



廈門大學

题 目： 聚苯胺的合成和应用

姓 名： 张露瑶

学 院： 材料学院

系： 材料科学与工程

专 业： 材料科学与工程

年 级： 2019 级

学 号： 30320192200091

指导教师： 白华

职称： 教授

1.实验背景

1.1 聚苯胺概述

导电高分子材料的电导率变化范围广泛，可在绝缘体、半导体、导体区间内进行变化，具有可逆的掺杂-脱掺杂特殊性能^[1]。导电高分子材料具有密度小、易加工、耐腐蚀、可大面积成膜和生物传感等优异性能。分子内共轭 π 键、长链结构和高度离域的电子，使其具有导电性和耐热性，同时分子链的刚性和分子间强作用力，使得材料具有较差的力学强度、难降解、不溶不熔的缺点。

1987 年，MacDiarmid 在聚苯胺八聚体结构模式的基础上，提出了被广泛接受的苯环-醌环结构单元共存的模式，此结构不但含有“苯-醌”交替的氧化形式，而且含有“苯-苯”连续的还原形式。随着这两种结构单元含量的不同，聚苯胺分别以全还原态和全氧化态形式存在，且相互间可通过氧化还原反应进行转化。根据其氧化还原程度 ($0 \leq y \leq 1$)，可以分成全还原态 ($y=0$)，全氧化态 ($y=1$)，以及中间氧化态 ($y=0.5$) 不同氧化状态的聚苯胺可通过适当的掺杂方式获得导电聚苯胺^[2]。聚苯胺的结构可用图 1 表示。

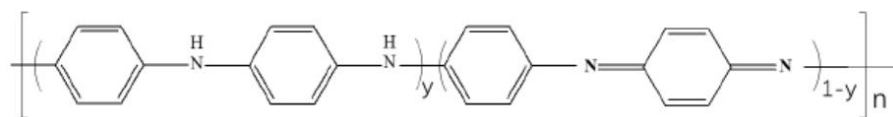


图 1.聚苯胺的结构

聚苯胺的合成方法有化学氧化法、电化学聚合法、乳液聚合等等。化学氧化法是在酸性条件下利用氧化剂氧化苯胺单体，得到掺杂态聚苯胺。其中常用的氧化剂有：过氧化氢 (H_2O_2)、过硫酸盐、氯化铁 ($FeCl_3$)、过氧化苯甲酰 (BPO)、重铬酸盐等，得到的聚苯胺性质大致相同。其中过硫酸铵 ($NH_4S_2O_8$) 为最常用的氧化剂，不含金属离子，氧化能力强。化学氧化法合成的聚苯胺会受苯胺单体的浓度、介质酸、氧化剂种类和浓度、反应介质、温度等因素影响。

1.2 聚苯胺性质

1.2.1 导电性

本征态的聚苯胺是绝缘体，当经过质子酸掺杂或氧化都可以使聚苯胺电导率提高近十个数量级。然而，聚苯胺的掺杂过程与其它的导电聚合物掺杂过程截然不同，通常导电聚合物的掺杂总是伴随着其主链上电子的得失，而聚苯胺在用质

子酸掺杂时，其电子数不发生变化，只是质子进入聚苯胺链上使链带正电。为了维持电中性，对阴离子也进入聚苯胺主链中。不同酸的掺杂的对阴离子不同。

1.2.2 氧化还原可逆性

聚苯胺具有良好的化学氧化还原可逆性，在水/ H^+ 体系的循环伏安图上有两组氧化还原峰^[3]，分别位于 0.2V 和 0.7V 左右，其中第二组峰的可逆性和 H^+ 有关这两组峰对应着两组氧化还原反应。此外，在 0.4V 左右，还常常出现一组氧化还原峰，很多研究者认为这是由于酮式结构对降解产物的氧化还原引起的^[4]。

伴随聚苯胺的氧化还原反应，聚苯胺的颜色经历着淡黄色—绿色—蓝黑可逆变化，分别对应着聚苯胺的还原态、中间态和氧化态。

聚苯胺是一种 P 型半导体，其分子主链上含有大量的共轭 π 电子，尤其是用质子酸掺杂后形成了空穴载流子，当受强光照射时，聚苯胺价带中的电子将受激发至导带，出现附加的电子-空穴对，即本征光电导，同时激发带中的杂质能级上的电子或空穴而改变其电导率，具有显著的光电转换效应。

1.2.3 电化学性质及电致变色

聚苯胺在不同的氧化态之间能够进行可逆的氧化还原反应,氧化还原峰的峰值电流和峰值电位随膜的厚度不同，而有一定的差异，阴极和阳极峰值电流与扫描速度的均方根呈线性关系。随溶液 pH 的升高,聚苯胺膜的电活性降低,当 $pH < 3$ 时，其电活性逐步消失。当电位在 -0.2V~1.0 V/SCE 之间扫描时，聚苯胺膜的颜色由淡黄色(-0.2V)经黄绿(0.5V)至暗紫红(0.8V),最后为蓝黑(1.0V)。呈现出完全可逆的电化学活性和电致变色效应^[5]。

2.实验目的

- (1) 掌握聚苯胺的合成原理及实验方法。
- (2) 了解导电聚合物的性质。
- (3) 掌握红外、紫外、扫描电子显微镜等材料分析表征手段。
- (4) 了解气体传感器的工作原理
- (5) 锻炼科研和操作能力，提升科研素养。

3.实验内容和原理

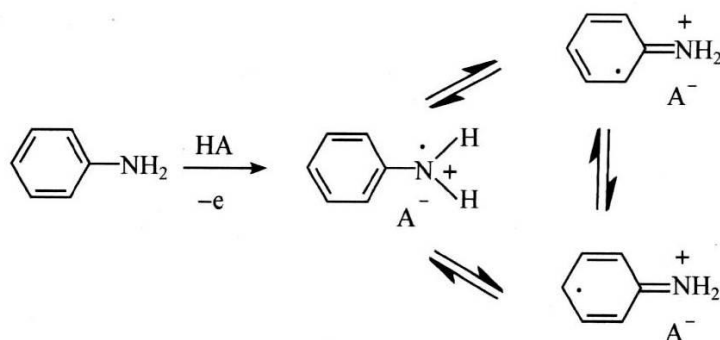
3.1.实验原理

化学合成法:

