

文章编号: 1673-9620 (2008) 03-0013-05

H₃PO₄ 掺杂 PANI/ATP 纳米复合材料的导电性能^{*}

吴凤芹¹, 曾永斌¹, 姚超¹, 李效棠², 徐启利³

(1 江苏工业学院 分析测试中心, 江苏 常州 213164; 2 江苏省凹凸工程技术研究中心, 江苏 盱眙 211700; 3 常州华珠颜料有限公司, 江苏 常州 213016)

摘要: 用原位聚合法在凹凸棒土 (ATP) 的表面包覆上磷酸 (H₃PO₄) 掺杂的聚苯胺 (PANI), 合成了 H₃PO₄-PANI/ATP 纳米复合材料, 研究了聚合时间、H₃PO₄ 掺杂量、过硫酸铵 (APS) 用量、聚合温度和苯胺投料量对复合材料体积电阻率的影响。结果表明: 在聚合温度为 20 ℃, 苯胺投料量为 30%, 聚合时间为 4 h, $n(\text{An}) : n(\text{APS}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 1 : 5.81$ 时, 复合材料体积电阻率可达到 $6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。并通过 XRD、FTIR 和 TG-DTA 对该条件下制备的纳米复合材料进行了表征。

关键词: 聚苯胺; 凹凸棒土; 掺杂; 原位聚合; 纳米复合材料; 体积电阻率

中图分类号: O 632.6; TB 332

文献标识码: A

Conductivity of Polyaniline/Attapulgite Nanocomposites Doped by H₃PO₄

WU Feng-qin¹, ZENG Yong-bin¹, YAO Chao¹, LI Xiao-tang², XU Qi-li³

(1. Analysis Center, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Attapulgite, Xuyi 211700; 3. Changzhou Huazhu Pigment Co., Ltd., Changzhou 213016)

Abstract: The surface of attapulgite was encapsulated with the PANI doped with phosphate acid (H₃PO₄) to synthesize the H₃PO₄-PANI/ATP nanocomposites by in situ polymerization method. The effect of the polymerization time, the amount of H₃PO₄, the amount of Ammonium persulfate (APS), the polymerization temperature and the dosage of aniline on the volume resistivity were studied. The result indicated: when the polymerization temperature was 20 ℃, the dosage of aniline was 30%, the polymerization time was 4 h, the molar ratio of An, APS and H₃PO₄ was 1 : 1 : 5.81, the volume resistivity of nanocomposites could reach $6 \Omega \cdot \text{cm}$. The nanocomposites prepared on this condition was also characterized by XRD, FTIR and TG-DTA.

Key words: polyaniline; attapulgite; doped; situ polymerization; nanocomposite; volume resistivity

聚苯胺具有结构多样化、环境稳定性好、合成简易、单体成本低廉、质子酸掺杂机制独特和导电性能优良等优点, 被认为是最有实际应用前景的导电聚合物之一。但是聚苯胺综合力学性能差、不溶于一般的有机溶剂且流变性能不良, 须经改性加以

应用, 其中聚苯胺的复合改性特别是与无机物的复合是解决其加工性的最有效途径。与无机物复合所得到的聚苯胺/无机导电复合材料, 既具有聚苯胺优良的导电性能, 又具有无机物独特的物化性能^[1]。因此, 聚苯胺/无机导电复合材料的研究是

* 收稿日期: 2008-03-08

基金项目: 江苏省富民强县 (BE2006373); 常州市科技攻关 (CE2007075, CE2008077)

作者简介: 吴凤芹 (1967-), 女, 安徽凤阳人, 硕士, 工程师。

目前有机/无机杂化材料领域的一个热点,如 PANI/CeO₂^[2], PANI/V₂O₅^[3], PANI/AgCl^[4], PANI/TiO₂^[5], PANI/Al₂O₃^[6], PANI/NiO^[7], PANI/MMT^[8], PANI/Mn₃O₄^[9], PANI/红泥(RM)^[10]等。

