

导电、导磁聚苯胺纳米复合物的合成与表征

程国娥¹, 黄开勋¹, 柯汉忠²

1. 华中科技大学化学系, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

摘要: 在纳米 Fe_3O_4 晶体粒子存在的情况下, 用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作乳化剂及分散剂, 通过 HCl 调节体系的酸度, 合成了导电、导磁的 Fe_3O_4 -聚苯胺 (Fe_3O_4 -PANI) 纳米复合物, 用 X-衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、傅立叶红外 (FT-IR) 等对该复合物进行了表征。结果显示 SDBS 与 HCl 发生竞争掺杂行为, 复合物的组成为 Fe_3O_4 -PANI-DBSA, Fe_3O_4 平均粒径约 13 nm, 且均匀分布在聚苯胺基体中, 该复合物具有较好的导电性及导磁性。随着纳米 Fe_3O_4 含量由 7.79% 增加到 35.34%, 复合物的电导率由 1.71 S/m 下降至 0.41 S/m, 复合物的比饱和磁化强度 σ_s 则由 $6.14 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 增加到 $18.11 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 其矫顽力在 0.52 ~ 0.73 A/m 之间。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 聚苯胺; 导电; 导磁。

中图分类号: TQ050.4

文章编号: 1000-2383(2004)01-0065-04

收稿日期: 2003-06-09

Preparation and Characterization of Conductive and Magnetic PANI Nano-Composite

CHENG Guo-e¹, HUANG Kai-xun¹, KE Han-zhong²

1. Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The Fe_3O_4 -polyaniline (Fe_3O_4 -PANI) nano-composites are synthesized via an in-situ polymerization of aniline monomer in SDBS-HCl aqueous solutions which contain well-dispersed Fe_3O_4 nanoparticles, SDBS serving as surfactant and dispersant. The composites are characterized by means of XRD, TEM, FT-IR, et al. The results show that competing doping behavior happened between SDBS and HCl during the process of synthesis. The component of the composite is Fe_3O_4 -PANI-DBSA. Fe_3O_4 particles in it are almost spherical with average size of 13 nm and dispersed in the base of PANI regularly. These composites possess good electrical conductivity and magnetization. With the content of Fe_3O_4 increased from 7.79% to 35.34%, the conductivity of these composites gradually decreases from 1.71 S/m to 0.41 S/m, meanwhile the saturated magnetization (σ_s) increases from $6.14 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ to $18.11 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, and the coercive force (H_c) is within the range of 0.52 A/m - 0.73 A/m.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; polyaniline; conductivity; magnetization.

0 引言

近年来, 各种纳米无机物/聚合物复合材料的制备技术不断涌现(陈艳玲等, 2002)。Wan *et al.* (1996) 采用 FeSO_4 的水溶液与聚苯胺的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液混合, 用 HCl 调节 pH 值, 得到了

含纳米 Fe_3O_4 的聚苯胺复合物。在 pH = 1 时, 得到电导率为 10^{-4} S/cm 、无磁性的绿色沉淀 (Fe_3O_4 含量约 0.01%) ; 在 pH = 7 或 pH = 14 时, 得到低电导率、高磁化率的黑色沉淀。Wan and Li (1998) 在 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的存在下进行苯胺聚合反应, 加入 KOH 溶液后得到聚苯胺的复合物, 其电

导率和磁化率由 KOH 浓度控制,再加酸掺杂后得到了电磁兼容的聚苯胺。Tang *et al.* (Tang, 1999; Tang *et al.*, 1999) 首先将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用阴离子表面活性剂进行表面处理,然后与有机酸掺杂的聚苯胺溶液进行混合,用溶液共混法得到了导电、导磁性能较好的磁性纳米复合膜。邓建国等(2002)和 Deng *et al.* (2002) 分别以表面活性剂及聚乙二醇-乙醇为分散介质,以纳米 Fe_3O_4 为核心合成了具有核壳结构的 Fe_3O_4 -聚苯胺磁性微球,然后加酸进行掺杂反应,得到了导电导磁的纳米复合微球。本文则采用乳液聚合法,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作乳化剂与分散剂,用 HCl 调节体系的酸度,直接得到了 DBSA 掺杂的 Fe_3O_4 -PANI 纳米复合物,该方法避免了直接使用十二烷基苯磺酸(DBSA)作乳化剂所造成的 Fe_3O_4 的大量损失,且聚合工艺简单,复合物的合成与有机酸的掺杂一次完成,得到的产物导电性能和导磁性能良好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