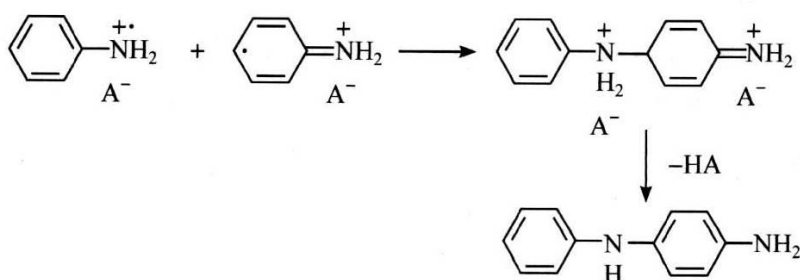
化学氧化聚合反应大致可分为三个阶段:链诱导和链引发期、链增长期、链终止期。

在苯胺的酸性溶液中加入氧化剂,则苯胺将被氧化为聚苯胺。在诱导阶段生成二聚物,然后聚合进入第二阶段,反应发生自加速,沉淀迅速出现,反应放出大量热,进一步加速反应至终止。聚苯胺的低聚物是可以溶于水的,因此初始时反应在本体溶液中进行。苯胺的高聚物不溶于水,因此高聚物大分子链的继续增长是界面反应,反应在聚苯胺沉淀物与水溶液的两相界面上进行。研究表明:聚合初期,诱导期的长短对体系酸度非常敏感,诱导期结束后,苯胺浓度迅速下降,同时生成二聚体,在链增长期,二聚体浓度基本保持不变,但会维持在一个很低的浓度,所以二聚体的生成是聚合反应的控制步骤^[6]。

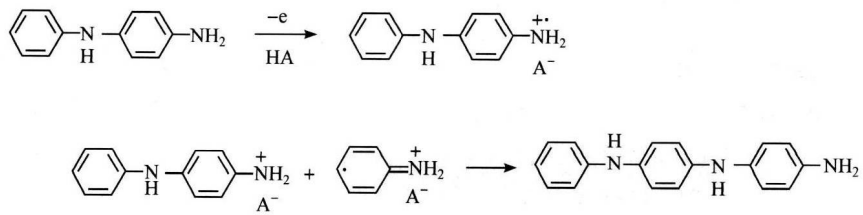
苯胺的化学氧化聚合一般在苯胺/氧化剂/酸/水体系中进行。化学氧化合成的聚苯胺在酸性溶液中先质子化,然后部分转化为氧化态。质子化产物与碱中和则转变为相应的盐。



第二步, 自由基偶合和再芳香化



第三步，链的增长



第四步，氧化和聚合物的掺杂

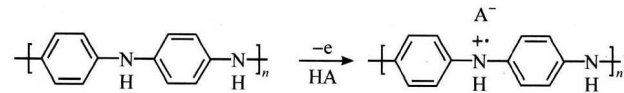


图 2. 聚合机理

电化学法：

电化学聚合一般以苯胺的酸性溶液为电解质，使用电化学工作站对其施加电压或电流以便聚苯胺在工作电极沉积，选择适当的电化学条件，选择合适的惰性材料（铂、碳、半导体等）作为阳极基底材料。与化学氧化法相比，该方法很容易在水性体系实现，其氧化聚合程度以及薄膜的合成厚度可控，且产物纯度高，杂质少^[7]，但合成的量少，成本高。

3.2. 实验内容

3.2.1 均相化学氧化法制备聚苯胺

实验步骤：

以苯胺为单体，过硫酸铵为氧化剂，在硼酸下，通过均相化学氧化法制备聚苯胺。量取 4.0068g 硼酸、0.9969g 苯胺、3.6540g 过硫酸铵及 80mL 蒸馏水。硼酸溶于 75mL 蒸馏水中，边搅拌边缓慢加入苯胺，将溶解完全后液体转移至三颈烧瓶中。过硫酸铵溶于 5mL 蒸馏水，将液体转移至滴液漏斗中，控制滴液漏斗滴加速率，逐滴加入。5℃下反应 2h。反应结束后抽滤并用蒸馏水洗至中性且滤液不再出现黄色，分出约一半产物进行醇洗至中性。将产物放置烘箱中进行烘干。

实验现象：

随着实验进行，三颈烧瓶内溶液先呈现棕黄色，后颜色不断加深，由蓝色转为绿色。相较于使用盐酸，体系呈蓝色过程较为缓慢，考虑到硼酸为弱酸，硼酸的 pH 值约为 5，在边搅拌边缓慢加入苯胺后溶液几乎呈中性，体系酸性较弱导致。

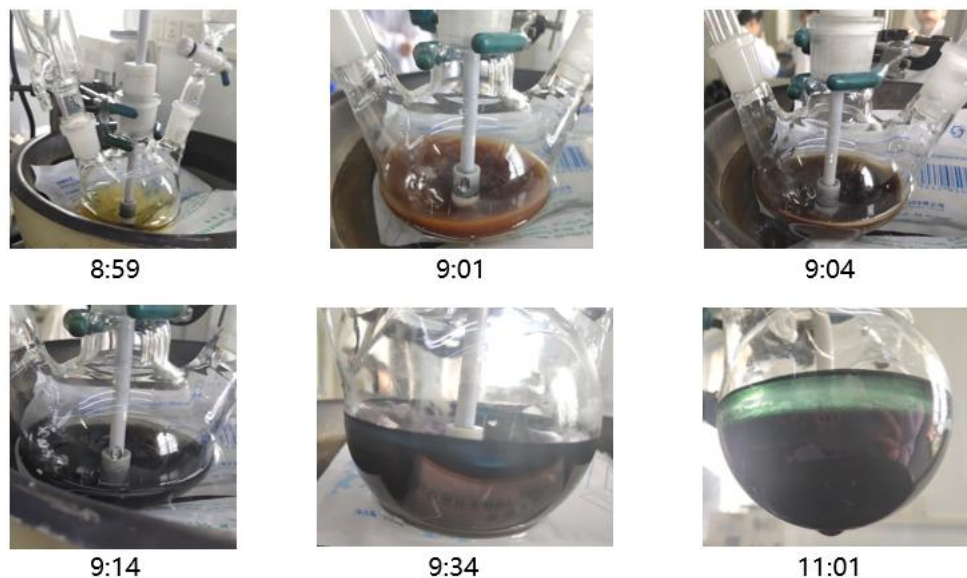


图 3.均相化学氧化法合成聚苯胺现象

产物产率:

烘干后称量得到酸性聚苯胺 0.5103g、中性聚苯胺 0.3813g，产率为 89.44%。

3.2.2 界面氧化法制备聚苯胺

原始实验数据

组别	5mL 盐酸浓度(mol/L)	过硫酸铵	苯胺	有机溶剂	反应时间
1	1	0.0918g	共 0.5964g	共 20mL	24h
2	0.1	0.0934g			
3	0.01	0.0931g			
4	0.001	0.0936g			

实验步骤:

- ①按所需剂量称量产品、配置盐酸溶液。
- ②将过硫酸铵溶于 5mL 浓度为 1.0mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L 的盐酸溶液中，苯胺溶于 5mL 正己烷中。
- ③将正己烷溶液缓慢倾倒入过硫酸铵溶液反应瓶中，两种溶液间形成明显的水/有机相界面，聚合反应发生在相界面处。
- ④将该体系置于室温静置反应 24 小时。所得产物分别用去离子水透析后，再用蒸馏水和乙醇清洗至中性，分离，产物真空干燥。

