

文章编号:1674-2869(2014)07-0035-04

# 聚吡咯与三氧化二铁复合材料制备与表征

李 亮,陈郁勃,孙配雷,陈 亭

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了得到导电高分子与含铁金属氧化物的复合材料,采用偶氮染料甲基橙为掺杂剂,利用一步法合成聚吡咯/三氧化二铁纳米复合材料,并通过扫描电镜,傅立叶红外光谱, X 射线衍射和四探针法对合成的聚吡咯/三氧化二铁复合材料的结构与微观形貌进行表征,研究了反应条件,主要是甲基橙与二价亚铁离子的用量对于聚吡咯/三氧化二铁复合材料性能与结构的影响. 结果表明,在反应体系中引入甲基橙,有利于得到颗粒尺寸较小,粒径分布较均匀的聚吡咯/三氧化二铁复合材料;而且随着二价铁离子与三价铁离子的浓度比增大,所得到复合材料的粒子较大,堆积程度较低,电导率可以达到 5.7 S/cm. 表明可以通过这种一步法来调控聚吡咯/三氧化二铁复合材料的微观形貌与导电性能,使其在将来能应用在新型电磁功能器件上.

**关键词:**聚吡咯;三氧化二铁;复合材料;一步法

**中图分类号:**O633

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.007

## 0 引 言

由于在电磁干扰屏蔽、微波吸收、非线性光学、分子电子学、生物医学等领域存在着潜在应用,微/纳米结构的电磁功能化导电聚合物引起了许多专家学者的关注. 此前,通过原位化学氧化聚合(两步法)将聚苯胺(PANI)与四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米颗粒复合,但是事先合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒在 PANI 基体中是很难分散均匀. 最近, Zhang 报道了一种简单的化学一步法制备 PANI/三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )纳米纤维的方法<sup>[1]</sup>,其特点在于三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )既是制备苯胺的氧化剂又是合成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原料,能直接制备出带有磁性的导电聚合物复合材料,通过自组装过程形成了具有电磁功能的复合纳米纤维. 通过化学一步法,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子可以均匀分布在导电聚合物矩阵中. 然而,这些功能复合材料的电导率较低(0.01~1 S/cm). Xiao 等人通过一步法制备出的含铁的聚吡咯(PPy)纳米微球,微球有较为良好的电导率 16.1 S/cm<sup>[2]</sup>.

在本文中,通过改进的一步法,制备了具有较高电导率的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料,并详细研究了实验条件对于 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的微观形貌与导电性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , 吡咯与甲基橙均为化学纯级,购买于上海国药. 吡咯经减压蒸馏后置于冰箱中保存,其他原料直接使用.

### 1.2 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的合成

取吡咯单体(2 mmol)溶于氨水(10 mL, 1.0 mol/L)溶液中,再依次加入 5 mL 含有 0.15 mmol 的  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的溶液与 10 mL 含有 12 mmol 的  $\text{FeCl}_3$  的溶液. 最后加入 0.2 mmol 的甲基橙(MO),磁力搅拌 12 h 后,将产物离心 5 min,再用甲醇和去离子水反复洗涤,将所得产物放入真空烘箱 30 °C 烘干 24 h.

### 1.3 不同 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 复合材料的制备

在加入的吡咯单体量(2 mmol)一定的条件下,实验步骤不变,改变所加入得  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的量,分别加入 0.15, 0.3, 0.42, 0.54 和 0.66 mmol 的  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,即  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  的比值分别为 0.0125, 0.025, 0.035, 0.045 和 0.055,得到 5 种不同  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例的产物.

### 1.4 表征测试

所得到的复合物的傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;扫描电子显微镜(SEM)测试采用 JSM-

收稿日期:2014-03-06

基金项目:国家自然科学基金(20904044);武汉工程大学第五届研究生教育创新基金(CX2013082)

作者简介:李 亮(1978-),男,湖北黄石人,教授,博士.研究方向:功能复合材料制备与应用.

