盐介质环境对苯胺聚合、产物结构及导电性能的影响

吴磊杰, 肖韦, 刘双, 张继鑫, 聂华荣*

山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042

*通讯作者, E-mail: niehr@iccas.ac.cn

收稿日期: 2019-05-11; 接受日期: 2019-06-14; 网络版发表日期: 2019-07-02

国家自然科学基金(编号: 51773105, 51103068)和山东省自然科学基金(编号: ZR2016EMM05)资助项目

摘要 本文研究了苯胺在室温下, 以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ 为氧化体系的聚合过程, 深入探讨了不同盐(NaCl 、 CuCl_2 、 NiCl_2 、 FeSO_4 、 CuSO_4)介质环境对苯胺聚合速率及产率的影响, 并对产物的结构及性能进行了分析表征. 结果发现, NaCl 对苯胺聚合具有很好的催化作用, 过渡金属 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 对苯胺聚合速率提高更显著; 在室温下, CuCl_2 可使苯胺聚合产率达到95%以上, 在盐介质影响下, 苯胺聚合产物从纤维状转变为短棒状, 或以珊瑚状纳米结构及球形粒子出现; Na^+ 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 介质环境有利于聚苯胺的掺杂, 使其具有一定的导电性, Fe^{2+} 介质中产生的芬顿反应降低了苯胺聚合产物的掺杂程度, 所制聚苯胺为无定型结构, 且主要为还原态, 不导电.

关键词 聚苯胺, 盐介质, 聚合速率, 形貌, 导电性

1 引言

由于导电聚合物在防静电涂层、电磁屏蔽层、新型电子器件(晶体管、显示器、传感器、储能和存储单元)等领域中, 有可能取代传统的半导体和金属材料, 显示出重要的应用前景, 近年来, 其研究备受瞩目^[1-6]. 聚苯胺因其易于制备、良好的稳定性、可逆的氧化还原化学特性、独特的掺杂/脱掺杂性质, 使其成为导电聚合物的最佳选择^[7-11]. 目前, 已有大量研究工作报道了纳米尺度聚苯胺的制备方法及其产物形貌控制, 促进了导电聚合物的进一步发展和应用^[12-15]. 聚苯胺的纳米结构形式包括一维结构(纳米纤维、纳米棒和纳米管)、二维平面物体(如所谓的带状物、纳

米带和纳米板)、三维粒子(微球、纳米球和颗粒)以及更复杂的层次结构, 如花、海胆、树枝状物、珊瑚以及其他复杂的几何图形^[16]. 聚苯胺分子链的聚集形态不同, 其相应的导电性可能不同. 大多数聚苯胺纳米结构不能在不破坏其链和性质的情况下溶解或熔化. 因此, 合成是控制聚苯胺材料纳米结构形式的唯一步骤.

在聚苯胺的制备方法中, 化学氧化聚合是最适用于大规模制备的方法. 但要获得有序结构的聚苯胺, 聚合过程需依赖不溶性固体模板(如沸石、蛋白石和控制孔径的膜)或可溶性软模板(如聚合物和表面活性剂)^[17,18]. 然而, 模板加入涉及到复杂的后处理去除过程或使用大侧基掺杂剂(如磺化萘衍生物、富勒烯或树枝状化合物). 研究发现, 不加入模板, 在聚合物体系

引用格式: Wu L, Xiao W, Liu S, Zhang J, Nie H. Polymerization of aniline in different salt solutions and the structure-dependent electrical properties of the products. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1282–1288, doi: 10.1360/SSC-2019-0058

中引入介质盐,也可有效地控制产物的形貌及性能^[19].例如,过渡金属元素,铁离子、铜离子等不仅可作为聚苯胺产品的掺杂,提高产品的电导率,还可作为催化剂,加快聚苯胺的形成速率,并获得不同形态结构的聚苯胺产品^[20,21].高离子强度的NaCl溶液有利于聚苯胺纳米纤维形成^[22].

