

PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 复合材料制备与表征

孙银霞^{1,2} 莫尊理^{*,1} 陈 红¹ 牛贵平¹ 左丹丹¹

(¹ 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

(² 兰州交通大学化学与生物工程学院, 兰州 730070)

摘要: 开发了反胶束模板-原位聚合纳米复合法制备聚苯胺(PANI)/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/石墨纳米薄片(NanoG)纳米复合材料的方法。膨胀石墨在乙醇水溶液中经超声处理制得石墨纳米薄片,以苯胺的氯仿溶液为油相,稀土金属离子 Pr³⁺、Ce³⁺水溶液为水相,依靠表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)自组装形成的反胶束为模板,制备 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 复合材料。利用红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X-射线衍射(XRD)对该复合材料进行了表征和分析,研究了其导电性能和热性能。结果表明,PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 复合材料各相分散均匀,稀土纳米粒子在体系中以棒状的形态分布。热重分析表明,该复合材料的热稳定性明显提高;导电性研究说明,石墨纳米薄片的特殊的结构(较大的径厚比)对其在聚合物基体中形成导电网络具有重要作用;PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的渗滤阈值低于 1.0wt%。

关键词: 石墨纳米薄片; 纳米复合材料; 聚苯胺

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0609-07

Preparation and Characterization of Polyaniline(PANI)/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/ Graphite Nanosheets(NanoG) Nanocomposites

SUN Yin-Xia^{1,2} MO Zun-Li^{*,1} CHEN Hong¹ NIU Gui-Ping¹ ZUO Dan-Dan¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(²School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract: A new method for the preparation of polyaniline (PANI)/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/graphite nanosheets nanocomposite was developed. Graphite nanosheets(NanoG) were prepared by treating the expanded graphite with sonication in aqueous alcohol solution. The new nanocomposites were prepared via in situ polymerization of aniline monomer in the presence of graphite nanosheets and Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O through reverse micelle template, in which the aniline was designated as oily phase. The component, structure and properties of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite were characterized by FTIR, SEM, TEM and XRD techniques. The electrical conductivity and thermal stability were studied. The results show that every component is dispersed uniformly and the inorganic nanoparticles Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O are presented in small rod forms in the system. From the thermogravimetric analysis, the introduction of graphite nanosheets and inorganic nanopartices is beneficial for the thermal stability of PANI. The electrical conductivity results show that the high-aspect-ratio structure of graphite nanosheets plays an important role in forming conducting network in PANI matrix. The measured percolation threshold of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃/NanoG at room temperature was under 1.0wt%.

Key words: Graphite nanosheets; nanocomposite; polyaniline

收稿日期: 2008-10-08。收修改稿日期: 2008-01-31。

甘肃省科技攻关项目(No.2GS064-A52-036-08)、甘肃省自然科学基金重点项目(No.3ZS051-A25-050)、甘肃省环保科研基金(No.GH2005-10)和甘肃省高分子材料重点实验室重点项目资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mozl@163.com

第一作者: 孙银霞, 女, 28 岁, 讲师; 研究方向: 纳米材料科学。

聚合物/石墨纳米复合材料是近年来纳米复合材料研究的热点之一^[1-5]。由于石墨具有优良的导电性,多年来人们把石墨粉混入聚合物树脂中,制成复合型导电高分子材料,取得了一定的成果。但是这样制得的材料其导电性相当有限,同时可能引起材料力学性能、加工性能劣化,材料的相对密度也大幅度提高。其主要原因是一般所使用的石墨粉为微米级,比表面积小,与树脂间的作用力弱等。如果能把石墨以纳米级尺寸分散于聚合物中,则可用极少量的石墨,便可在聚合物基体中形导电网络,石墨与聚合物的界面结合状况也将得到改善,从而可以在保持材料力学性能的前提下,赋予材料优良的导电性能。

