

# 磁性聚苯胺纳米微球的合成与表征\*

邓建国<sup>a,b</sup>, 彭宇行<sup>a,\*\*</sup>, 丁小斌<sup>a</sup>, 王建华<sup>b</sup>, 龙新平<sup>b</sup>, 李蓓<sup>c</sup>, 陈兴滋<sup>c,\*\*</sup>

(a. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; b. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900;

c. 香港理工大学手性和应用生物及化学开放实验室, 香港)

**摘要:** 报道了具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -聚苯胺磁性纳米微球的合成方法和表征结果. 微球同时具有导电性和磁性能. 在优化的实验条件下, 可得到饱和磁化强度  $M_s$  为 55.4 emu/g, 矫顽力  $H_c$  为 62 Oe 的磁性微球. 微球的导电性能随着微球中 Fe 含量的增加而下降. 微球的磁性能则随着 Fe 含量的增加而增大.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的粒径和磁性聚苯胺微球的粒径均在纳米量级. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子能够提高复合物的热性能. 实验表明, 磁流体和聚苯胺之间可能存在着一定的相互作用, 但这种相互作用较为复杂, 难于研究.

**关键词:** 聚苯胺; 磁性能; 导电性; 核/壳结构

**中图分类号:** TQ586.1 **文献标识码:** A

## 1 引言

有机导电、磁性材料由于其优异的性能而在诸如电池、电显示、分子电器件、非线性光学材料、传感器、电磁屏蔽材料和微波吸收剂等众多领域具有广阔的应用前景, 受到了材料科学界广泛的关注和研究<sup>[1]</sup>. 在众多的导电聚合物中, 聚苯胺(PANI)具有原料易得, 合成简便, 耐高温及抗氧化等众多优点. 且在不同的掺杂状态下的导电性相差很大, 可以是导体或绝缘体, 因而使其成为最有应用前景的导电聚合物之一. 近年来, 有机/无机导电材料的设计和合成研究得到了空前的发展. 许多有机/无机功能材料陆续被合成出来. Higuch 等报道了聚苯胺-过渡金属复合物的氧化还原性能<sup>[2]</sup>. Tang 合成了具有高的导电性和磁性能的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -聚苯胺纳米膜<sup>[3]</sup>. 朱春玲等合成了 PMMA/PbS/SiO<sub>2</sub> 复合纳米材料, 高聚物的引入不但有效防止了无机粒子的团聚, 并且提高了 PbS-SiO<sub>2</sub> 材料的热稳定性<sup>[4]</sup>. 程彬等报道了 PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合物的合成<sup>[5]</sup>. 李宏建等成功制备了填充碳纳米管/石墨的复合型电磁波屏蔽膜<sup>[6]</sup>. 徐存英等深入研究了表面包覆一层硬脂酸的钛酸钡纳米粉体的制备及性能<sup>[7,8]</sup>. Wu 等研究了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-聚苯胺复合材料的合成及性能<sup>[9]</sup>. 中国科学院北京化学研

究所刘靖等人研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -聚吡咯复合物的合成方法与性能<sup>[10]</sup>, 这种复合物具有高的导电性和磁性能. 但是, 这些合成的复合物大多采用共混的方法来合成, 其结构有不确定性, 因而其性能也具有不确定性<sup>[11,12]</sup>. 将磁流体( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )用聚苯胺包覆, 形成具有核壳结构的纳米微球有可能合成出具有优异性能的纳米复合材料, 它将同时具有导电性、磁性和纳米效应. 期望这种材料在导电材料、吸波材料、光电显示及静电屏蔽材料等方面具有应用前景. 我们设计了磁性聚苯胺纳米微球, 其结构示意图见图 1. 初步研究了磁性微球的电、磁性能和热稳定性. 期望为进一步研究磁性高分子材料提供新的思路.

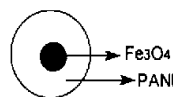


图1 磁性聚苯胺纳米微球结构示意图

Fig. 1 The structure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI nanomicrosphere

## 2 实验

### 2.1 主要原材料

磁流体(粒径 20 ~ 30 nm)由中国科学院成都有机化学研究所磁性材料研究室提供; 苯胺(AR, 成都化学试剂厂), 经减压蒸馏于 0 ~ 5°C 下保存待用;

\* 香港理工大学资助项目和中国工程物理研究院预研基金资助项目(20010549). \*\* 通讯联系人, E-mail: jg2001584@solu.com

收稿日期: 2001-06-04; 修回日期: 2002-03-10.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (上海化学试剂公司, AR) 直接使用. 十二烷基磺酸钠 (AR, 天津化学试剂一厂) 直接使用;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AR, 成都化学试剂四厂);  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (AR, 上海化学试剂二厂), 直接使用; 聚乙二醇 (PEG, 上海化学试剂公司, 分子量 4000、6000, 进口分装), 直接使用; 二次重蒸馏水.