尽管盐离子对聚苯胺制备过程的影响已有报道,但目前盐介质对苯胺聚合的影响仍缺乏系统的认识.因此,在本工作中,我们开展了苯胺在不同金属盐环境下的聚合研究,如NaCl、CuSO₄、CuCl₂、NiCl₂、FeSO₄,并对产物的形貌、结构及导电性进行了对比分析.研究发现,尽管NaCl不如过渡金属盐的催化效率高,但同样可起到提升苯胺聚合速率的作用;并且不同盐介质环境,苯胺聚合的产率、结构、形貌及性能均不同.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

主要试剂:苯胺,AR级,天津大茂化学试剂厂;双氧水(H₂O₂, 30%),AR级,莱阳经济技术开发区精细化工厂;浓盐酸(HCl),AR级,烟台远东精细化工有限公司;氯化钠(NaCl,天津鼎盛鑫化工有限公司)、氯化铜(CuCl₂,天津北联精细化学品开发有限公司)、硫酸铜(CuSO₄,天津博迪化工股份有限公司)、氯化镍(NiCl₂,长沙晶康新材料科技有限公司)、硫酸亚铁(FeSO₄,天津巴斯夫化工有限公司),均为分析纯级,使用时未进一步纯化.

聚苯胺(PANI)形貌用扫描电子显微镜(JEOL 7500F,日本)观察.红外光谱分析仪(FTIR, TENSOR27, Bruker, 德国)对聚苯胺的化学结构进行表征,测试波长范围为4000~400 cm⁻¹,测试前将样品热压成膜. X射线衍射(XRD, Rigaku D/MAX-2500, 日本)对产物的晶体结构进行表征.电导率测试采用触摸屏数字源表2450,测试样品为50 μm厚的热压聚苯胺薄膜.

2.2 实验方法

反应在10 mL玻璃瓶中进行.如表1所示,苯胺浓度固定为0.5 mol/L, H₂O₂浓度为0.5 mol/L, HCl为1.0 mol/L, NaCl盐浓度从0.25~1.0 mol/L变化,以观察盐浓度对苯胺聚合的影响(图1);另外,固定盐浓度为

0.5 mol/L,将其他盐,如CuCl₂、FeSO₄等取代NaCl,观察不同盐对苯胺聚合、产物形貌及性能的影响(表1).表1所列浓度数据是在以苯胺单体浓度(0.5 mol/L)设为1的情况下,其余试剂浓度按相应比例换算所得.聚合过程中,先将盐溶于HCl水溶液中,再将苯胺单体加入到制备好的盐溶液,充分搅拌后,于上述溶液中加入H₂O₂,搅拌10 min后,静止于室温,反应24 h.所得产物经离心、分离,并用水和乙醇洗涤三次,真空干燥后,对产物的产率、形貌、结构及性能进行表征.

3 结果与讨论

3.1 盐环境对苯胺聚合及产物形貌的影响

图1分别为反应30 min和1 h后,反应体系颜色的变化.可以看出,在H₂O₂/HCl氧化体系中,苯胺在不同盐环境中的聚合速率不同.1~4号反应瓶,在无盐或低浓度NaCl溶液中,聚合速率较慢,加入氧化剂后,体系颜色无明显变化;反应1 h后,NaCl浓度越高,反应体系颜色越深,说明NaCl的加入可提升苯胺的聚合速率,使苯胺聚合的变色时间缩短.5~7号反应瓶中,苯胺与过渡金属盐接触瞬间,即生成大量絮状沉淀,随搅拌进行,沉淀逐渐消失,并恢复成透明溶液;加入氧化剂后,聚合立即发生,溶液变成墨绿色,进而变成不透光的黑色.7号反应瓶在氧化剂加入瞬间,还伴随有剧烈的放热现象.

对产物进行提纯干燥,不同盐介质环境,苯胺聚合产率不同(表1).室温下,该浓度H₂O₂引发苯胺聚合产率极低,仅为3%左右.但在盐的催化作用下,苯胺聚合产率大大提高,如2份NaCl加入,可使产率提高近15倍.相比于钠盐,铜盐和铁盐具有更好的催化效果,尤其CuCl₂的加入,聚苯胺的产率可达95%以上,是迄今报道的苯胺室温聚合的最高产率^[19,23].目前,Cu²⁺室温催化苯胺聚合产率大多在70%左右,且所得产物主要为无定形聚苯胺.

