

改进型综合化学实验设计:聚苯胺导电水凝胶的制备与表征

牛丽丽*,张 丽,王 培,刘彦彬,张 彦,樊 静

(衡水学院化工学院,衡水 053000)

摘要:结合教师科研工作,并体现绿色化学理念,设计了一个改进型综合化学实验项目:采用微量法,用植酸作为凝胶剂和掺杂剂,以过硫酸铵为氧化剂,制备了具有三维网状结构的聚苯胺(PANI)导电水凝胶,具有良好的电化学性能。作为本科生综合性实验项目,实验操作简单,产品具有环境友好性,在带给学生感性知识的同时,增强了学生对导电水凝胶材料的制备、材料结构和电化学性能表征的掌握。教学实践表明,可以为本科生提供接触科学前沿的机会,提高学生综合运用专业知识的能力,培养其分析问题、解决问题的能力。

关键词:聚苯胺;水凝胶;综合性实验;电化学

实验教学是化学类、材料类专业人才培养的重要环节。综合实验的教学改革对大学生的创新精神和综合实践能力的提高有很大的帮助,可以让大学生在掌握化学实验基础知识、基本原理和技能的同时,体会分析问题,解决问题的思路和方法。将科研成果转化为综合实验教学内容是综合实验教学改革的一种重要手段,在激发大学生科研兴趣的同时促进教学科研的融合,有利于形成教学科研协同发展的良好局面^[1~3]。

1 研究背景

随着科技进步,人们对生活品质的追求不断提高,柔性可穿戴产品备受青睐,柔性电极材料作为柔性电子设备的核心部件成为研究热点。导电聚合物水凝胶结合了水凝胶的柔性特征及导电材料较高的电子特性和良好的电极性能,广泛应用于包括能量储存材料在内的诸多领域^[4],如电磁屏蔽材料^[5]、人造皮肤^[6]和传感器^[7]等。PANI是一种具有导电性能的高分子聚合物,合成方法比较简单便捷、原材料比较丰富、重现性好且价格低廉。PANI的制备及性能研究系列,可以让学生掌握溶液聚合的方法,在功能高分子化学实验教学中承担着重要的角色。化学实验教学不应该只满足于传统知识的传授和能力培养,更需要给本科生提供接触科学前沿的机会,拓宽他们的视野,并且逐步提高本科生的环保意识和可持续发展的观念。

传统的 PANI 合成实验中常用盐酸作为掺杂酸,生成大量的 PANI,为实验室处理“三废”增加难题,不适于当下环保要求。目前绿色化学因其可以从源头上阻止污染,解决环保问题,为化学专业发展选择的必然。在本科化学实验教学中体现绿色化学理念,使学生掌握绿色化学的核心概念和发展方向,将有助于他们日后开展学习与研究。

在迄今报道的几种导电聚合物水凝胶中,以植酸作为掺杂剂和凝胶剂构筑的 PANI 水凝胶显示出 $0.11\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的新记录电导率^[8]。水凝胶的三维网状结构和良好的导电性能使其成为具有高比电容,良好倍率性能和循环稳定性的高性能超级电容器电极材料。结合教师科研工作,并体现绿色化学理念,设

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.09.010

收稿:2021-08-26;修回:2021-10-28;

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(202010101001),河北省应用技术大学研究会课题(JY2022089),河北省大学生创新创业训练计划项目(s202110101033),衡水学院校级科研课题(2021ZR29),衡水学院校级科研课题(2021ZR11);

* 通讯联系人:牛丽丽(1984-),女,河北邯郸人,硕士,讲师,主要从事高分子材料的设计制备。E-mail:lily13131020008@163.com.