## 2.2 磁性聚苯胺微球的合成

将经表面活性剂性或偶联剂处理后的磁流体加入装有冷凝管、氮气进出口的三颈瓶中, 按配方加入适量水、表面活性剂混合均匀, 超声分散后加入单体苯胺, 适当时间后, 加入引发剂引发聚合. 在  $0^\circ\text{C}$  反应 12 h, 磁分离, 用丙酮、乙醇清洗数次, 转入  $1.5\text{mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中掺杂 2 h, 同时除去微粒表面吸附的磁流

体, 磁分离, 样品在真空烘箱中于  $60^\circ\text{C}$  保持 24 h.

## 2.3 性能测试与表征

材料的结构由 FT-IR 红外分光光度计、飞利浦粉末 X 射线衍射仪、日立透射电子显微镜、UV - 3000 紫外-可见分光光度计测试; 材料的热性能由 TG 测试, 电性能由 HDV - 7C 恒压电导测试仪测试, 测试数据由 ZF - 10 数据收集处理软件处理.

## 3 结果与讨论

### 3.1 磁性聚苯胺微球的结构表征

图 2 是磁流体和磁性聚苯胺微球的透射电子显微镜照片 (TEM). 由图 2 可见, 磁流体的粒径多为  $20 \sim 30\text{ nm}$ , 磁性聚苯胺微球的粒径为  $70 \sim 100\text{ nm}$ ,

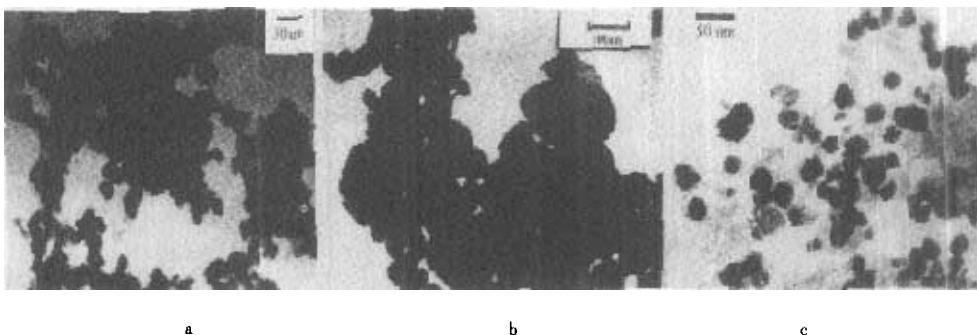


图 2 磁流体和磁性聚苯胺微球的透射电子显微镜照片

a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI, c.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI 复合物中回收的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fig. 2 TEM photographs of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI composite

a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI, c.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -recovering from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI composite

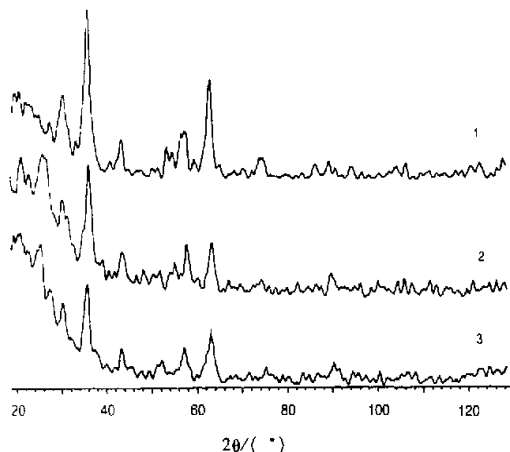


图 3 合成的磁性聚苯胺微球的 X 衍射图

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2.  $16.46\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$ , 3.  $28.19\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$

Fig. 3 XRD patterns of (1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (2)  $16.46\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$

and (3)  $28.19\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$  in PANI composite