实验现象：

当盐酸浓度为 1mol/L，将溶有苯胺的正己烷溶液缓慢倾倒入过硫酸铵溶液反应瓶，反应瓶界面出现丝丝缕缕蓝色，因为聚苯胺亲水，蓝色自界面下沉，颜色逐步加深，直至为蓝黑色；当盐酸浓度为 0.001mol/L，反应瓶内界面处出现黄色，后逐步变为蓝黑色，出现黄色考虑为向反应瓶倒入过硫酸铵溶液时，操作不当导致瓶壁粘连过硫酸铵溶液，反应率先形成呈黄色的寡聚物。

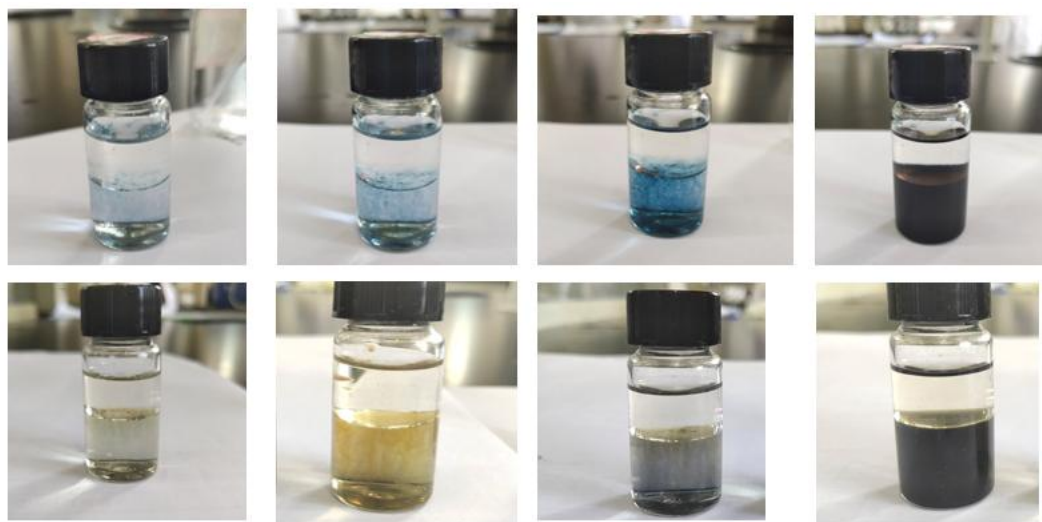


图 4.界面氧化法合成聚苯胺现象

(第一行为 HCl 浓度 1mol/L，第二行 HCl 浓度为 0.001mol/L)

3.2.3 电化学法合成聚苯胺

原始实验数据

	苯胺	磷酸
质量	0.2771g	9.7703g

实验步骤：

①配制溶液：1mol/L 的磷酸溶液 30mL；0.1mol/L 的苯胺(0.2771g)和 1mol/L 的磷酸的磷酸混合溶液 30mL。

②应用循环伏安的方法，采用三电极体系，测其循环伏安曲线。控制电势范围在-0.2-0.8V 之间,以 25mV/s、50mV/s、75mV/s、100mV/s 的扫描速度，电化学聚合苯胺。

实验现象：

电势扫描时，测得开始聚合的电压为 0.8787V，在加上 1V 电压之后，随着时间的增大，未发现电流明显增大情况。可能原因为：①所用设备接触不良，虽然

加上 1V 电压，实际加到电极上电压可能大打折扣，导致聚合速率极慢，1200s 内难以观察。②本组实验试剂为磷酸，磷酸为弱酸，可能导致溶液中自由离子数量减少，聚合速率相对缓慢。

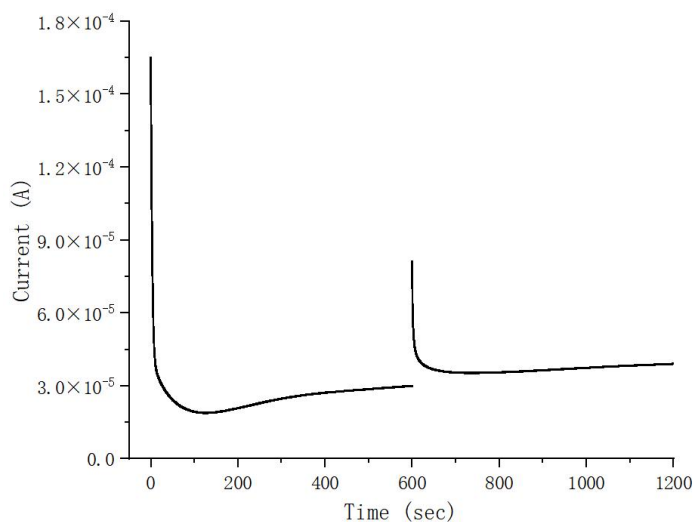


图 5.聚合过程中电流随时间变化

从图 6 的磷酸掺杂聚苯胺循环伏安曲线上可以看到，出现两个氧化峰(阳极峰)和两个相对应的还原峰(阴极峰)。随着扫描进行，两对氧化还原峰逐渐出现。不同扫描速度下图像有轻微差别，整体较为稳定。

