

镍离子对聚苯胺性能的影响

吴涛

(扬州工业职业技术学院, 扬州 225127)

摘要 使用过硫酸铵为氧化剂, 在含有适量六水合氯化镍的苯胺与盐酸混合液中合成导电聚苯胺(PANI)。研究了镍离子(Ni^{2+})浓度对 PANI 电导率和结构的影响。结果表明, 当 Ni^{2+} 浓度为 0.3 mol/dm^3 时, PANI 的电导率达到最大值, 为 5.32 S/cm 。傅立叶变换红外光谱表明 Ni^{2+} 与 PANI 链之间存在相互作用。透射电子显微镜显示随着 Ni^{2+} 浓度的提高, PANI 粒子逐渐由棒状结构向球形结构转变。

关键词 聚苯胺 镍离子 化学合成

导电聚苯胺(PANI)较多地被应用于锂二次电池的正极材料, 其理论比能量可达 500 Wh/kg , 是铅酸电池(184 Wh/kg)的数倍, 库伦效率也达到 95%, 且充放电性能好, 抗氧化, 目前已被制成充放电循环次数达到 4 000 次的二次电池, 未来可望用于制备全塑电池。

易于回收、任意形状、安全可靠、不受资源限制的绿色电池是未来的发展方向。而 PANI 是绿色电池的重要材料, 因此研究如何制备具有高电导率、良好加工性能与物理力学性能 PANI 对于未来绿色电池的发展极为重要。PANI 通过与一些金属阳离子的相互作用, 能够形成具有较高电导率及特殊物理性能的聚合物, 因而此方法备受人们的关注。

笔者采用化学氧化法, 以苯胺为单体, 过硫酸铵为氧化剂, 在不同镍离子(Ni^{2+})浓度下于酸性介质中合成 PANI。讨论了 Ni^{2+} 浓度对 PANI 电导率的影响; 并通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热失重(TG)、透射电子显微镜(TEM)分析了合成体系中 Ni^{2+} 浓度对 PANI 结构与形貌的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯胺: 分析纯, 使用前经减压蒸馏至无色, 上海化学试剂公司;

过硫酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]、六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 上海化学试剂公司;

其它化学试剂: 均为分析纯, 市售。

1.2 主要设备、仪器

超声振荡清洗器: KQ-100DB 型, 昆山市超声仪器有限公司;

四极探针: 电流用 AC15/1 型直流复射式检流计、电压用 DT-830 型万用电表测定, 结构如图 1 所示, 自制;

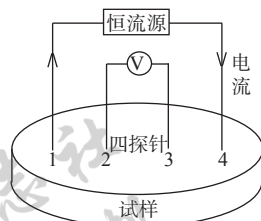


图 1 自制四极探针结构

FTIR 仪: Tensor27 型, 德国布鲁克光谱仪器公司;

TG 分析仪: SDT Q600 型, 美国 TA 仪器公司;

TEM: Tecnai 12 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

在 100 cm^3 含有 2 mol/dm^3 盐酸、 0.3 mol/dm^3 苯胺、 0.3 mol/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和不同浓度的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 于 30°C 下超声反应 5 h, 得到 PANI。所得产物减压抽滤, 滤饼用大量 0.2 mol/dm^3 盐酸洗涤至滤液无色后, 再用少量二次蒸馏水洗涤, 然后将产物在 65°C 下干燥 24 h, 得到导电 PANI。

1.4 性能测试

在室温 25°C 条件下, 用四探针法^[1]测定 PANI 的电导率;

FTIR 测试: 试样经 KBr 压片, 测试范围 $500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$;

利用 TG 分析仪测试 PANI 的热性能, 氮气气氛下升温速率为 10°C/min ;

利用 TEM 观察 PANI 的形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 室温电导率

表 1 示出 Ni^{2+} 浓度对 PANI 室温电导率的影响。

表 1 Ni^{2+} 浓度对 PANI 室温电导率的影响

项 目	Ni^{2+} 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$							
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
电导率/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	2.14	4.37	4.84	5.32	3.63	2.06	1.97	1.95

