

反胶束体系中合成聚苯胺 - 无机物复合纳米微粒

隋晓萌 褚莹* 邢双喜 吴子生*

(东北师范大学化学学院 长春 130024)

摘要 利用阴离子型表面活性剂 2-乙基己基琥珀酸钠 (AOT) 形成的反胶束作为微反应器合成了聚苯胺 - 氯化银和聚苯胺 - 硫酸钡复合纳米粒子;考察了搅拌因素和不同合成步骤对聚苯胺 - 硫酸钡尺寸及形态的影响;并利用 TEM, IR, UV-vis, XRD 和四探针电导率仪对产物进行了表征. 研究结果表明,反胶束法可以有效地应用于有机 - 无机复合纳米材料的制备.

关键词 反胶束,聚苯胺,复合纳米材料

Synthesis of Polyaniline/ Inorganic Nanocomposites in Reverse Micelle

SUI, Xiao-Meng CHU, Ying* XING, Shuang-Xi WU, Zi-Sheng

(Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract PANI/ AgCl and PANI/ BaSO₄ nanocomposites were synthesized in reverse micelle with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) as anionic surfactant. The influences of synthesis conditions including stirring and experimental procedure on the morphology of PANI/ BaSO₄ were investigated. The morphology of nanocomposites is observed by transmission electron microscope (TEM), and electrical conductivities were measured by four-probe method. The structures were determined by UV-vis, IR spectra and X-ray diffraction analysis. These results show that reverse micelle is an effective nanoreactor for preparing organic-inorganic nanocomposites.

Keywords reverse micelle, polyaniline, nanocomposites

反胶束是表面活性剂在有机溶剂中自发形成的各向同性、热力学稳定,外观透明或半透明的胶体分散体系^[1]. 自上世纪 80 年代 Boutonnet 等^[2]首次用反胶束法制备出 Pt, Pd, Rb, Ir 等单分散金属纳米微粒以来,大量研究表明,反胶束法的最大特点是可以通过调节增溶水量来控制反胶束水池的大小,从而调控产物的尺寸与形态,使产物具有粒径小而均匀、呈单分散等优点^[3,4]. 近年来,功能聚合物材料由于具有潜在的应用前景和特别的电学和光学性能^[5,6]而成为国内外的研究热点,其中最受关注的是聚苯胺 (PANI),因为聚苯胺经电化学掺杂或化学掺杂能迅速并可逆地从绝缘态变成导电态^[7,8]. 但聚苯胺不熔不溶的特点导致其可加工性较差,因此极大地限制了它的实际应用. 制备聚苯胺 - 无机物复合纳米材料,可望获得同时具有聚苯胺优良性能和无机物良好加工性的新型复合材料,这种有机 - 无机复合纳米材料不但可以同时保留有机物和无机物的特性,还有可能产生某

些意想不到的性质^[9,10].

我们利用 AOT 形成的反胶束体系合成了聚苯胺超细粉,考察了各种因素对聚合反应及产品性能的影响^[11]. 本文则尝试在反胶束体系中合成聚苯胺 - 硫酸钡和聚苯胺 - 氯化银纳米粒子,并讨论影响产品尺寸和性能的主要因素. 研究结果表明,反胶束法可以有效地应用于有机 - 无机复合纳米材料的制备.

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺(分析纯,重蒸,上海试剂三厂),过硫酸铵 (APS) (分析纯,沈阳新西试剂厂),AOT (嘉善巨枫化工厂,使用前提纯),异辛烷(进口分装,上海化学试剂厂进口分装),硝酸银(分析纯,沈阳试剂二厂),二甲亚砜 (DMSO) (分析纯,北京

* E-mail: chuying @nenu.edu.cn

Received July 17, 2003; revised and accepted September 15, 2003.

国家自然科学基金(No. 20173008)资助项目.

益利精细化学品有限公司), 盐酸、甲醇、氯化钡、硫酸均为分析纯, 购自北京化工厂, 水为去离子水.