目前,聚合物/石墨纳米复合材料的制备主要以插层复合法^[6]为主,其包括两大类:插层聚合复合法和聚合物插层复合法。插层聚合复合法^[7]:先将单体分散、插层进入石墨片层之间,然后原位聚合,利用原位聚合释放出的热能克服片层之间的相互作用力,使其剥离从而使石墨片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。聚合物插层复合法^[8]:将聚合物熔体或溶液与石墨混合,利用化学或热力学作用使石墨剥离成纳米尺度的片层,并均匀分散在聚合物基体中。近年来也逐步形成了分散复合法,即通过超声将膨胀石墨制成完全游离的石墨纳米薄片,再与聚合物单体进行原位聚合。聚合物基石墨纳米复合材料发展至今,其主要集中在聚合物/石墨二元纳米复合材料的研究上,而对于聚合物/无机纳米粒子/石墨三元或多元纳米复合材料的研究仍然处于起步阶段^[5,9,10],本研究组分析了现有二元纳米复合材料及其制备技术的优点和不足,利用一种反胶束模板-原位聚合纳米复合法制备了一种三元纳米复合材料:聚苯胺(PANI)/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/石墨纳米薄片(NanoG)。

利用该法制备的三元纳米复合材料中,聚合物基体与稀土纳米粒子及石墨分散相间有很强的相互作用,充分将无机物的高强度、高耐热性与高分子良好的韧性、可加工性相结合,具有优异的性能。同时三元纳米复合材料中,石墨分散均匀,无机纳米粒子的平均粒径小且分布均匀,具有非常大的界面面积,无机分散相与聚合物基体界面具有理想的粘接性能,可消除无机物与聚合物基体两物质热膨胀系数不匹配问题,充分发挥无机物内在的优异力学性能、高耐热性等。

另外,本工作制备的三元纳米复合材料在现有

的聚合物/石墨二元纳米复合材料的基础上引入了第三组分——稀土离子,以探索其新的结构、性质及应用。

1 实验部分

1.1 试剂

可膨胀石墨(膨胀体积 300 mL·g⁻¹),购自青岛巨晶石墨加工厂;苯胺、三氯甲烷(CHCl₃),购自北京化学试剂厂,使用前重蒸。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、过硫酸铵、正辛醇、NaOH、盐酸等均为市售分析纯试剂,使用前未经处理;Pr₂(CO₃)₃、Ce₂(CO₃)₃混合稀土购自甘肃稀土公司。

1.2 石墨微片的制备

以可膨胀石墨为原料,按照文献^[11]的方法制备膨胀石墨(EG);将干燥的膨胀石墨在 75% 的酒精溶液中超声处理 20 h 后,过滤、洗涤,即得石墨纳米薄片(NanoG)粉末,将其在室温下真空干燥 24 h,待用。

1.3 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的制备

将一定量的 Pr₂(CO₃)₃ 和 Ce₂(CO₃)₃ 溶解于盐酸(6 mol·L⁻¹) 中形成浓度各为 1.0 mol·L⁻¹ 的 PrCl₃ 和 CeCl₃ 混合水溶液;取一定量的 CTAB 和正辛醇(3 mL)溶于 CHCl₃ 中,配制浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的 CTAB/正辛醇/氯仿溶液^[12],其中正辛醇/氯仿的比为 1:5。

在超声作用下,将一定量的苯胺单体和 3.0 mL PrCl₃、CeCl₃ 的混合水溶液缓慢滴至 1 份 CTAB/正辛醇/氯仿溶液中,配制成微乳液 E1;再将 3.0 mL 6.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液和一定量的 NanoG (0.01 g)在超声作用下缓慢加入另 1 份 CTAB/正辛醇/氯仿溶液中,配制成微乳液 E2。用分液漏斗将反相微乳液 E2 滴入 E1 中,充分搅拌,再将 1.938 g 过硫酸铵溶于 5.7 mL 3.0 mol·L⁻¹ 的盐酸中,缓慢滴入上述混合溶液中,继续超声、搅拌,过滤、洗涤,得到 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料。改变 NanoG 的投料量可以得到不同含量的 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料。作为比较,本文用 7500 目鳞片石墨同时进行实验。

1.4 复合材料的结构与性能表征

将 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料采用日立公司的 S-450 型扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌特征,试样为复合材料表面喷金,电压为 25 kV;用 JEM-100SX 型透射电子显微镜(TEM)(日本电子公司)观察复合材料的微结构;采用