另外,在Cu²⁺和Fe²⁺作为催化剂时,苯胺与盐接触会产生大量絮状沉淀,这可能是由于苯胺中N元素的孤对电子会与过渡金属的空轨道产生配位,从而生成苯胺铜络合物或不稳定铁(II)配合物.随搅拌进行,配合物在酸性环境下逐渐溶解.反应形成的配合物可促进苯胺聚合,并提高产率.与Cu²⁺相比,Fe²⁺与H₂O₂混合发生芬顿效应,生成的Fe³⁺和羟基自由基,均能引发

表 1 不同盐环境下苯胺聚合的产率**Table 1** The polymerization yields of aniline in different salt solutions

样品	浓度(eq.)				产率 (%)
	苯胺	HCl	H ₂ O ₂	盐	
1	1	2	1	0	3.48
2	1	2	1	0.5 (NaCl)	0.28
3	1	2	1	1 (NaCl)	6.03
4	1	2	1	2 (NaCl)	44.03
5	1	2	1	1 (CuSO ₄)	72.71
6	1	2	1	1 (CuCl ₂)	95.47
7	1	2	1	1 (FeSO ₄)	37.86

图 1 苯胺在不同盐介质中的聚合(网络版彩图)**Figure 1** Polymerization of aniline in different salt solutions (color online).

苯胺聚合. 并且, 芬顿反应发生时, 会在瞬间释放大热量, 使反应体系温度提高, 分子运动加快, 反应速率提高. 但高温情况下, 聚苯胺在酸性环境下溶解性增大, 在用乙醇洗涤时, 7号样品上清液颜色较深. 这可能是由于太快的反应速率促使了一定量低聚物的生成, 分离提纯后, 聚苯胺收集产率偏低. 降低 Fe^{2+} 浓度, 产率可适当提高, 如0.25 mol/L FeSO_4 加入时, 产率为40.59%.

据文献报道^[24,25], 作为路易斯酸的 Cu^{2+} 也可参与聚苯胺的掺杂. 因此, 为避免高产率是 Cu^{2+} 引入分子链的缘故, 我们对铜盐介质中收集的聚苯胺进行了元素分析(图2), 结果发现, 铜的含量极低, 仅仅为0.19%, 这表明铜盐残留对聚苯胺产率的影响很小.

图3为不同NaCl浓度对产物形貌的影响. 可以看出, 在不加盐时, 苯胺聚合主要形成纤维状纳米结构;

图 2 铜盐环境下聚苯胺样品的EDS元素分析(网络版彩图)
Figure 2 EDS analysis of polyaniline that was synthesized in Cu^{2+} solution (color online). **图 3** 不同浓度NaCl溶液中苯胺聚合产物形貌. (a) 0 mol/L, (b) 0.25 mol/L, (c) 0.5 mol/L, (d) 1.0 mol/L**Figure 3** SEM images of polyanilines that were synthesized in NaCl solution with different concentrations. (a) 0 mol/L, (b) 0.25 mol/L, (c) 0.5 mol/L, (d) 1.0 mol/L.

在低浓度NaCl溶液中, 聚苯胺仍保留有纤维形貌, 但纤维直径增加、长度变短, 表面变得粗糙, 并趋于松散结构(图1(b, c)); 当NaCl浓度增加到2份时, 产物变为短棒状, 并有相互聚并的结构. 这可能是由于较低的聚合速率有利于苯胺分子链的头尾链接, 自发地向线性生长, 从而形成纤维状产物; 但随着聚合速率的增加, 大量生长的线性聚苯胺相互碰撞、聚并成枝桠状结构.

图4为其他类型的盐对苯胺聚合产物形貌的影响, 实验中我们还观察了0.5 mol/L NiCl_2 盐对产物形貌及性能的影响(样品8). 可以看出, Cu^{2+} 环境下, 聚苯胺主要由不规则粒子聚集成珊瑚状纳米结构, 表面有明显的凸起; NiCl_2 介质中, 产物形貌为粒子、短纤维堆积的复杂聚集体; 而 Fe^{2+} 介质中, 苯胺聚合主要形成表面光滑的球状粒子. 这说明苯胺聚合过程中, 盐介质改变了聚苯胺分子链的聚集状态. 当收集 CuSO_4 介质中不

图 4 不同盐环境下苯胺聚合产物形貌图. (a) CuSO_4 , (b) CuCl_2 , (c) NiCl_2 , (d) FeSO_4

Figure 4 SEM images of polyanilines that were synthesized in different salt solution: (a) CuSO_4 , (b) CuCl_2 , (c) NiCl_2 , (d) FeSO_4 .