计了一个改进型综合化学实验项目:采用微量法,用植酸(植物中发现的丰富的天然产物)作为凝胶剂和掺杂剂合成导电 PANI 水凝胶,并对产品做结构表征和电化学性能表征。在达到教学目的的前提下,从根本上和源头上解决或防止污染的产生,真正做到绿色环保、经济可靠,实现化学实验教学的绿色化。

2 实验原理

2.1 凝胶化机理

苯胺聚合形成 PANI 水凝胶的凝胶化机理如图 1 所示。植酸通过质子化 PANI 上的氮基团与 PANI 反应。因为每个植酸分子可以与多于一个 PANI 链相互作用,所以这种交联效应导致形成网状水凝胶网络(图 1),图示 PANI 的网络通常用于描述交联水凝胶的结构。

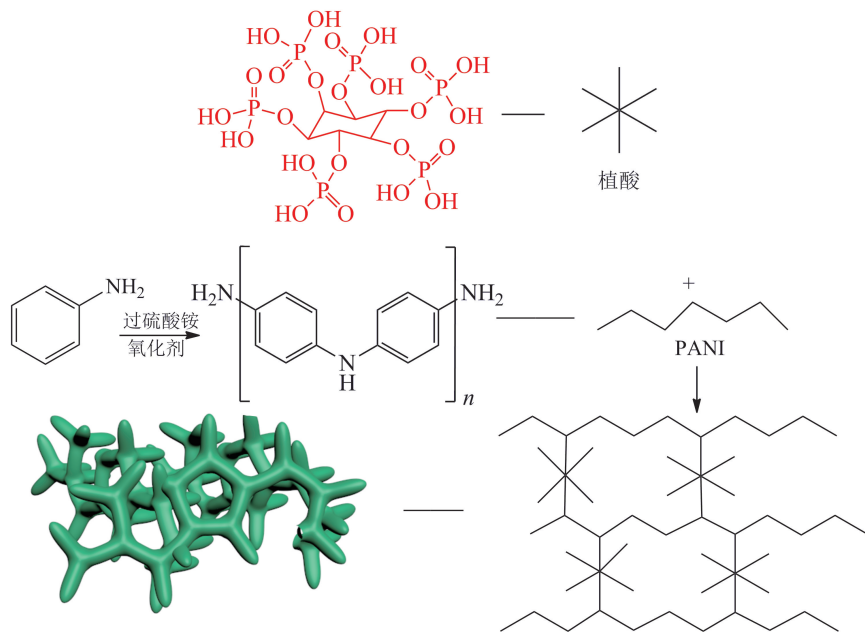


图 1 PANI 水凝胶化机理

Figure 1 Gelation mechanism of PANI

2.2 导电机理

质子掺杂是 PANI 由绝缘态转变为导电态的关键。MacDiarmid 提出了被广泛接受的苯式(还原单元)-醌式(氧化单元)结构共存模型。随着两种结构单元的含量不同,PANI 处于不同程度的氧化还原状态,并可以相互转化。不同氧化还原状态的 PANI 可通过适当的掺杂方式(例如酸掺杂)获得。植酸交联得到的 PANI 水凝胶,是通过质子化 PANI 链上的硝化能(即胺和亚胺基)使其导电^[9]。不同氧化态 PANI 之间的可逆反应如图 2 所示。

3 仪器与试剂

仪器:电化学工作站,电子天平,傅里叶变换红外光谱仪,场发射扫描电子显微镜,粉末压片机,循环水式多用真空泵,磁力搅拌器,鼓风干燥箱,抽滤瓶,布氏漏斗,移液枪,反应瓶,烧杯,镊子,玻璃棒,表面皿等。

