

聚吡咯/纳米氧化钇复合材料的 结构与性能研究

张玉泉¹ 于跃华¹ 丁雪佳¹ 崔国强² 刘丽敏³ 李长江³

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029; 2.陕西省西北机械厂,陕西 西安 722405;
3.北京化工大学理学院,北京 100029)

摘要:用在位分散聚合法制得具有核壳结构的聚吡咯/纳米氧化钇复合材料,红外光谱和拉曼散射分析表明纳米氧化钇与聚吡咯之间存在化学作用,红外光谱有明显的蓝移现象,它们的反应发生在氮原子上。而随着 Y_2O_3 的加入,电导率呈下降的趋势。

关键词:聚吡咯;氧化钇;纳米复合材料;电导率

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0044-03

Structure and properties of polypyrrole/yttria nanocomposite material

ZHANG Yu-quan¹, YU Yue-hua¹, DING Xue-jia¹, CUI Guo-qiang², LIU Li-min³, LI Chang-jiang³

(1. College of Material Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Northwest Machinery Plant of Shaanxi Province, Xi'an 722405, China;

3. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A polypyrrole/yttria nanocomposite material with core-shell structure was synthesized by using in-situ dispersive polymerization of pyrrole monomer in a soliquid, which contains well-dispersed Y_2O_3 nanoparticles prepared by the sol-gel method. Raman scattering spectroscopy and the infrared spectrum, which showed the nanocomposites had a blue shift compared with polypyrrole, proved that there was a chemical action between polypyrrole and yttria on N atoms. And the electrical conductivity of polypyrrole/yttria decreased after adding yttria into it.

Key words: polypyrrole; yttria; nanocomposite material; electrical conductivity

导电聚合物复合材料在通信、医药、航天、军事领域有着良好的应用前景,而导电聚合物纳米复合材料是纳米材料研究的热点。在导电高分子材料中,聚吡咯(PPy)由于合成简便,抗氧化性能良好,有较高的电导率,易成膜柔软等优点倍受人们的关注^[1],目前已经有很多关于聚吡咯纳米复合材料的报道,如与钼磷酸盐和磺酸等的复合^[2-3],但有关聚吡咯(PPy)与稀土氧化物的纳米复合研究工作尚未见报道。笔者用在位分散聚合法得到了聚吡咯/纳米氧化钇具有核壳结构的复合材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硬脂酸,天津汉沽区海中化工厂;硝酸钇,上海化学试剂公司;吡咯,北京理工大学宏宇化工公司;三氯化铁,天津市天大化工实验厂,以上试剂均为分

析纯。

1.2 纳米 Y_2O_3 的制备

称取一定量的硬脂酸加热熔融,加入硝酸钇溶解后冷却成凝胶。将此凝胶分别于 350、600℃ 马福炉中灼烧,然后在 750℃ 热处理,研磨后得到 Y_2O_3 纳米晶粉末。

1.3 PPy 与纳米 Y_2O_3 的复合

将 Y_2O_3 纳米微粒通过超声波分散于 100 mL 2.0 mol/L 的盐酸中,此分散液体系在三口烧瓶中高速搅拌 1 h。将一定量吡咯注射进三口烧瓶,然后将一定量的三氯化铁溶解在盐酸中,用滴液漏斗缓慢加入到烧瓶中。滴加完毕后在室温反应 3 h,反应结束后过滤,依次用 2.0 mol/L 盐酸和水洗涤^[4]。产品在烘箱中干燥 12 h。

1.4 测试方法

使用透射电镜(日立 H-800 型)和 X 射线衍射

收稿日期:2003-09-26

作者简介:张玉泉(1967-),男,硕士生,工程师,通讯联系人,zhangyuquan@mail.china.com,主要从事功能高分子方面的研究;李长江(1941-),男,博士,教授,博导,主要从事导电高分子方面的研究,cjli@buct.edu.cn。

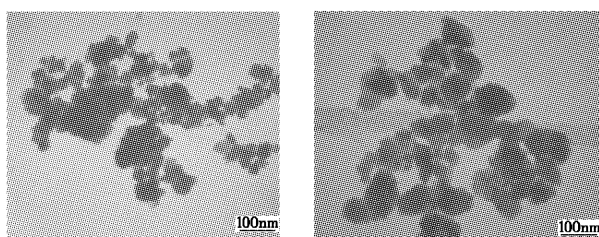
仪(日本理学 D/max 2500VB)、傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 5DXC)测试和观察纳米 Y_2O_3 和 PPy/纳米 Y_2O_3 复合物。而拉曼光谱仪(美国 SPEX1403)激光光源为 Ar^+ 产生的波长为 488.0 nm 的蓝光激光束。用标准四电极法测复合材料的电流-电压关系,计算电导率。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜和 X 射线衍射分析

