

· 研究简报 ·

聚苯胺嵌入氧化石墨复合物的合成及表征*

刘平桂

(北京航空材料研究院 北京 100095)

龚克成

(华南理工大学高聚物结构与改性研究室 广州 510640)

关键词 氧化石墨, 聚苯胺, 结构测试, 热分析, 导电性

近年来,聚苯胺类导电高分子嵌入无机片层化复合物的报道日趋增加.这些材料中,由于无机/有机的纳米复合,一方面使无机材料的传输性能,如导电性等有很大改善,同时也使该类材料的电化性能有极大的提高.因此对这类纳米复合材料的研究越来越为广大科研工作者所重视^[1~8].作为一种二维的层状化合物,氧化石墨层间大量极性基团的存在虽然赋予了氧化石墨丰富的嵌入化学(Intercalate chemistry)^[7~11],但在一定程度上也破坏了原石墨的晶体结构,致使其导电率大大降低(接近非导体).因此,如何以常用的纳米复合技术实现氧化石墨(GO)与导电类聚合物的纳米复合,从而达到改善氧化石墨传导性能的目的,则具有较大的理论、应用价值.在文献[7]中,我们曾简要报道了用层离/吸附法制备聚苯胺嵌入氧化石墨纳米复合材料,在此基础上,本文将对该复合物的制备及表征作进一步报道.

1 实验药品

天然石墨粉(30~50 μm)经HCl处理、水洗、干燥后备用;苯胺使用前在锌粉保护下回流、重新蒸馏;其余均为分析纯试剂,使用前未作进一步处理.

2 样品制备

2.1 氧化石墨按 Hummer 法^[12]制备 HCl 掺杂及未掺杂的聚苯胺的合成采用 MacDiarmid 法^[13].

2.2 氧化石墨(GO)悬浮液的制备 称取一定量的GO粉末,加至一定量的蒸馏水中,室温搅拌48h,稍静置,将上透明层倒入透析袋中,于暗处在蒸馏水中透析5~7天,直至水中不含 Cl^- .用蒸馏水稀释上悬浮液,直至其浓度约为0.2%(W/V),密封保存待用.

2.3 氧化石墨-聚苯胺复合物的制备 方法I,将

约8g空气干燥的GO加至5mL苯胺溶液中,室温密封搅拌40h,过滤,滤饼加入50mL苯胺中继续密封搅拌24h,过滤,滤饼经丙酮洗至滤液无色后在50℃下干燥1h;称取1.5g上干燥的粉末,加至100mL 0.4mol/L的 FeCl_3 溶液(或加至已用冰水浴冷却的、含有10g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的100mL 5% HCl水溶液中),室温搅拌12h(用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化时,先在冰水浴中搅拌2h,然后室温搅拌12h),过滤,用蒸馏水充分洗涤直至无 Cl^- (或 SO_4^{2-}),50℃干燥24h,得复合物I.方法II,按文献[7]制备,得聚苯胺-氧化石墨嵌入复合物,即复合物II.

3 X-射线衍射分析

X-射线衍射(XRD)采用D/MAX-III型XRD测试仪,Cu/石墨靶,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $2^\circ \sim 45^\circ$.

苯胺可以象脂肪胺一样很容易与GO形成嵌入化合物(见图1b),但实验表明,受GO本身氧化能力的影响,GO层间的苯胺不能氧化聚合成聚苯胺而形成聚苯胺-GO嵌入复合物.而当将此苯胺-GO复合物按方法I氧化处理后,得到的复合物,即复合物I的层间距 I_C 值仅0.93nm左右(见图1c、1d),远小于苯胺-GO复合物的 I_C 值(2.072nm).如果考虑GO与极性聚合物嵌入复合后GO自身具有相同的层间距,即0.80nm^[10],则复合物I的层间距净增值 ΔI_C 仅为0.13nm;即使以GO完全无水时的 I_C 值0.61nm计算, ΔI_C 也仅为0.32nm.而在以方法II制得的复合物II中,除GO本身的衍射峰已完全消失外,在 $4^\circ \sim 25^\circ (2\theta)$ 范围内则出现多个(00l)峰(同时其强度、峰宽也发生了很大的变化),对应其层间距离为1.78nm(见图1e),此时 ΔI_C 为0.98nm.而在常见的片层无机化合