1.2 聚苯胺纳米粒子的制备

向 20 mL 浓度为 0.05 mol L^{-1} 的 AOT/ 异辛烷溶液中依次加入相同体积 (100 μL) 的 0.2 mol L^{-1} 苯胺/ 盐酸和 0.2 mol L^{-1} 过硫酸铵/ 盐酸溶液, 剧烈搅拌使之混合均匀. 随着反应的进行, 溶液由澄清透明慢慢变蓝最后转化成墨绿色, 室温下搅拌 24 h 后加入甲醇终止反应, 静置沉淀, 在 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心分离 10 min, 将所得沉淀依次用甲醇、盐酸和水反复洗涤至溶液无色, 真空下保持 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 得到聚苯胺墨绿色固体粉末.

1.3 聚苯胺 - 硫酸钡复合纳米粒子的合成

一步合成法: 取等体积 (100 μL) 的苯胺/ 氯化钡/ 盐酸溶液和过硫酸铵/ 硫酸溶液在磁力搅拌条件下依次加入到 20 mL 浓度为 0.05 mol L^{-1} 的 AOT/ 异辛烷溶液中, 其中苯胺和过硫酸铵的浓度为 0.2 mol L^{-1} , 氯化钡和硫酸的浓度为 0.1 mol L^{-1} , 盐酸浓度为 1 mol L^{-1} . 取其中一半继续磁力搅拌, 另一半则静置放置, 以考察搅拌因素对聚苯胺 - 硫酸钡复合纳米粒子形貌的影响. 反应 24 h 后终止反应, 后处理步骤同 1.2 节.

分步合成法: 取等体积 (100 μL) 氯化钡/ 盐酸溶液和硫酸溶液 (氯化钡和硫酸的浓度均为 0.1 mol L^{-1}) 依次加入到 20 mL 0.05 mol L^{-1} 的 AOT/ 异辛烷溶液中, 磁力搅拌至澄清透明, 记为反胶束 A; 另取 20 mL 0.05 mol L^{-1} 的 AOT/ 异辛烷溶液, 依次加入等体积 (100 μL) 的 0.2 mol L^{-1} 苯胺/ 盐酸溶液和 0.2 mol L^{-1} 过硫酸铵/ 盐酸溶液, 记为反胶束 B. 将 A, B 两种反胶束溶液混合, 继续搅拌, 后处理步骤同 1.2 节.

1.4 聚苯胺 - 氯化银复合纳米粒子的合成

向 30 mL 浓度为 0.05 mol L^{-1} 的 AOT/ 异辛烷溶液中依次加入等体积 (100 μL) 的 0.2 mol L^{-1} 苯胺/ 盐酸溶液、 0.1 mol L^{-1} 硝酸银溶液和 0.2 mol L^{-1} 过硫酸铵/ 盐酸溶液, 剧烈搅拌使其混合均匀. 后处理步骤同 1.2 节.

1.5 表征

反应混合物在室温下搅拌 24 h 后加入甲醇终止反应, 反胶束被破坏, 油、水两相分离, 静置沉淀, 取出有颜色的一相 (含有聚苯胺 - 硫酸钡或聚苯胺 - 氯化银复合纳米粒子) 用蒸馏水稀释, 滴几滴在铜网上, 用红外灯烤干, 在 HITACHI 7500 透射电子显微镜下观察样品形貌, 加速电压 80 kV.

MAGNA560 型红外光谱仪, KBr 压片法, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 8 次. 756MC 型紫外可见光谱仪, 以 DMSO 空白溶液做参比测产物的紫外可见吸收. Siemens D5005 X 射线衍射仪, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, Cu K α , 扫描范围 $5^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$.

分别取 0.5 g 的固体粉末, 在 20 MPa 压力下压制成直径 13 mm 的薄片, 使用 SDY-I 型四探针仪测定产物的电导率.

2 结果与讨论

2.1 产物的尺寸与形貌

2.1.1 聚苯胺 - 硫酸钡复合纳米粒子的形貌

图 1 是采用一步合成法得到产物的 TEM 照片, 其中图 1a 为搅拌 24 h 条件下的产物, 从图中可以看出, 采用搅拌方式制备的纳米粒子呈球形, 粒径 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 而且大小比较均匀; 图 1b 和图 1c 为不搅拌静置 24 h 条件下的产物 (这两张电镜照片来自同一个样品的同一个铜网上的不同区域, 放大倍数不同). 由图可见, 静止方式合成的粒子, 形貌不规则, 粒径分布也不够均匀. 说明在没有搅拌的情况下, 反胶束分子之间碰撞的几率有很大差别, 在静电引力作用下发生碰撞或碰撞次数较多的反胶束水池内的粒子发生聚集, 自组装成较大的有序形态的结构, 这时产物表现出比较规则的形状 (如图 1c 中的梭状), 反之粒子较小 (如图 1b), 结果导致静止方法制备的产物尺寸分布不均匀. 我们在不同反胶束体系中利用一步静止法制备聚苯胺 - 二氧化钛复合纳米粒子时也分别得到了具有不同形态的产物.