凹凸棒土(简称 ATP)是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,其晶体呈针状、纤维状集合体,单根纤维晶的直径在 20 nm 左右,长度可达几个 μm^[11],是一种天然的一维纳米材料。本文以纳米凹凸棒土单晶为核体,在其表面原位聚合包覆导电聚苯胺层,制得 H₃PO₄-PANI/ATP 纳米导电复合材料,该材料在抗静电、电磁屏蔽、微波吸收和金属防腐等领域有着广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯胺(An, 国药集团化学试剂有限公司, AR); 过硫酸铵(APS, 上海爱试化工有限公司, AR); 磷酸(H₃PO₄, 国药集团化学试剂有限公司, AR); 凹凸棒土浆料(ATP, 江苏南大紫金科技集团有限公司)。

1.2 主要仪器

南京科华 MF47 指针式万用表; 美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪; 美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪; 日本 Rigaku 公司 D/Max 2500pc 型 X 射线衍射仪。

1.3 H₃PO₄-PANI/ATP 的制备

将 APS 水溶液加入到装有 ATP 浆料、An 和 H₃PO₄ 溶液(1 mol/L)的三颈烧瓶中,并在一定温度下不断搅拌,聚合包覆数小时后,抽滤,用去离子水洗涤至滤液呈无色,在 80 °C 下烘干,粉碎后即得到墨绿色 H₃PO₄-PANI/ATP 纳米复合材料。

1.4 H₃PO₄-PANI/ATP 体积电阻率测定

在一带刻度的聚丙烯酸酯玻璃管内,放入 5.00g H₃PO₄-PANI/ATP 纳米复合材料粉体,用 9.81×10⁵ Pa 的压力把复合材料粉体压在两金属片之间,用万用表测出两金属片间的电阻,根据复合材料粉体层的厚度和截面积按下式计算复合材料粉体的电阻率。

$$R_{sp}=R \times A/L$$

式中: R_{sp} 为体积电阻率(Ω·cm), R 为实测电阻(Ω), A 为玻璃管的内径截面积(cm²), L 为复合材料粉体层的高度(cm)。

2 结果与讨论

2.1 H₃PO₄-PANI/ATP 的导电性能

2.1.1 聚合时间的影响

在苯胺投料量为 30%, $n(\text{An}) : n(\text{APS}) = 1 : 1$, H₃PO₄ 掺杂量为 50 mL, 聚合温度为 20 °C 的条件下,研究了聚合时间对复合材料体积电阻率的影响,如图 1 所示,复合材料的体积电阻率随着聚合时间的延长而变小,当聚合时间 ≥ 4 h 时,体积电阻率基本维持不变。这是因为,苯胺氧化生成的苯胺阳离子自由基被吸附在 ATP 的表面,形成初级成核中心,聚合反应从这些初级成核中心开始,逐渐生成苯胺二聚体、三聚体直至 n 聚体^[12]。当聚合时间 < 4 h 时,生成的 PANI 聚合度低,分子质量小,且生成的 PANI 不能将 ATP 完全包裹,所以导电性能差;当聚合时间为 4 h 时,在 ATP 单晶表面完整包裹高聚体 PANI,导电性能好;当聚合时间 > 4 h 时, PANI 聚合度维持不变,导电性能基本恒定。

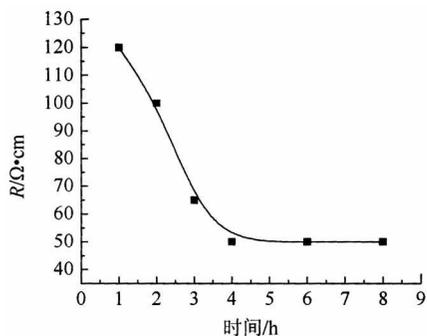


图 1 聚合时间对纳米复合材料体积电阻率的影响

Fig 1 Effect of the polymerization time on the volume resistivity of nanocomposites

