

# 碳化聚苯胺基材料的制备及表征研究

杨小波 黎新成

(国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司 宁夏 银川 750411)

**[摘 要]**聚苯胺是高分子材料, 主要用于电导、催化、吸波、光电器件、金属防腐、等诸多领域。与其他的共轭高分子相比较, 聚苯胺有合成简单、电导较高以及膜电容性的独特性。目前对聚苯胺的催化性能研究较少。本论文的核心是获得高效、环保、可大量应用的光反应催化剂。

**[关键词]**聚苯胺; 原位聚合; 碳化聚苯胺; 石墨相氮化碳

## 1 引言

聚苯胺具有独特的电学、光学性质, 经掺杂后可具有导电性及电化学性能。其主要合成方法有化学氧化聚合法和电化学氧化聚合法, 由于其特殊的结构所以拥有良好的导电性、制备简单等特点, 因此获得了广泛的应用<sup>[1]</sup>。聚苯胺与碳基材料复合是一个很好的改善途径, 氮化碳 $C_3N_4$ 是很早就有的聚合物, 具有密度低、化学稳定性高、兼容性好、耐磨性强等优点。在高性能耐磨涂层、膜材料、催化剂及催化剂载体、金属氮化物的制备等领域具有广阔的应用前景, 一直以来颇受人们的关注。

## 2 碳化聚苯胺/石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的研究进展

自1972年FUJISHIMA和HONDA发现 $TiO_2$ 可以在紫外光下分解水产生氢气, 光催化迅速成为学者们研究的热点<sup>[4]</sup>。虽然光催化的研究已经发展了几十年, 由于没有合适的光催化剂使得光催化一直处于研究阶段, 距离应用阶段还有很长的路要。大多数的半导体由于禁带宽度较大导致只能吸收紫外光, 对太阳光的利用率较低。此外, 为了解决窄禁带的半导体易发生光腐蚀而失去催化活性和大多数半导体的光生电子和空穴的复合率高, 量子效率低。科学家们主要对光催化剂改性进行研究, 包括离子掺杂、半导体复合、表面光敏化、负载助催化剂等。经过四十余年的努力, 科学家们终于有了突破性的进展。

## 3 碳化聚苯胺的制备

### 3.1 具体步骤

分别取0.7g 1, 2, 4, 5苯四甲酸和1ml苯胺分散于盛有150ml水溶液烧瓶中, 在室温25℃下用集热式磁力搅拌器搅拌1h; 然后用低温反应器冷却在5℃; 称取2.48g过硫酸铵后将其完全溶于75ml蒸馏水中配置APS溶液, 用恒压分液漏斗将APS逐滴滴加到反应溶液中, 加完后将反应液搅拌半小时放置过夜。第二日, 用循环水式多用真空泵抽滤反应液, 先用水洗涤几次后再用无水乙醇洗至无色, 最后用丙酮洗涤几次以除去低聚苯胺和过量的氧化剂, 60℃真空干燥24h备用。用上述方法制备10份等量聚苯胺分别记为a1/b1、a2/b2、a3/b3、a4/b4、a5/b5。

将第一步中制备的聚苯胺b1、b2、b3、b4、b5进行碳化: 称取定量的聚苯胺放入坩埚中, 在坩埚中以不同温度碳化, 使聚苯胺完全裂解。在整个裂解碳化过程中向管式炉内的坩埚内通入氮气进行保护。碳化条件: 碳化升温速度为2℃/min, 350℃时恒温2h, 然后升至目标温度(500℃、600℃、700℃、800℃、1000℃)后再恒温2h, 最后以3℃/min降至室温。所得的样品分别为PANI-500、PANI-600、PANI-700、PANI-800、PANI-1000。

### 3.2 结果与讨论

#### 3.2.1 聚苯胺的SEM表征

通过计算其纳米管聚苯胺的管壁厚度在80nm左右。此外, 通过图中标记部分可

以看出, 纳米管呈现正六边形结构, 其原因在于该聚苯胺的制备采用有机酸掺杂, 主要是苯四甲酸(BTCA)掺杂, 而BTCA自身就是含有四个羧基的苯环结构, 因此该聚苯胺呈现正六边形的中空结构, 其成长机理可能与掺杂酸结构有较大的影响。