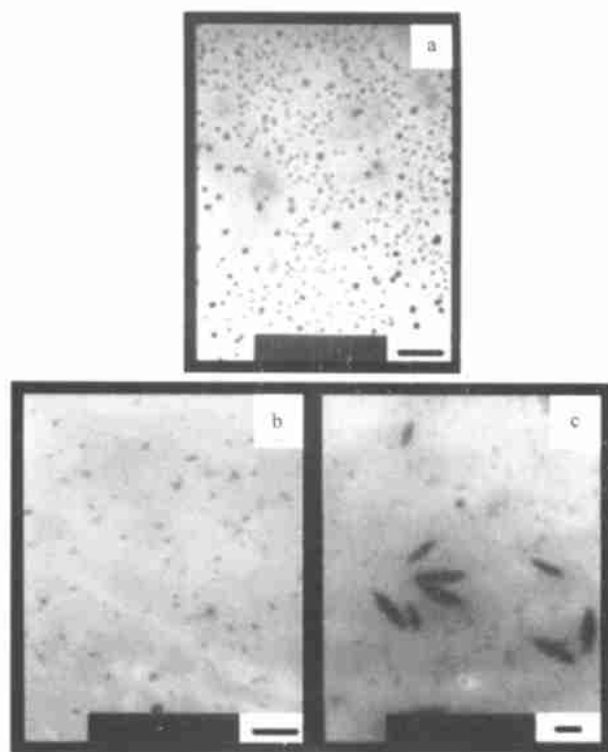


图 1 搅拌因素对 PANI/BaSO $_4$ 复合纳米粒子形貌的影响

a—搅拌; b, c—静置. 标尺 = 100 nm

Figure 1 Effect of stirring on the morphology of PANI/BaSO $_4$

a—Stirring; b, c—without stirring. Scale bar = 100 nm

图 2 为分步合成的聚苯胺 - 硫酸钡复合纳米粒子的 TEM 照片. 由图可见, 分步合成的复合纳米粒子粒径较大,

平均直径在 30 ~ 50 nm, 形状不规则. 这一现象的产生可以由反胶束水池相互碰撞的随机性解释: 在分步合成中, 当反胶束 B 与反胶束 A 混合时, 由于苯胺聚合反应的速度明显比无机反应速度慢, 所以在反胶束 A 中首先生成硫酸钡纳米粒子. 又由于并不是每个反胶束 A 的水池都可能均匀地与反胶束 B 的水池发生碰撞而交换物质, 因此不可能每个水池中的硫酸钡纳米粒子的表面都均匀地包覆有聚苯胺, 所以产物的尺寸和形状不均匀.

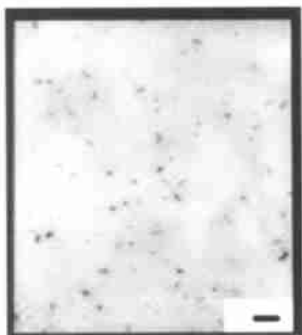


图2 分步合成法制备的 PANI/BaSO₄ 复合纳米粒子的 TEM 照片

标尺 = 100 nm

Figure 2 TEM image of two-step synthetic PANI/BaSO₄ nanocomposites

Scale bar = 100 nm

上述结果表明, 在形态控制方面, 若要合成粒径均匀, 形状规则的复合纳米粒子, 应在反应过程中始终伴随搅拌; 如果要合成具有有序形态的有机-无机复合纳米粒子, 则应该采取一步静止法以促进产物有序形态的形成.