试剂:去离子水,苯胺,过硫酸铵,植酸(50%),溴化钾,无水乙醇,丙酮,硫酸,聚乙烯醇等,所用试剂纯度均为化学纯。

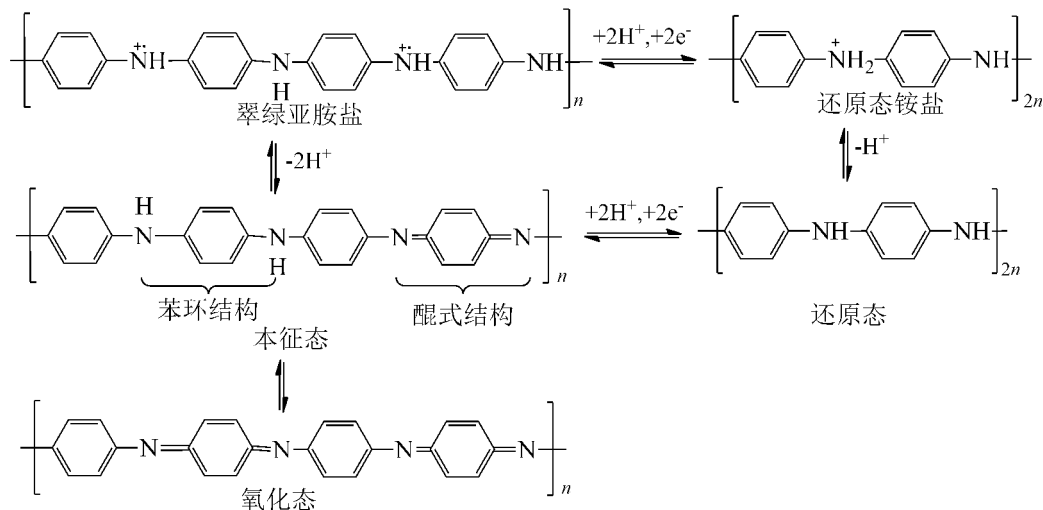


图 2 不同氧化态 PANI 之间的可逆反应

Figure 2 Reversible reaction between different oxidized PANI

4 实验教学过程

4.1 PANI 水凝胶的合成

教师指导学生通过查阅相关参考文献,设计 PANI 水凝胶的合成路线,实验操作步骤如下:

(1) A 溶液:在分析天平上称量 0.286g 过硫酸铵,置于反应瓶 A 中,加入 1mL 去离子水至充分溶解,置于低温环境中冷却至 4℃ 备用。

(2) B 溶液:量取 2mL 去离子水放入反应瓶 B 中,用移液枪移取 920μL 50%植酸加入瓶 B,混合均匀后,继续加入 375μL 苯胺,使用磁力搅拌器将溶液搅拌至无色透明状,放入低温环境中冷却至 4℃ 备用。

(3) 将 A 溶液加入到 B 溶液中,混合均匀,放置于 4℃ 低温环境中聚合不少于 8h。

在合成过程中,溶液 A 加入溶液 B,还是溶液 B 加入溶液 A,会对实验产物产生影响。教师可以引导学生思考产生这个现象的原因,来加深学生对溶液聚合原理的理解,掌握 PANI 水凝胶的制备方法。同时,操作顺序正确的学生可以观察到溶液的颜色由浅棕色变为深绿色(翠绿色为 PANI 的颜色)。实验过程中颜色的变化十分明显:一开始为浅黄色,反应一段时间后颜色迅速变化,大致变化过程为:绿色→深绿色→墨绿色。将瓶身倒置没有流动现象,让学生对水凝胶有一个宏观的感知。建议合成过程安排在下午进行,这样第二天可以进行后续相关性能的表征。

4.2 PANI 水凝胶的结构和电化学性能表征

在实验过程中,指导教师应注重培养学生严谨科学的思维方法,以及“用数据说话”的科学精神。为了让学生了解三维网状结构以及聚苯胺的导电机理,在完成水凝胶合成的工作基础上,进一步进行结构和电化学性能表征。并通过这些实验工作使学生学习傅里叶红外光谱仪、电化学工作站等实验技术,学习 Origin 绘图软件进行作图和数据处理,学会比电容的计算方法。在测试过程中分两大组进行,同时进行结构表征和电化学性能表征,然后交换实验测试项目,在测试过程中需要充分发挥组员的团队协作精神。除扫描电镜测试外,其余测试表征工作可以在指导教师讲解后,由学生独立完成。

将合成的 PANI 水凝胶经无水乙醇洗涤 3 次,去离子水洗涤 3 次后,室温干燥后备用。采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)对所得的粉末进行微观形貌分析。利用傅里叶红外光谱(FT-IR)(扫描范围为 500~4000cm⁻¹)对样品进行结构研究。

