

# 聚苯胺/氮化铬纳米复合材料的制备及表征

陆元元, 张 祺, 李耀刚, 朱美芳, 王宏志  
(东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:**以纳米氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )为原料,采用氨气氮化法制备了纳米氮化铬(CrN)粉体。通过原位聚合的方法,在冰水浴中制得CrN/聚苯胺(PANI)纳米复合材料。纳米CrN掺杂的聚苯胺电导率较聚苯胺提高了一个数量级,较文献报道TiN/PANI高一个数量级。

**关键词:**聚苯胺;氮化铬;纳米复合材料;电导率

中图分类号:TQ342.83

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)02-0054-02

## Preparation and characterization of PANI/CrN nano-composites

LU Yuan-yuan, ZHANG Qi, LI Yao-gang, ZHU Mei-fang, WANG Hong-zhi

(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Nano-sized CrN powder is prepared by the direct nitridation method from nano  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder, and polyaniline (PANI)/CrN nanocomposite with core-shell structure is prepared by in-situ chemical polymerization in ice bath, then characterized. The conductivity of the PANI/CrN nanocomposite doubles compared to that of pure PANI and PANI/TiN nanocomposite reported in documents.

**Key words:** PANI; CrN; nanocomposite; conductivity

近年来有机-无机纳米复合材料越来越受到人们的关注,其中导电聚合物被广泛用作复合材料的基体<sup>[1]</sup>。聚苯胺为三大常用导电聚合物之一,已用于防静电及电磁屏蔽材料、导电材料及导电复合材料、二次电池、发光二极管、光学器件及非线性光学器件等<sup>[2]</sup>。聚苯胺与无机粒子的纳米复合材料报道甚多,如聚苯胺/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料<sup>[3-4]</sup>、聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  纳米复合材料<sup>[5-6]</sup>、聚苯胺/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合材料<sup>[7]</sup>、聚苯胺/ITO 纳米复合材料<sup>[8]</sup>,在这些复合物中无机粒子多为氧化物。此外,碳纳米管、蒙脱土等无机材料也用来对聚苯胺进行改性,关于氮化物和聚苯胺的纳米复合材料报道较少,如 PANI/TiN 纳米复合材料<sup>[9]</sup>。CrN 不溶于水和酸、化学稳定性好、硬度高、颗粒致密、耐腐蚀性耐磨性能好,有良好的导电和导热性能,具有广泛的应用前景<sup>[10]</sup>。用 CrN 做核,形成核-壳结构的聚苯胺/CrN 纳米复合材料将提高聚苯胺的导电性,可望应用于电子材料方面。

## 1 实验部分

将沉淀法制备  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  纳米粉体放入石英舟中,

装入管式反应气氛炉,通入氨气,氨气流量为 1 L/min,升温至 900℃并保温 5 h,然后在氨气流动气氛中冷却至室温,得到 CrN 纳米粒子。将 CrN 纳米粒子(0~0.7 g)加入到 0.15 mol/L 并含有 1.86 g 苯胺单体的 HCl 溶液中,超声分散大约 1 h,将混合物移至三口瓶,并在冰水浴中冷却至零度,开始缓慢滴加 0.02 mol/L 过硫酸胺溶液,搅拌反应 6 h。所用苯胺、浓盐酸、过硫酸胺均为国产分析纯。反应所得产物用水和乙醇抽滤洗涤,60℃下真空干燥 12 h。

采用日本 RAX-10 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 CrN 及 PANI/CrN 复合材料的结构。采用红外光谱仪(IR)进行测试,用 KBr 压片制样。采用 JEM-2010 型电子显微镜观察 PANI/CrN 纳米复合材料的形貌及大小。采用 Model236 型低电流高电阻测量仪测量所得复合材料及纯聚苯胺的电导率,变换电压值,测量电流值,公式计算得出电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CrN 和 PANI/CrN 复合材料的 XRD

图 1(a)显示  $2\theta = 37.6^\circ, 43.69^\circ, 63.5^\circ$  处出现立

收稿日期:2007-09-24

基金项目:上海市科委浦江人才计划(05PJ14012)资助;教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-05-0419)资助;国家自然科学基金资助项目(NSF No. 50772022)

作者简介:陆元元(1982-),女,硕士生;李耀刚(1966-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事纳米粉体及复合材料研究,通讯联系人,021-67792342, yaogang\_li@dhu.edu.cn;王宏志(1970-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事无机纳米材料研究,通讯联系人,021-67792881, wanghz@dhu.edu.cn。

方晶相的 CrN 的衍射峰,分别对应于 CrN 的(111)、(200)、(220)晶面,表明经过氨气氮化过程得到了纯 CrN 粉体。图 1(b)中聚苯胺仅在  $2\theta = 15.52^\circ$ 、

$23.46^\circ$ 、 $25.34^\circ$ 有衍射宽峰,表明经酸掺杂的聚苯胺基本为非晶态;图 1(c)同时出现了聚苯胺和 CrN 的衍射峰,说明合成了 PANI/CrN 复合材料。

