• 研究论文 •

导电聚苯胺与磁性 CoFe₂O₄ 纳米复合物的制备与表征

苏碧桃* 左显维 胡常林 雷自强

摘要 在利用 HNO₃ 酸化处理 $CoFe_2O_4$ 磁性纳米粒子使其表面离子化、分散性得到改善的基础上,采用原位聚合法制备了具有电磁功能的聚苯胺/ $CoFe_2O_4$ (PANI/ $CoFe_2O_4$)纳米复合物. 借助 TEM, XRD, FT-IR, TG, 四探针电导率仪、VSM(振动样品磁强计)等分析手段研究了复合物的形貌、结构、热稳定性及电磁性能. 结果表明,处理过的 $CoFe_2O_4$ 磁性纳米粒子可形成分散均匀的 PANI/ $CoFe_2O_4$ 纳米复合物, $CoFe_2O_4$ 以 25 nm 左右的粒子分散于聚苯胺基体中; PANI与 $CoFe_2O_4$ 之间存在化学键合作用,正是这种作用使复合物热稳定性得以提高;复合物同时具有导电性和磁性能,且随 $CoFe_2O_4$ 含量变化而变化.

关键词 导电聚苯胺; CoFe₂O₄; 电磁功能的纳米复合物; 原位聚合; 表征

Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline/Magnetic CoFe₂O₄ Nanocomposite

SU, Bi-Tao* ZUO, Xian-Wei HU, Chang-Lin LEI, Zi-Qiang

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles were dealt with nitric acid to form an ionization surface and improve the dispersion property of CoFe₂O₄ nanoparticles greatly, then the polyaniline/CoFe₂O₄ (PANI/CoFe₂O₄) electromagnetic nanocomposites were synthesized by an *in-situ* polymerization method. The morphologies, structure, thermal stability, and electro-magnetic property of the PANI/CoFe₂O₄ nanocomposites were characterized by TEM, XRD, FT-IR, TG, four-probe and VSM techniques. The results indicated that well-dispersed PANI/CoFe₂O₄ nanocomposites were prepared by the *in-situ* polymerization of monomer An on the surface of treated CoFe₂O₄ nanoparticles and the magnetic nanoparticles with diameters of about 25 nm were dispersed in the base of PANI. The thermal stability of the PANI/CoFe₂O₄ nanocomposites was remarkably improved, due to formation of the bonding interaction between the CoFe₂O₄ and polyaniline in the composites. And the electro-magnetic properties of the nanocomposites changed with the content of the CoFe₂O₄.

Keywords conducting polyaniline; CoFe₂O₄; electromagnetic nanocomposite; *in-situ* polymerization; characterization

近年来,人们研究发现将导电聚合物与磁性纳米粒子进行复合,既可实现电、磁性能的复合,又可通过调

节各组元的组成和结构实现对复合材料电、磁性能的调节,还可弥补无机纳米磁性材料成型加工困难的缺点,

^{*} E-mail: subt0608@sina.com, subt0608@nwnu.edu.cn Received February 18, 2008; revised May 7, 2008; accepted August 5, 2008. 甘肃省自然科学基金(No. 0710RJZA119)资助项目.

是开发同时具有电、磁性能的功能材料的理想选择之一, 也是制备电磁屏蔽材料、电磁波吸收剂等功能材料的重 要途径[1]. 故由聚苯胺、聚吡咯等导电聚合物与 Ni, Fe₃O₄, y-Fe₂O₃、钡铁氧体等磁性纳米粒子复合形成的电 磁功能复合材料[2~5]相继被报道. 在已成功合成的具有 电磁功能的复合材料中, 具有良好的磁性能和化学稳定 性的钴铁氧体(CoFe₂O₄)与导电聚苯胺复合尚未见报道. 本文采用原位聚合法制备了兼具电磁性能的聚苯胺 (PANI)/CoFe₂O₄ 的纳米复合物, 并借助 TEM, XRD, FT-IR, TG、四探针电导率仪、VSM 等分析手段研究了 复合物的形貌、结构、热稳定性及电磁性能. 此外, 具 有磁性能的无机纳米粒子由于粒径小、表面能大以及静 磁作用在溶液中极易聚集,分散性不好,普通机械搅拌 对其分散效果不佳, 会使由其形成的复合物性能受到影 响. 针对这一问题, 本文提出一种新的处理 CoFe₂O₄ 纳 米粒子的方法, 由此制备出了良好分散性的纳米复合材 料.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

苯胺 (An): 分析 纯 (减压 蒸馏); 硝酸铁 [Fe(NO₃)₃•9H₂O], 硝酸钴 [Co(NO₃)₂•6H₂O], 柠檬酸 (C₆H₈O₇), 过硫酸铵 [(NH₄)₂S₂O₈], 硝酸(HNO₃), 乙醇 (C₂H₅OH)均为分析纯; 水为二次蒸馏水.