且呈多分布状态. 将微球壳层的聚苯胺用 N-甲基吡咯烷酮溶解下来, 然后再用透射电镜观察其形貌, 发现其形貌与磁流体的形貌基本相同, 见图 3C. 由此证明, 我们所合成的磁性聚苯胺微球为核壳结构. 粉末 X 衍射图证明微球中含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 其结果见图 3. 按 Scherrer<sup>[13]</sup> 公式

$$\beta = k\lambda/D\cos\theta$$

式中,  $\lambda$  为 X 射线波长;  $k$  为峰形因子;  $D$  为晶体的平均粒径;  $\theta$  为 Bragg 衍射角;  $\beta$  为半峰宽.  $k$  值取决于几个因素, 如果峰形不确定, 其值一般取 0.89. 由此可以计算出磁流体的平均粒径. 取衍射峰  $2\theta = 62.51^\circ$  来计算, 磁流体的平均粒径约在  $20 \sim 24\text{ nm}$ . 这与透射电镜下所测得的结果基本相一致.

### 3.2 磁性聚苯胺微球的电性能和磁性能

微球内磁流体浓度对磁性聚苯胺微球的电性能

和磁性能有直接的影响,其结果见表1.微球的导电性随着磁流体含量从0.91%增加到20%,导电性从 $5.55 \times 10^{-3}$  s/cm下降到 $1.04 \times 10^{-4}$  s/cm.我们认为有两种因素影响了复合物的室温导电性:一是因为磁流体是非导电性的,其含量的增加必然引起复合物导电性的下降.第二个原因是复合物中聚苯胺

掺杂程度的降低.这也是引起复合物电性能下降的主要因素.聚苯胺的掺杂程度可以用复合物中的S/N摩尔比来度量.随着微球中铁含量的增加,S/N越来越小,亦即掺杂程度逐渐下降.复合物的磁性能则随着复合物中磁流体含量的增加而增加,其矫顽力 $H_c$ 在8~62 Oe,结果见表1.

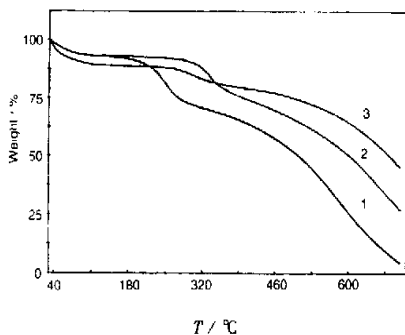
表1 聚苯胺及其复合物的导电性和元素分析

Table 1 Conductivity and elemental analysis date of PANI polymer and PANI, PANI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite

Sample No	Conductivity/ ( $10^{-4}$ s/cm)	$M_n$ /(emu/g)	$H_c$ /Oe	Element content/%			S/N	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /%
				C	S	N		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								100
PANI	55.5			64.87	4.54	6.39	0.31	
1	15.3	4.22	8.12	55.28	3.65	5.86	0.27	9.12
2	5.85	6.47	11.17	47.26	3.12	5.34	0.25	16.46
3	2.41	15.93	19.7	41.16	2.47	4.41	0.24	23.55
4	2.03	26.73	32.62	36.68	1.78	4.03	0.19	28.19
5	1.04	55.4	61.83	21.01	0.79	3.90	0.09	43.86

### 3.3 磁性聚苯胺的热稳定性

磁性聚苯胺微球的热分析结果表明,磁流体能够提高复合物的热稳定性,如图4所示.纯的聚苯胺热解温度是476℃,含有16.46%磁流体的热解温度

图4 PANI和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI纳米材料的热重曲线

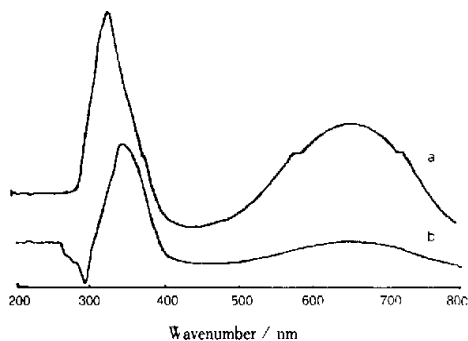
1. PANI.
2. 含16.46% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的PANI复合物.
3. 含28.19% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的PANI复合物.

Fig. 4 The TG of PANI and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI nanocomposite

1. PANI.
2. PANI composite with 16.46% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
3. PANI composite with 28.19% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

为531℃,含28.19%磁流体的复合物的热解温度则为561.9℃.这一现象表明磁流体与聚苯胺之间可能存在某种相互作用.聚合物的紫外光谱同时也证明了这个结论.含2%磁流体的紫外吸收红移10 nm,其结果见图5.但是,这种相互作用难于研究,目前还

没有见到有关这方面研究的报道.我们对这方面的研究正在进行之中.