2.1.1 粒子形貌与粒径分析

从电镜照片图 1 中可以看出,所得到的纳米 Y_2O_3 粒径比较小,其中 350℃ 灼烧、600℃ 热处理得到的纳米颗粒尺寸约为 25 nm 左右,且分布比较均匀。在 350℃ 灼烧、750℃ 热处理得到的纳米颗粒约为 80 nm。



(a) 350℃ 灼烧, 600℃ 热处理后 (b) 350℃ 灼烧, 750℃ 热处理后

图 1 纳米氧化钇的透射电镜照片

2.1.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析结果如图 2 所示,可看出得到的 Y_2O_3 为晶体,其 d 值与 JCPDS(25-1200)所列 d 值一致,属于立方晶系^[5]。

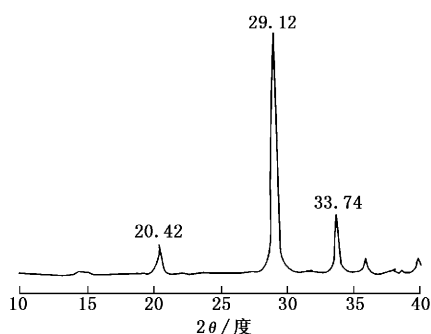


图 2 Y_2O_3 纳米晶的 X 射线衍射图

2.1.3 PPy 与纳米氧化钇复合物的电镜测试

将 PPy 与纳米氧化钇复合后所得产品在烘箱内烘干后为松散的块状料,研磨成粉末,在电镜下观察发现有明显的核壳结构存在,如图 3 所示。复合后粒子的粒径约为 80 nm,处于中心的为具有一定几何形状的氧化钇纳米颗粒,在电镜下观察颜色较深,

聚合物包覆在纳米颗粒外,在电镜下观察颜色较浅。 Y_2O_3 纳米微粒有一定几何形状,颜色较深,这是因为聚合物元素的原子序数都较少所致^[6]。理想状态是所有的 Y_2O_3 纳米微粒外边均包裹着均匀分布的聚合物,但实际上只有部分 Y_2O_3 纳米微粒外边包裹着聚合物。

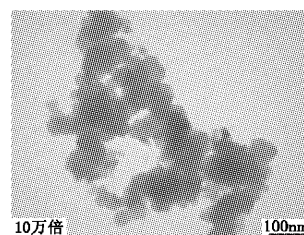


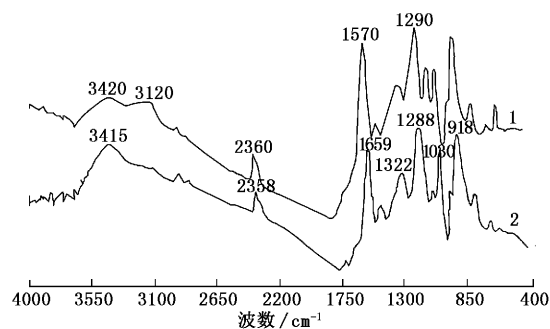
图 3 PPy 与纳米 Y_2O_3 的复合物的电镜照片

2.2 复合率的计算

在马福炉中灼烧包裹聚吡咯的纳米微粒,剩下的粉末为 Y_2O_3 ,称重可得复合率。结果表明几乎所有加入的纳米颗粒都参与了聚吡咯/ Y_2O_3 的复合物中,例如在 0.1 g Y_2O_3 纳米颗粒与 1 mL 吡咯的反应中,复合率达 9.27%。

2.3 红外分析 (FTIR)

在图 4 谱线 1 中 3 415、3 420 cm^{-1} 附近的吸收峰对应着吡咯环上的 N—H 吸收峰,1 559 cm^{-1} 较强的吸收峰为吡咯环上的 C=C 伸缩振动,1 322 cm^{-1} 为吡咯环上的—C—N 伸缩振动,1 300、1 242 cm^{-1} 为聚吡咯中 C—N 伸缩振动吸收峰,其余的峰为吡咯的指纹特征峰^[7]。



1—复合 Y_2O_3 的 FTIR 吸收光谱;
2—未加入 Y_2O_3 的 FTIR 吸收谱图

图 4 红外光谱对照图

与没有加入 Y_2O_3 的红外吸收光谱比较,各吸收峰都有不同程度的蓝移,笔者推测,这主要是由于纳米颗粒的小尺寸效应和量子尺寸效应导致的。在 PPy 与 Y_2O_3 的复合过程中,它们之间有化学键的结合,会影响与之结合的原子的振动频率,而聚吡咯具有一种全共轭的分子结构,这种影响会随着大 π 键

而影响整个分子链的振动频率,导致蓝移。在谱线2中,N—H键的振动在红外光谱中表现在 3412 cm^{-1} 处,而在谱线1中, Y_2O_3 与聚吡咯复合后,这个峰的强度变小了,说明N—H键一部分已经变成其他形式存在了。在 3120 cm^{-1} 处出现一个峰,据推测这是N—H转化的一部分所致,其形式应为 $\text{N}\cdots\text{Y}\cdots\text{O}$ 。