#### 3.2.2 不同碳化温度聚苯胺的SEM表征

图2是不同的碳化温度对聚苯胺形貌影响的SEM照片, 其中a表示聚苯胺、b、c表示500℃碳化聚苯胺; d、e、f表示800℃碳化聚苯胺。比较图a与b可以看出, 聚苯胺在500℃碳化后出现部分纤维纳米管聚苯胺结构的破坏, 不再保持均匀的纳米管分布, 其表面变得粗糙, 聚苯胺的纳米管表面出现许多刺状凸起, 其原因可能是表面的部分官能团遭到破坏, 结晶度下降。由图c可看出, 500℃碳化后的聚苯胺内部的结构没有受到碳化的影响, 仍然保持中空正六边形结构。图d是800℃碳化聚苯胺, 相比较于a和b图, 800℃碳化的聚苯胺表面粗糙程度大大的增加, 不再保持良好的, 均匀的纳米管状结构, 只能看到微量的聚苯胺仍然保持其原来的形貌, 图f我们看出, 微量的聚苯胺还保持着中空的结构, 其尺寸大小为32nm左右。相比较于500℃碳化聚苯胺, 其尺寸持续减小, 因此我们推断, 随着碳化温度的升高, 纤维纳米管聚苯胺的管壁厚度呈现持续减小, 变薄。综上所述, 实验通过有机酸的掺杂制备聚苯胺, 并将其碳化, 成功研究了碳化聚苯胺的结构形貌和形貌控因素。

## 4 结语

本文用苯胺原料, 将过硫酸铵用作引发剂和氧化剂, 而原位掺杂剂是1, 2, 4, 5苯四甲酸, 利用化学氧化法, 就可以制备得到掺杂态的聚苯胺纳米空心球, 并随着反应条件的改变, 可以得到不同形貌的碳化聚苯胺。通过SEM表征发现当均四苯甲酸: 苯胺=0.25: 1 (mmol), 碳化温度在1000℃时, 得到的碳化形貌最佳。

聚苯胺具备的优异特性有: ①稳定性较好; ②具有电导率; ③地磁微波吸收能; ④存在溶液和熔融加工性能的潜在性; ⑤原料获得容易⑥合成的方法比较简单; ⑦具备有独特的掺杂。近几年科学家们主要致力于研究聚苯胺的导电性和电磁波吸收, 对聚苯胺的催化性能研究很少。结合此次实验研究的进展, 将对聚苯胺的合成与功能调控机理作出进一步研究

## 参考文献

- [1]张连明, 谢英男. 聚苯胺的合成、表征及气敏性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2007(02): 13-15.
- [2]Kroke E, Schwarz M. Novel group 14 nitrides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248(5-6): 493-532.

## 作者简介:

杨小波(1994.11-), 宁夏灵武市人, 助理工程师, 本科, 主要从事化工方面工作。

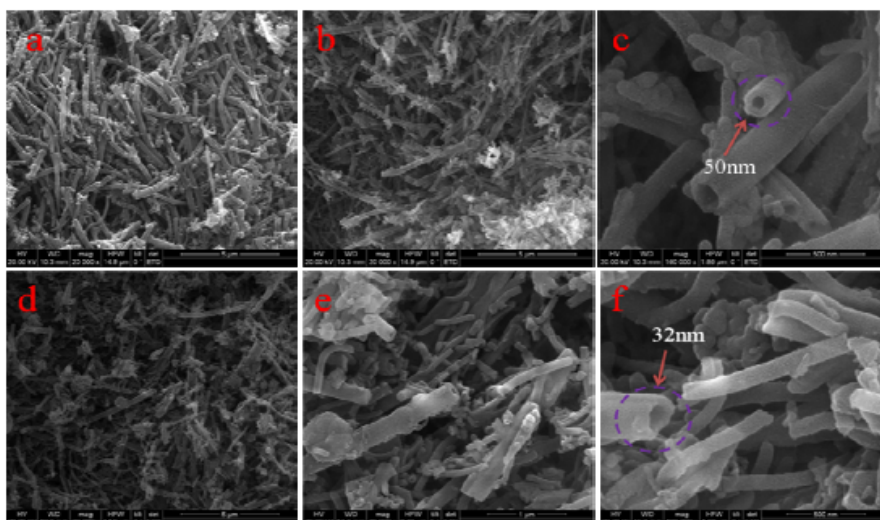


图2 不同碳化温度对聚苯胺的SEM图谱