

不同质子酸掺杂对银/聚苯胺纳米复合材料结构和导电性的影响^{*}

李芝华^{1,2**} 李 珍^{1,2} 林 伟^{1,2}

(¹中南大学材料科学与工程学院 ²有色金属材料科学与工程教育部重点实验室(中南大学) 长沙 410083)

摘 要 利用紫外光作为辅助条件,在反胶束体系中采用一步双原位法合成了硝酸(HNO_3)、对甲苯磺酸(TSA)和 5-磺基水杨酸(SSA)掺杂的银/聚苯胺(Ag/PANI)纳米复合材料.通过对复合材料进行红外光谱(FTIR)、紫外光谱(UV-Vis)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和导电性能的测试,研究了不同质子酸对 Ag/PANI 纳米复合材料结构、形貌和导电性能的影响.测试结果表明,3 种酸掺杂制备的 Ag/PANI 纳米复合材料均为聚苯胺包覆银粒子的核-壳结构.不同的质子酸掺杂会对 Ag/PANI 纳米复合材料的电性能有重要影响.在 3 种酸掺杂的复合材料中,TSA 掺杂的复合材料的电导率最佳,为 $215.14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

关键词 反胶束,聚苯胺,银,纳米复合材料,掺杂

聚苯胺(PANI)价廉易得、性能稳定、导电性能和电化学活性高^[1,2],是当前最有应用前景的导电高分子材料之一.银在所有金属材料中显示出了优异的导电性能和热稳定性能,而且银纳米粒子具有比表面积大、活性大和催化活性高等优点^[3,4].因此,将纳米银粒子与聚苯胺复合可以实现组元材料的优势互补,并在协同效应的作用下产生新的特性,如高的模量、热稳定性、表面硬度、高的导电率以及较好的抗腐蚀性、电磁屏蔽性能和生物传感性能.因此,核壳型 Ag/PANI 纳米复合材料显示出了广阔的应用前景^[5-9].在 Ag/PANI 纳米复合材料的制备方法中,反胶束法是最近采用的有效方法之一^[10].近期许多研究都表明,不同的质子酸掺杂可使聚苯胺的导电率提高十几个数量级以上^[11,12],同样,不同的质子酸掺杂势必会对 Ag/PANI 纳米复合材料的结构、形貌和性能带来不同的影响.目前,国内外对质子酸掺杂聚苯胺的相关研究主要集中在无机酸和一些大分子有机磺酸上,而对于反胶束法合成质子酸掺杂 Ag/PANI 纳米复合材料的研究尚鲜见报道.由于在聚苯胺的酸掺杂体系中,小分子无机酸会缓慢的释放并腐蚀其它器件,同时伴随着导电率的下降,因此有机大分子磺酸被用来取代无机酸,并且聚苯胺经磺酸掺杂后其溶解和加工性能可以得到较大的改善.而有机磺酸中,对甲苯磺酸和

5-磺基水杨酸与其它质子酸相比,一方面,价格低廉,可以降低成本.另一方面,容易达到良好的吸波材料所需要的电导率阈值.因此,本研究拟在反胶束体系中,选取无机质子酸 HNO_3 和有机大分子磺酸对甲苯磺酸和 5-磺基水杨酸作为掺杂剂,利用紫外可见光作为辅助条件一步双原位合成法制备出酸掺杂的 Ag/PANI 纳米复合材料.考察了质子酸种类对 Ag/PANI 纳米复合材料结构和电导率的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

试剂苯胺(ANI,上海凌峰化学试剂有限公司,减压蒸馏)、 AgNO_3 、对甲苯磺酸(TSA)、5-磺基水杨酸(SSA)、浓硝酸、环己烷、无水乙醇、二甲基亚砜、丙醇、甲醇等均为分析纯试剂、十二烷基硫酸钠(SDS)为化学纯试剂;实验用水为去离子水.

1.2 质子酸掺杂 Ag/PANI 纳米复合材料的制备

量取事先配制好的 0.5 mol/L 硝酸银溶液 6 mL 于烧杯中,加入 5.35 g 正乙醇、 150 mL 环己烷和 2.16 g 十二烷基硫酸钠,超声分散 15 min 后,形成反胶束溶液 A.称取一定质量的苯胺溶于 1 mol/L 的硝酸溶液中,配制 0.5 mol/L 的苯胺/硝

* 2012-08-28 收稿,2012-12-04 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:ligfz@csu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12254

酸溶液,量取 6 mL 的苯胺/硝酸溶液于烧杯中,加入 5.35 g 正乙醇、150 mL 环己烷和 2.16 g 十二烷基硫酸钠,超声分散 15 min 后,形成反胶束溶液 B. 在磁力搅拌下,将 A 与 B 混合并在紫外光辐照 10 h 后加入甲醇破乳,静置沉淀,在 $9000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心分离 10 min. 将所得沉淀依次用丙酮、无水乙醇、硝酸溶液和蒸馏水反复洗涤至溶液无色无泡沫. 产品在 60°C 真空下干燥,得到 Ag/PANI 样品.