采用 LK2010 电化学工作站进行电化学测试。测试采用三电极体系如图 3 所示,其中,工作电极为

PANI 水凝胶涂覆的碳布电极,对电极为铂片电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,测试前工作电极需在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸中浸泡 1h。所有测试在室温下进行。循环伏安(CV)测试,其扫描电压范围为 $-0.2\sim 0.8\text{V}$,扫描速率分别为 $10、20、50、100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。交流阻抗谱(EIS)测试初始电位为开路电位,频率 $10^{-2}\sim 10^5\text{Hz}$,振幅为 10mV 。恒电流充放电(GCD)测试的电压范围为 $-0.2\sim 0.8\text{V}$,电流密度分别为 $0.5、1、2、5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将原始碳布用丙酮、乙醇、去离子水分别处理,烘干后,在碳布($1\text{cm}\times 2\text{cm}$)上均匀涂敷 PANI 水凝胶(涂敷量 $\leq 4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),自然晾干后得到工作电极,学生分组采用三电极体系进行 CV 测试、EIS 测试、GCD 测试。

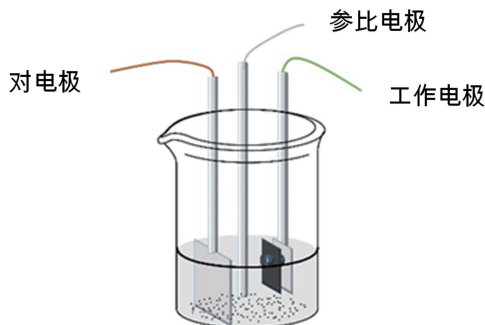


图 3 三电极测试体系示意图

Figure 3 Schematic diagram of three electrode test system

4.3 对称型超级电容器的组装

为了进一步理解导电水凝胶的电化学性能,教师指导学生将所制备的产品组装成对称型超级电容器,具体步骤如下:

(1)准备电极:在清洗干净的碳布上($1\text{cm}\times 3\text{cm}$)上均匀涂敷 PANI 水凝胶。

(2)准备电解质溶液:将 1mL 浓硫酸和 2g 聚乙烯醇溶于 20mL 去离子水中,在 90°C 下搅拌均匀得到澄清溶液。

(3)组装:将电解质溶液滴在两片电极上,加上隔膜,轻压两片电极,用绝缘胶带封装,组装成类似三明治结构的对称型超级电容器。

当自己组装的器件经充电后可以使灯泡亮起,学生表现出极大的兴趣,此时,教师可以导入电容、比电容等相关概念,让学生理解表征水凝胶电化学性能的意义。将所测数据用 Origin 绘图软件进行作图并进行数据处理,用实验数据证明该水凝胶适合做储能材料,其电容性能良好,从而锻炼学生的科学思维。

整个实验包括 PANI 水凝胶的合成、性能与表征方法以及简单应用等过程。为保证综合性实验顺利完成,学生须查阅相关文献资料,详细地了解凝胶制备方法以及结构和电化学性能表征方法,并进行实验探索,这样可以锻炼学生文献检索能力和实验创新能力。通过在储能器件中进行简单应用,丰富实验教学内涵,提高实验教学的层次,使学生的综合素质得到进一步提高。

5 结果与讨论

5.1 PANI 水凝胶的形貌表征

图 4 为 PANI 水凝胶产品以及 SEM 图。将瓶子倒置,没有液体流下,表明 PANI 水凝胶聚合完成。SEM 图像显示脱水的 PANI 水凝胶呈现 3D 多孔泡沫形态。泡沫状纳米结构由具有均匀直径 $60\sim 100\text{nm}$ 的珊瑚状树枝状纳米纤维构成,表明 PANI 形成一个连续的网络。植酸使 PANI 水凝胶亲水,由于磷酸基团过多,这导致了高水化水平,是形成水凝胶的关键。每个植酸分子都能与多个 PANI 链相互作用,使 PANI 水凝胶形成相互连接的三维纳米结构网络。

