=O 的伸缩振动, 表明 PPy 被轻微的过度氧化^[12]。在 1035 cm^{-1} 左右的吸收峰对应于 S=O 的伸缩振动峰, 表明有硫酸根阴离子存在^[3]; 但图 6c 中的吸收峰明显比图 6a 和图 6b 的强, 这可能与 AMPSA 掺杂剂存在有关^[15]。

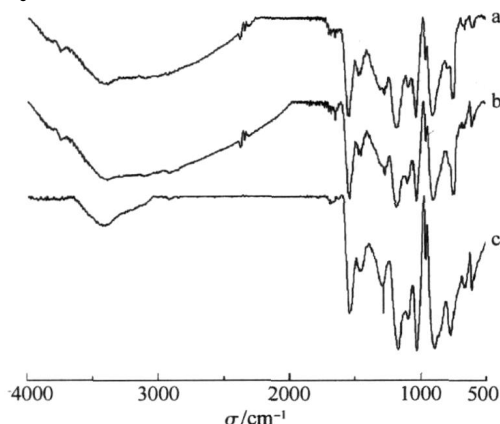


图 6 PPy 的 FTIR 谱图(图注如图 5)

Fig. 6 FTIR spectra of PPy synthesized using mixtures with the same compositions as those in Fig. 5

3 结论

采用化学氧化聚合的方法, 在 CTAB 和 AMPSA 存在的条件下, 快速稳定的合成了直径约为 $20 \sim 40\text{ nm}$ 而长度可达到几微米 PPy 纳米线。结果表明, CTAB 的浓度对 PPy 纳米线的形貌影响较小, 但 CTAB 的存在是形成 PPy 纳米线的必要条件之一; AMPSA 的存在有助于规整 PPy 纳米线的形成, 试剂比率可在较大范围内变化。

参考文献:

[1] ZHANG Xuetong, ZHANG Jin, LIU Zhongfan, et al. Inorganic/organic mesostructure directed synthesis of wire/ribbonlike polypyrrole nanostructures[J]. Chemical Communications, 2004, 16: 1852 - 1853.

[2] ZHANG Xuetong, ZHANG Jin, SONG Wenhui, et al. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(3): 1158 - 1165.

[3] WU A, KOLLA H, MANOHAR S T. Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole nanofiber film[J]. Macromolecules, 2005, 38(19): 7873 - 7875.

[4] ZHONG Wenbin, DENG Jianyuan, YANG Yongsheng, et al. Synthesis of large-area three-dimensional polyaniline nanowire networks using a "soft template"[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26(5): 395 - 400.

[5] ZHONG Wenbin, LIU Shoumei, CHEN Xianhong, et al. High-yield synthesis of superhydrophilic polypyrrole nanowire networks[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3224 - 3230.

[6] WEI Zhixiang, ZHANG Lijuan, YU Min, et al. Self-assembling sub-micrometer-sized tube junctions and dendrites of conducting polymers[J]. Advanced Materials, 2003, 15(16): 1382 - 1385.

[7] CARSWELL A D W, O'REAR E A, GRADY B P. Adsorbed surfactants as templates for the synthesis of morphologically controlled polyaniline and polypyrrole nanostructures on flat surfaces: From spheres to wires to flat films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(48): 14793 - 14800.

[8] YAN Yun, HUANG Jianbin, LI Zichen, et al. Aggregates transition depending on the concentration in the cationic bolaamphiphile/SDS mixed systems[J]. Langmuir, 2003, 19(3): 972 - 974.

[9] FU Hongbing, XIAO Debao, YAO Jiannian, et al. Nanofibers of 1, 3-diphenyl-2-pyrazoline induced by cetyltrimethylammonium bromide micelles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(25): 2883 - 2886.

[10] HARADA M, ADACHI M. Surfactant-mediated fabrication of silica nanotubes[J]. Advanced Materials, 2000, 12(11): 839 - 841.

[11] HUANG Kun, WAN Meixiang, LONG Yunze, et al. Multifunctional polypyrrole nanofibers via a functional dopant-introduced process[J]. Synthetic Metals, 2005, 155(3): 495 - 500.

[12] LU Gewu, LI Chun, SHI Gaoquan. Polypyrrole micro- and nanowires synthesized by electrochemical polymerization of pyrrole in the aqueous solutions of pyrenesulfonic acid[J]. Polymer, 2006, 47(6): 1778 - 1784.

[13] WYNNE KJ, STREET GB. Poly(pyrrol-2-yl)tosyl-

- late), electrochemical synthesis and physical and mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(12): 2361 - 2368.
- [14] HE Chang, YANG Chunhe, LI Yongfang. Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(2): 539 - 545.
- [15] DURMAZ S, OKAY O. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization[J]. *Polymer*, 2000, 41(10): 3693 - 3704.

Synthesis and morphological characterization of polypyrrole nanowires

XU GuanJun ZHONG WenBin CHEN XianHong PU YuXing LIU YuLong LI Bin

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha Hunan 410082, China)

Abstract: Polypyrrole (PPy) nanowires with a uniform diameter of 20 ~ 40 nm have been synthesized by rapid chemical oxidative polymerization of pyrrole (Py) at about 15 °C, using ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈, APS) as oxidant, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPSA) as dopant, and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the “soft template”. The effects of varying the concentrations of CTAB, AMPSA and Py on the morphology of the PPy are described in detail. It was found that this system has a high degree of flexibility in that PPy nanowires could be prepared when the concentration ratio of reagents was varied over a wide range. A plausible mechanism of formation of the PPy nanowires is proposed. The method provides a rapid and reliable route for the synthesis of well-defined PPy nanowires.

Key words: polypyrrole; nanowires; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; assembly

(上接第 494 页)

A delamination-resistant lead dioxide electrode deposited on iron

CHEN YaXian¹ MOU XianQing² CHEN YongMei¹ WAN PingYu¹ YANG JunJiao¹

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Machine Manufacturing Company, Chang An Group, Chongqing 400021, China)

Abstract: A composite lead dioxide electrode electrodeposited on iron has been prepared by three-step anodic electro-deposition. Iron was first electro-oxidized in 4 mol/L KOH solution at a current density of 60 mA/cm² and a temperature of 80 °C to form a primary oxide layer. XPS analysis indicates that this primary oxide layer is Fe₃O₄. A -PbO₂ layer, which has good adhesion with the primary oxide layer, was then electrodeposited as an intermediate layer followed by the deposition of an -PbO₂ layer having high electrochemical activity as the top layer. The Fe/Fe_xO_y/-PbO₂/-PbO₂ composite electrode was characterized by XPS, XRD, AC impedance and SEM. The mechanical properties of the electrode were also evaluated using the standard paint film adhesion test. The electrode was shown to possess both good adhesion properties and high electrochemical activity.

Key words: lead dioxide; plating; adhesion