JEM-100SX 型电子透射显微镜(日本电子公司); D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); FTS3000FX型的傅立叶变换红外光谱仪(美国 DIGILAB 公司), KBr 压片; PE-PYRIS Diamond TG/DTA 热重分析仪; 四探针电导率仪(广州半导体研究所); VSM -9600型振动样品磁强计(LDJ Inc, USA).

1.2 PANI/CoFe₂O₄纳米复合物的制备

参照文献[6]的制备方法制出平均粒径为 75 nm 的 CoFe₂O₄ 颗粒,为了除去 CoFe₂O₄ 纳米颗粒表面的杂质并对其表面离子化以提高其分散性及反应活性,对 CoFe₂O₄ 纳米颗粒作了如下的预处理:将 CoFe₂O₄ 在一定浓度的 HNO₃ 溶液中机械搅拌 12 h, 然后用磁铁将 CoFe₂O₄ 从体系中磁性分离后,加入到 1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液中超声数小时,得到稳定的悬浊液,待用.

在一定量的 $CoFe_2O_4$ 稳定悬浊液中加入 1 mL An, 超声分散 30 min, 形成悬浮液 A; 将 2.49 g $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶解在 15 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$ 盐酸溶液中, 形成溶液 B. 用 滴液漏斗将 B 缓慢滴加到 A 中, 在机械搅拌下反应 12 h. 反应结束后过滤,分别用 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 盐酸溶液、乙醇和二次水洗涤产物至滤液为无色, $80 \, \mathbb{C}$ 真空干燥 $24 \, h$,得

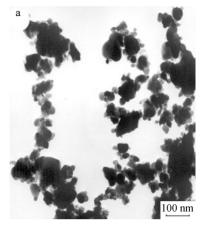
到 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物.

采用类似方法制备了掺杂态 PANI 及一系列不同 $CoFe_2O_4$ 含量(10.0% \sim 69.2%)的 PANI/ $CoFe_2O_4$ 纳米复合 物

2 结果与讨论

2.1 CoFe₂O₄ 纳米粒子及 PANI/CoFe₂O₄ 复合物的微 观形貌

图 1a 和 1b 分别为处理前后 $CoFe_2O_4$ 磁性纳米粒子的 TEM 照片. 对比可发现: 处理后的 $CoFe_2O_4$ 磁性纳米颗粒粒径明显减小、粒径分布均匀, 平均粒径在 25 nm 左右, 且其分散性能得到显著改善. 出现以上现象主要是由于当用适当浓度的 HNO_3 溶液酸化处理 $CoFe_2O_4$ 磁性纳米颗粒时, 其晶体表面会发生部分溶解使其粒径减小; 同时产生的 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 又可以被选择吸附在 $CoFe_2O_4$ 纳米粒子表面, 形成了阳离子壳, 由于同性电荷间的排斥作用, 有效地防止 $CoFe_2O_4$ 纳米粒子的团聚, 使其能均匀分散 $CoFe_2O_4$ 纳米粒子的团聚,



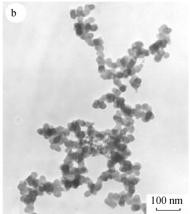


图 1 酸处理前(a)、后(b) CoFe₂O₄纳米粒子的 TEM Figure 1 TEM photographs of untreated (a) and treated (b) CoFe₂O₄ nanoparticles

图 2a 和 2b 分别为由未经处理和处理过的 CoFe₂O₄ 经原位聚合得到的PANI/CoFe₂O₄纳米复合物的TEM照 片. 对比图 1 和 2 对应样品形貌可知, 由前述方法可以 制备出 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物; 从图 2b 中没有观察 到两相分离现象, 这说明 CoFe₂O₄与 PANI 之间应存在 着强相互作用(可以由样品的 IR 结果得到证实), 阻止了 两相分离. 对比图 2a 和 2b 可发现: 处理过的 CoFe₂O₄ 纳米粒子形成的 PANI/CoFe₂O₄ 复合物的分散性大为改 善, 其形貌也发生了变化, 如有的呈短纤维状, 且能观 察到 CoFe₂O₄ 纳米粒子进入短纤维内部的现象. 这种现 象的出现是由于酸处理使 CoFe₂O₄发生了部分溶解、尺 寸减小、表面活化、表面羟基被充分暴露, 从而能够与 PANI 发生强相互作用;同时吸附在其表面的 Fe3+也能 够氧化单体 An 进行聚合, 相当于 CoFe₂O₄粒子表面成 为 An 单体聚合的活性点, 这样就出现了 CoFe₂O₄ 完全 进入 PANI 短纤维内部的现象.