Rigaku 公司的 D/Max-111C 型 X 射线衍射仪(XRD)测定晶体结构,管电压为 40 kV,管电流 25 mA,滤波片:Mn,铁靶, $k=0.89$,测定波长 $\lambda=0.193\ 597\ \text{nm}$,计数方式:积分方式,扫描步长为 0.020° ,扫描范围为 $1.50^\circ\sim 90^\circ$;用 Nicolet AVATAR360 型红外光谱仪对其进行红外光谱分析,KBr 压片。采用日本岛津 DT-40 型热分析仪对样品升温扫描,测试条件为氮气气氛,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。室温下,利用 TH2818 Automatic Component Analyzer(常州市同惠电子有限公司)对样品的导电性能进行了测定。

2 结果与讨论

2.1 石墨纳米薄片的结构分析

由 NanoG 的扫描电镜图(图 1)可以看出膨胀石墨大部分被粉碎为厚度和粒径分别为 $30\sim 80\ \text{nm}$ 和 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 的薄片,且其具有较大的径厚比,约为 $300\sim 500$,周边呈不规则形状;测得 NanoG 的表观密

度为 $0.015\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,远远小于传统的鳞片石墨 $2.25\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。同时我们利用透射电镜(TEM)研究 NanoG 的内部微结构(图 2)。由图 2 可看出 NanoG 由厚度为 $1\sim 5\ \text{nm}$ 的纳米薄片构成,图中 NanoG 的部分扭曲结构可能是导致石墨纳米薄片粉末的表观密度较小的主要原因之一。

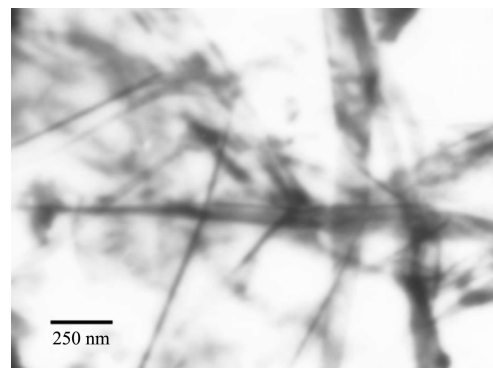


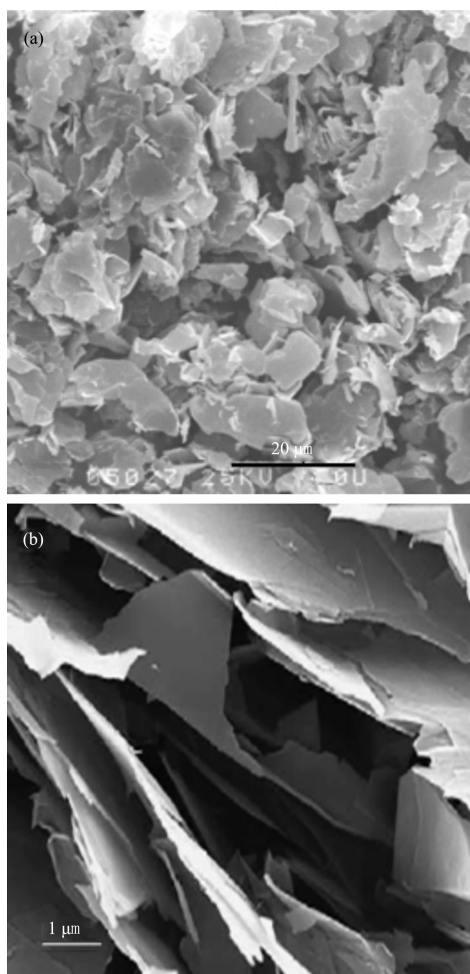
图 2 石墨纳米薄片的透射电镜图

Fig.2 TEM micrograph of graphite nanosheets

2.2 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的形貌特征

与其它纳米粒子一样,NanoG 易于团聚且难以用传统方法将其分散于聚合物等基体中。若要将 NanoG 均匀地分散于反胶束体系中,超声是一种非常有效的途径。在本研究中以苯胺的氯仿溶液为油相、稀土离子溶液为水相,在 NanoG 存在的条件下,依靠表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵的自组装形成了反胶束微乳液;随着过硫酸铵的加入,苯胺立即发生原位聚合,而稀土纳米粒子和 NanoG 则被均匀分散且固定于聚合物基体中,从而成功地获得一种纳米分散的 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料。