由表 1 可以看出,当 Ni^{2+} 浓度小于 0.3 mol/dm^3 时,PANI 的电导率随 Ni^{2+} 浓度的上升而增加,当 Ni^{2+} 浓度为 0.3 mol/dm^3 时,PANI 的电导率达到最大,为 5.32 S/cm 。这可能是 Ni^{2+} 使 PANI 链变得较为紧密有序的原因^[2]。

当 Ni^{2+} 浓度大于 0.3 mol/dm^3 后,PANI 的电导率随 Ni^{2+} 浓度的上升逐渐减小。这可能是因为在溶液中过多的 Ni^{2+} 与 PANI 链上亚胺氮原子的配位作用使得 Ni^{2+} 掺杂到 PANI 链上^[3],导致 PANI 载流子的浓度降低及载流子在 PANI 链上“流动性”减弱,从而使电导率减小。同时,过多的 Ni^{2+} 掺杂到 PANI 链上,导致链上苯环的扭曲程度增加,以及链与链之间的间隙增大^[4],这可能是高浓度 Ni^{2+} 时 PANI 的电导率比低浓度 Ni^{2+} 时低的另一原因。

2.2 FTIR 分析

图 2 为合成时不同 Ni^{2+} 浓度下 PANI 的 FTIR 谱图。由图 2 可以看出,由于 Ni^{2+} 的作用,醌亚胺环的 C—C 伸缩振动峰从 PANI 的 1558 cm^{-1} 处移向高波数,说明 Ni^{2+} 与 PANI 链之间存在相互作用。而 1480 cm^{-1} 附近的苯环 C—C 伸缩振动峰位置基本未变,这表明掺杂主要发生在醌式氮原子上。

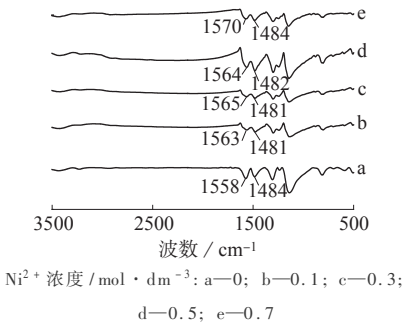


图 2 不同 Ni^{2+} 浓度下 PANI 的 FTIR 谱图

2.3 TG 分析

图 3 为未加 Ni^{2+} 的 PANI 和掺杂 Ni^{2+} 后 PANI 的 TG 曲线,其中掺杂 Ni^{2+} 的 PANI 中的 Ni^{2+} 浓度为 0.3 mol/dm^3 。由图 3 可以看出,除分解温度不同外,两种试样的 TG 曲线基本相似,均有三个失重峰。50 ~100℃ 处为 PANI 中水分子和低分子量的齐聚物失重所致^[5],150 ~300℃ 处主要归属于 PANI 中掺杂质子酸 HCl 的失重^[6],而从 350℃ 开始的失重峰是由 PANI 骨架链的分解引起的^[7-8]。

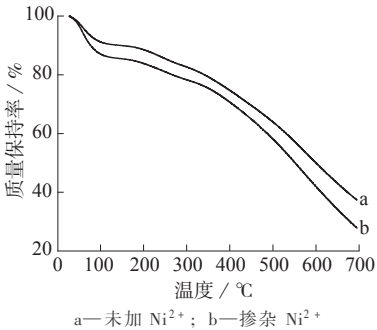


图 3 未加 Ni^{2+} 的 PANI 和掺杂 Ni^{2+} 后 PANI 的 TG 曲线

由图 3 还可看出,掺杂 Ni^{2+} 后 PANI 的质子酸失重峰比纯 PANI 要低约 10°C ,这是由于 Ni^{2+} 掺杂到 PANI 链上,同时引起链上苯环扭曲程度增大及链之间间隙增大,导致质子酸 HCl 的失重温度降低。同时,两条曲线的第三失重峰均不明显。