2.1.2 H₃PO₄ 掺杂量的影响

在苯胺投料量为 30%, $n(\text{An}) : n(\text{APS}) = 1 : 1$, 聚合温度为 20 °C, 聚合时间为 4 h 的条件下,研究了 H₃PO₄ 掺杂量对复合材料体积电阻率的影响,如图 2 所示,当 H₃PO₄ 掺杂量为 150 mL 时,生成的复合材料的体积电阻率最小。当 H₃PO₄ 掺杂量小时,生成的 PANI 掺杂率低且产物中含有大量偶氮类副产物;而 H₃PO₄ 掺杂过量时,较大体积的 H₂PO₄⁻ 阴离子会对聚苯胺链

的增长产生较大的空间位阻, 从而导致复合材料导电性能略有下降。150 mL H_3PO_4 保证了体系具有足够的酸度和掺杂量, 使苯胺聚合按 1, 4- 偶联方式进行。

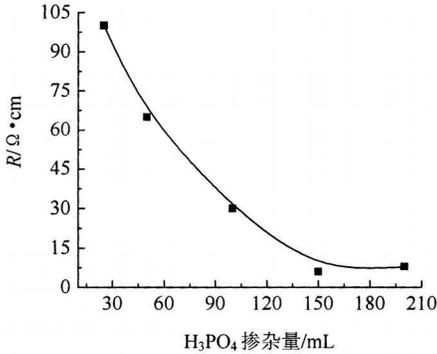


图 2 H_3PO_4 掺杂量对纳米复合材料体积电阻率的影响

Fig 2 Effect of the H_3PO_4 doping amount on the volume resistivity of nanocomposites

2.1.3 氧化剂用量的影响

在苯胺投料量为 30%, H_3PO_4 掺杂量为 150 mL, 聚合温度为 20 °C, 聚合时间为 4 h 的条件下, 研究了 APS 用量对复合材料体积电阻率的影响, 如图 3 所示, 当 $n(APS) : n(An) = 1 : 1$ 进行引发聚合时, 所制备的复合材料的体积电阻率最小。当 APS 用量过小时, 苯胺聚合不完全, 所得的 PANI 聚合度低, 缺乏长的导电通道, 导致导电性能差; 而 APS 用量过多时, 体系活性中心相对较多, 不利于生成大分子量和有序性好的 PANI, 且 APS 过量会对 PANI 主链过度氧化, 破坏其共轭结构, 并使 PANI 解聚为低聚物^[13], 引起导电性能下降。

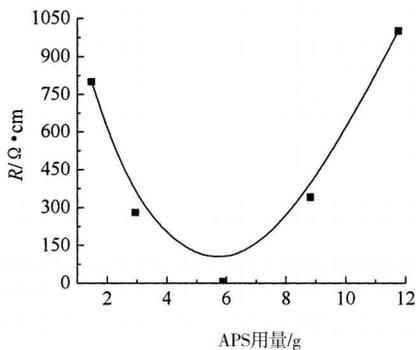


图 3 APS 用量对纳米复合材料体积电阻率的影响

Fig 3 Effect of the APS amount on the volume resistivity of nanocomposites

2.1.4 聚合温度的影响

在苯胺投料量为 30%, $n(An) : n(APS) = 1 : 1$, H_3PO_4 掺杂量为 150 mL, 聚合时间为 4 h 的条件下, 研究了聚合温度对复合材料体积电

阻率的影响, 如图 4 所示, 当聚合温度为 20 °C 时, 复合材料的体积电阻率最小。当温度较低时, 会降低聚合反应的活性, 同时也不利于 APS、An 和 H_3PO_4 分子向 ATP 表面扩散, 导致聚合速率、 H_3PO_4 掺杂率和包覆效果均有下降, 从而复合材料导电性能有所下降; 而温度较高时, 因聚合活性较高且反应放热容易使 PANI 聚合速度过快而导致生成的 PANI 有序性下降, 同时生成的 PANI 氧化度也较高^[14]、共轭度下降, 此外高温下解聚反应严重^[15], 导致 PANI 分子量分布变宽, 所以复合材料导电性能下降。