2.1.2 聚苯胺-氯化银复合纳米粒子的形貌

从图3中可以看到聚苯胺-氯化银复合纳米粒子的粒径较小, 平均直径在 30 ~ 50 nm, 而且粒子均呈球形. 我们认为复合纳米粒子是在反胶束水池中引发生成的, 因为反应物均为水溶性物质, 反应只可能在反胶束水池内发生. 由于反胶束水池尺寸小且分布均匀, 有效地限制了复合纳米粒子的生长空间. 但是随着反应的进行, 包含有产物的反胶束之间的相互碰撞可能会使复合纳米粒子进一步长大.

2.2 红外光谱

在聚苯胺的 IR 图谱中可看到 3447 cm⁻¹ 处有 N—H 的伸缩振动吸收. 1587 cm⁻¹ 是醌式结构(Q) N=Q=N 的振动吸收; 1480 cm⁻¹ 处为苯环伸缩振动吸收, 即苯式结构(B) N—B—N 的伸缩振动吸收. 1587 cm⁻¹ 和 1480 cm⁻¹ 处的相对强度可以解释为聚合物中醌式结构与苯式结构的比值(Q/B) [12]. 1301 cm⁻¹ 为 —NH—(C₆H₄)—NH— 中 C—N 伸缩振动特征吸收峰. 1196, 1114, 1076 cm⁻¹ 处为 1,4 环上 C—H 面内弯曲振动, 830 cm⁻¹ 处为 1,4 环上 C—H 面外弯曲振动吸收. 这两点证明本文合成的聚苯胺属于对位聚合.

与聚苯胺的红外光谱相比, 聚苯胺-氯化银和聚苯胺-硫酸钡复合纳米材料的红外光谱中出现了聚苯胺的特征吸



图3 PANI/AgCl 复合纳米粒子的 TEM 照片

标尺 = 100 nm

Figure 3 TEM image of PANI/AgCl nanocomposites

Scale bar = 100 nm

收峰, 表明在复合纳米材料中存在着聚苯胺, 而且也是对位聚合. 与聚苯胺相比, 复合纳米材料的红外光谱中聚苯胺的特征吸收峰发生微弱移动, 这是引进的无机物氯化银和硫酸钡使聚合物链上电子云密度改变所致.

2.3 紫外-可见光谱

产物的 UV-vis 结果如图4. 图中 330 nm 处的吸收峰对应于苯环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 在 620 nm 处的较宽吸收是由于 $n-\pi^*$ 电子跃迁造成的紫外吸收. 复合物的紫外-可见光谱中出现了聚苯胺的特征吸收, 表明反胶束法合成的产物中含有聚苯胺. 对比图中的几条曲线发现, 当体系中含有无机物时, 处于 620 nm 的吸收峰均有不同程度的红移 ($b > c$), 这是由于无机物的引进改变了苯环上的电子分布, 使体系中电子分布更均匀, 形成了更大的共轭体系, 电子跃迁所需能量降低, 使吸收带向长波方向发生了红移, 这与无机物氯化银和硫酸钡的引入有关, 但总体上影响不大.

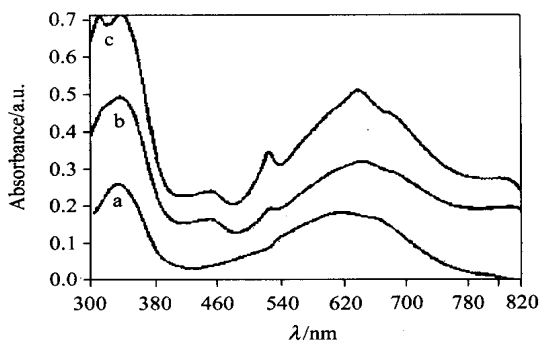


图4 紫外-可见光谱谱图

Figure 4 UV-vis absorption spectra

a — PANI; b — PANI/AgCl; c — PANI/BaSO₄

2.4 X射线粉末衍射

聚苯胺(图5a)在 $2\theta = 20.72^\circ, 25.74^\circ$ 分别出现两个衍射峰, 复合材料除出现聚苯胺的特征衍射峰外, 聚苯胺-氯化银复合纳米粒子(图5c)还在 $2\theta = 42.47^\circ, 55.98^\circ$ 分别出现氯

化银的衍射峰,对比无机物的 X 射线标准数据卡,它们分别属于氯化银(110)和(201)晶面衍射峰,但是该衍射峰不是很强,表明复合物中的氯化银只有部分结晶.聚苯胺-硫酸钡复合纳米粒子(图 5b)还在 $2\theta = 27.85^\circ, 30.96^\circ, 42.74^\circ$ 分别出现几个衍射峰,属于无定形.由于这种有机-无机复合材料未经焙烧,所以其中的无机物大部分为无定型态.