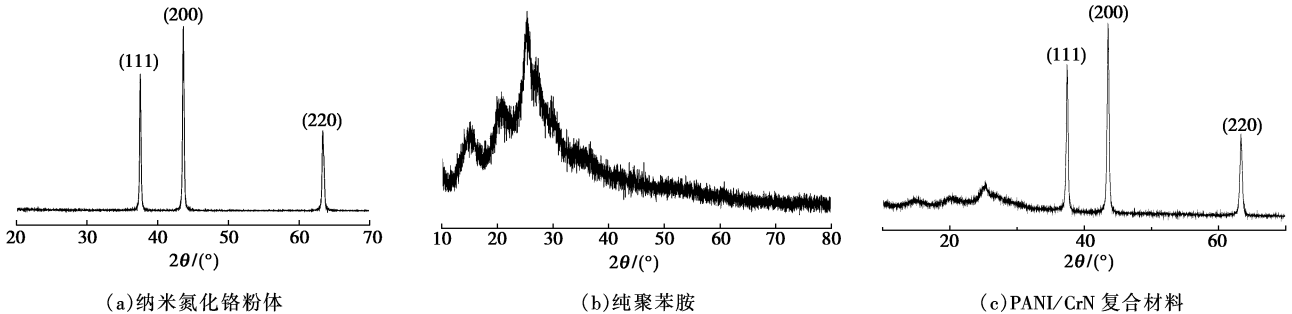
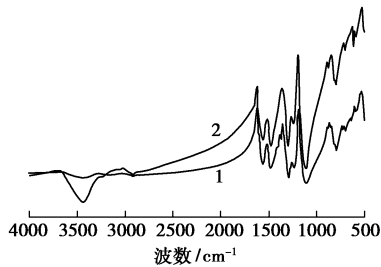


图 1 3 种物质的 X 射线衍射谱

2.2 红外光谱分析

图 2 谱线 1 中,波数为 3 446、1 562、1 483、(1 296、1 237)、1 109  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了较强的吸收峰,分别对应于 N—H、醌型环 C=C、苯型环 C=C、二次芳香胺 C—N、N=Q=N。与 PANI 相比,PANI/CrN 的吸收峰有一定的红移,其原因可能是聚苯胺分子包裹在 CrN 纳米粒子上,电子向 CrN 表面或者空穴转移,引起聚苯胺电子云密度下降,同时由于聚苯胺有全共扼的分子结构,这样的影响会随着共扼键影响到整个分子的振动频率而导致特征吸收峰向低频移动。



1—聚苯胺;2—聚苯胺包覆纳米氮化铬

图 2 聚苯胺与聚苯胺包覆纳米氮化铬的红外光谱

2.3 透射电镜照片

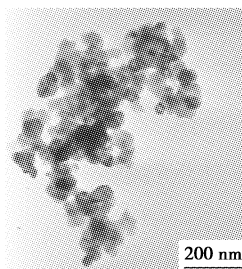


图 3 PANI/CrN 纳米复合材料的透射电镜照片

图 3 为 PANI/CrN 纳米复合材料的透射电镜照

片,图中深色部分为 CrN 纳米粒子,浅色部分为在 CrN 表面包覆着的聚苯胺,可以看出 CrN 分散性较好,聚合物粒子尺寸为 70~80 nm,颗粒粒径分布较为均匀。

2.4 电导率测试

用低电流高电阻测量仪测试聚苯胺及聚苯胺/氮化铬纳米复合材料的电导率,结果表明,纯聚苯胺、CrN 质量分数为 21%、27% 的 PANI/CrN 纳米复合材料(记作:PANI/CrN-21、PANI/CrN-27)的电导率分别为 0.17、5.2、2.1 S/cm,可以看出 CrN 的加入提高了聚苯胺的电导率,使得复合材料的电导率比纯聚苯胺高一个数量级,与文献[9]报道的在冰水浴中合成的 PANI/TiN 复合材料的电导率相比,PANI/CrN-27 纳米复合材料的电导率比同等含量的 PANI/TiN 要高一个数量级。

比较这 3 个数据可以看出,随着 CrN 含量的变化复合材料电导率的变化趋势,先是提高纯聚苯胺的电导率,到一定含量复合材料电导率将达最大值然后下降,这主要是由于随着 CrN 含量的增加,过多的 CrN 将破坏聚苯胺链与链之间的连接性,势必影响到电子在复合材料中的传导过程,宏观上引起材料电导率的下降,这与文献[11]相符合。

3 结语

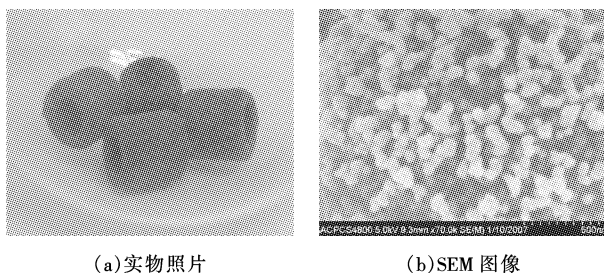
采用原位聚合法,以 CrN 纳米粒子作为苯胺聚合的核,苯胺单体在 CrN 纳米离子表面逐渐聚合增长,成功合成了 PANI/CrN 纳米复合材料。该复合材料的电导率比纯聚苯胺高一个数量级,并且复合材料的电导率随 CrN 含量的增加而增加,当 CrN 含量超过一定程度的时候,复合材料的电导率开始降低。