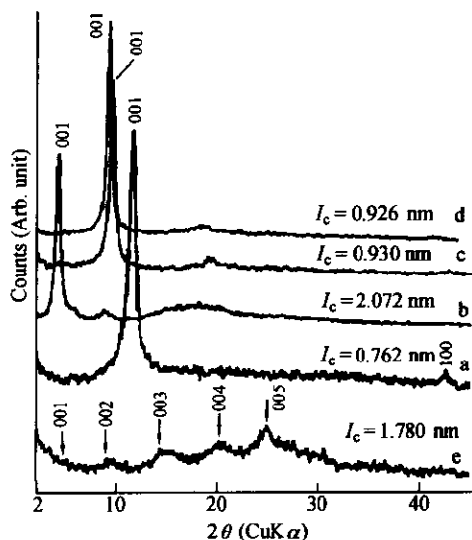


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of (a) Graphite oxide (GO), (b) GO-aniline, and GO-polyaniline composites I by (c) FeCl_3 , and (d) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, (e) polyaniline intercalated GO

物-聚苯胺嵌入复合物中,当无机化合物层间聚苯胺单层取向排列时,其 ΔI_c 值至少为 0.45nm,因此可以肯定,复合物I中的聚苯胺并没有存在于GO层间,而应位于其片层边缘.其原因可以认为是当苯胺-GO复合物与水接触时,水的作用使位于GO层间的苯胺快速从层间脱嵌造成的,即发生了与 H_2O_2 聚合 MoO_3 -苯胺复合物^[14]类似的结果,也就是说,复合物I应为聚苯胺包敷的GO复合物.所以,与利用GO本身的氧化性不能得到聚苯胺嵌入氧化石墨纳米复合物一样,利用方法I同样不能得到该纳米复合物.相反,复合物II ΔI_c 较 0.45nm 大得多.根据 Kerr 等^[15]的观点,由于GO在(碱性)水溶液中良好的分散性,甚至可完全层离,且其片层与碱性物质、铵盐有较强的相互作用力^[16],因此,在方法II中,当层离的GO片层与 *in situ* 生成的聚苯胺相遇时,受静电、氢键等的作用,两者之间即发生和 MoO_3 与聚苯胺嵌入复合^[15]时相似的现象,GO片层在聚苯胺分子链上重新堆垛,而得到聚苯胺-氧化石墨嵌入复合物,即复合物II.此时,聚苯胺应以单层或/和双层分子链排列于GO层间.至于图1e中复合物的衍射峰很弱、很宽的原因,应是由于生成的复合物结晶性很差造成的.

4 红外光谱、热分析

红外光谱(FT-IR)采用KBr压片法在 Nicolet SDX 上测试,分辨率为 4cm^{-1} ; DSC 测试采用

DTA1700 差热分析仪(Pekin Elmer 公司),空气气氛,加热速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

图2为聚苯胺、GO及复合物II的FT-IR对比图.从图2中可以看出,复合物II在 1574 、 1496 、 1138cm^{-1} 及 1700 、 1068cm^{-1} 位置分别出现 Emeraldine salt (ES)及GO的特征吸收峰.因此,我们以为,在GO层间,聚苯胺主要以ES形式存在,但同时也象 MoO_3 -PAN^[16]一样还部分存在有 Emeraldine base (EB)型聚苯胺.

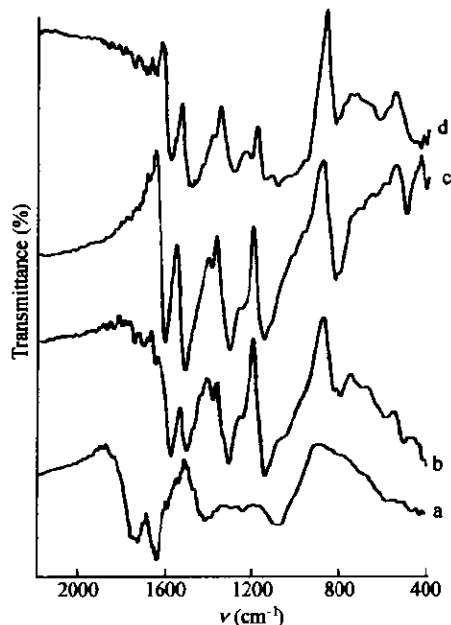


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) GO, (b) polyaniline intercalated GO, (c) EB- and (d) ES-polyaniline