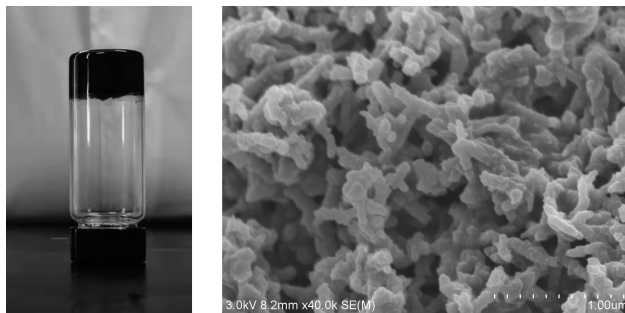


图 4 PANI 水凝胶产品以及 SEM 图

Figure 4 The photo and SEM image of PANI hydrogel products

5.2 PANI 水凝胶的 FT-IR 谱图表征

PANI 水凝胶的 FT-IR 谱图如图 5 所示, 1589cm^{-1} 和 1496cm^{-1} 处是 PANI 的醌环和苯环^[10]上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1300cm^{-1} 和 822cm^{-1} 分别是 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动和 $\text{C}-\text{H}$ 的平面外弯曲振动特征吸收峰, 1122cm^{-1} 归属于醌环上 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 的特征吸收峰^[11]。从 FT-IR 结果来看, 成功制备了 PANI, 它是 PANI 的翡翠盐形式^[12]。

5.3 PANI 水凝胶的电化学性能表征

5.3.1 循环伏安测试 图 6 为不同扫描速率下的 PANI 水凝胶的循环伏安曲线。从图中可以看出, PANI 水凝胶具有近似矩形的循环伏安线型, 且能看到 PANI 氧化还原特征峰。这两对峰归属于 PANI 掺杂及去掺杂过程中发生的氧化还原反应, 体现了典型的赝电容性质。比电容的计算公式为 $C = dQ/dV$, Q 为曲线所围成的面积, V 为扫描速率。当扫描速率从 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的情况下, 通过计算可得不同扫描速率下对应的比电容为 $510, 470, 410, 346\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比电容保持率为 68% , 表现出较高的倍率性能。

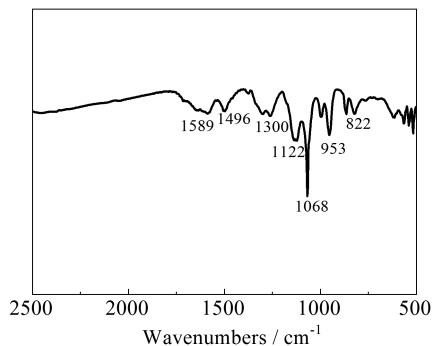


图 5 PANI 水凝胶的 FT-IR 谱图

Figure 5 FT-IR spectrum of PANI hydrogel

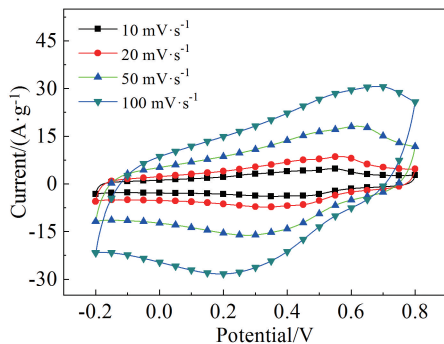


图 6 不同扫描速率下的 PANI 水凝胶的 CV 曲线

Figure 6 CV curves of PANI hydrogels at different scanning rates

5.3.2 交流阻抗谱测试 图 7 显示了 PANI 水凝胶在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 Nyquist 曲线。该曲线是由高频区的弧形曲线以及低频区近似的直线构成。高频区的弧形曲率半径较小, 说明 PANI 水凝胶的电荷转移阻抗减小, 因为水凝胶三维骨架中具有很多由 PANI 组成的连续电子传输通道, 缩短了电解液离子到达活性材料表面的距离。低频区的曲线偏向于垂直, 说明电极材料具有更好的电容性能, 植酸掺杂能为 PANI 水凝胶提供更多的赝电容。