同反应时间的产物进行分析时发现, 早期聚合产物为大量的短纤维, 随反应时间延长, 短纤维组装成复杂的珊瑚状产物. 这是由于过渡金属盐的存在, 极大地提高了苯胺的聚合速率, 从而在短时间内形成大量活性中心, 反应后期, 彼此发生碰撞并密集交联形成复杂的珊瑚状纳米结构及更复杂的多层次结构. 在 Fe^{2+} 介质, 由于芬顿效应, 活性中心聚并速率更快, 产物以球形粒子为主.

3.2 盐对聚苯胺结构及电导率的影响

图5为不同盐介质环境聚苯胺产物的FTIR图谱. 1564 cm^{-1} 的吸收峰来自于聚苯胺链上醌环 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{N}$ 结构的伸缩振动, 1495 cm^{-1} 对应主链上苯环 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 芳胺中 $\text{C}-\text{N}$ 键的吸收峰出现在 1309 cm^{-1} , 芳环中 $\text{C}-\text{H}$ 键面内弯曲振动峰出现在 $1151\sim 1167\text{ cm}^{-1}$ [23,26-28]. 887 与 832 cm^{-1} 的吸收峰为对位取代苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键的面外弯曲振动, 说明苯胺聚合过程中存在头尾链接. 无盐介质中, 聚苯胺样品在 1651 和 1444 cm^{-1} 出现了吸收峰, 说明存在吩嗪类结构. NaCl 、 CuCl_2 及 NiCl_2 介质环境中, 聚苯胺产品的醌式和苯式特征峰均往低波数移动, 说明聚苯胺具有良好的掺杂效果[29]. 位于 $1100\sim 1146\text{ cm}^{-1}$ 的最强峰是酸掺杂态聚苯胺中的 $-\text{NH}^+$ 的振动峰, 1229 cm^{-1} 是极化子结构 $\text{C}-\text{N}^+$ 的伸缩振动峰, 是掺杂态聚苯胺的特征吸收峰[29-32].

图 5 不同盐环境下苯胺聚合产物红外谱图(网络版彩图)

Figure 5 FTIR spectra of polyanilines that were synthesized in different salt solutions (color online).

在 Fe^{2+} 介质中, 聚苯胺主链上醌环和苯环的特征吸收峰位置与无盐环境相似, 与其他盐介质环境相比, 聚苯胺掺杂态特征峰不明显, 这是由于 Fe^{2+} 与 H_2O_2 产生的芬顿反应伴随着羟基官能团的产生, 一定程度上中和了体系pH, 使聚苯胺酸掺杂程度降低(图6). 介质中, Fe^{2+} 浓度越高, 掺杂态聚苯胺特征峰越弱. 另外, Fe^{2+} 介质中, 聚苯胺分子链醌环和苯环特征吸收峰相对强度差异显著. 高浓度 Fe^{2+} 介质中, 醌环特征峰以弱肩峰出现, 说明聚苯胺分子链主要为还原态.

不同介质环境下, 苯胺聚合产物的XRD表征结果见图7. 无盐环境下, 产物主峰出现在 $2\theta=6.2^\circ$ 、 9.2° 、 14.9° 、 20.6° 、 25.4° 处, 说明聚苯胺具有晶体结构[28]. 在 Fe^{2+} 环境下制备的聚苯胺为明显的无定型结构. 在

图6 不同浓度铁盐环境下苯胺聚合产物红外谱图。(a) 0.125 mol/L, (b) 0.25 mol/L (网络版彩图)

Figure 6 FTIR spectra of polyanilines that were synthesized in iron salt solutions with different concentrations. (a) 0.125 mol/L, (b) 0.25 mol/L (color online).

图7 不同盐环境苯胺聚合产物的XRD谱图(网络版彩图)

Figure 7 X-ray diffraction patterns of polyanilines that were synthesized in different salt solutions (color online).

