

# 超微镍粒子/聚苯胺纳米复合材料制备及其表征

方 鲲<sup>a, b</sup>, 李守平<sup>a</sup>, 崔陇兰<sup>a</sup>, 毛卫民<sup>b</sup>, 吴其晔<sup>a\*</sup>

( a. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042 ;

b. 北京科技大学材料科学与工程学院材料系, 北京 100083 )

关键词: 超微镍粒子; 聚苯胺; 微乳液; 纳米复合粒子

中图分类号: TQ586.1 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Ultrafine Nickel Particles/Polyaniline Nanocomposite Materials

Fang Kun<sup>a, b</sup>, Li Shouping<sup>a</sup>, Cui Longlan<sup>a</sup>, Mao Weimin<sup>b</sup>, Wu Qiye<sup>a\*</sup>

( a. Department Polymer Science Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042 ;

b. Department Material Science Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083 )

**Abstract** The ultrafine nickel particles/polyaniline nanocomposite materials were synthesized in situ polymerization by two step series W/O inverse microemulsion systems. As the first step, the ultrafine nickel nanoparticles whose diameter is 10 ~ 30 nm were prepared by the W/O inverse microemulsion systems and by the reduction. As the second step, the monomer aniline salt (  $AnH^+ Cl^-$  ) entered into the polar waterpools where contained nickel nanoparticles and the ultrafine nickel particles/Polyaniline nanocomposite materials whose diameter is 50 ~ 100 nm had been obtained by in situ polymerization. These nanocomposite materials were measured to characterize and the micromorphology, microstructure and physical interaction of the both ultrafine nickel particles and polyanilines were studied by transmission electron microscopy ( TEM ), XRD, infraed spectrum ( IR ).

**Key words** Ultrafine nickel particle, Polyaniline, Inverse microemulsion systems, Nanocomposite particles

反相微乳液法( inverse microemulsion systems, W/O 型)是制备纳米复合材料有效而简单的液相化学制备方法<sup>[1, 2]</sup>. 本工作首次采用两步连续反相微乳液法原位聚合制备超微镍粒子( Ni )/聚苯胺( PANI )纳米复合材料. 首先, 利用无机化合物之间的氧化还原反应, 将十二烷基苯磺酸钠( DBS )和  $NiCl_2$  溶液按一定比例加入锥形瓶中, 再加入异戊醇和正庚烷混合溶剂, 常温下电磁力搅拌, 体系变得半透明( 淡黄色)形成微乳溶液( W/O 型)称为( A ); 然后再配制 DBS 和  $NaBH_4$  与异戊醇和正庚烷混合溶剂, 形成微乳溶液( W/O 型)称为( B ); 两步连续反相微

乳液法中第一步发生还原反应, 在装有回流冷凝管、搅拌器及恒压滴定漏斗的三口烧瓶中, 加入( A ), 水浴 60℃ 下预热 10 min, 再从恒压滴定漏斗中滴加( B ), 60 ~ 70 min 内滴加完毕, W/O 型微乳液的水核( waterpools )或纳米反应器( nanoreactor )中发生还原反应制备超微的镍粒子( 属于融合反应机理 ), 微乳液颜色由浅色黄变成黑色, 形成微乳液( C ); 第二步发生原位聚合反应, 用盐酸调节 pH = 3 ~ 4 的苯胺单体水溶液缓慢滴加入( C )中, 充分搅拌, 使其苯胺盐酸盐(  $AnH^+ Cl^-$  )进入水相中; 另用一恒压滴定漏斗滴加适量的过硫酸铵水溶液, 10 ~ 15 min 滴加

完毕,继续搅拌 30 ~ 40 min,颜色逐渐加深,由固-液吸附作用而形成聚合单体吸附在镍粒子表面上,在引发剂作用下,原位发生阳离子氧化聚合反应(属于渗透反应机理)。反应完成后,室温静置约 24 h;最后用丙酮破乳,并用甲醇和水混合溶液、去离子水反复洗涤,减压抽滤至滤液澄清无色,然后在 40 ~ 50℃真空干燥箱中烘干约 48 h,得到黑色粉末状产物。

采用透射电镜(JEM-2000EX,日本电子公司)观察原位聚合后形成的纳米复合微粒尺寸及形态结构特征;采用 X 射线衍射仪(日本理光 Regaku D/Max IIB 型)表征纳米复合微粒特征衍射峰;采用红外光谱(PE1760-X,PE 公司)表征超微镍粒子对 PANI 化学键特征峰值影响。