一般认为离子的成核和生长速度及其反应环境的均匀程度是影响最终粒子大小和均匀性的重要因素。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^[13],由于胶束在一定条件下具有稳定、小尺寸的特性,即使破裂后仍能重新组合,这种类似于生物细胞自组织性、自复制性的一些功能,又被称为智能微反应器^[14]。反相胶束的液滴称为“水池”,其大小可控制在几纳米到几十纳米之间,尺度小且彼此分离,是理想的反应场所。在本研究中由于反胶束“微反应器”的存在使得油相与水相在反应过程中分散均匀,且由于反胶束“微反应器”尺寸小且分布均匀,有效地限制了纳米复合粒子的生长空间,当有机体发生



(a) lower magnification; (b) higher magnification

图 1 石墨纳米薄片的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of graphite nanosheets

聚合时无机相就被牵制于有机体中而保持原来均匀分散的状态^[59],有效地解决了纳米粒子的团聚和粒径分布问题。本文制备稀土纳米粒子的化学反应原理如下:

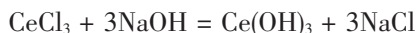
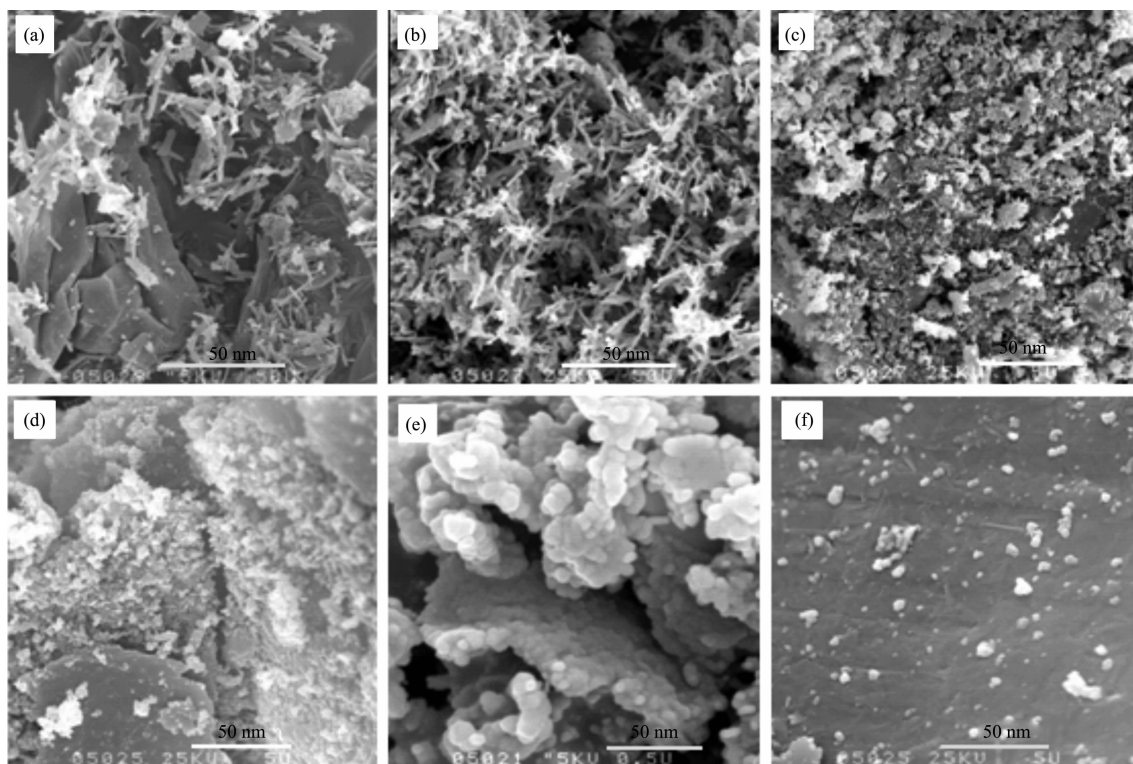


图 3 为稀土粒子的含量相同, k 值不同(k 为 PANI 与 NanoG 的含量之比)的 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的扫描电镜照片。由图可知,随着聚苯胺的含量的增加,稀土纳米粒子和 NanoG 被逐渐固定于聚合物基体中。当 k 值较小,即聚苯胺的含量较小时(图 a,b,c)稀土纳米粒子

Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 形成了棒状结构,且复合体系中各组分之间彼此分散均匀。当 k 值逐渐增大至 0.8 及 1.0 时(图 d,e),聚苯胺则包覆在稀土纳米粒子和 NanoG 的表面,形成了 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料;而当 k 值大于 1.0 时(图 f),则稀土纳米粒子和 NanoG 固定于聚合物基体聚苯胺中;稀土纳米粒子仍以棒状结构形式存在,且与石墨纳米薄片、聚合物 PANI 基体分散均匀,没有发现石墨纳米薄片及无机纳米棒的团聚现象;显然,这种微结构非常有利于增强无机纳米粒子与石墨纳米薄片及聚合物基体之间的界面亲和力,同时确保复合材料的导电性。



The k value is 1.5%, 1.0%, 0.8%, 0.6%, 0.4% and 0.1% for figure a, b, c, d, e and f, respectively

图 3 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite

图 4 是 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的透射电镜照片。图中灰色片状部分为 NanoG,稀土纳米粒子 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 则为明显的棒状结构,经计算这些稀土粒子的直径大约为 10 nm,长度约为 2.5 μm。由图 4 还可看到纳米棒是由纳米粒子构成的,棒中还保留明显的粒子轮廓,说明纳米棒是由纳米粒子成核、长大而成的,以上结果和现象符合成核、长大模型,可以认为 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 纳米棒的形成机理属成核、长大机理。另

外,发现 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 纳米棒局部发生了有序排列,这是由于反胶束分子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,反胶束界面的相互作用发挥了其智能反应器自组织性及自复制性等功能。反胶束“微反应器”的模板作用及聚合物基体对稀土纳米粒子的稳定作用和分散阻隔作用^[15],使其具有更小的粒径、更高均匀程度和更窄的粒径分布。另外,我们还可以发现石墨纳米薄片在稀

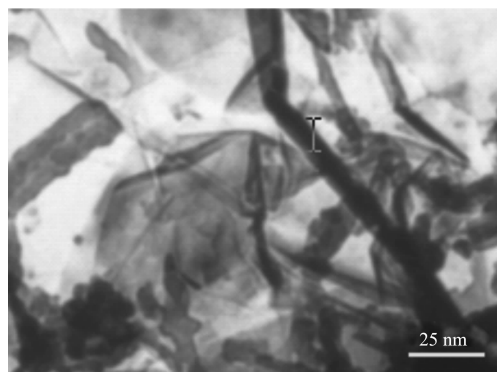


图4 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的透射电镜照片

Fig.4 TEM micrograph of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite

土纳米粒子和聚合物基体中以纳米级分散,石墨纳米薄片的厚度为10~40 nm,平均粒径约为450 nm,体现了较大的厚径比,更有利于其在聚合物基体中形成导电网络,以提高纳米复合材料的导电性能。

2.3 X-射线衍射分析

图5分别为PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG纳米复合材料及NanoG的XRD衍射图样。由于将1和2叠加之后1中的衍射峰难以分辨,故表1给出了PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG纳米复合材料的XRD图的数据。图2中有2个衍射峰 $2\theta=33.46^\circ$ 和 $2\theta=70.32^\circ$ 为NanoG的特征衍射峰。而PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG纳米复合材料的XRD衍

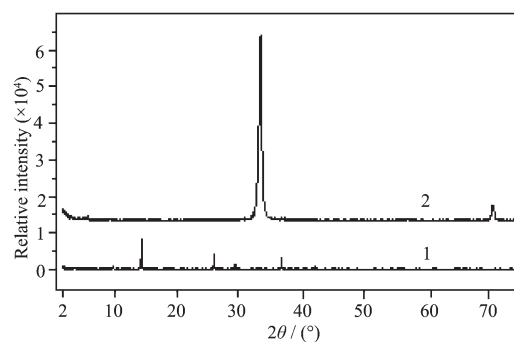


图5 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料(1)和NanoG(2)的XRD图

Fig.5 XRD patterns of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite(1) and NanoG(2)