对甲苯磺酸、5-磺基水杨酸掺杂制备 Ag/PANI 的处理和合成方法同上.

1.3 测试与表征

室温电导率测定采用 SDJ-30 型手动式液压机将样品粉末压成圆片(直径 12 mm,厚度 0.8 mm,压强 20 MPa),SDY-I 型四探针仪测定产物的电导率.

紫外可见光谱(UV-Vis)分析是称取一定量干燥的样品粉末溶至二甲基亚砷中,配成 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 采用 UNICAM UV-500 紫外可见分光光度计在 190 ~ 900 nm 范围内扫描,纯的二甲基亚砷作空白溶液.

傅立叶红外光谱(FTIR)分析采用 AVATAR 360 型傅立叶变化红外光谱仪,用溴化钾压片,在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内进行检测.

X 射线衍射(XRD)分析采用 Rigaku D/Max2550 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射,波长 0.154 nm,管电压 40 kV,管电流 250 mA).

本实验采用 Tecnai G²20ST 型透射电子显微镜进行电子显微镜分析.

2 结果与讨论

2.1 不同质子酸掺杂的 Ag/PANI 的 UV-Vis 光谱分析

由 HNO_3 、TSA 和 SSA 掺杂的 Ag/PANI 样品的 UV-Vis 图谱如图 1 所示. 由图可见,所有试样的紫外光谱均呈现 PANI 材料的典型吸收谱特征^[13,14]. 从曲线(a)可以看出由 HNO_3 制备的 Ag/PANI 样品在 313, 357 和 418 nm 处出现明显的吸收峰,它们分别归属于聚苯胺链上苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁、银纳米粒子的表面等离子体共振吸收和掺杂态聚苯胺链间或链内电荷传递引起的苯式激发态向醌式激发态跃迁;657 和 700 nm 附近有较宽的吸收峰,它们分别归属于聚苯胺链上的醌型段的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰和质子酸掺杂后的极化子峰.

与曲线(a),(b)对比发现,由 TSA 掺杂的 Ag/PANI 样品中的极化子峰分别红移了 13 和 3 cm^{-1} ,特征吸收峰和极化子峰的吸收峰峰宽加大,吸收强度明显增强,这主要是由于 TSA 掺杂的 Ag/PANI 使得其分子链的有序性提高,极子和电子离域化程度增加引起的,这说明了由 TSA 掺杂的效果最好. 通常,较大尺寸的阴离子掺杂 Ag/PANI 复合材料会降低 PANI 分子间相互作用力. PANI 分子将以伸展链构象存在,这样有利于其电荷离域化,电子跃迁能隙降低,分子链共轭程度增加,表现为特征吸收峰红移.

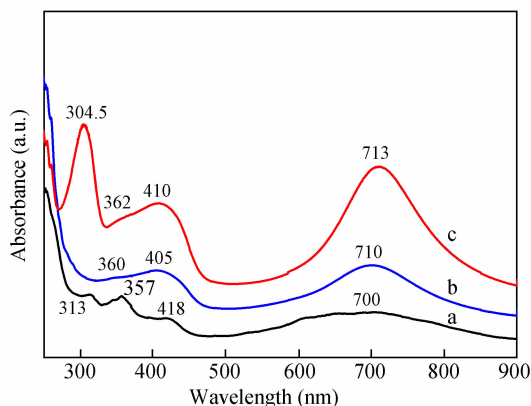


Fig. 1 UV-Vis spectra of Ag/PANI nanocomposites doped with different acids: (a) HNO_3 , (b) SSA and (c) TSA