苯胺(AR)经减压蒸馏后保存于 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下待用,过硫酸铵、 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、丙酮、氨水、盐酸均为分析纯,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为化学纯,十二烷基苯磺酸(BDSA)为工业级,直接使用。

材料的微观结构由 Philips CM12 TEM 透射电子显微镜测试;X-射线衍射谱(XRD)由日本 RIGAKU D/MAX-3B 粉晶衍射仪测得;红外吸收谱

由 EQUINOX55 型 FT-IR 仪,经 KBr 压片法测得;材料的电导率由标准四探针法测试;磁性能由 TM-VSM2050HGC 测试;Fe 含量由 AA-300 型原子吸收光谱仪测定。

1.2 Fe_3O_4 -聚苯胺纳米复合物的合成

1.2.1 纳米 Fe_3O_4 的制备 在氮气保护下,一定比例的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于二次蒸馏水中,强烈搅拌,用氨水($\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液中和滴定。pH 值为 $6\sim 7$ 时,铁盐水解产生大量的黑色四氧化三铁晶体粒子,继续滴加氨水至 $\text{pH}=8$,水解趋于完全。继续搅拌 30 min,磁分离,水洗,然后分散于二次蒸馏水中。

1.2.2 Fe_3O_4 -聚苯胺纳米复合物的制备 控制十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与盐酸水溶液的 pH 值为 3.5 左右,加入苯胺单体,待溶液稳定后将一定量的纳米 Fe_3O_4 加入体系中,快速搅拌,慢慢滴入过硫酸铵(APS)水溶液, $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下聚合 20 h,抽滤,用丙酮洗至滤液无色,用 $\text{pH}<3$ 的十二烷基苯磺酸(BDSA)水溶液洗涤产品 3 次,水洗 3 次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 48 h,研磨后得到墨绿色的粉末即为产品。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

Fe_3O_4 -聚苯胺纳米复合物的透射电镜照片如图 1 所示。从图 1 可以看出, Fe_3O_4 纳米晶体粒子近似球形,粒径分布较窄,粒子以平均直径约 13 nm 均匀分散于聚苯胺基体中,呈聚苯胺包覆 Fe_3O_4 纳米粒

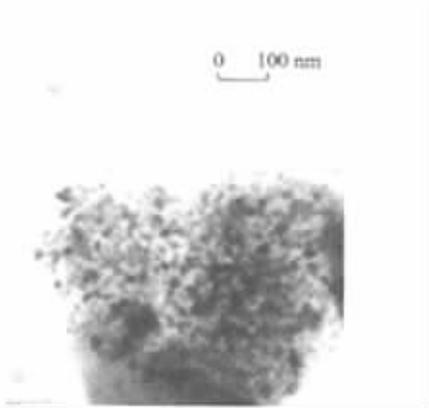


图 1 Fe_3O_4 -聚苯胺纳米复合物的透射电镜图

Fig. 1 TEM images of Fe_3O_4 -PANI composite



图 2 Fe_3O_4 -聚苯胺纳米复合物的多晶电子衍射图

Fig. 2 Electronic diffraction pattern of Fe_3O_4 -PANI composite

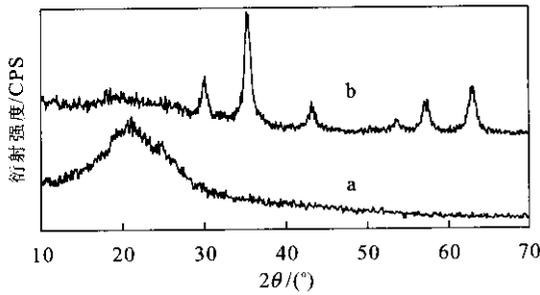


图 3 掺杂态聚苯胺(a)及 Fe₃O₄-聚苯胺纳米复合物(b) X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray scattering of doped PANI (a) and Fe₃O₄-PANI composite (b)

子结构. 表明在聚合过程中, 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的存在对 Fe₃O₄ 纳米晶体粒子表面进行了修饰, 有效地防止了 Fe₃O₄ 纳米晶体粒子的团聚, 并使苯胺的聚合反应在 Fe₃O₄ 纳米粒子的表面进行, 从而得到了纳米粒子均匀分散的复合物. 图 2 为 Fe₃O₄-聚苯胺纳米复合物的多晶电子衍射图, 从衍射图中可看出其衍射环较清晰, 呈多晶衍射环, 证明了聚苯胺中包覆有 Fe₃O₄ 纳米微粒.