5.3.3 恒电流充放电测试 图 8 为 PANI 水凝胶在不同电流密度下的恒流充放电曲线。不同电流密度下的充放电曲线是接近对称的, 表明该材料具有良好的氧化还原可逆性^[13]。根据公式 $C = It/\Delta Vm$, 其中, C 为比电容, I 为放电电流, t 为放电时间, ΔV 为放电的电压降, m 为活性材料的质量。通过计算得

到,当电流密度从 $0.5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $5\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比电容依次为 103、96、84、66 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电容保持率为 64%,显示出良好的倍率性能。

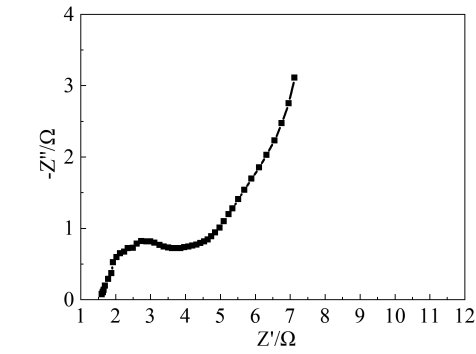


图 7 PANI 水凝胶的 EIS

Figure 7 EIS of PANI hydrogel

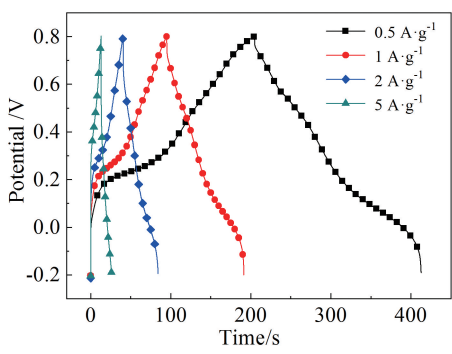


图 8 PANI 水凝胶在不同电流密度下的充放电曲线图

Figure 8 GCD of PANI hydrogel at different current densities

5.3.4 PANI 水凝胶超级电容器 图 9 为 PANI 水凝胶超级电容器。图 9(a)为组装好的超级电容器,经充电后可以使灯亮,如图 9(b)所示。

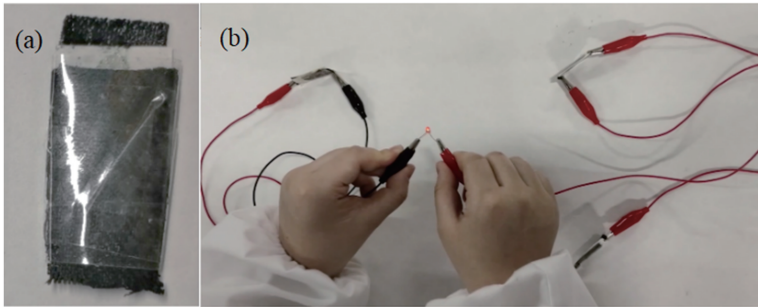


图 9 PANI 水凝胶超级电容器:(a)组装好的超级电容器(b)超级电容器应用展示

Figure 9 PANI hydrogel supercapacitors: (a) assembled supercapacitor, (b) supercapacitor application display

6 教学效果

该实验因需要综合化学知识,整个实验大概耗时 14h,一般可对高年级化学专业或高分子材料专业本科生开设。建议教师集中安排在实验教学周进行,考虑到仪器表征有一定难度,建议分组进行实验,4~5 人一组为佳,方便学生互相学习和探讨实验过程中出现的问题。发挥团队协作精神,小组内成员合理分工完成综合实验项目。通过该实验项目可以强化学生的科学思维,培养学生的创新能力和综合运用知识的能力。

学生在理论学习中已经接触到了三维网状结构,但他们并不能从真正意义上理解。结合目前的研究热点——柔性电极材料,将 PANI 做成水凝胶结构,使学生对三维网状结构有一个形象的认知。学生不仅可以从宏观上观察水凝胶外观形态,还可以从微观上观察到它的三维网状结构。