2.4 TEM 分析

图 4 是不同 Ni^{2+} 浓度下 PANI 的 TEM 照片。从图 4 可以看出,PANI 粒子呈现出短棒状结构。随着 Ni^{2+} 浓度的提高,棒越来越短,逐渐向球形的结构转变。这可能是当具有极性基团的分子尺寸达到球形粒子形貌的尺寸时,就易于形成球形粒子^[9]。

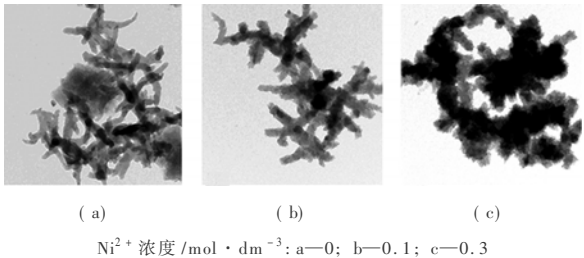


图 4 不同 Ni^{2+} 浓度下 PANI 的 TEM 照片

3 结论

(1) 随着 Ni^{2+} 浓度的上升,PANI 的电导率先增加后减小,当 Ni^{2+} 浓度为 0.3 mol/dm^3 时,PANI 的电导率达到最大,为 5.32 S/cm 。

(2) FTIR 谱图证实 Ni^{2+} 与 PANI 链间的醌式氮原子有相互作用。TG 分析说明掺杂 Ni^{2+} 后,PANI 的热失重温度有所下降。TEM 表明,随着 Ni^{2+} 浓度的提高,PANI 粒子逐渐向球形结构转变。

参考文献

[1] 刘新福,孙以材,刘东升.四探针技术测量薄层电阻的原理及应用[J].半导体技术,2004,29(7):48-52.
[2] Lv Rongguan,Tang Rong,Kan Jinqing. Effect of magnetic field on properties of polyaniline doped with dysprosium chloride[J]. Mater Chem Phys,2006,95(2-3):294-299.
[3] Forsberg J H. Complexes of lanthanide(III) ions with nitrogen donor ligands[J]. Coordination Chem Rev,1973,10:195-201.

[4] Lee W, Du G, Long S M, et al. Charge transport properties of fully-sulfonated polyaniline[J] . Synth Met, 1997, 84(1 - 3) : 807 - 808.

[5] Campos T L A , Kersting D F, Ferreira C A. Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reaction-al medium[J] . Surf Coat Techn, 1999, 122(1) : 3 - 5.

[6] Chan H S O, Teo M T B, Khor E, et al. Thermal analysis of conducting polymers part I thermogravimetry of acid-doped polyanilines[J] . J Thermal Anal, 1989, 35: 765 - 768.

[7] Wei Y, Hsueh K F, Tang X, et al. Molecular weights of polyaniline and its derivatives[J] . J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989, 27: 4 351 - 4 354.

[8] ielichowski K. Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline[J] . Solid State Ionics, 1997, 104(1 - 2) : 123 - 132.

[9] artel S, Fanani M L, Maggio B. Shape transitions and lattice structuring of ceramide-enriched domains generated by sphingomyelinase in lipid monolayers[J] . Biophys J, 2005, 88(1) : 287 - 304.

EFFECT OF Ni²⁺ ON PROPERTIES OF POLYANILINE

Wu Tao

(Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China)

ABSTRACT Polyaniline(PANI) was synthesized in the mixed solution of aniline and hydrochloric acid containing adequate NiCl₂ · 6H₂O by using peroxydisulphate as the oxidant. The influence of Ni²⁺ concentration on the conductivity and structure of PANI was studied. The results indicated that when Ni²⁺ concentration was 0.3 mol / dm³, the conductivity of PANI reached the maximum and it was 5.32 S/cm. FTIR spectra showed that there was the interaction between Ni²⁺ and PANI chains, and transmission electron microscopy results revealed that PANI tended to form spherical-like structure from nanorods while Ni²⁺ concentration increased.