图 3 是掺杂态聚苯胺(a)及 Fe₃O₄-聚苯胺纳米复合物(b)的 X 射线衍射图. 同谱线 a 比较, 谱线 b 在 2θ = 30. 88°, 35. 72°, 43. 94°, 55. 24°, 57. 72°, 62. 8°处出现明显的 Fe₃O₄ 的特征衍射峰, 表明复合物中含有 Fe₃O₄ 晶体粒子. 由于晶粒细小, 衍射峰出现明显宽化.

2.2 红外光谱分析

图 4 中谱线 a 及谱线 b 分别为掺杂态聚苯胺及 Fe₃O₄-聚苯胺纳米复合物的红外光谱图. 谱线 a 中, 1 561. 85 cm⁻¹和 1 486. 97 cm⁻¹处出现的峰分别对应于醌式环及苯环的 C = C 伸缩振动, 1 299. 75 cm⁻¹则对应于聚苯胺骨架的 C—N 伸缩振动, 1 240. 26 cm⁻¹处出现了掺杂态聚苯胺的特征峰, 由 C—N 伸缩振动引起, 1 123. 98 cm⁻¹处的峰对应于由质子化过程引起的 C—H 面内弯曲振动(N = Q = N, N = N⁺H—B, B—N⁺H—B), 2 849. 89 cm⁻¹及 2 921. 07 cm⁻¹处的峰是由十二烷基苯磺酸钠的长链上的 C—H 伸缩振动引起的, 而且在 1 003. 16 cm⁻¹处出现了带有磺酸苯环上的 C—H 面内弯曲振动峰. 将产物脱掺杂后, 未检出 Cl⁻, 由此可以看出, 合成的产物为聚苯胺-DBSA, 这与林薇薇等(2000)的 XPS 研究结果一致. 这是由于在十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与 HCl 共存体系下, HCl 提供足够的 H⁺, 而对阴离子 DBS⁻与

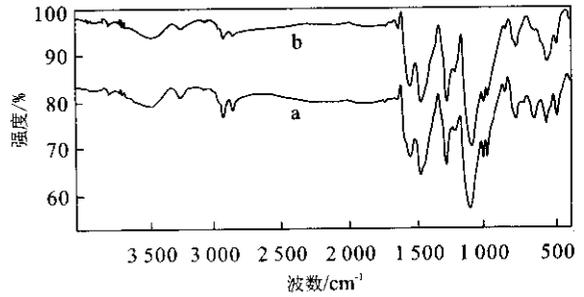


图 4 掺杂态聚苯胺(a)及 Fe₃O₄-聚苯胺纳米复合物(b) 的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of doped PANI (a) and Fe₃O₄-PANI composite (b)

Cl⁻ 发生竞争掺杂行为, 由于 SDBS 是弱有机酸盐, 并且是一种优良的表面活性剂, 因此, DBS⁻ 与聚苯胺链具有较好的相容吸附作用, 更易与带正电荷的聚苯胺链结合, Cl⁻ 则易被水洗净, 因此直接生成了具有良好加工性及电导率高的 PANI-DBSA. 谱线 b 与谱线 a 基本类似, 掺杂态聚苯胺的主要特征峰 1 564. 07, 1 485. 44, 1 296. 28, 1 241. 48, 1 118. 63 cm⁻¹ 都很明显, 但都略有位移, 而且 1 003. 24 cm⁻¹ 及 1 031. 63 cm⁻¹ 处峰的吸收强度发生明显变化, 可能是由于纳米 Fe₃O₄ 与聚苯胺主链有较强的作用而使掺杂态聚苯胺有一定程度的脱掺杂而引起的. 同时, 在 2 847. 13 cm⁻¹ 及 2 917. 77 cm⁻¹ 处也出现了十二烷基苯磺酸钠的长链上的 C—H 伸缩振动峰, 表明所合成的产物组成为 Fe₃O₄-PANI-DBSA, 十二烷基苯磺酸钠同时起乳化剂、Fe₃O₄ 纳米粒子的表面修饰剂以及提供掺杂对阴离子 DBS⁻ 的作用.

2.3 电性能与磁性能

复合聚苯胺的电导率与磁性能结果见表 1. 由表 1 可以看出, 随着纳米 Fe₃O₄ 含量由 7. 79% 增加到 35. 34%, 复合物的电导率由 1. 71 S/m 下降至

表 1 聚苯胺及其复合物的电性能和磁性能

Table 1 Conductivity and magnetization of PANI, Fe₃O₄-PANI composites

样品号	$w(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\%$	电导率/ (S · m ⁻¹)	$\sigma_s/(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$	$H_c/(A \cdot m^{-1})$
PANI-DBSA		1.83		
1	7.79	1.71	6.14	0.73
2	15.27	1.20	9.11	0.67
3	22.13	0.88	13.36	0.52
4	29.54	0.76	16.98	0.56
5	35.34	0.41	18.11	0.69