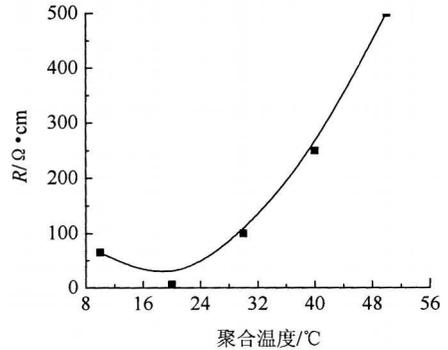


图 4 聚合温度对纳米复合材料体积电阻率的影响

Fig 4 Effect of the polymerization temperature on the volume resistivity of nanocomposites

2.1.5 苯胺投料量的影响

苯胺投料量以 An 质量占 ATP 质量的分数的比。在 $n(An) : n(APS) = 1 : 1$, 聚合温度为 20 °C, 聚合时间为 4 h, H_3PO_4 掺杂量为 150 mL 的条件下, 研究了苯胺投料量对复合材料体积电阻率的影响, 如图 5 所示, 随着苯胺投料量的增加, 复合材料的导电性能提高, 当苯胺投料量 $\geq 30\%$ 时, 复合材料的体积电阻率基本维持不变。当苯胺

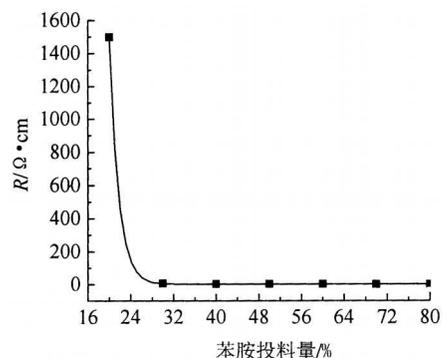


图 5 苯胺投料量对纳米复合材料体积电阻率的影响

Fig 5 Effect of the An's dosage on the volume resistivity of nanocomposites

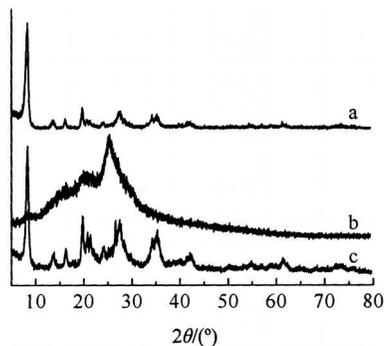
投料量 $< 30\%$ 时, 聚合生成的 PANI 不能将 ATP 单晶完整包裹, 绝缘性的 ATP 裸露在外面, 降低

了复合材料的导电性能;当苯胺投料量 $\geq 30\%$ 时,聚合生成的 PANI 将 ATP 单晶完整包裹,随着苯胺投料量增大,复合材料的 PANI 包覆层变厚,而 PANI 共轭度、有序性、分子量和 H_3PO_4 掺杂率变化不大,所以其导电性能基本不变。

2.2 H_3PO_4 -PANI/ATP 的表征

2.2.1 XRD 分析

图6是 ATP、 H_3PO_4 -PANI 及 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 XRD 图谱。由图 6b 可见, H_3PO_4 -PANI 在 2θ 为 20° 、 26° 处出现了明显的衍射峰,但衍射峰强度较弱,表明 H_3PO_4 -PANI 的结晶度较低。由图 6c 可见, H_3PO_4 -PANI/ATP 除出现了 ATP 的衍射峰之外,还在 $2\theta=26^\circ$ 处出现了微弱的 H_3PO_4 -PANI 衍射峰,这表明 PANI 的表面包覆并未改变 ATP 的晶体结构, PANI 以晶态形式存在于 ATP 的表面。



a: ATP; b: H_3PO_4 -PANI; c: H_3PO_4 -PANI/ATP

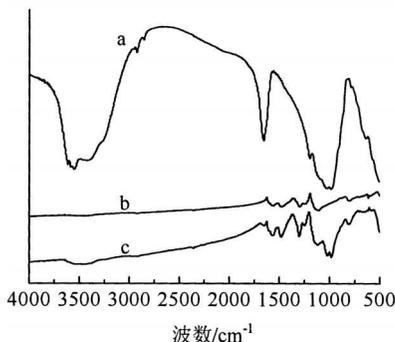
图6 ATP、 H_3PO_4 -PANI 及 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 XRD 图谱