2.2 不同质子酸掺杂的 Ag/PANI 的 FTIR 光谱分析

图 2 中的曲线(a),(b),(c)分别为 HNO_3 、TSA 和 SSA 掺杂的 Ag/PANI 样品红外吸收光谱,从图 2(b)中由 TSA 掺杂的 Ag/PANI 样品的 FTIR 可以观察到, 3450 cm^{-1} 有 N—H 的伸缩振动吸收, $1110, 1300, 1500$ 和 1590 cm^{-1} 处为聚苯胺骨架的特征吸收峰. 1130 cm^{-1} 为苯环 1,4 环上 C—H 面内弯曲变形振动, 820 cm^{-1} 是 1,4 环上 C—H 面外弯曲振动特征吸收峰. 1580 cm^{-1} 和 1490 cm^{-1} 分别是聚苯胺分子中醌式和苯式结构 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰. 这两点证明了由 TSA 掺杂的 Ag/PANI 纳米复合材料中的聚苯胺属于对位聚合. 1240 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应的是双极子结构中 C—N 键伸缩峰,这个结构表明聚苯胺处于掺杂态且以导电的翠绿亚胺盐的形式存在. 同时,从曲线(a),(b)中均可以观察到聚苯胺骨架的特征吸收峰. 这表明用 HNO_3 、TSA 和 SSA 掺杂得到的 Ag/PANI 复合材料中的主链结构都处于半氧化状态. 由于掺杂使聚合物分子链中的

电子云密度下降,降低了原子间的力常数,产生诱导效应.同时由于掺杂的作用,分子链中的电子、电荷离域化作用增加,形成共振产生共轭效应.这两个效果的结果使得基团的振动频率下降.从图2中可以看出,同曲线(c)相比,曲线(a),(b)中的醌式结构和苯式结构的特征吸收峰向低频方向移动了 10 cm^{-1} ,且吸收峰加宽加强.这说明由TSA, HNO_3 掺杂时,电子云密度下降,更多的正电荷离域到芳环上,形成更大的共轭 π 键,从而发生红移现象.聚苯胺醌式结构吸收峰和苯式结构吸收峰强度之比代表分子链氧化程度的大小^[15],对比曲线(a),(b),(c)发现,由TSA掺杂的Ag/PANI材料的该比值最大,SSA酸掺杂的材料次之, HNO_3 酸掺杂的材料该值最小,说明由TSA掺杂的Ag/PANI分子链氧化程度最高,有效掺杂点也较多,从而导致Ag/PANI复合材料的电化学性能有很大差异.

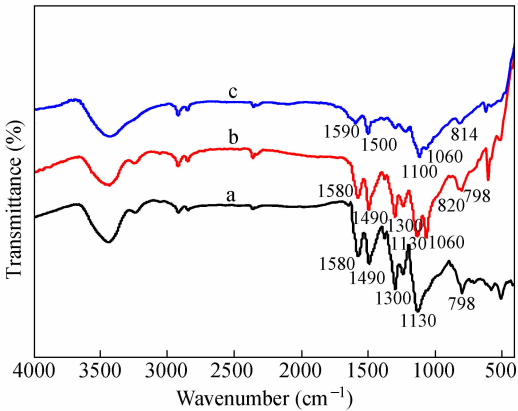


Fig. 2 FTIR spectra of Ag/PANI nanocomposites doped with different acids: (a) HNO_3 , (b) TSA and (c) SSA

2.3 掺杂酸种类对 Ag/PANI 晶体结构的影响

图3为3种酸掺杂Ag/PANI样品的XRD图谱. 2θ 在 37.9° , 44.1° , 62.3° 和 77.3° 的4个峰与标准晶态银卡片(JCPDS No. 4-0783)上的保持一致,并依次对应于银的(111),(200),(220)和(300)晶面,呈面心立方结构.这表明实验中得到了银粒子.

此外,图中 20° 左右的宽峰显示了PANI的晶体结构, 25° 左右的衍射峰与PANI的掺杂度有关^[16,17].图3中(a),(b),(c)3曲线在该范围依次出现“馒头峰”、较小且尖锐的峰以及基本无峰3种状态,表明 HNO_3 掺杂的聚苯胺具有一定的结晶度,但结晶度较低;TSA掺杂的聚苯胺的结晶程度稍大些而SSA掺杂的聚苯胺的结晶度最差.