学生在综合实验中表现出了浓厚的学习兴趣,在实验基础上进行拓展研究,发表科研论文;积极参加“互联网+”大学生创新创业大赛,大学生化学实验创新设计竞赛等材料、化学相关的学科竞赛,并取得较好的成绩,极大地提高了学生参加学科竞赛的积极性。

7 结语

在设计实验时,立足功能高分子材料的学科前沿,将热门科研成果——柔性导电水凝胶材料转化为本

科综合实验,引入绿色化学教学理念,以植酸为掺杂酸和凝胶剂,过硫酸铵为氧化剂,采用微量法合成了具有良好倍率性能的 PANI 水凝胶。本实验条件简单,综合性强,内容涉及高分子化学、仪器分析化学、材料学等学科的知识点,将教学与科研有机结合,使学生掌握本科基础实验的同时,了解创新性研究动态,培养其分析问题、解决问题的能力,并逐步提高本科生的环保意识和可持续发展的观念,对新时代高素质、创新型化学人才的培养起到推动作用。

参考文献:

- [1] 谢一凡,刘慧中,杨若林,蔡玉兴,金玉杰,李宁. 化学教育(中英文),2019,40(12):40~43.
- [2] 彭钢,张少华,赖华,李玉林. 高分子通报,2016,(11):92~96.
- [3] Huang M R, Tao T, Li X G, Gong Q C. Am J Phys, 2007,75:839~843.
- [4] Tian M, Ma Q, Li X L, Zhang L Q, Nishic T, Ning N Y. J Mater Chem A, 2014, 2(29):11144~11154.
- [5] Jia L C, Li Y K, Yan D X. Carbon, 2017, 121:267~273.
- [6] Ramuz M, Tee B C K, Tok J B H, Bao Z N. Adv Mater, 2012, 24(24):3223~3227.
- [7] Dong B, Wu S Z, Zhang L Q, Wu Y P. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(17):4919~4929.
- [8] Pan L J, Yu G H, Zhai D Y, Lee H R, Zhao W T, Liu N, Wang H L, Tee B C K, Shi Y, Cui Y, Bao Z N. PNAS, 2012, 109(24): 9287~9292.
- [9] Mai L Q, Xu X, Han C H, Luo Y Z, Xu L, Wu Y M, Zhao Y L. Nano Lett, 2011, (11):4992~4996.
- [10] Bhardwaj E, Prasher S, Kumar M, Updeshet K, Sahni M. J Electron Mater, 2017, 46(2):1261~1269.
- [11] 牛丽丽,王培,刘彦彬,杨兆昆,程敬泉,高志华. 塑料科技,2019,(12):29~33.
- [12] 隋立军. 高分子通报,2020,(6):26~33.
- [13] Sun M Q, Wang G C, Li X W, Cheng Q L, Li C Z. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(10):3981~3987.

Improved Comprehensive Chemistry Experiment Design: Preparation and Characterization of Polyaniline Conductive Hydrogels

NIU Li-li*, ZHANG Li, WANG Pei, LIU Yan-bin, ZHANG Yan, FAN Jing

(*Department of Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China*)

Abstract:Based on the research work of teachers and the concept of green chemistry, an improved comprehensive chemical experiment project was designed: using microelement method, phytic acid as gel and dopant, ammonium persulfate as oxidant, polyaniline (PANI) electroconductive hydrogel with three-dimensional network structure was prepared, and it had good electrochemical performance. As an undergraduate comprehensive experimental project, the experiment is simple and the product is environment-friendly. While giving students perceptual knowledge, it enhances students' understanding of the preparation, material structure and electrochemical performance characterization of conductive hydrogel materials. The teaching practice shows that it can provide opportunities for undergraduates to contact the frontier of science, improve their ability to comprehensively use professional knowledge, and cultivate their ability to analyze and solve problems.

Key words:Polyaniline; Hydrogel; Comprehensive experiment; Electrochemistry