图5 PANI和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI复合物的紫外光谱A. PANI, b. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANIFig. 5 The UV spectrum of PANI and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI nanocomposite

### 参考文献

- [1] Kawaguchi H. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**: 1171
- [2] Higuchi M, Imoda D, Hirao Toshikazu. *Adv. Mater.*, 1996, **29**: 8277
- [3] Tang B Z, Geng Y H, Lam J W Y, Li B S. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 1581
- [4] Zhu Chunling (朱春玲), Jiang Wanquan (江万权), Hu Yuan (胡源), Yang Lin (杨林), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 335
- [5] Chen Bin (程彬), Zhu Yurui (朱玉瑞), Jiang Wanquan

- (江方权), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 359
- [6] Li Hongjian (李宏建), Peng Jingcui (彭景翠), Che Xiaohua (陈小华), Xia Hui (夏辉), Hu Aixi (胡艾希). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 211
- [7] Xu Cunying (徐存英), Zhang Pengxiang (张鹏翔), Hong Pinjie (洪品杰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 227
- [8] Xu Cunying (徐存英), Zhang Pengxiang (张鹏翔), Hong Pinjie (洪品杰), Dai Shushan (戴树珊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 361
- [9] Wu C G, Degroot D C, Marcy H O, *et al.* *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 1992
- [10] Liu J, Wan M X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**: 2734
- [11] Wan M X, Li J C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1998, **36**: 2799
- [12] Wan M X, Fan J H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1998, **36**: 2749
- [13] Klong H P, Alexander L E. *X - Ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1954.

## Preparation and Characterization of Magnetic Polyaniline Microspheres\*

Deng Jianguo<sup>a,b</sup>, Peng Yuxing<sup>a\*\*</sup>, Ding Xiaohong<sup>a</sup>, Wang Jianhua<sup>b</sup>,

Long Xinping<sup>b</sup>, Li Pei<sup>c</sup>, Albert S. C. Chan<sup>c\*\*</sup>

(a. Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Academic Institute of China, Chengdu 610041;

b. The Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 919-311, 621900;

c. Open Laboratory of Chirotechnology and Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

**Abstract** The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles primarily prepared by precipitation-oxidation method, and the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI nanoparticles with core-shell structure is synthesized via an in-situ polymerization of aniline monomer in an aqueous solution, which contains well-dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and surfactant NaBS. The particles are almost spherical with diameters ranging from 20 ~ 30 nm. These particles are polydisperse and some of them agglomerated due to magneto-dipole interactions between particles. TEM micrographs of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI nanoparticles, which is quite polydispersed. 70% ~ 80% of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI particles are ranged from 70 ~ 100 nm in diameter. In order to identify the core-shell structure of nanoparticles, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI powder composite was dissolved with N-methyl-2-pyrrolidone, which is a good solvent for PANI, and observed by TEM again. The micrograph was similar to the micrograph of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles. This result indicated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI nanoparticle was core-shell structure. The core is  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the shell is composed of PANI.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content was found to affect significantly on both conductivity and magnetization of the resulting PANI composites. When 9%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was incorporated into PANI, the conductivity of PANI composite was greatly reduced from  $5.55 \times 10^{-3} \sim 1.53 \times 10^{-4}$  s/cm. Further increasing of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content from 16% ~ 44%, results in slight reduction of the conductivity at room temperature. The decrease in conductivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI composite with increasing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content was due to a decrease in the doping degree, assigned as S/N ratio. The S/N ratios decrease from 0.31 to 0.09 with increasing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content from 0 to 44%. The magnetic properties of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI nanocomposite depend on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content. Increasing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  content from 0 to 44 considerably increases both the saturated magnetization ( $M_s$ ) and the coercive force ( $H_c$ ) from 0 ~ 55.4 emu/g and 0 ~ 62 Oe, respectively. Since PANI powder is not magnetic, the magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles are attributed to the ferromagnetic properties. The magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles can improve the thermal stability of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyaniline nanocomposites due to interaction between  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles and polyaniline chains.

**Key words** Polyaniline, Ferromagnetic properties, Conductivity, Core/shell structure

\* Project supported by Hong Kong Polytechnic University ASD Fund and Chinese Academy Engineering and Physics Fund (20010549).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: jg2001584@sohu.com