图3为GO、聚苯胺及复合物I、II的DSC分析对比图.其中复合物I在 182.5°C 、 388.7°C 位置出现两个强放热峰及 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 范围内的一宽放热峰(见图3d),其中第一个峰的热焓值为 585.8J/g ,与纯GO在 180°C 左右(见图3a)发生热分解时的热焓(829.9J/g)较为接近,因此,此峰及 388.7°C 位置出现的峰应纯粹归属为GO、聚苯胺的氧化分解峰(见图3c、3d),而宽放热峰的存在同样应归属于GO的热分解,也就是说,由于聚苯胺对GO片层的包敷作用,部分GO的分解温度相应升高.因此,整个复合物I的热行为仅包含有GO及聚苯胺的分解过程,而此处聚苯胺分解温度较低的原因可能是由于聚苯胺对GO颗粒的包覆,使GO在低温分解时热量难以扩散出来,相应地就降低了聚苯胺的分解温度.当然,聚苯胺氧化分解温度降低的原因也可能是GO分解过程中生成的物质催化聚苯胺分解造

成的.

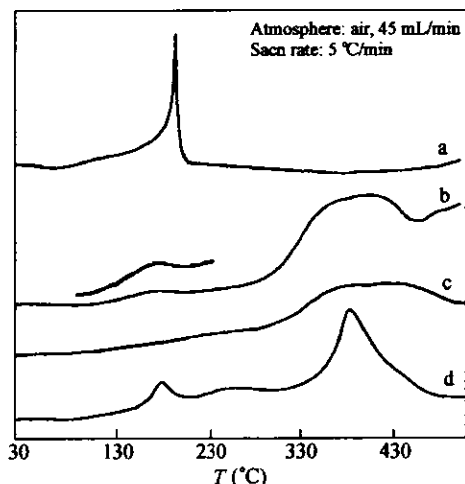


Fig. 3 DSC Curves of (a) GO, (b) polyaniline intercalated GO, (c) ES-polyaniline, and (d) composite I by FeCl_3

与复合物I不同,由于聚苯胺和GO良好的复合,复合物II的热行为有很大不同,如见图3b所示,复合物II在175°C出现的放热峰相对较弱(见图3b),其热焓值(114.9 J/g)仅为图3d相对应峰值的1/5,结合Matsuo等^[10]对PEO-GO的

热分析结果^[17],同样可以认为此峰应为复合物II中GO的分解及GO层间聚苯胺分子链的脱嵌(Deintercalate)造成的,也就是说,聚苯胺分子链脱嵌引起的吸热使该峰的热焓相对减小.而此复合物中聚苯胺与ES在高温分解时温度的差异以及放热峰宽的不同(见图3b、3c),应是复合物II中聚苯胺分子量较低且分子量分布较窄^[15]造成的,即由于反应时间较短等原因,难能得到分子量较大的聚苯胺.

由于GO的组成随其层间含水量的不同而有较大的变化,因此,有关聚苯胺嵌入氧化石墨纳米复合物的化学组成在此很难确定.

与GO不同,氧化石墨-聚苯胺复合物的导电性能有一定程度的提高.但复合物I的导电率仍小于仪器(SDY-IV型四探针仪)的检测极限,即小于 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$;而复合物II中,由于聚苯胺与GO的嵌入复合而引起的协同作用,其导电性有很大提高,常温下达 $1.45 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$;特别是,当该复合物与盐酸胍水溶液作用后,由于GO的被还原所引起的导电性的急剧变化^[9],复合物的导电率提高到 $3.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,较还原前增大了26倍.至于复合物II被还原后本身及各组分,即聚苯胺、还原氧化石墨等的结构,目前正在研究之中.