射图中,NanoG的特征衍射峰几乎消失,而在 $2\theta=9.8^\circ$ 、 14.6° 、 26.1° 、 29.5° 、 31.5° 、 32.4° 、 36.8° 和 55.5° 处出现了强度不等的衍射峰,其中 $2\theta=14.6^\circ$ 、 26.1° 、 29.5° 和 55.5° 处的衍射峰为Pr₂O₃·3H₂O的特征衍射峰,而 $2\theta=31.5^\circ$ 和 32.4° 处的衍射峰为Ce(OH)₃的特征衍射峰,其 d 值与PDF(19-284)所列 d 值吻合,由于复合体系中形成的Ce(OH)₃晶体发育不足,故其第三主峰在所测得的衍射图中不明显。另外两个衍射则是聚苯胺与NanoG相互作用而产生的晶化的PANI峰,说明复合体中由于NanoG及Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O的存在而使其微观结构更完善。由于这种复合材料未经焙烧,其中的无机物大部分为无定型态,故衍射峰不是很强。

表1 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的XRD数据
Table 1 XRD data of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite

$2\theta / (^\circ)$	D spacing / nm	Relative intensity	FWHM / mm	Integrated intensity
9.8	1.129	77	0.040	62.46
14.6	0.7618	100	0.080	161.88
26.1	0.4287	55	0.120	133.99
29.5	0.3807	30	0.040	24.31
31.5	0.3165	53	0.060	62.15
32.4	0.3255	47	0.040	57.30
36.8	0.3067	41	0.120	99.89
55.5	0.2079	12	0.040	10.134

2.4 红外光谱(FTIR)分析

图6中谱线2为PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG纳米复合材料的红外吸收光谱。3439 cm⁻¹处的峰对应于聚苯胺分子结构中N-H的振动。位于1568、1484、1237、1127 cm⁻¹处的峰分别对应于苯式结构的骨架振动、苯式结构N-B-N的骨架振动、联苯的C-H伸缩振动、醌式结构N=Q=N模式振动,

而1298 cm⁻¹处的峰为与苯环相连的仲胺(C-N)的伸缩振动吸收峰。797 cm⁻¹为二取代苯C-H面外弯曲振动特征吸收峰。508 cm⁻¹的峰主要被认为是由于端基小分子的存在引起的。

与盐酸掺杂的聚苯胺的红外吸收光谱(图6谱线1)比较,PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG纳米复合材料的各吸收峰都有不同程度的蓝移。可能存在

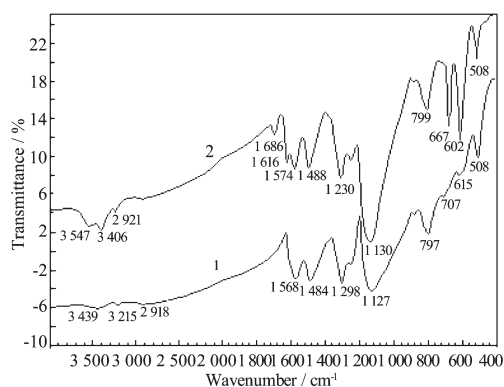


图 6 PANI(1)及 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料(2)的红外光谱图

Fig.6 FTIR absorption spectra of the PANI(1) and PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG nanocomposite(2)

两个方面的原因:一方面是由纳米颗粒的小尺寸效应和量子尺寸效应导致的。由于纳米结构颗粒组元尺寸很小,表面张力较大,颗粒内部发生畸变使键长变短,导致键振动频率升高,在 PANI 与 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 及 NanoG 的复合过程中,它们之间有化学键的结合,引起纳米尺寸效应,会影响与之结合的原子的振动频率,而聚苯胺具有一种全共轭的分子结构,这种影响会随着共轭键影响整个分子链的振动频率,导致蓝移。另一方面,聚苯胺分子与 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 及 NanoG 形成了较强的相互作用,分子链的共轭作用增大,电子及电荷沿分子链的离域作用增强,导致与本征态的 PANI 相比各个吸收峰均向低波数方向发生数量不等的位移。这说明 PANI 与 Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 及 NanoG 之间存在化学键合作用,且复合材料的各相之间形成强烈相互作用,这对聚苯胺的应用是很有利的。

另外,复合后聚苯胺主要特征峰都很明显,说明复合材料中聚苯胺仍然为主链,不同的是复合材料在 667 和 602 cm⁻¹ 处出现了 Ce(OH)₃ 和 Pr₂O₃·3H₂O 的特征吸收峰^[9]。这证明复合材料中同时含有 PANI、Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O 和 NanoG。