Fig 6 XRD patterns of ATP, H_3PO_4 -PANI and H_3PO_4 -PANI/ATP

2.2.2 FTIR 分析

图7是 ATP、 H_3PO_4 -PANI 和 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 FTIR 图谱。图 7c 中 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 FTIR 图谱在 1652.0 、 1116.8 、 1021.1 和 981.1 cm^{-1} 处出现的峰分别为羟基弯曲振动、Si-O 或 (Mg, Al)-O 键的伸缩振动、Si-O 伸缩振动、“闪石双链”间桥氧 Si-O-Si 键的伸缩振动^[6],与图 7a 中 ATP 的 FTIR 图谱特征峰(分别对应出现在 1658.2 、 1197.6 、 1026.5 和 982.9 cm^{-1}) 相比,峰值均向低频方向微有偏移。图 7c 中 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 FTIR 图谱在 1558.8 、 1481.4 、 1302.0 、 1246.4 、 1116.8 和 799.9 cm^{-1} 处出现的峰分别为醌式结构 $N=Q=N$ 特征振动、苯式结构 $N-B-N$ 特征振动、聚苯胺骨架 C-N 伸缩振动、掺杂态聚苯胺 C-N 伸缩振

动、质子化过程引起的 C-H 平面内伸缩振动和 C-H 面外弯曲振动吸收峰,而对应峰出现在图 7b 中 H_3PO_4 -PANI 的 FTIR 图谱的 1557.7 、 1479.6 、 1298.3 、 1241.9 、 1106.7 和 796.9 cm^{-1} 处,其主要特征峰向高频方向都有位移。这是因为, PANI 包裹的 ATP 呈负电性,电子会通过 Si-O 及 (Mg, Al)-O 键从 ATP 表面转移到 PANI,引起 PANI 电子云密度增加,影响苯环和醌环的振动频率,特征峰蓝移,同时 ATP 红移。又因为没有新峰出现,所以两者之间为物理作用。



a: ATP; b: H_3PO_4 -PANI; c: H_3PO_4 -PANI/ATP

图7 ATP、 H_3PO_4 -PANI 和 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 FTIR 图

Fig 7 FTIR of ATP, H_3PO_4 -PANI and H_3PO_4 -PANI/ATP

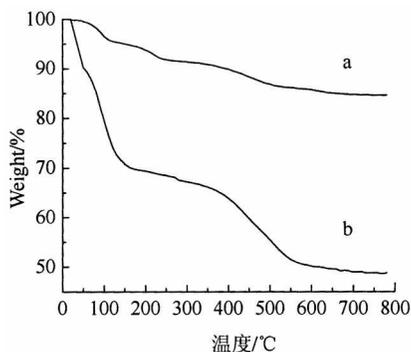
2.2.3 热重分析

ATP 和 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 TG-DTA 曲线如图 8、图 9 所示。由图 8 可见, ATP 的失重率为 15.6% ,主要为表面吸附水、孔道吸附水、结晶水和结构水 4 种状态水的损失^[17]; H_3PO_4 -PANI/ATP 出现了两个明显的失重段, 200°C 之前的失重段主要是由 ATP 中吸附水、结合水和沸石水的挥发及 PANI 中水分和 H_3PO_4 的逃逸导致的, $300\sim 600^\circ\text{C}$ 范围的失重段则是由 PANI 的燃烧分解造成的。由 TG 曲线分析可知, PANI 包覆率 (PANI 质量占 H_3PO_4 -PANI/ATP 的质量分数比) 可达 20.75% 。由图 9 可见, ATP 并无明显的放热峰;而 H_3PO_4 -PANI/ATP 在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内出现了明显的放热峰,在该温度范围内 ATP 表面的 PANI 燃烧分解。

3 结论

①制备 H_3PO_4 -PANI/ATP 纳米复合材料的合适条件是:在聚合温度为 20°C ,苯胺投料量为 30% ,聚合时间为 4 h , $n(\text{An}) : n(\text{APS}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 1 : 5.81$ 的条件下,所制得的复合材料体积电阻率可达到 $6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。②XRD 说明 H_3PO_4 -PANI 的表面包覆并未改变 ATP 的晶体