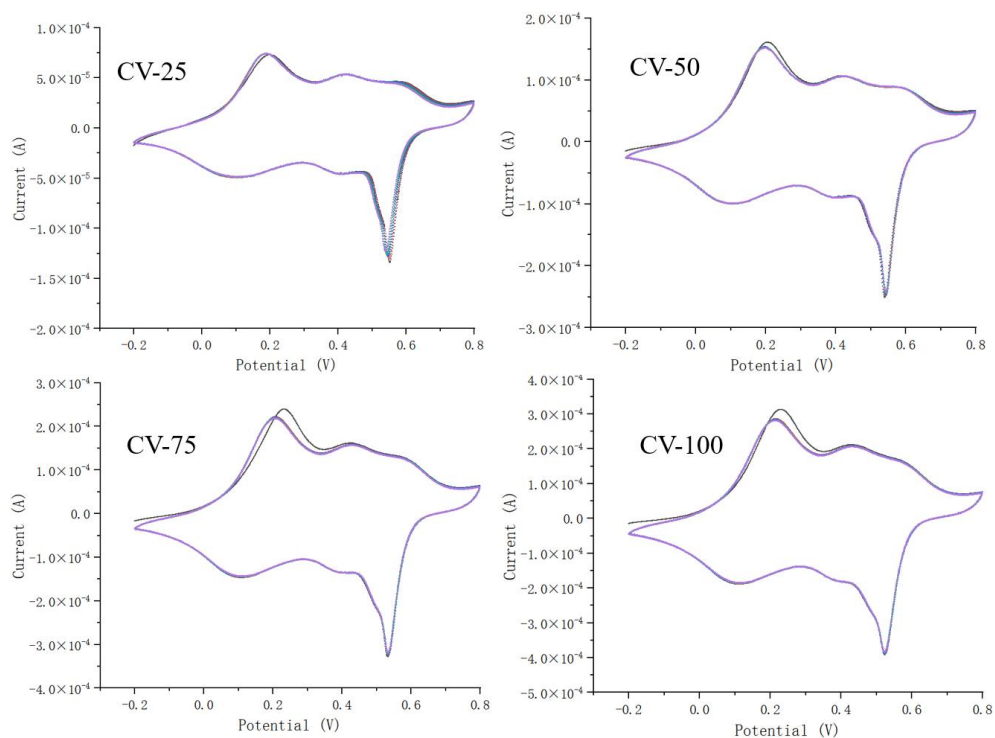


图 6.25mV/s、50mV/s、75mV/s、100mV/s 扫描速度下电压与电流的关系

从图 7 50mV/s 扫描速度下解聚曲线，对比图 6 发现，0.5-0.6V 处氧化峰不消失，0.4-0.5V 处氧化峰电流变大，说明此处可能为寡聚体。

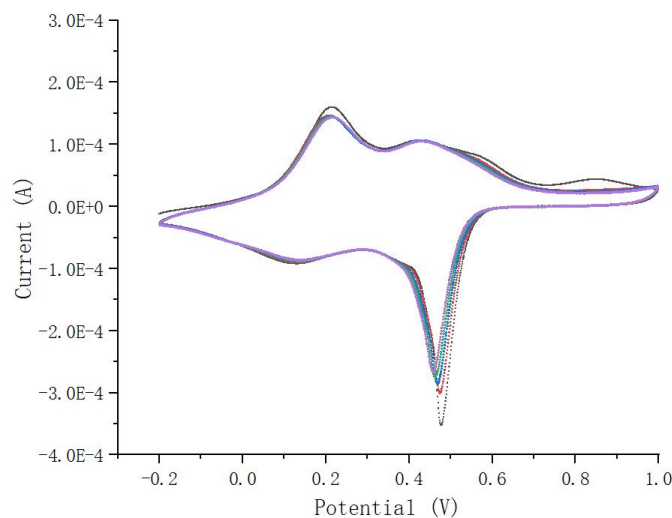


图 7. 50mV/s 扫描速度下解聚曲线

4.实验材料及主要仪器设备

4.1.实验药品

苯胺 (An)	分析纯	上海沃凯生物技术有限公司
过硫酸铵 (APS)	分析纯	上海沃凯生物技术有限公司
浓硼酸	分析纯	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
乙醇 (95%)	分析纯	西陇科学股份有限公司
浓盐酸	分析纯	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
正己烷	分析纯	西陇科学股份有限公司
磷酸	分析纯	上海沃凯生物技术有限公司

4.2.仪器和设备

合成仪器：数显恒温水浴锅，透析袋，DZG-4018 电热真空干燥箱，电子天平，玻璃棒，烧杯，滴管，三颈烧瓶，搅拌器，布氏漏斗，真空泵，电解槽，注射器。

表征仪器：扫描电镜 (SEM)，红外光谱仪，紫外-可见分光光度计。

5.实验结果与分析

5.1.SEM 形貌分析

本实验采用扫描电镜（SEM）对均相化学氧化法、界面氧化法合成的聚合物以及聚苯胺凝胶进行形貌分析，如图 8、9 所示，同时，分析其纤维直径和长度，如图 10、11、12 所示。

由 SEM 图可知，均相化学氧化法制备得到的聚苯胺的微观结构呈现纤维状的捆束形式，界面氧化法合成的聚苯胺，随着酸浓度的增加，样品纤维生长得会越来越密集，具有较好纤维条状结构，并且纤维表面呈现非常粗糙的形状，整体分布较为均匀。

从整体上看，均相化学氧化法制备得到的聚苯胺纤维的长度集中在 200~400nm，纤维的直径集中在 30~60nm；界面氧化聚合得到样品纤维的长度大约都分布在 100~400nm 之间，直径大约分布在 20~80nm 之间；从测试结果上来看，盐酸浓度为 0.01mol/L 时样品纤维的长度和直径都会落在数值更大的区间内；与均相氧化聚合相比，界面聚合的样品纤维的长度和直径分布会更窄一些。