REFERENCES

- 1 Zhang Wen (张文). Ph D. Thesis. Institute of Material Science & Engineering, South China University of Technology (华南理工大学博士学位论文). 1997
- 2 Wu C G, DeGroot D C, Marcy H O, Schindler J L, Kannewurf C R, Bakas T, Papaefthymiou V, Hirpo W, Yesinowski J P, Liu Y J, Kanatzidis M G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 9229~9242
- 3 Wu C G, DeGroot D C, Marcy H O, Schindler J L, Kannewurf C R, Liu Y J, Hirpo W, Kanatzidis M G. *Chem Mater*, 1996, 8: 1992~2004
- 4 Ruiz-Hitzky E. *Adv Mater*, 1993, 5(5): 334~340
- 5 Kanatzidis M G, Bissessur R, DeGroot D C, Schindler J L, Kannewurf C R. *Chem Mater*, 1993, 5: 595~596
- 6 Wang L, Schindler J, Thomas J A, Kannewurf C R, Kanatzidis M G. *Chem Mater*, 1995, 7: 1753~1755
- 7 Liu P, Gong K. *Carbon*, 1999, 37(4): 706~707
- 8 Cassagneau T, Fendler J H. *Adv Mater*, 1998, 10(11): 877~881
- 9 Kotov N A, Dekany I, Fendler J H. *Adv Mater*, 1996, 8(8): 637~641
- 10 Matsuo Y, Tahara K, Sugie Y. *Carbon*, 1997, 35(1): 113~120
- 11 Matsuo Y, Hatase K, Sugie Y P. *Chem Mater*, 1998, 10: 2266~2269
- 12 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 13 MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F. *Conducting Polymer*. Ed. by Alcaeer L. The Netherlands: Elsevier Science, 1987. 105
- 14 Hill P G, Foot P J S, Davis R. *Mater Sci Forum*, 1995, 191: 43~46
- 15 Kerr T A, Wu H, Nazar L F. *Chem Mater*, 1996, 8: 2005~2015
- 16 Kovtyukhova N, Buzaneva E, Senkevich A. *Carbon*, 1998, 36(5~6): 549~554
- 17 Yazami R, Touzain Ph, Chabre Y. *Rev Chim Min*, 1985, 22: 398~411

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE INTERCALATED GRAPHITE OXIDE COMPOSITE

LIU Pinggui

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095)

GONG Kecheng

(Polymer Structure and Modification Research Laboratory, South China University of Technology, Guangzhou, 510640)

Abstract Several methods were chosen to try to synthesis polyaniline(PAn)-graphite oxide (GO) composites in this paper. It was experimentally shown aniline could be easily inserted into GO layers, however, lower oxidative potential could not oxidatively polymerize the intercalated aniline to form polyaniline intercalated graphite oxide nanocomposite(Comp. II). And also, when aliline intercalated GO was externally oxidized by aqueous FeCl_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{HCl}$, a polyaniline encapsulated GO composite (Comp. I) could be only obtained. But when an exfoliation/absorption process was used, where polyaniline was *in situ* polymerized in exfoliated GO suspension, Comp. II could be obtained. Otherwise, XRD, FT-IR and DSC were used to characterize these composites. XRD measurements indicated the I_C value of comp. II increased from 7.62nm of GO to 1.78 nm, which suggests that there exists a single layer or/and bilayer of PAn chain in the GO layer. Data of FT-IR measurement indicated the co-existence of GO and Emeraldine Salt in the polymer intercalated GO, very likely accompanied by an existence of Emeraldine Base. Thermal analysis also showed that the thermal behaviors of Comp. II were different from those of Comp. I. And contrast to pristine GO, these two composites had a higher electrical conductivity σ , but Comp. II had a much higher σ value than Comp. I. due to the synergies of polyaniline and graphite oxide in Comp. II, especially the chemically reduced Comp. II, mainly due to a reduction of GO. It was shown by a four-probe contact that the σ value of Comp. II and the reduced Comp. II was $1.45 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ and $3.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, respectively.

Key words Graphite oxide, Polyaniline, Structure analysis, Thermal analysis, Electrical conductivity