NaCl和CuCl₂介质中,产物在 $2\theta=25.6^\circ$ 处强衍射峰来源于掺杂态聚苯胺垂直主链的周期结构^[31,32]。NiCl₂介质制备的聚苯胺具有与样品4~6相似的XRD谱图,这与

红外测试结果论证的盐介质环境有利于聚苯胺掺杂结论一致。结晶程度与聚合物分子链的缺陷程度有关,掺杂过程便是导致聚苯胺分子链结晶的主要手段,在Fe²⁺介质中,聚苯胺的掺杂程度低,结晶性差^[33]。只有在低浓度Fe²⁺ (0.125mol/L)环境中,产物具有较弱的结晶峰。

结构决定性能,不同介质环境聚苯胺的导电率如表2所示。在NaCl、Cu²⁺及Ni²⁺介质中,聚苯胺具有一定的电导率,这与其具有较好的掺杂状态及晶体结构直接相关。在无盐以及低浓度Fe²⁺盐介质中,产物电导率极低,而高浓度Fe²⁺的聚合环境下,所得聚苯胺均不导电。这是由于高浓度Fe²⁺环境下聚苯胺掺杂程度低,聚苯胺主要为还原态结构,而中间态的聚苯胺才被认为具有良好的导电性,这可能是Fe²⁺介质中制备聚苯胺导电性差的一个重要因素。

4 结论

本文研究了苯胺在不同盐环境下的聚合过程,并对聚苯胺产物的形貌、结构及性能进行表征。研究发现,室温下H₂O₂引发苯胺聚合速率较慢,NaCl的加入可以提高苯胺的聚合速率,且浓度越高,聚合速率越快,产物形貌也从长纤维向短粗棒状聚集体转变。与NaCl相比,Cu²⁺和Fe²⁺的催化效率更高,可诱导苯胺聚合快速发生,CuCl₂可使苯胺在室温下的聚合产率达到95%以上。由于聚合速率太快,在Cu²⁺和Fe²⁺介质中,产物形貌以珊瑚状纳米结构或球形纳米粒子为主。NaCl、Ni²⁺和Cu²⁺催化苯胺聚合的产物掺杂效率高,具有一定的电导率;Fe²⁺催化制备的聚苯胺主要为还原态,且由于体系中的芬顿反应,产物掺杂程度降低,为无定形结构,不导电。

表2 不同盐介质环境制备聚苯胺的电导率

Table 2 Electrical conductivities of polyanilines that were synthesized in different salt media