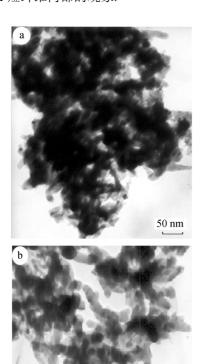


图 2 由未经处理(a)和处理过(b)的 CoFe₂O₄ 形成的PANI/CoFe₂O₄纳米复合物的TEM图

100 nm

Figure 2 TEM photographs of PANI/CoFe $_2O_4$ nanocomposites (a) The PANI/CoFe $_2O_4$ nanocomposites synthesized by untreated CoFe $_2O_4$ nanoparticles; (b) The PANI/CoFe $_2O_4$ nanocomposites synthesized by treated CoFe $_2O_4$ nanoparticles

2.2 X 射线衍射分析

图 3a 为未处理的 $CoFe_2O_4$ 的 X 射线衍射谱, 其谱 线与 JCPDS 卡号为 22-1086 的标准谱图完全吻合, 证明 制备出的 $CoFe_2O_4$ 微粒为单一的尖晶石结构.

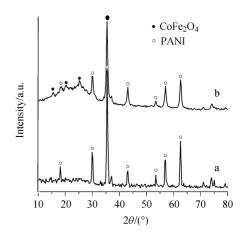


图 3 CoFe₂O₄ (a)和 PANI/CoFe₂O₄ 复合物(b)的 XRD 谱图 **Figure 3** XRD patterns of CoFe₂O₄ particles (a) and PANI/CoFe₂O₄ nanocomposites (b)

图 3b 为由处理过的 $CoFe_2O_4$ 纳米粒子形成的 $PANI/CoFe_2O_4$ 纳米复合物的 X 射线衍射谱. 从图中可看出,除在 2θ 为 18.56° , 30.04° , 35.42° , 37.06° , 43.08° , 53.52° , 57.00° , 62.58° 处出现了尖晶石型 $CoFe_2O_4$ 的特征 衍射峰外,还在 15.48° , 20.30° , 25.10° 出现了结晶态聚 苯胺的衍射峰,这表明该样品是由 PANI 和 $CoFe_2O_4$ 组成的. 比较图 3a 和 3b 可以发现, $PANI/CoFe_2O_4$ 纳米复合物中 $CoFe_2O_4$ 的所有特征峰明显宽化. 引起衍射峰宽化的因素很多,如晶粒的大小、晶体结构的完美程度等等,在此晶粒尺寸的减小是衍射峰宽化的重要因素之一.根据 Scherrer 公式 $D=k\lambda/\beta cos$ θ (k 取 0.89, λ 为 0.154 nm),由 $2\theta=35.42^\circ$ 处的半峰宽可以计算出 $PANI/CoFe_2O_4$ 纳米复合物中 $CoFe_2O_4$ 粒子的粒径为 23.5 nm,这与 TEM 结果基本一致.

2.3 红外光谱分析

图 4 分别为掺杂态 PANI(a)和 CoFe₂O₄ 含量为 16.8%, 69.2%的 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物(b, c)的 IR 光谱. 在掺杂态 PANI 的 IR 谱中, 3454 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于 N—H 伸缩振动, 1571 和 1487 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应于醌式环及苯环的 C=C 伸缩振动, 1300 cm⁻¹ 为 PANI 骨架的 C—N 振动, 1247 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 是由 C—N 伸缩振动引起, 1138 cm⁻¹ 处出现的宽而强的吸收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), 812 cm⁻¹ 对应于 C—H 面外弯曲振动, 这与文献[8]报道的典型掺杂态 PANI 的红外谱一致.