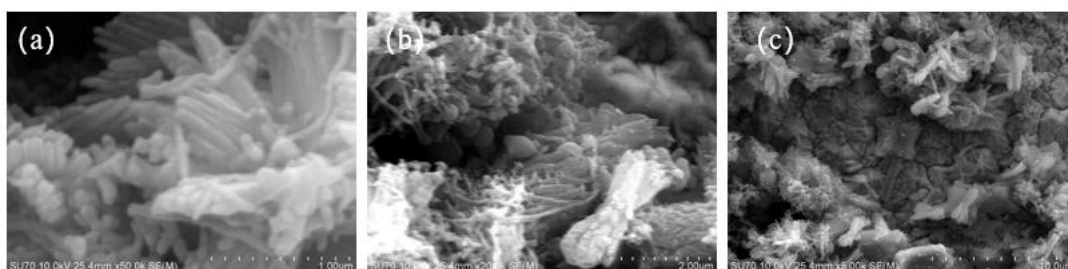


图 8.均相化学氧化法合成聚苯胺在不同放大倍数下的 SEM 图

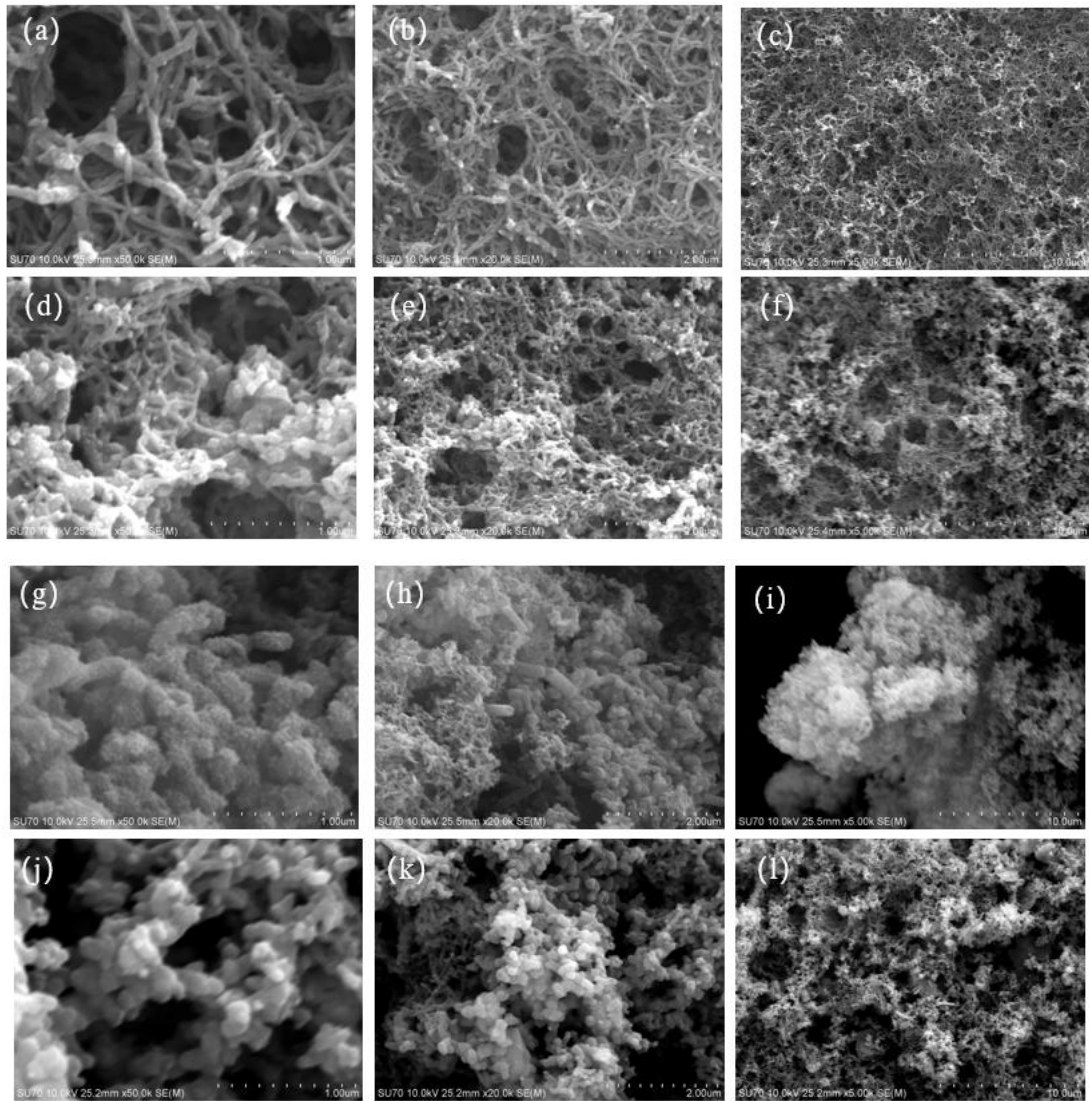


图 9. 1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L HCl 浓度下 SEM 对比图（图 a-c 为 1mol/L HCl，图 d-f 为 0.1mol/L HCl，图 g-i 为 0.01mol/L HCl，图 j-l 为 0.001mol/L HCl）

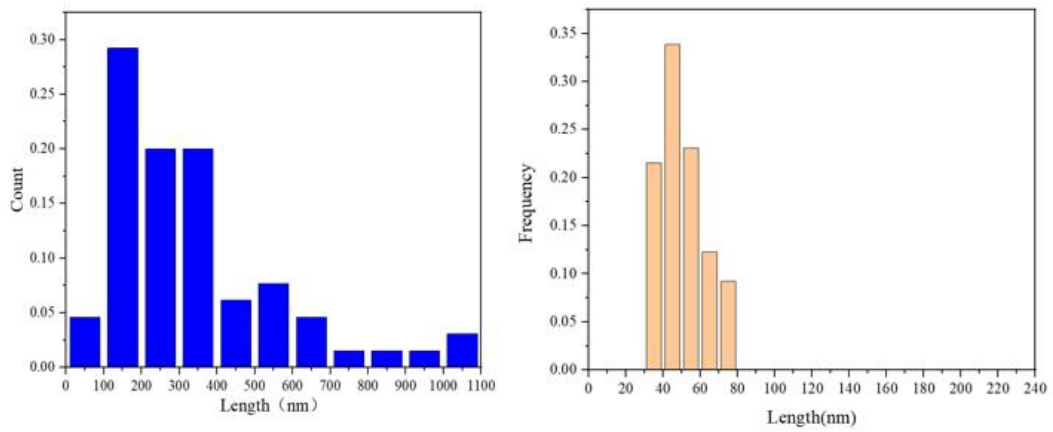


图 10.均相化学氧化法合成聚苯胺纤维的直径和长度分布

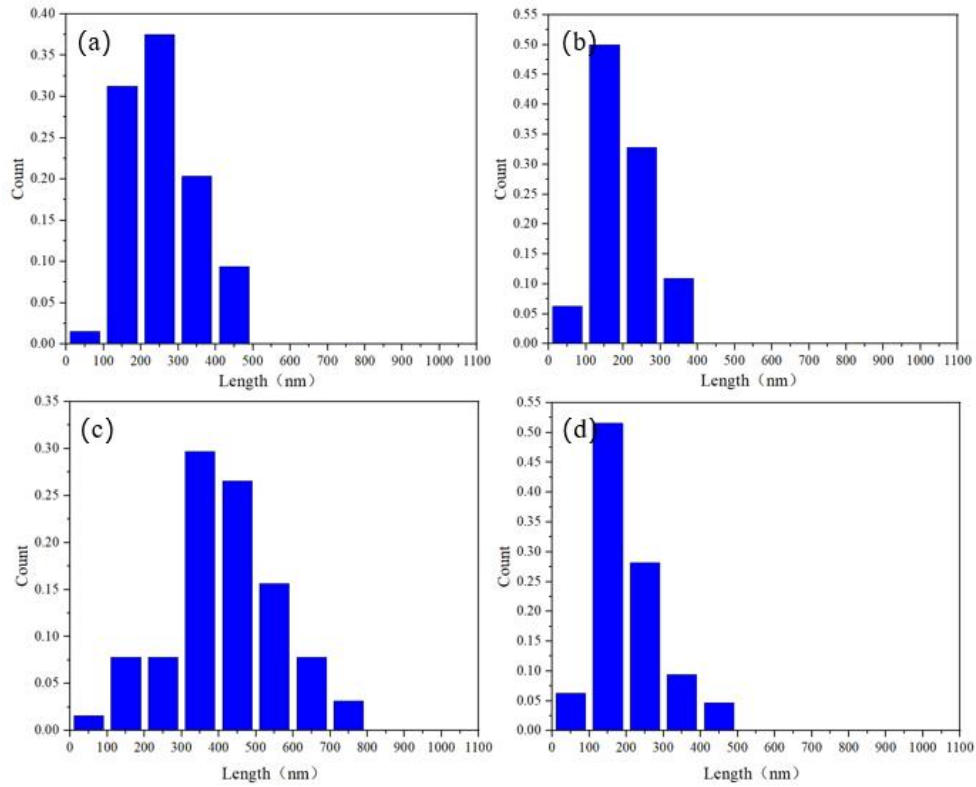


图 11. 不同 HCl 浓度下界面氧化聚合聚苯胺纤维长度 (图 a-d HCl 浓度分布为 1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L)