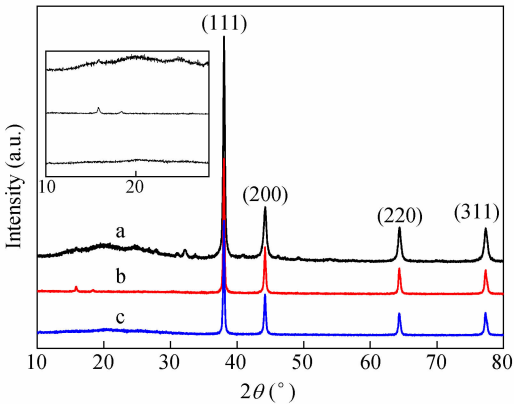


Fig. 3 XRD patterns of Ag/PANI nanocomposites doped with different acids: (a) HNO_3 , (b) TSA and (c) SSA

2.4 掺杂酸种类对 Ag/PANI 形貌的影响

3种酸掺杂的Ag/PANI样品的形貌如图4所示,从图4可以看出,中间黑色的核为银粒子,粒径小于 50 nm ,为纳米状态.周围颜色较淡的为聚苯胺,包覆在纳米银粒子周围.3种酸掺杂制备的Ag/PANI纳米复合材料的形貌均为聚苯胺包覆银粒子的核-壳结构.图4(a)显示 HNO_3 掺杂的复合材料呈棒状,纳米银粒子在聚苯胺基体中分布均匀,银粒子呈球形,粒径约在 $20\sim35\text{ nm}$ 之间.在TSA掺杂的Ag/PANI复合材料(图4(b))中,纳米银粒子在材料中分布较不均匀,部分未被聚苯胺壳完全包覆,银粒子为球形,粒径在 20 nm 左右.图4(c)中可以观察到,SSA掺杂制备的Ag/PANI粒子为球形,材料中纳米银粒子被聚苯胺完全包覆,其粒径较小,约在 $15\sim20\text{ nm}$ 之间.在反胶束体系中,当水含量达到一定程度时,胶束由球状发展为棒状,有机大分子酸还能充当表面活性剂的作用,因而由TSA、SSA掺杂制备的复合材料为球形结构.

2.5 掺杂酸种类对 Ag/PANI 电导率的影响

由 HNO_3 ,TSA和SSA掺杂的Ag/PANI样品的电导率如表1所示.由表1可以看出由TSA掺杂合成的Ag/PANI试样的电导率最大.掺杂剂在复合材料中作为对阴离子,不仅影响导电通路的畅通,还会影响聚合物分子链的某种精细结构排列,即聚合物链的聚集状态.TSA对阴离子较大,掺杂到试样中,降低了PANI分子间的相互作用力,PANI分子以伸展链构象存在,这样既有利于其电荷离域化,从而有利于电荷的跃迁,构成导电通路,增大链间电导率;银粒子还可在大分子链间形成阵列结构,使PANI分子链能较好的堆积,弥

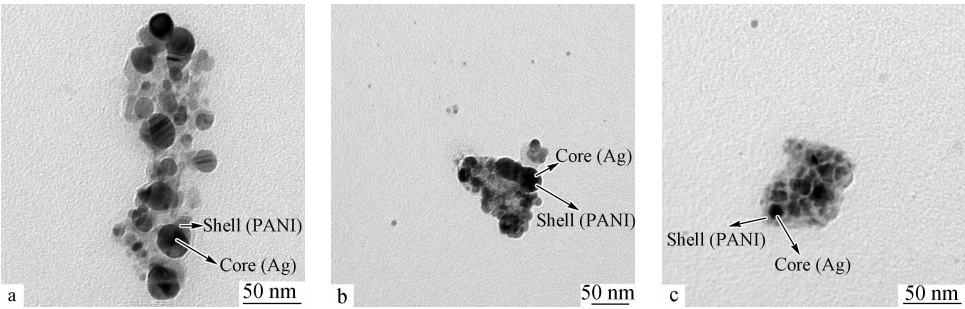


Fig. 4 TEM images of Ag/PANI nanocomposites doped with different acids: (a) HNO₃, (b) TSA and (c) SSA

补分子链上的绝缘缺陷. 从 FTIR, UV-Vis 分析中表明由 TSA 掺杂 Ag/PANI 复合材料,形成的共轭结构比较好,形成的链比较长,TSA 掺杂效果好,PANI 结晶度较高. 这样的结构有利于较好的载流子流动性,从而有利于电导率的提高.

Table 1 Conductivity of Ag/PANI nanocomposites doped with different acids

Dopant	HNO ₃	SSA	TSA
Conductivity(S·cm ⁻¹)	87. 78	38. 31	215. 14

3 结 论

利用反胶束作为微反应场所成功地合成了不

同质子酸掺杂的 Ag/PANI 核-壳型纳米复合材料. FTIR, UV-Vis 结果表明制备的 Ag/PANI 均属于对位聚合且处于高度掺杂态的导电翠绿亚胺盐的形式存在. 与其它两种掺杂酸相比,由 TSA 掺杂制备的 Ag/PANI 纳米复合材料中聚苯胺的结晶度较高,因而复合材料的电导率最高,为 215. 14 S·cm⁻¹. 从不同质子酸掺杂制备的复合材料的导电性能来分析,质子酸的对阴离子体积越大,质子酸进入聚苯胺分子链后,聚合物链趋于伸展,形成大的链间距,降低了链间的相互作用,有利于电子的离域以及电导率的提高.