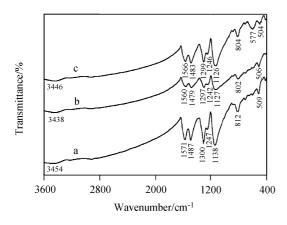


图 4 PANI (a)和 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物(b, c)的 FT-IR 谱 **Figure 4** FT-IR spectra of PANI (a) and PANI/CoFe₂O₄ nanocomposite (b: 16.8%, c: 69.2%)

对比 PANI/CoFe₂O₄复合物和 PANI 的 IR 光谱图发 现: PANI/CoFe₂O₄的 IR 光谱与 PANI 的相似, 但所有特 征吸收峰均发生了不同程度的红移, 这说明 PANI 分子 链和 CoFe₂O₄ 之间存在着强的相互作用力^[9,10]. 因为 CoFe₂O₄中的过渡金属离子除了能够与 PANI 分子链上 的 N 原子可以形成 M←N σ 配位键外^[8], PANI 中空的 π * 轨道和充满电子的π轨道也可以与金属离子的价轨道形 成 σ - π 配键. 这两种作用的结果使得聚合物分子链上的 电子云密度发生变化, 从而影响了 PANI 分子中原子间 的振动频率, 致使复合物中 PANI 特征吸收峰的红移[11]. 此外, 还可以从图 4b 和 4c 发现: 在 CoFe₂O₄含量较低 或PANI含量高时几乎观察不到CoFe₂O₄的吸收峰(如图 4b), 只有当 CoFe₂O₄的含量相对较高如 69.2%时, 才会 出现 CoFe₂O₄ 的特征吸收峰(图 4c), 这充分证明了 An 在 CoFe₂O₄ 颗粒表面的原位聚合和 CoFe₂O₄ 颗粒是被 PANI 所包覆的.

以上结果充分证明了利用前述的方法可以成功地实现 An 在 CoFe₂O₄纳米粒子表面的原位聚合,得到二者之间以化学键结合的 PANI/CoFe₂O₄纳米复合物.

2.4 热稳定性分析

图 5a 为掺杂态 PANI, (b), (c)分别为 CoFe₂O₄含量为 26.9%, 39.1%的 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物的热失重 (TG)曲线. 从图 5a 可知掺杂态 PANI 失重大致分 3 个阶段: 110 $^{\circ}$ 以下失重为吸附水、乙醇、和 HCl 等小分子的脱附过程; 第二阶段 $110 ^{\circ}$ 270 $^{\circ}$ 对应于掺杂态 PANI 中 HCl 的脱掺杂过程; 在 270 $^{\circ}$ 590 $^{\circ}$ 间的失重对应于聚苯胺分子链的热分解过程. PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物与掺杂态 PANI 有相似的失重过程, 但在第三阶段中,PANI 的完全分解温度随 CoFe₂O₄ 含量的增加而提高,如当含量增大到 39.1%时,复合物的完全分解温度可高达 769 $^{\circ}$ C. 这是由于 PANI/CoFe₂O₄ 复合物中有机

无机两相分布均匀, 无机 CoFe₂O₄粒子与聚合物高分子链互相穿插, 且二者之间还存在强的化学键合作用, 这就使得复合物受热时 PANI 高分子链的热运动受到无机 CoFe₂O₄ 粒子严重的限制, 从而使复合物中的聚合物分解温度升高^[12]. 该结果与红外光谱的结果一致.

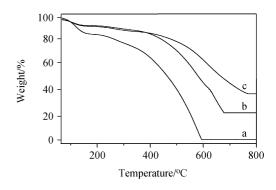


图5 掺杂态 PANI (a)和 PANI/CoFe₂O₄纳米复合物(b, c)的热 失重(TG)曲线

Figure 5 The TG curves of PANI (a) and PANI/CoFe₂O₄ nanocomposites (b: 26.9%, c: 39.1%)

此外,还对 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物的电磁性能进行了研究. 结果表明,该复合物同时具有电性能和磁性能,且其电磁性能随着 CoFe₂O₄ 含量的变化而变化. 在所研究的 CoFe₂O₄ 含量范围内(10.0%~69.2%),随 CoFe₂O₄ 含量的增加,复合物的导电率(σ)从 3.12 S/cm下降到 1.42 S/cm,均低于掺杂态 PANI (3.45 S/cm)的导电率;复合物的饱和磁化强度(M_s)由 10.56 emu/g增加到 23.44 emu/g,也均低于纯 CoFe₂O₄ 的饱和磁化强度 (26.78 emu/g);但复合物的矫顽力则均高于纯 CoFe₂O₄ (96 Oe)的,且当 CoFe₂O₄ 的含量在 26.9%左右时达最高值(131 Oe).