样品	盐	电导率 (S/cm)
4	NaCl	0.16
5	CuSO ₄	0.10
6	CuCl ₂	0.20
7	FeSO ₄	—
8	NiCl ₂	0.25

参考文献

- 1 Lee SL, Chang CJ. *Polymers*, 2019, 11: 206–227
- 2 Grancarić AM, Jerković I, Koncar V, Cochrane C, Kelly FM, Soulat D, Legrand X. *J Indust Textiles*, 2018, 48: 612–642
- 3 Nezakati T, Seifalian A, Tan A, Seifalian AM. *Chem Rev*, 2018, 118: 6766–6843
- 4 Bharti M, Singh A, Samanta S, Aswal DK. *Prog Mater Sci*, 2018, 93: 270–310
- 5 Ouyang JY. *Acta Phys-Chim Sin*, 2018, 34: 1211–1220
- 6 Han YQ, Dai LM. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220–234
- 7 Liao G, Li Q, Xu Z. *Prog Org Coatings*, 2019, 126: 35–43
- 8 Wang Y. *Polym Int*, 2018, 67: 650–669
- 9 Zare EN, Motahari A, Sillanpää M. *Environ Res*, 2018, 162: 173–195
- 10 Eftekhari A, Li L, Yang Y. *J Power Sources*, 2017, 347: 86–107
- 11 Liao G, Gong Y, Zhang L, Gao H, Yang GJ, Fang B. *Energy Environ Sci*, 2019, doi: 10.1039/C9EE00717B
- 12 Sen T, Mishra S, Shimpri NG. *RSC Adv*, 2016, 6: 42196–42222
- 13 Elkais AR, Gvozdenović MM, Jugović BZ, Stevanović JS, Nikolić ND, Grgur BN. *Prog Org Coatings*, 2011, 71: 32–35
- 14 Boeva ZA, Pyshkina OA, Lezov AA, Polushina GE, Lezov AV, Sergeyev VG. *Polym Sci Ser C*, 2010, 52: 35–43
- 15 Liao G, Gong Y, Yi C, Xu Z. *Chin J Chem*, 2017, 35: 1157–1164
- 16 Cheng M, Meng YN, Wei ZX. *Isr J Chem*, 2018, 58: 1299–1314
- 17 Dong H, Prasad S, Nyame V, Jones WE. *Chem Mater*, 2004, 16: 371–373
- 18 Ma H, Li Y, Yang S, Cao F, Gong J, Deng Y. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9264–9269
- 19 Della Pina C, Falletta E, Rossi M. *Catal Today*, 2011, 160: 11–27
- 20 Bláha M, Riesová M, Zedník J, Anžlovar A, Žigon M, Vohlídal J. *Synth Met*, 2011, 161: 1217–1225
- 21 Rasika Dias HV, Gamini Rajapakse RM, Milan Krishantha DM, Fianchini M, Wang X, Elsenbaumer RL. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1762–1768
- 22 Surwade SP, Agnihotra SR, Dua V, Manohar N, Jain S, Ammu S, Manohar SK. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12528–12529
- 23 Chen Z, Della Pina C, Falletta E, Rossi M. *J Catal*, 2009, 267: 93–96
- 24 Chen Y, Zhang Q, Jing X, Han J, Yu L. *Mater Lett*, 2019, 242: 170–173
- 25 Cao H, Gao XH, Lv XC, Wu JW, Fan ZP. *Modern Chem Indust*, 2015, 12: 14–18 (in Chinese) [曹慧, 高肖汉, 吕雪川, 伍家伟, 范志平. 现代化工, 2015, 12: 14–18]
- 26 Trchová M, Šeděnková I, Tobolková E, Stejskal J. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86: 179–185
- 27 Kellenberger A, Dmitrieva E, Dunsch L. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 3411–3420
- 28 Stejskal J, Sapurina I, Trchová M, Konyushenko EN. *Macromolecules*, 2008, 41: 3530–3536
- 29 Perrin FX, Phan TA, Nguyen DL. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 1606–1616
- 30 Zhou C, Han J, Song G, Guo R. *Macromolecules*, 2007, 40: 7075–7078
- 31 Chen F, Liu P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2694–2702
- 32 Zhang J, Wang X, Qi G, Li B, Qiao J, Zhang X. *Acta Polym Sin*, 2016, 2: 149–154 (in Chinese) [张江茹, 王湘, 戚桂村, 李秉海, 乔金樑, 张晓红. 高分子学报, 2016, 2: 149–154]
- 33 Wang F, Tang J, Wang L, Zhang H, Mo Z. *Polym Mater Sci Eng*, 1990, 5: 48–52

Polymerization of aniline in different salt solutions and the structure-dependent electrical properties of the products.

Leijie Wu, Wei Xiao, Shuang Liu, Jixin Zhang, Huarong Nie*

Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-Plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

**Corresponding author (email: niehr@iccas.ac.cn)*

Abstract: In this study, the polymerization of aniline at room temperature with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ as an oxidizing agent was studied in different salt media. The effects of various salts (NaCl , CuCl_2 , NiCl_2 , FeSO_4 , CuSO_4) on the polymerization rates of aniline, the productivities and the structure-dependent electrical properties of polyaniline were addressed as well. The results showed that NaCl could be used as a catalyst to promote the polymerization of aniline, and the transition metals, like Ni^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} increased the polymerization rate of aniline more significantly. The addition of CuCl_2 made the yield of polyaniline over 95%. In the salt media, the morphology of polyaniline changed from nanofibers to complicated nanostructure, such as short rod, coral and sphere particles. Apart from Fe^{2+} salt, Na^+ , Ni^{2+} , and Cu^{2+} are all benefit to the doping of polyaniline, thereby increasing the electrical conductivity. Polyaniline prepared in Fe^{2+} medium was amorphous and non-conductive because the synthesized polyaniline was in reduced form and the Fenton reaction between Fe^{2+} and H_2O_2 reduced the doping degree of the products.

Keywords: polyaniline, salt medium, rate of polymerization, morphology, electrical conductivity

doi: [10.1360/SSC-2019-0058](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0058)