2.4 拉曼光谱分析

图5为聚吡咯/ Y_2O_3 纳米复合材料的拉曼光谱。与前人的工作比较^[8-10],图中 1576 cm^{-1} 峰对应着吡咯结构中C=C的伸缩振动, 1360 cm^{-1} 对应着吡咯环的振动。 1038 cm^{-1} 处的峰是由氧化态的吡咯环引起的。与前面的红外光谱测试的结果在 3410 cm^{-1} 处对应的N—H键的峰消失这一现象相比较,可以推测这是由于聚吡咯与 Y_2O_3 复合后有化学键的作用,得到的伸缩振动引起的。从结构和光谱上分析, Y_2O_3 与聚吡咯之间的化学键的作用应发生在 $\text{N}^+\cdot$ 处。

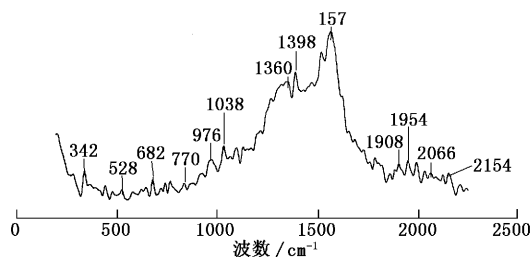


图5 复合纳米材料的拉曼光谱

2.5 复合材料的电导率

纯聚吡咯的导电性能很低,其电导率为 $0.01\sim 0.1\text{ S/cm}$,加入掺杂剂后导电性能迅速增加,如掺杂 FeCl_3 则电导率可达 $10\sim 25\text{ S/cm}$,本实验中 FeCl_3 既是掺杂剂又是氧化剂。从表1可以看出纳米氧化钇的加入,降低了聚吡咯的导电性能,使复合材料的电导率下降了2个数量级,这说明纳米氧化钇的加入,使聚吡咯的共轭大 π 键的共轭程度减小,从而使复合材料的导电性能降低,而且随着 Y_2O_3 的比例的增大,复合材料的电导率呈下降趋势,当掺杂比例到一

定比例时,电导率的变化不大。

表1 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 的掺杂比例和电导率的关系

$m(\text{Y}_2\text{O}_3) : m(\text{PPy})$	电导率/ $10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
5:95	3.42
10:90	2.21
15:85	1.67
20:80	1.45
25:75	1.43
30:70	1.42

3 结论

在聚吡咯/氧化钇复合材料中,氧化钇纳米颗粒的加入使得聚吡咯复合材料的红外吸收发生较大程度的蓝移,在拉曼光谱中, 1038 、 976 cm^{-1} 附近产生有2个宽的散射谱带,对应着环的伸缩振动,说明聚吡咯与氧化钇之间有化学键合作用。复合材料的透射电镜照片表明,纳米微粒被聚吡咯包裹着形成核壳结构。

参考文献

(上接第36页)

参考文献

[1] Lipnizki F, Field R W, Po-Kiong Ten. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 153: 183 - 210.
 [2] O'Brien D J, Craig J C. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1996, 44: 699 - 704.

[1] 时雨荃,张淑芬,胡明,等.[J].高分子材料科学与工程,2001,17(1):1-4.
 [2] 樊莹,柳士忠.[J].无机化学学报,2002,18(6):20-24.
 [3] You Qingshen, Mei Xiangwan. [J]. Synthetic Matels, 1998, 96(2): 127 - 132.
 [4] 冷波,葛树琴,刘红波.[J].材料开发与应用,2002,17(2):13-15.
 [5] 张显,成来飞,张立同,等.[J].硅酸盐学报,2003,31(2):209-212.
 [6] 刘力,张立群,金日光.[J].中国稀土学报,2001,19(3):196-199.
 [7] Dudley H, Fleming W L.有机化学中的光谱方法[M].王剑波,施卫峰译.北京:北京大学出版社,1998.22-29.
 [8] 高劲松,陈箐,陈衍珍,等.[J].电化学,1995,1(4):389-396.
 [9] 陈凤恩,石高全,徐景坤,等.[J].光散射学报,2002,14(4):54-57.
 [10] Liu Yuchuan, Hwang Bingjoe. [J]. Synthetic Metals, 2000, 113(1-2): 203 - 207. ■
 [3] Birol G, Doruker P, Kirdar B, et al. [J]. Process Biochemistry, 1998, 33: 763 - 771.
 [4] Sing Kiong Nguang, Xiao Dong Chen. [J]. Biochemical Engineering Journal, 1998, 11: 131 - 136.
 [5] Taylor F, Kurantz M J, Goldberg N, et al. [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1997, 48: 311 - 316.
 [6] 钟月华,肖泽仪,黄卫星,等.[J].四川大学学报(工程科学版), 2003, 35: 49 - 53. ■