0.41 S/m. 由于上述系列产物的合成条件与掺杂剂均相同,因此纳米 Fe_3O_4 的存在是电导率下降的主要因素. 笔者认为由于 Fe_3O_4 分布在聚苯胺基质之中,其含量的增加必然引起聚苯胺分子链的连续性下降,从而导致导电性降低;另外 Fe 能与聚苯胺链中的 N 形成配位键,降低聚苯胺的掺杂程度,也导致复合物电性能的下降. 复合物的比饱和磁化强度 σ_s 则随着 Fe_3O_4 含量的增加由 $6.14 A \cdot m^2/kg$ 增加到 $18.11 A \cdot m^2/kg$,说明纳米 Fe_3O_4 对复合物的磁性起决定作用,同时纳米粒子影响了复合物的矫顽力,其矫顽力在 $0.52 \sim 0.73 A/m$ 之间.

References

Chen Y. L., Yuan J. H., Fan C., et al. 2002. Characterization and preparation of epoxy resin/zeolite nanocomposite. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 27(4):403–407 (in Chinese with English abstract).
 Deng J. G., Ding X. B., Zhang W. H., et al. 2002. Magnetic and conducting Fe_3O_4 -cross-linked polyaniline nanoparticles with core-shell structure. *Polymer*, 43:2179–2184.
 Deng J. G., Peng Y. X., Ding X. B., et al. 2002. Preparation and characterization of magnetic polyaniline microspheres. *Chinese J. Chem. Phys.*, 15(2):149–152 (in Chinese with English abstract).
 Lin W. W., Nan J. Y., Tian Y. H., et al. 2000. XPS study of

competing doping behavior of polyaniline. *Chinese J. Chem. Phys.*, 13(5):592–597 (in Chinese with English abstract).
 Tang B. Z., 1999. Processible magnetic nanocomposite films. *Chemtech*, 29(11):7–12.
 Tang B. Z., Geng Y., Lam J. W. Y., et al. 1999. Processible nanostructured materials with electrical conductivity and magnetic susceptibility: Preparation and properties of maghemite/polyaniline nanocomposite films. *Chem. Mater.*, 11:1581–1589.
 Wan M., Li J., 1998. Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36:2799–2805.
 Wan M., Zhou W., Li J., 1996. Composite of polyaniline containing iron oxides with nanometer size. *Synthetic Metals*, 78:27–31.

附中文参考文献

陈艳玲, 袁军华, 范畴, 等 2002. 环氧树脂沸石纳米复合材料的制备及表征. *地球科学——中国地质大学学报*, 27(4):403–407.
 邓建国, 彭宇行, 丁小斌, 等 2002. 磁性聚苯胺纳米微球的合成与表征. *化学物理学报*, 15(2):149–152.
 林薇薇, 南军义, 田永辉, 等 2000. XPS 研究聚苯胺的竞争掺杂行为. *化学物理学报*, 13(5):592–597.

(上接 44 页)

东西向生长断裂与南北向断陷构造交汇部位是寻找铈多金属矿床的有利区段. 据此指导藏南的地质找矿工作, 效果显著: ①2001 年在措美县预测区内发现了具大型找矿前景的车穷卓布铈矿, 经 7 个地表工程及 4 条物探剖面控制, 矿带长 2.8 km, 宽 1.2 ~ 7.9 m, 平均 5.15 m; 铈品位平均为 4.12%, 铈资源量可达 $16 \times 10^4 t$ (地调局已认定). 同时还发现了勇日、壤拉等中型铈矿点. ②2001 年在隆子县预测区内发现了具中-大型找矿前景的查拉普金矿, 矿带长大于 3 km, 宽 6 ~ 9 m, 金最高品位 46.1 g/t, 平均

品位 8.8 g/t, 其金资源量在 10 t 左右, 2002—2003 年该点已连续 2 年被列入国家资源补偿费项目. ③经过重新认识, 2002 年在措美县预测区内前人工作过的矿点上, 发现了具较好找矿前景的哲古金矿床, 经 10 条物探剖面及 5 个地表工程控制, 矿带长近 3 km, 宽 5 ~ 6.13 m, 金品位在 1.0 ~ 14.1 g/t 之间. ④2002 年在江孜县预测区内发现了具中型找矿前景的乌拉堆金(铈)矿点, 经 10 条物探剖面及 2 个地表工程控制, 矿带长 1.5 km, 宽 5 ~ 15 m, 金品位为 0.17 ~ 9.01 g/t, 铈品位为 1.0% ~ 20.8%.