对未经破乳的微乳液中取样品经透射电镜(TEM)观察(如图 1a),图中灰色椭圆点(图 1a 中的 A)为水核,其直径  $D$  大约在 30 ~ 100 nm。其中,灰色椭圆内是水相,而椭圆外是油性溶剂介质,水相中小黑点(图 1a 中的 B)则为原位还原反应生成纳米尺寸的超微镍粒子,且呈球形,粒径  $d$  在 5 ~ 30 nm。小黑点的电子衍射(ED)斑点表明为晶型结构的镍粒子。由此证实,反相微乳液体系(W/O)中确实存在“纳米反应器”(nanoreactor),并在其中发生原位氧化还原反应,且控制反应条件可制备粒子尺寸小,粒径分布均匀的镍粒子。

本实验采用缓慢滴加溶液方式控制还原反应速

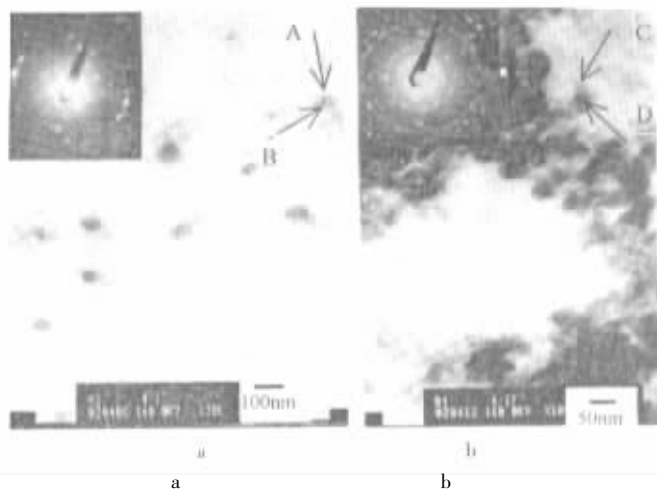


图 1 a. 未破乳的水核中纳米 Ni 粒子 TEM 照片;  
b. 破乳后的 Ni/PANI 纳米复合粒子 TEM 照片  
Fig. 1 a. TEM images of the waterpools containing ultrafine nickle particles in inverse microemulsion systems  
b. TEM images of the Ni/PANI nanocomposite particles material after breaking inverse microemulsion systems

率。以  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{Ni}^{2+}$  时,该还原反应有一定诱导期,反应开始时速率较慢,一旦还原出 Ni,结晶成核速率加快,粒子粒径增大。实验结果表明,控制反应条件如反相微乳液中水核的含水量、表面活性剂、助表面活性剂、 $\text{Ni}^{2+}$  浓度等都会对产物镍粒子的粒径有显著影响<sup>[3,4]</sup>。

图 1b 为具有代表性的 PANI 原位聚合包覆镍粒子形态结构特征。 $\text{Ni}^{2+}$  浓度及苯胺单体( $\text{An}$ )加入量不同,所得 Ni/PANI 纳米复合微粒的粒径尺寸及分布不同。从图 1 可见,纳米复合微粒呈包覆形结构,粒子尺寸在 50 ~ 100 nm,深黑色(图 1b 中的 D)为超微镍粒子,粒子周围浅灰色包覆物为 PANI(图 1b 中的 C),其尺寸在 30 ~ 50 nm;在纳米复合微粒中,既有单分散的镍粒子,也存在镍粒子团聚体分散在 PANI 中形成核-壳结构、草莓结构以及核-壳结构与纤维状聚苯胺共存的多种复合包覆结构形态。电子衍射(ED)表明,纳米复合微粒呈现结晶衍射点与非晶态弥散环共存,证明晶区(Ni 粒子)与非晶区(PANI 大分子聚集态)共存<sup>[5,6]</sup>。破乳后的粉末样品充分烘干,再用约 30% NMP(甲基吡咯烷酮)溶解,



图 2 超微镍粒子分散溶液(约 5%)的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM images of the ultrafine nickle particles

使 Ni/PANI 纳米复合微粒表面上的 PANI 充分溶解掉,最后用真空抽提,分离得到黑色的超微镍粒子粉末,用无水乙醇溶剂配制成分散溶液(~5%),并用超声波分散 2 ~ 4 h。图 2 为不同反应条件下,微乳液法制备的超微镍粒子分散溶液的 TEM 照片,得到粒径为 10.6 ~ 30.5 nm。

图 3 为 PANI 与 Ni/PANI 原位聚合反应形成的复合微粒 X 射线衍射(XRD)光谱对比。实验表明,镍粒子与 PANI 大分子链之间存在分子间相互作用。复合微粒中镍粒子与 PANI 大分子链之间存在