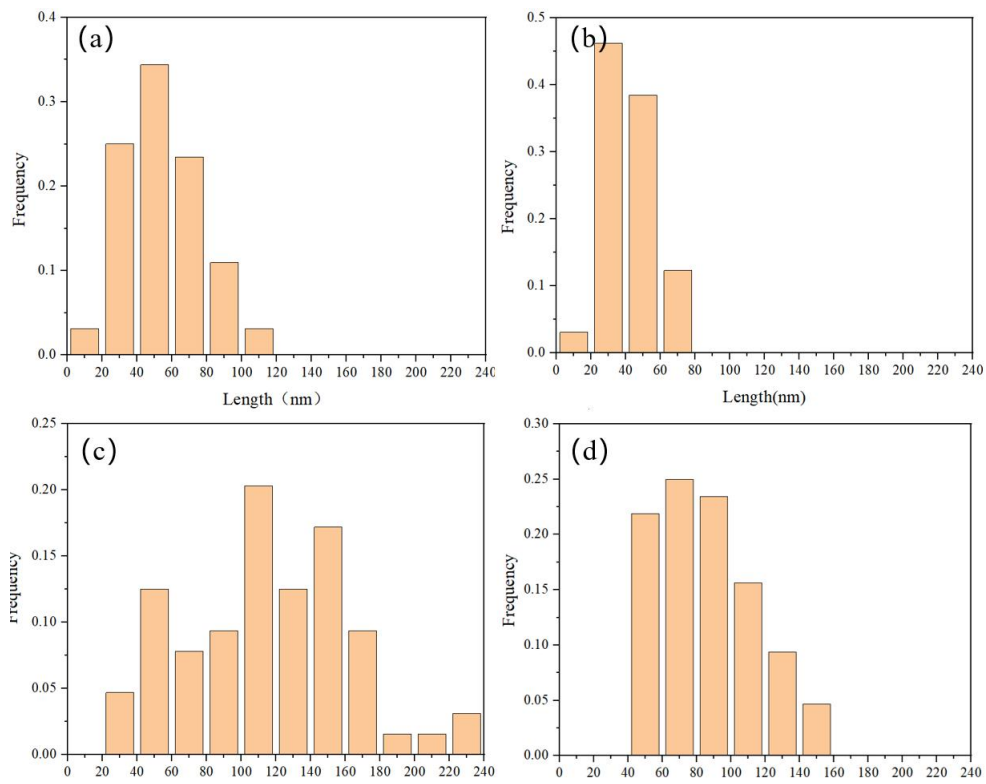


图 12. 不同 HCl 浓度下界面氧化聚合聚苯胺纤维直径 (图 a-d HCl 浓度分布为 1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L)

利用均相化学氧化法制备的聚苯胺制备聚苯胺水凝胶,冻干后观察其微观结构发现,水凝胶结构更加疏松多孔。

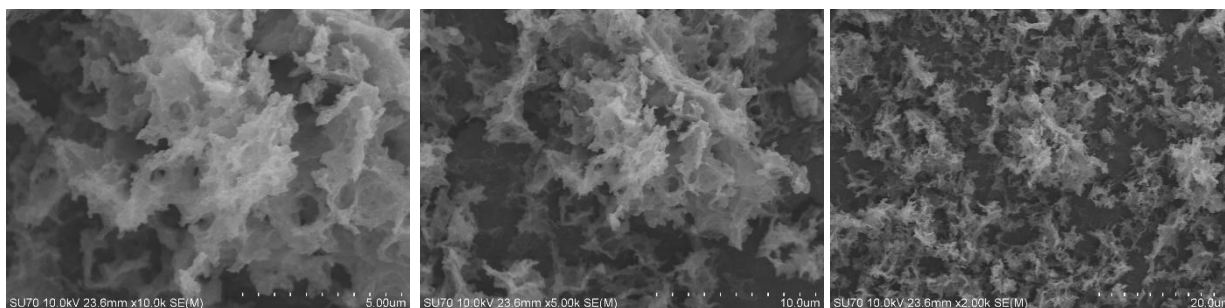


图 13.聚苯胺水凝胶在不同放大倍数下的 SEM 图

5.2.红外图谱分析

图 14 给出均相化学氧化法合成的本征态和掺杂态聚苯胺红外光谱图,对于掺杂态聚苯胺(蓝色), 1507 和 1590cm^{-1} 分别为苯环与醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰;在 1305cm^{-1} 处有强的吸收峰是苯环连接的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动; 810cm^{-1} 是 1,4-取代苯环的 $-\text{C}-\text{H}$ 键面外弯曲振动; 1145cm^{-1} 是与醌环相连的 $\text{C}=\text{N}$ 峰。综上,红外谱图呈现的结果与本征态聚苯胺的结构式一致^[8-9]。

与本征态聚苯胺相比,硼酸掺杂态聚苯胺的特征峰存在向低频不同程度的移动(绿色), 1456 和 1507cm^{-1} 分别为苯环与醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰;在 1309cm^{-1} 处有强的吸收峰是苯环连接的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动; 881cm^{-1} 是 1,4-取代苯环的 $-\text{C}-\text{H}$ 键面外弯曲振动; 1090cm^{-1} 是与醌环相连的 $\text{C}=\text{N}$ 峰; 1050cm^{-1} 是 $\text{B}-\text{O}$ 键吸收峰。这些结果说明硼酸对 PANI 起到了良好的掺杂作用^[8]。聚苯胺复合材料特征峰峰形和峰位变化的原因可能是苯式和醌式结构的聚苯胺,经质子酸掺杂后,电子云发生重排,在整个大分子链形成共轭结构。

表 1.均相化学氧化法合成聚苯胺红外对应峰的特殊集团

特殊集团	吸收峰位置 (cm ⁻¹)	
	本征态聚苯胺	杂态聚苯胺
苯醌骨架振动	1590	1585
苯环骨架振动	1507	1456
苯环连接的 C-N 伸缩振动	1305	1309
1,4-取代苯环的-C-H 键面外弯曲振动	810	881
与醌环相连的 C=N 峰	1145	1090
B-O 键吸收峰		1050