2.5 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的导电性

图 7 为 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料以及 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/普通鳞片石墨复合材料的电导率与石墨含量的关系曲线图。从图中可以看出,PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的渗滤阈值低于 1.0wt%,而 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/普通鳞片石墨复合材料的渗滤阈值为 4.0wt%。当纳米薄片石墨的含量达到 4.0wt% 时,材料的电导率达到

7.61 S·cm⁻¹。造成两种体系电导率变化规律差异的主要原因是两种填料的形状比存在明显的差别。NanoG 的形状比为 300~500,而普通鳞片石墨的形状比只有 5~20,普通石墨粉填充体系内由于石墨的形状比小,不容易形成导电网络。因此,石墨纳米薄片在 PANI 基体中构成导电网络较普通石墨具有明显的优势(见图 8)。

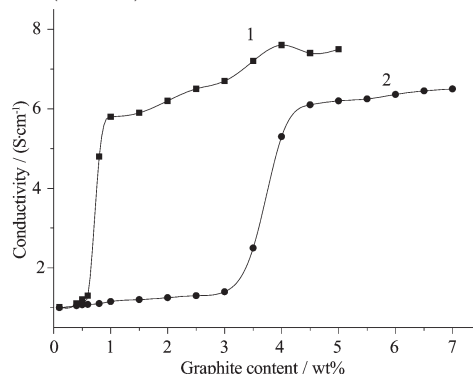


图 7 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料(1)以及 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/普通鳞片石墨复合材料(2)的电导率与石墨含量的关系曲线图

Fig.7 Electrical conductivity of PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃/graphite nanosheets nanocomposite(1) and PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/conventional graphite composite(2) versus the graphite nanosheet content

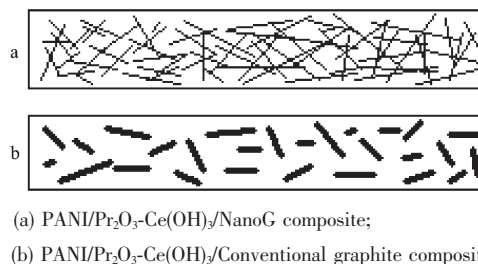


图 8 基体中构成导电网络的导电填料的形状比的示意图

Fig.8 Schematic illustration of aspect-ratio of fillers on the formation of a conducting network

2.6 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的热性能

图 9 为 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的 TG 曲线(2)。为了比较研究其热稳定性的变化,同时给出了相同条件下制备的纯 PANI 的 TG 曲线(1)。曲线(2)可知 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的热失重可分为 3 个阶段。图中的 TG 曲线(1)可分为 4 个阶段,起初在室温~171 °C 之间,TG 曲线失重 17.3 % 左右,这主要是由于样品吸附水及吸附溶剂的挥发与脱附所致;其次大约在 171~371 °C

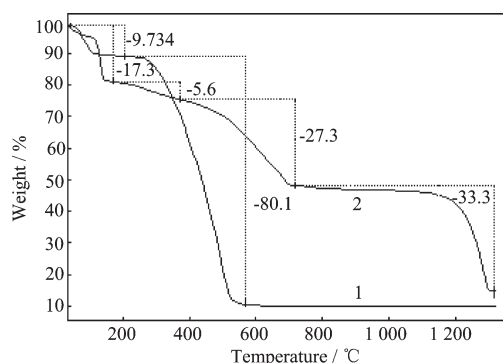


图9 纯 PANI (1)及 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料(2)的 TG 曲线

Fig.9 TG curves of pure PANI (1) and PANI /Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG nanocomposite (2)

之间 TG 曲线失重 5.6%,主要是前驱体中未聚合完全的单体的炭化分解、无机纳米粒子的结晶水的脱去;再次大约在 371~716 °C 之间,TG 曲线显著下降,主要是前驱体中聚合物 PANI 的热分解,失重 27.3%,但材料的分解速率减慢,这可能是 Pr₂O₃-Ce(OH)₃、NanoG 与聚苯胺之间存在一定的作用所致。可见 NanoG 的加入使得纳米复合材料的热稳定性有了显著的提高。而在 716~1100 °C 之间几乎无质量损失,表明这一区间是 Ce(OH)₃-Pr₂O₃ 成核及其晶相的形成阶段,残余物为无机纳米粒子及石墨纳米薄片。最后在 1100~1300 °C 之间,TG 曲线失重 33.3%,这主要是由于稀土氢氧化物的分解、稀土氧化物与石墨或 PANI 的残碳的活性点发生反应生成稀土碳化物,同时稀土碳化物不稳定,随着温度的升高会发生分解反应。