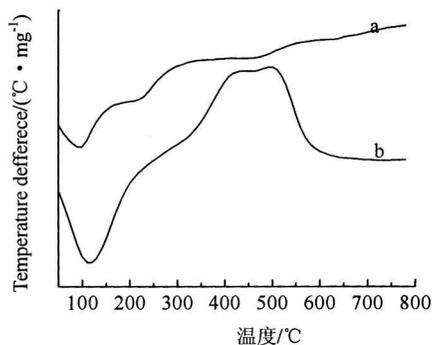
结构, H_3PO_4 -PANI 是以晶态形式包覆在 ATP 的表面; FTIR 说明复合材料中 ATP 和 H_3PO_4 -PANI 之间存在物理作用; TG-DTA 说明复合材料中的 PANI 在 $300 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内燃烧分解, 并由 TG 曲线分析可知复合材料中 PANI 包覆率可达 20.75%。



a: ATP; b: H_3PO_4 -PANI/ATP

图 8 ATP 和 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 TG 曲线

Fig 8 The TG curves of ATP and H_3PO_4 -PANI/ATP



a: ATP; b: H_3PO_4 -PANI/ATP

图 9 ATP 和 H_3PO_4 -PANI/ATP 的 DTA 曲线

Fig 9 The DTA curves of ATP and H_3PO_4 -PANI/ATP

参考文献:

[1] 李雪艳, 王德松, 安静, 等. 导电聚合物/无机纳米复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21: 174-178

[2] Chuang Fengyi, Yang Szeming. Cerium dioxide/polyaniline core-shell nanocomposites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 320: 194-201

[3] Asim N, Radim an S, Yamamoto M A. Preparation and characterization of core-shell polyaniline/ V_2O_5 nanocomposite via microemulsion method [J]. Materials letters, 2008, 62: 1-44

- 1047

[4] Yan Wei, Feng Xiaomiao, Chen Xiaojun, et al. A selective dopamine biosensor based on $AgCl@polyaniline$ core-shell nanocomposites [J]. Bioelectrochemistry, 2008, 72: 21-27

[5] Xiong Shanxin, Wang Qi, Chen Yinghong. Preparation of polyaniline/ TiO_2 hybrid microwires in the microchannels of a template [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 450-455

[6] Teoh G L, Liew K Y, Mahmood Wan A K. Preparation of polyaniline- Al_2O_3 composites nanofibers with controllable conductivity [J]. Materials Letters, 2007, 61: 4947-4949

[7] Song Genping, Han Jie, Guo Rong. Synthesis of polyaniline/NiO nanobelts by a self-assembly process [J]. Synthetic Metals, 2007, 157 (4-5): 170-175

[8] Song D H, Lee H M, Lee K H, et al. Intercalated conducting polyaniline-clay nanocomposites and their electrical characteristics [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 1383-1385

[9] Singla M L, Awasthi S, Srivastava A, et al. Humidity sensing: using polyaniline/ Mn_3O_4 composite doped with organic/inorganic acids [J]. Sensor and Actuators, 2007, 127: 580-585

[10] Gök A, Omastová Mária, Prokeš Jan. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability [J]. European Polymer Journal, 2007, 43 (6): 2471-2480

[11] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒土石黏土应用研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

[12] Yong D, Anne B P. Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2569-2549

[13] Stejskal J, Kratochvil B, Jenkins A D. The formation of polyaniline and the nature of its structures [J]. Polymer, 1996, 37 (2): 367-368

[14] Yang S M, Chen J T. The effect of synthesis conditions on the properties of polyaniline film [J]. Synthetic Metals, 1995, 69: 153-154

[15] 奥迪安. G. 聚合反应原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 185-186

[16] 杨婕, 陈敬中. 江苏盱眙坡缕石的矿物学特征 [J]. 资源调查与环境, 2004, 25 (3): 190-196

[17] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石黏土纳米尺度矿物学及地球化学博士学位论文 [D]. 合肥工业大学, 2003: 1-181.