(下转第 57 页)

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物性表征

从图1可以看出,所制样品为球形,细小、均匀,平均粒径为40~50 nm,且均匀地分散于载体上,有少许部分的团聚现象,这可能是由于其粒径小,比表面积大,因而具有较大的表面能,它们倾向于聚集在一起以降低表面能,使其更加稳定。



(a) 实物照片

(b) SEM 图像

图1 纳米镍催化剂

### 2.2 对硝基甲苯的还原研究

在反应过程中,用GC检测体系,图2是反应结束阶段的GC图谱。

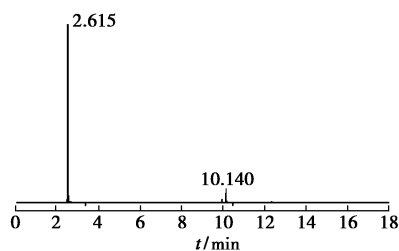


图2 反应结束阶段的GC图谱

在反应结束阶段只有溶剂峰和单一的产物峰。

(上接第55页)

### 参考文献

- [1] Kousik Dutta, S K De. Optical and nonlinear electrical properties of SnO<sub>2</sub>-polyaniline nanocomposites[J]. *Material Letters*, 2007, 61(27): 4967 - 4971.
- [2] 陆珉,吴益华,姜海夏.导电聚苯胺的特性及应用[J]. *化工新型材料*, 1997, 25(11): 16 - 20.
- [3] Alam J, Riaz U, Ahmad S. Effect of ferrofluid concentration on electrical and magnetic properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanocomposites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, 314: 93 - 99.
- [4] Xue Wenyan, Fang Kun, Qiu Hong, *et al.* Electrical and magnetic properties of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline nanocomposite pellets containing DBSA-doped polyaniline and HCl-doped polyaniline with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Synthetic Metal*, 2006, 156: 506 - 509.
- [5] Yavuz A G, Gok A. Preparation of TiO<sub>2</sub>/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties[J]. *Synthetic*

转化率接近100%,反应后得产物389 mg,产率为97.7%。

## 3 结语

通过离子交换-还原法制备出负载型纳米镍催化剂,该方法简单易行。催化剂粒径分布较窄,而且在载体上分散较好,团聚现象不明显,且具有很高的催化活性。反应结束后可直接取出催化剂,分离简单易行。催化剂可重复使用3次以上。

### 参考文献

- [1] Max L, Paul R, Jörg W. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide hydroxide catalyst: I. The reduction of monosubstituted nitrobenzenes with hydrazine hydrate in the presence of ferrihydrite[J]. *Appl Catal A: General*, 1998, 172: 141 - 148.
- [2] 左东华,张志琨,崔作林.纳米镍在硝基苯加氢中催化性能的研究[J]. *分子催化*, 1995, 9(4): 298 - 302.
- [3] 左东华,张志琨,崔作林,等.纳米镍稀土薄壳式粒子在硝基苯加氢中的催化性能[J]. *催化学报*, 1996, 17(2): 166 - 169.
- [4] Zheng H G, Liang J H, Zeng J H, *et al.* Preparation of nickel nanopowders in ethanol-water system (EWS) [J]. *Mater Res Bull*, 2001, 36: 947 - 952.
- [5] Chou K S, Huang K C. Studies on the chemical synthesis of nanosized nickel powder and its stability[J]. *J Nanoparticle Res*, 2001, 3: 127 - 132.
- [6] Gao J Z, Guan F Y, Zhao C, *et al.* Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity[J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 215 - 219.
- [7] 杜艳,陈洪龄,陈日志,等.高活性纳米镍催化剂的制备及其催化性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(4): 515 - 518. ■
- [8] Zhang Xiuqin, Yan Guolun, Ding Hanming, *et al.* Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ultrathin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 102(2/3): 249 - 254.
- [7] Teoh G L, Liew K Y, Mahmood W A K. Preparation of polyaniline-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites nanofibers with controllable conductivity[J]. *Material Letters*, 2007, 61(27): 4947 - 4949.
- [8] Leon-Silva U, Nicho M E, Hu Hailin, *et al.* Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films[J]. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2007, 91(15/16): 1444 - 1448.
- [9] Qiu Yu, Gao Lian. Novel polyaniline/titanium nitride nanocomposite: controllable structures and electrical/electro-chemical properties [J]. *J Phy Chem B*, 2005, 109: 19732 - 19740.
- [10] 胡国荣,李国,彭忠东,等.超细氮化铬制备方法的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2006, 16(3): 45 - 48.
- [11] 赵戈,傅相锴,马丽华.聚苯胺/nano-ATO导电复合材料的原位聚合与表征[J]. *精细化工*, 2006, 23(6): 540 - 544. ■
- [6] Metals, 2007, 157(4/5): 235 - 242.