纳米复合材料的热稳定性是随着基体分解温度的增加而增加的。从 TG 曲线可以看出,纯 PANI 的热失重温度为 155 °C,而 PANI/Pr₂O₃-Ce(OH)₃/NanoG 纳米复合材料的热分解温度 371 °C;这说明纳米复合材料的热稳定性相对于纯的 PANI 明显提高,这可能是由于耐热的石墨纳米薄片对纳米空间中 PANI 及 Pr₂O₃-Ce(OH)₃ 的阻隔、保护作用,一方面限制了 PANI 分子的活动性,延缓了热分解反应的进行;另一方面使得片层之间气体流通不畅,从而进一步抑制了 PANI 的热分解。同时也可能因为 Pr₂O₃-Ce(OH)₃ 纳米粒子大量的表面原子与石墨纳米薄片及 PANI 之间存在强的相互作用,限制了 PANI 大分子链的整体运动,同时纳米粒子也可能导致 PANI 分子链的交联度增加,从而提高热分解所需要的能量,即材料的耐热性提高。

3 结 论

研究了 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料的结构特征。TEM、SEM 测试和 XRD 分析结果表明,反胶束模板-原位分散聚合复合法可成功制备 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合材料。在复合材料中,NanoG 分散相粒子具有大的尺寸、形状比和占有体积,粒子内部形成了 PANI/Ce(OH)₃-Pr₂O₃·3H₂O/NanoG 纳米复合结构和微米复合网络。

参考文献:

- [1] Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal L T. *Compos. Sci. Technol.*, **2007**,**67**(10):2045~2051
- [2] Dione G, Dieng M M, Aaron J J, et al. *J. Power Sour.*, **2007**, **170**(2):441~449
- [3] Kim H, Hahn H T, Viculis L M, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(7): 1578~1582
- [4] Yasmin A, Luo J J, Daniel I M. *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, **66**(9):1182~1189
- [5] MO Zun-Li(莫尊理), SUN Yin-Xia(孙银霞), CHEN Hong (陈红), et al. *Acta Chim. Sinic.(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63** (14):1365~1370
- [6] CHEN Guo-Hua(陈国华), WU Cui-Ling(吴翠玲), WU Da-Jun(吴大军), et al. *Acta Polym. Sinic.(Gaofenzi Xuebao)*, **2003**,**(5)**: 42~745
- [7] Lopresto V, Melito V, Leone C, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2006**,**66**(2):206~209
- [8] Xiao M, Lu Y, Wang S J, et al. *J. Power Sour.*, **2006**,**160**(1): 65~174
- [9] Mo Z L, Sun Y X, Chen H, et al. *Polymer*, **2005**,**46**(26):12670 ~12676
- [10] Mo Z L, Zuo D D, Chen H, et al. *Eur. Polym. J.*, **2007**,**43** (2):300~306
- [11] CHEN Guo-Hua(陈国华), WENG Wen-Gui(翁文桂), WU Da-Jun(吴大军). *Acta Polym. Sinic.(Gaofenzi Xuebao)*, **2001**, (6):803~806
- [12] LIU Ying-Ying(刘莹莹), ZHU Ying(褚莹), WANG Yuan-Hong(王元鸿). *J. Mol. Sci.(Fenzi Kexue Xuebao)*, **2006**,**22** (1):14~17
- [13] WANG Li-Li(王丽丽), JIA Guang-Wei(贾光伟), XU Yong-Shen(许湧深). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**25**(10):1505~1510
- [14] REN Wei(任卫), LI Shi-Pu(李世普), WANG You-Fa(王友法). *Chinese J. Mater. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2004**,**18**(3):257~164
- [15] DONG Xiang-Ting(董相廷), SUN Jing(孙晶), LIU Gui-Xia(刘桂霞), et al. *Acta Chim. Sinic.(Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(1):122~125