复合物电磁性能的研究结果表明,采用本文方法制备出的 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物属于电、磁双损型的功能材料. 利用这种复合物可制成电、磁双损型轻质、宽带微波吸收剂,而且该复合物并不是无机相与有机相的简单加合,两相间存在较强的化学键,这种作用使CoFe₂O₄ 磁性纳米粒子能长期稳定的存在于有机基质中,其必将在航天、电磁屏蔽和隐身材料等方面有广泛用途.

3 结论

在经酸处理 CoFe₂O₄得到具有良好分散性纳米粒子基础上,在溶液中利用 An 在 CoFe₂O₄ 纳米粒子表面原位氧化聚合,成功制备了兼具电磁性能的 PANI/CoFe₂O₄ 纳米复合物. TEM 的分析表明, CoFe₂O₄ 纳米磁性粒子以 25 nm 左右的晶粒分散于 PANI 基体中,复合

物分散较均匀. PANI/CoFe $_2O_4$ 纳米复合物 IR 光谱结果表明: 在该纳米复合物中 CoFe $_2O_4$ 与 PANI 间存在化学键合作用, 正是这种作用使复合物热稳定性提高. 复合物同时具有导电性和磁性能, 且随 CoFe $_2O_4$ 含量变化而变化.

References

- Cao, Y.; Tao, C.-Y.; Du, J.; Liu, Z.-H. *Polym. Bull.* 2007, (1), 28 (in Chinese).
 (曹渊, 陶长元, 杜军, 刘作华, 高分子通报, 2007, (1), 28)
- 2 Dong, X.-L.; Zuo, F.; Zhong, W.-B.; Li, Z.-N.; Chen, P. J. Funct. Mater. **2005**, 36(10), 1558 (in Chinese). (董星龙, 左芳, 钟武波, 李哲男, 陈平, 功能材料, **2005**, 36(10), 1558.)
- 3 Deng, J.-G.; He, C.-L.; Long, X.-P.; Peng, Y.-X.; Li, P.; Chen, X.-Z. J. Acta Polym. Sinica 2003, (3), 393 (in Chinese).
 (邓建国, 贺传兰, 龙新平, 彭宇行, 李蓓, 陈新滋, 高分子学报, 2003, (3), 393.)
- 4 Yang, Q.-L.; Zhai, J.; Song, Y.-L.; Wan, M.-X.; Jing, L.; Xu, W.-G.; Li, Q.-S. *J. Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*(12), 2290 (in Chinese).

- (杨青林, 翟锦, 宋延林, 万梅香, 江雷, 徐文国, 李前树, 高等学校化学学报, **2003**, *24*(12), 2290.)
- 5 Guo, Y.-P.; Guo, Y.-J.; Lü, J.-Y. Mater. Sci. Technol. 2005, 13(2), 189 (in Chinese).
 (郭亚平, 郭亚军, 吕君英, 材料科学与エ艺, 2005, 13(2), 189)
- 6 Shi, X.-B.; Li, C.-G.; Wang, D.-X. *Chemistry* **2002**, *65*(8), 544 (in Chinese). (石晓波, 李春根, 汪德先, 化学通报, **2002**, *65*(8), 544.)
- 7 Chen, A.-H.; Wang, H.-Q.; Li, X.-Y. Synth. Met. **2004**, $145(2\sim3)$, 153.
- Jiang, J.; Li, L.-C.; Xu, F.; Yan, C. Acta Chim. Sinica 2007, 65(1), 53 (in Chinese).
 (蒋静, 李良超, 徐烽, 颜冲, 化学学报, 2007, 65(1), 53.)
- 9 Sui, X.-M.; Chu, Y.; Xing, S.-X.; Yu, M.; Liu, C.-Z. Colloids Surf. A 2004, 251(1~3), 103.
- 10 Zhang, L.-J.; Wan, M.-X. J. Phys. Chem. B 2003, 107(28), 6748.
- 11 Deng, J.-G.; Ding, X.-B.; Wen, C.-Z.; Peng, Y.-X.; Wang, J.-H.; Long, X.-P.; Li, P.; Albert. S. C. Chan. *Polymer* **2002**, 43(8), 2179.
- 12 Wu, D.-H.; Gao, Z.-W.; Gao, L.-X.; Zhang, C.-Y.; Wang, G.-F. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*(8), 716 (in Chinese). (毋登辉, 高子伟, 高玲香, 张彩云, 王高峰, 化学学报, **2006**, *64*(8), 716.)

(A0802181 ZHAO, X. J.; LU, Z. S.)