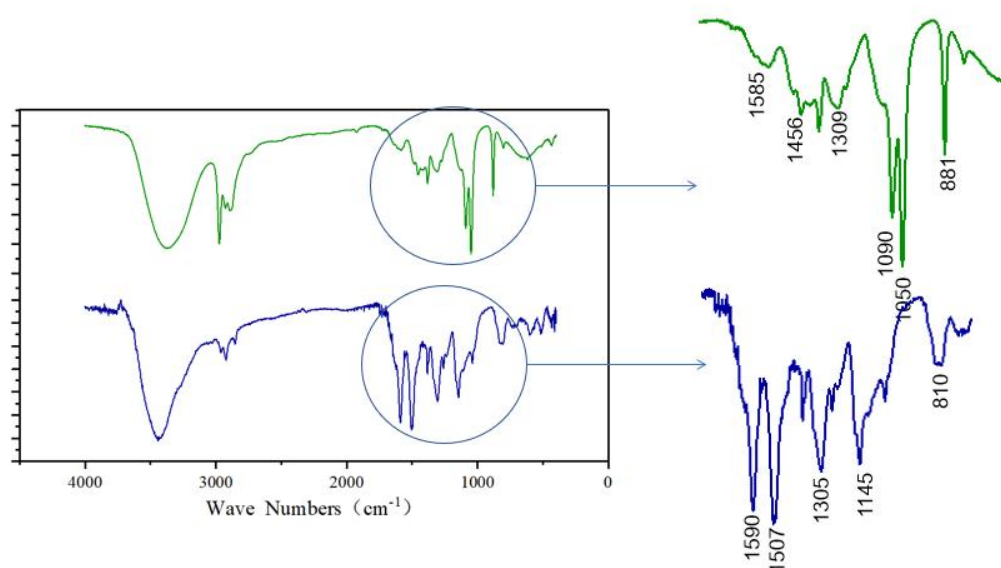


图 14. 产物的红外光谱分析及相应峰的位置 (蓝色为掺杂态聚苯胺, 绿色为本征态聚苯胺)

5.3.紫外图谱分析

蓝色曲线为典型的本征态聚苯胺的紫外吸收光谱, 吸收峰位置在 335nm 和 650nm 分别对应于苯环上 $\pi - \pi^*$ 电子跃迁, 分子链内从苯环向苯醌的电子跃迁。绿色曲线为掺杂态聚苯胺的紫外光谱图, 从图中可看出掺杂态聚苯胺有 3 个吸收峰, 分别位于 350nm, 440nm 和 800nm, 第一个峰是由电子跃迁而形成, 后两个峰是掺杂而形成的极化子峰。由于极化子峰的介绍使得掺杂态紫外吸收峰较之本征态产生红移^[10]。

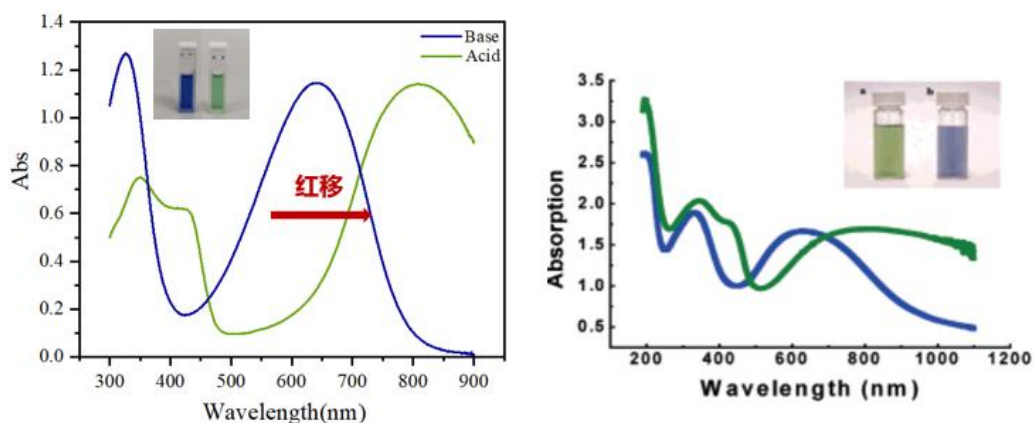


图 15.掺杂聚苯胺与本征聚苯胺的紫外-可见光吸收光谱（左：实验结果，右：文献结果）

5.4.电阻率测定

将四根排成一条直线的探针以一定压力垂直地压在被测试样品的表面上，在 1、4 探针间通以电流 I (mA)，2、3 探针间就会产生一定的电压 V (mV)，测量此电压，进而计算样品的电阻率。

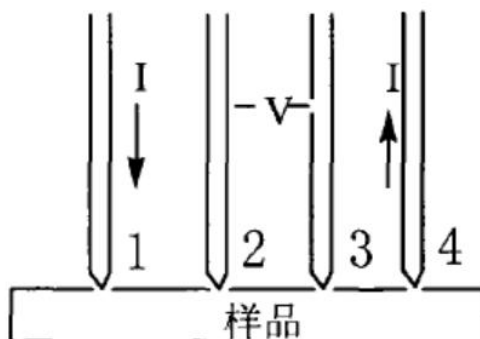


图 16.四探针法测试原理

测试数据：电流 $1.0008 \mu A$ ，探针平均间距 1.000mm ，直径 7.4mm ，直径修正因子为 3.912 ，厚度为 0.462mm ，厚度修正因子为 0.9986 ，探针间距修正因子为 1.000 。施加正向电压 0.56mV ，反向电压 0.57mV ，测得均相化学氧化法合成的硼酸掺杂态聚苯胺电阻率 $0.1\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ ，即电导率为 0.01s/cm 。结合文献，我们发现样品电导率偏低，推测可能是由于我们掺杂所用的酸为硼酸，酸性较弱，载流子密度可能较少。

6.应用——气体传感器

聚苯胺具有结构变化性、导电特性、掺杂特殊性以及对其它材料的较强复合能力等优良特点，基于聚苯胺的氧化还原活性和质子酸掺杂原理,聚苯胺薄膜及凝胶可以应用于传感器。聚苯胺的质子酸掺杂过程是完全可逆的，且其电导率随掺杂程度的提高而提高，当环境的 pH 值变化时，聚苯胺的电导率也随之变化，而电导率的测定是很容易实现的。聚苯胺可以在三个氧化还原状态之间可逆地转换，且只有中间氧化态经质子酸掺杂后具有导电性：某些气体分子，例如 NO_x 、 H_2S 、 SO_2 、 NH_3 等，可以改变聚苯胺薄膜及凝胶的氧化还原状态，也就相应地可以改变其电导率。

制作聚苯胺薄膜和聚苯胺凝胶气体传感器，并测试其对氨气的敏感性。由图可知，两种传感器的电阻均随充入氨气体积的增加而增加（图 17），相对电阻随氨气体积大致呈线性变化，拟合优度较好。相较聚苯胺薄膜传感器，凝胶传感器响应速度更快，因为其微观结构表面多孔，气流交换面积更大。