REFERENCES

1 Bhadra S, Chattopadhyay S, Singha N K, Khastgir D. J Appl Polym Sci, 2008, 108 (1) : 57 ~ 64

2 Bhadra S, Khastgir D, Sikhil N. K, Lee J H. Prog Polym Sci, 2009, 34 (8) : 783 ~ 810

3 Rai M, Yadav A, Gade A. Biotechnol Adv, 2008, 27 (1) : 76 ~ 83

4 Kabi S, Ghosh A. Alloys Compd, 2012, 520 : 238 ~ 243

5 Li Xingui (李新贵), Sun Jin (孙晋), Huang Meirong (黄美荣). Prog Chem (化学进展), 2007, 19 (5) : 787 ~ 795

6 Bedre M D, Basavaraja S, Salwe B D, Shivakumar V, Arunkumar L, Venkataraman A. Polym Compos, 2009, 30 (11) : 1668 ~ 1677

7 Jia Q M, Shan S Y, Jiang L H. Rare Mater Eng, 2010, 39 : 538 ~ 542

8 Guo W, Wu H, Zheng Z Z, Chen Q C, Zhang M, Chu Q G. Environ Biotechnol Mater Eng, 2011, 183 : 1712 ~ 1716

9 Bober P, Trchova M, Prokes J, Varga M, Stejskal J. Electrochimica Acta, 2011, 56 (10) : 3580 ~ 3585

10 Li Z H, Wang Y W. Polym Compos, 2010, 31 (9) : 1662 ~ 1668

11 Zhang Z Z, Wei Z X, Wan M X. Macromolecules, 2002, 35 (15) : 5937 ~ 5942

12 Pauliukaite R, Brett C M A, Monkman A P. Electrochimica Acta, 2004, 50 (1) : 159 ~ 167

13 Li Yongming (李永明), Wan Meixiang (万梅香). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1998, (2) : 177 ~ 183

14 Supurina I, Riede A, Stejskal J. Synth Met, 2001, 123 : 503 ~ 507

15 Genies E M, Boyic A, Lapkoski M. Synth Met, 1990, 36 : 139 ~ 142

16 Pouget P, Jozefowicz M E, Epstein A J. Micromolecules, 1991, 24 : 779 ~ 789

17 Zhao G Y, Li H L. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 110 : 590 ~ 594

EFFECT OF DIFFERENT DOPING ACIDS ON THE STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF SILVER/POLYANILINE NANOCOMPOSITES

Zhi-hua Li^{1,2}, Zhen Li^{1,2}, Wei Lin^{1,2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Central South of China,

² Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education (Central South University), Changsha 410083)

Abstract Silver/polyaniline (Ag/PANI) nanocomposites doped with nitric acid (HNO₃), *p*-toluenesulfonic acid (TSA) and 5-sulfosalicylic acid (SSA), respectively, were synthesized in reversed micellar solutions, and the reaction was performed *via in situ* reduction of silver nitrate in aniline by photolysis. Reduction of the silver nitrate in aniline leads to the formation of silver nanoparticles which in turn catalyze oxidation of aniline to polyaniline. The structure and morphology of Ag/PANI nanocomposties doped with different acids were analyzed and characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The conductivity of Ag/PANI nanocomposites was measured with the four-probe method. UV-Vis and FTIR results indicate that the conductivity and the spectra of Ag/PANI nanocomposites doped with proton acids are affected by the counter anion of the dopants. The counter anion's size of TSA is bigger than that of HNO₃ and SSA, and its conductivity, shifting of FTIR and UV-Vis spectra are more stronger than the two others'. A slightly broadened XRD pattern, indicating nano-sized particles, is achieved with cubic silver. The crystallinity of the PANI doped with TSA is higher than that of the PANI doped with the other two acids. SEM of the Ag/PANI nanocomposites shows that the Ag/PANI nanocomposites with the core-shell structure formed with a smooth PANI shell around a core of silver nanoparticles are all achieved in different acids. Compared with the Ag/PANI nanocomposites synthesized by the other two acids, Ag/PANI nanocomposites doped with TSA exhibit the more outstanding conductivity, achieving 215.14 S·cm⁻¹.

Keywords Reverse micelle, Polyaniline, Silver, Nanocomposites, Doping