结晶诱导作用,而呈现多晶衍射峰,使 PANI 分子链规整性增大,结晶性增强;并且镍粒子粒径尺寸变大,这种结晶诱导效应增强<sup>[5,8]</sup>。

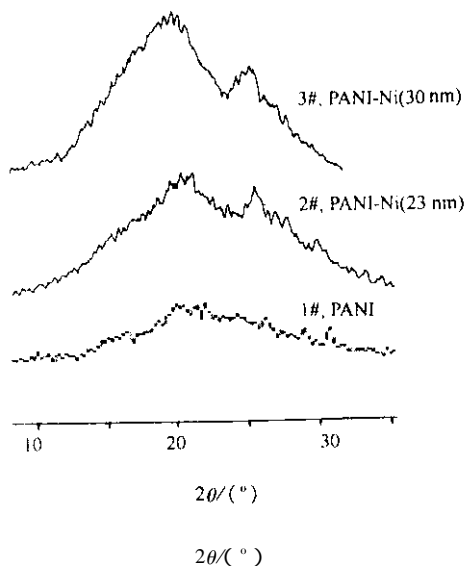


图 3 PANI 和 Ni/PANI 纳米复合粒子的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of PANI and Ni/PANI nanocomposite materials

从表 1 红外光谱( IR )也能推知上述结论. PANI 在 825、1169、1240、1310、3291、3431  $\text{cm}^{-1}$  等处出现较强吸收峰,分别对应于二取代苯的 C - H 面外弯曲振动, N = Ar = N 醌式振动, C - C 伸缩振动及 N - H 伸缩振动,在 1493、1596  $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环特征吸收峰,但经镍粒子的键合作用,影响 N - H 伸缩振动、苯环及醌式振动而使吸收带向低波数移动,出现 2925、1371、1297 及 1491  $\text{cm}^{-1}$ ( 醌式 ),由此可知,镍粒子与 PANI 大分子链之间存在分子间相互作用. 这是由于纳米尺寸镍粒子的高表面活性使聚合物分子链上电子云密度下降,降低了原子间的力常数,导致吸收峰向低频移动<sup>[7-9]</sup>。

采用两步连续反相微乳液法原位聚合制备 Ni/PANI 纳米复合微粒,有效地解决了镍粒子与 PANI 因反应条件不同而无法形成复合材料的难点,且使原位聚合复合在一个过程中分成两步同时完

成. 该方法优点在于 ( 1 )在表面活性剂分子形成的界面微胶束保护下,还原反应生成的镍粒子分散均匀,尺寸稳定可控,又不易发生团聚,这就为下一步苯胺单体( An )吸附在粒子表面发生原位聚合反应准备了条件 ( 2 )在纳米反应器( nanoreactor )或水核中,苯胺单体的氧化聚合反应在引发剂作用下以阳离子单体(  $\text{AnH}^+$  )形式很快进行,从而使 PANI 迅速包覆在镍粒子表面形成纳米复合微粒,并有效地阻碍酸性介质与镍粒子发生氧化还原反应. 后文将陆续报道有关该纳米复合微粒材料在电磁屏蔽及微波吸收等方面的应用.

表 1 PANI 与 Ni/PANI 纳米复合物的红外特征峰对比(  $\text{cm}^{-1}$  )  
Table 1 The compare of Ni/PANI nanocomposites with the polyaniline at IR absorption peak values(  $\text{cm}^{-1}$  )

	PANI	Ni/PANI
N - H stretch	3431, 3291	3429, 2925
Quinoid( Q ) ring	1596	1578
Benzenoid( B ) ring	1493, 1310	1491, 1371
C - N stretch	1240, 1299	1297
QBQ-QBB ring	1169	1131
para-substituted benzene	825	793

### 参 考 文 献

[ 1 ] Arturo M, Lopez-Quintela, Jose Rivas. *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1993, **158** :446  
 [ 2 ] Ramos J, Millan A, Palacio F. *Polymer*, 2000, **41** :8461  
 [ 3 ] Rivadulla J F, Vergara M C, Blanco M C, Loper-Quintela M A, Rivas J. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **101** :8997  
 [ 4 ] Oconnor C J, Seip C T, Candace E, Sichu L, John V T. *Nanostructured Materials*, 1999, **12** :65  
 [ 5 ] Gan L M, Zhang L H, Chan H S H, Chew C H, *Materials Chemistry and Physics*, 1995, **40** :94  
 [ 6 ] Joo J, Song H G, Jeong C K, Baeck J S, Lee J S, Ryu K S. *Synthetic Metals*, 1999, **98** :215  
 [ 7 ] Stejskal J, Gilbert R G. *Pure Appl. Chem.*, 2002, **74** :857  
 [ 8 ] Ko J M, Park D Y, Myung N V, Chung J S, Noke K. *Synthetic Metals*, 2002, **128** :47  
 [ 9 ] Deng Jianguo, Ding Xiaobing, Wen Chuanzhang, *et al. Polymer*, 2002, **43** :2179