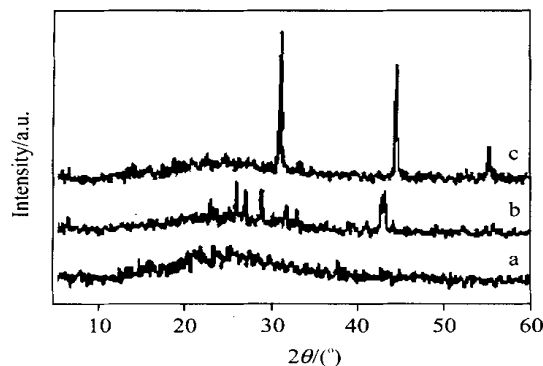


图 5 XRD 谱图

Figure 5 XRD pattern

a —PANI; b —PANI/BaSO₄; c —PANI/AgCl

2.5 电导率

测定产物电导率的结果为:聚苯胺-氯化银复合纳米粒子的电导率为 $0.12 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,聚苯胺-硫酸钡复合纳米粒子的电导率为 $0.058 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而聚苯胺的电导率 $0.499 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.这说明加入不导电的固态无机物将使聚苯胺的电导率降低.

3 结论

利用阴离子型表面活性剂 AOT 形成的反胶束作为微反应器成功地合成了聚苯胺-氯化银和聚苯胺-硫酸钡复合纳米粒子;考察了搅拌因素和不同合成步骤对聚苯胺-硫酸钡尺寸及形态的影响;利用 TEM, IR, UV-vis, XRD 和四探针电导率仪对产物进行了表征.其中 TEM 结果表明一步合成法制备的产物组成均一.在形态控制方面,若要合成粒径均

匀,形状规则的复合纳米粒子,应在反应过程中伴随搅拌;如果要合成具有有序形态的有机-无机复合纳米粒子,则应该采用一步静置法以促进产物有序形态的形成. IR, UV-vis 和 XRD 显示复合物中分别含有聚苯胺和相应的无机物.研究表明,反胶束法可以有效地应用于有机-无机复合纳米材料的制备.

References

- Xu, X.-L.; Yin, Y.-D.; Ge, X.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 478 (in Chinese).
(徐相凌, 殷亚东, 葛学武, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 478.)
- Boutonnet, M.; Kizhig, J.; Stenius, P. *Colloids Surf.* **1982**, *5*, 209.
- Sato, H.; Asaji, N.; Komasa, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 328.
- Bandyopadhyaya, R.; Kumar, R.; Gandhi, K. S. *Langmuir* **2000**, *16*, 7139.
- Yuan, S.-L.; Xu, G.-Y.; Cai, Z.-T. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 585 (in Chinese).
(苑世领, 徐桂英, 蔡政亭, 化学学报, **2002**, *60*, 585.)
- Zhang, H.-P.; Luo, J.; Huang, H.-G.; Wu, L.-L.; Lin, Z.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 624 (in Chinese).
(张红平, 罗瑾, 黄怀国, 吴玲玲, 林仲华, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 624.)
- Su, S.-J.; Noriyuki, K. *Synth. Met.* **2000**, *114*, 147.
- Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 85.
- Tang, B.-Z.; Geng, Y.-H.; Lam, J. W. Y.; Li, B.-S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1581.
- Sellinger, A.; Weiss, P. M.; Nguyen, A.; Lu, Y.; Assink, R. A.; Gong, W.; Brinker, C. J. *Nature* **1998**, *394*, 256.
- Liu, C.-Z.; Chu, Y.; Xing, S.-X.; Sui, X.-M.; Wu, Z.-S. *Chem. J. Chin. Univ.*, in press (in Chinese).
(刘成站, 褚莹, 邢双喜, 隋晓萌, 吴子生, 高等学校化学学报, 待发表.)
- Tang, J.-S.; Jing, X.-B.; Wang, B.-C.; Wang, F.-S. *Synth. Met.* **1988**, *24*, 231.

(A0307173 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)