KEYWORDS polyaniline, Ni²⁺, chemical synthesis

聚乙烯生产商下半年利润或被大幅挤压

市场人士日前表示,受来自中东地区具有成本优势产品的冲击及原油价格大幅上扬的影响,亚洲地区的聚乙烯(PE)生产商下半年将面临利润被大幅挤压的困境。东南亚地区一位以石脑油为原料的PE生产商称:“当前我们还能保持一定的赢利空间,但是令人担忧的是下半年会发生什么情况。这将取决于中东地区以天然气为原料的PE生产商是否会向亚洲市场倾销其成本低廉的产品。”

ICIS 数据分析经理表示,在今年2月份东北亚和东南亚地区PE生产毛利分别创下464美元/t和487美元/t的4个月以来的峰值之后,PE生产毛利走入下降通道。尽管当前亚洲地区裂解装置和PE装置的利润呈现下降趋势,但二季度不可能出现急剧下降的局面,因为二季度该地区有众多裂解装置将进行停工检修。但下半年受新增产能陆续投产的影响,企业利润可能大幅下挫。

截至3月26日,东北亚地区PE生产商的毛利估计为413美元/t,这是考虑了主要的可变成本、副产品贡献和产品收率及注模级高密度聚乙烯(HDPE)平均价格在内的因素后得出的结果。据ICIS估计,今年亚洲和中东地区预计新增470万t的PE产能。

此外,今年亚洲和中东地区新增约950万t的乙烯产能。为避免与来自中东地区的廉价PE相竞争,东北亚地区的一些石脑油基PE生产商已经转而生产中东地区生产商没有广泛生产的产品,如纱线级和管材级HDPE。而中东地区生产商出口亚洲的PE产品主要是薄膜级、注膜级和吹塑级。

(慧聪网)

埃尔泰克引进环氧浇注树脂生产预浸料及复合模具

埃尔泰克先进材料引进一种双组分、低粘度环氧浇注树

脂 Toolfusion 3,用于生产高质量的预浸料及复合模具。

Toolfusion 3的初始固化温度比较低,为49℃,经过后固化,其玻璃化转变温度(T_g)可达218℃,据埃尔泰克介绍,小于1%的孔隙度也是可以实现的。

Toolfusion 3可以用于各种树脂传递模塑成型(RTM)和真空辅助RTM工艺,生产高质量的反应釜层压板。

据埃尔泰克介绍,新浇注树脂的优势包括:

- ①树脂浇注工艺可以生产高品质的层压板,制造成本低,无制冷费用,没有反应釜运转费用;
- ②低热膨胀和低初始固化温度在固化过程中起重要作用,并且能够使用低成本的主模材料;
- ③纳米技术能够提供良好的韧性和高的T_g,使模具寿命比较长,减少生命周期成本;
- ④低粘度特性允许使用较少的树脂进料管线就能浇注较厚和较复杂的层压板;
- ⑤与金属模具相比,Toolfusion复合模具质轻,更容易人工操作;
- ⑥与金属模具相比,Toolfusion复合模具加热和冷却速率比较快,降低了生产成本;
- ⑦在烘箱和高压釜中用真空袋加工的Toolfusion 3复合材料层压板具有完整性。

(慧聪网)

Clariant 公司将在 K 展推出全新医疗级色母料品牌

专业从事色母料生产的 Clariant 公司将在今年的德国 K 展上向塑料业推出新品牌的医疗和制药级色母料及化合物。

公司发言人 Steve Duckworth 称,这次发布的将是一种新的服务品牌,不局限于具体的聚合物种类,将为客户提供有色医疗产品专用的全套色母料或化合物。

今年4月,Clariant公司在亚洲和欧洲的医疗用色母料生产厂通过了ISO13485认证。公司力争在今年第三季度前让美国工厂也获得这一认证。Duckworth说,虽然没有硬性规定原料供应商必须获得ISO13485认证,但取得认证“有助于加强我们对现有生产设施及系统的重视和完善”。

(慧聪网)