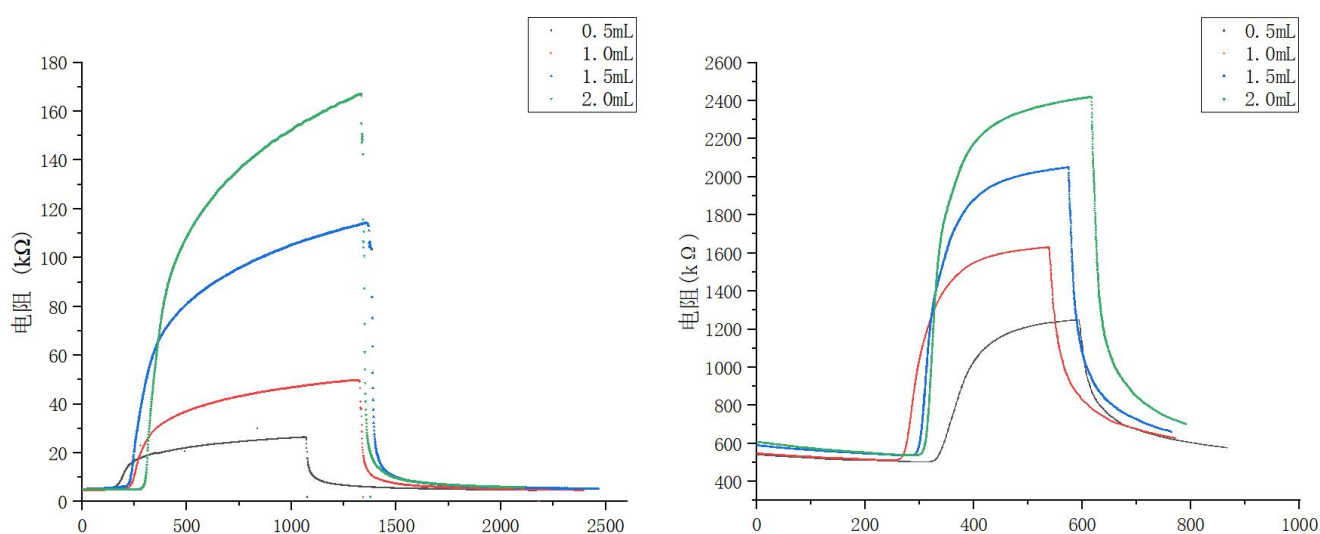


图 17. 注射氨气体积分别为 0.5、1.0、1.5、2.0mL 时，电阻随时间的变化（左：薄膜传感器，右：凝胶传感器）

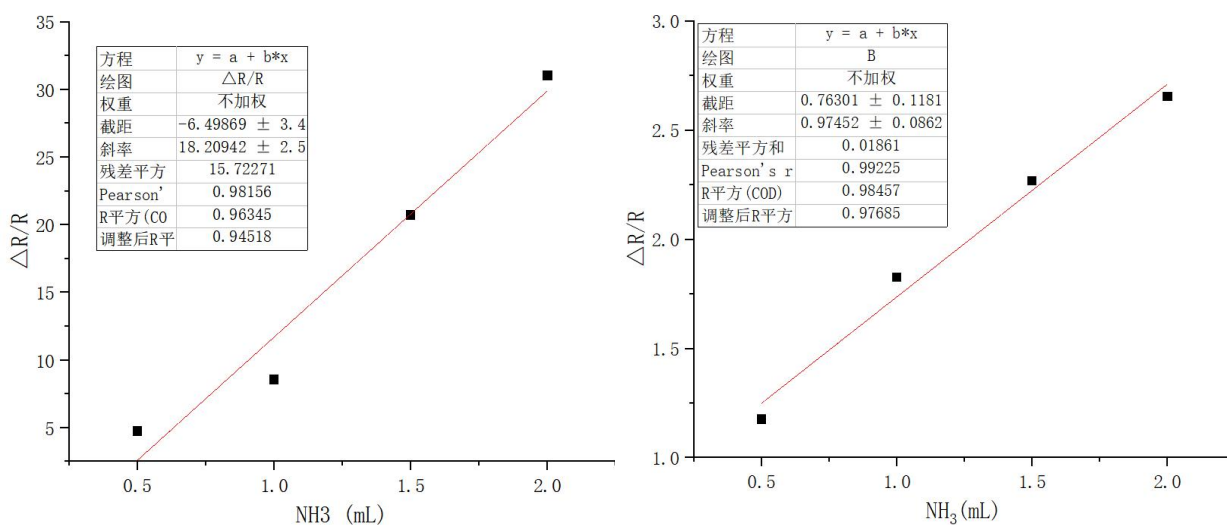


图 18. 相对电阻随注射氨气体积的变化（左：薄膜传感器，右：凝胶传感器）

7.实验总结

本实验通过均相化学氧化法、界面氧化法、电化学法合成了聚苯胺，运用 SEM、红外光谱、紫外—可见光吸收光谱等手段对合成结果进行测定分析，主要结果如下：

（1）均相化学氧化法制备得到的聚苯胺的微观结构呈现纤维状的捆束形式，界面氧化法合成的聚苯胺，随着酸浓度的增加，样品纤维生长得会越密集，具有较好纤维条状结构，并且纤维表面较为粗糙。

（2）与均相氧化聚合相比，界面聚合的样品纤维的长度和直径分布更窄。盐酸浓度为 0.01mol/L 时样品纤维的长度和直径都会落在数值更大的区间。

（3）选用硼酸掺杂聚苯胺时，由于硼酸酸性较弱，载流子密度较少，使掺杂态聚苯胺电导率偏低。

（4）电化学聚合选用磷酸试剂时，由于磷酸酸性较弱，合成速度较慢。

（5）聚苯胺气体传感器具有可行性，凝胶传感器具有更快的响应性。

8.参考文献

- [1] 王利祥,王佛松. 导电聚合物——聚苯胺的研究进展——II.电子现象、导电机理、性质和应用[J]. 应用化学, 1990(6): 1-8.
- [2] 黄彦维. 高导电率聚苯胺复合材料的合成[D]. 天津大学, 2006.
- [3] 王佛松,王利祥,景遐斌. 聚苯胺的掺杂反应[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1993(6): 65-73.
- [4] 马利,汤琪. 导电高分子材料聚苯胺的研究进展[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002(2): 124-127.
- [5] 魏纯香. 聚苯胺的化学合成及其性能表征[D]. 南京理工大学, 2004.
- [6] 景遐斌,王利祥,王献红,等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报, 2005(5): 655-663.
- [7] 徐浩,延卫,冯江涛. 聚苯胺的合成与聚合机理研究进展[J]. 化工进展, 2008(10): 1561-1568.
- [8] 李玉峰,史凌志,高文博,等. 硼酸掺杂聚苯胺的制备及其在提高硅树脂涂层防腐性能中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(12): 921-928.
- [9] 孙文兵. 聚苯胺导电材料的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2007(4): 69-71.
- [10] 何丽红. 聚苯胺的合成及聚苯胺复合物的研究[D]. 武汉理工大学, 2005.