5510LV(JEOL Co.)型扫描电子显微镜;用 X-射线粉末衍射仪(XRD)测试其晶体结构;经研磨后的 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合物在 30 MPa 压力下压片后(厚度大于 1 mm),使用 RTS-4 型四探针电阻率测试仪测试其室温电导率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征测试

2.1.1 不同[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]比例对复合物形貌的影响 图 1 为不同[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]比例制备的复合材料 SEM 图.如图 1 所示,保持 FeCl<sub>3</sub> 与 MO 用量不变,改变[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]比例,合成的 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的微观形貌都为颗粒状,在[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]分别为 0.0125、0.025、0.035 的时候,复合材料都是纳米微球,紧密排列在一起.但

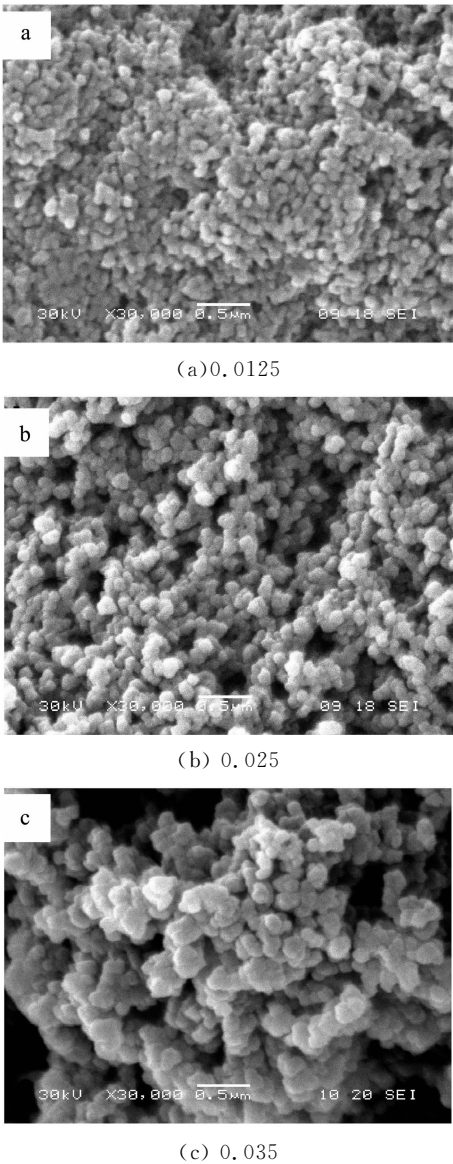


图 1 不同[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]比例制备的复合材料 SEM 图  
Fig. 1 SEM images of the composites prepared with different ratio of [Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]

是可以看出,随着[Fe<sup>2+</sup>]的提高,所得到的微球直径逐渐增大,堆积的致密程度也有所降低.这是因为随着反应的进行,在碱性条件下 Fe(OH)<sub>2</sub> 逐步被氧化水解为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的生长过程中,随着[Fe<sup>2+</sup>]的提高,提供了更多的晶体生长所需的原料,从而导致所得到的微球直径逐渐增大,堆积程度有所降低.

2.1.2 MO 对复合物形貌的影响 图 2 为复合材料的 SEM 图.如图 2 所示,当不加入 MO 时,制备得到的 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料呈现为较大的无规则颗粒,而加入 MO 时,制备达到的产物呈现为形状较为规则且较小的纳米微球,说明 MO 对复合材料的微观形貌有一定的影响. MO 分子结构上含有偶氮官能团,能与多价态的金属阳离子,比如 Al<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup> 形成配合物. 在聚吡咯的合成过程中,在一定程度上起到了一种生长模板的作用. 因此在含有 MO 的溶液中,聚吡咯颗粒是在 MO 与 Fe<sup>3+</sup> 形成的配合物模板上进行生长,从而得到颗粒尺寸较小,粒径分布较均匀的 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料.

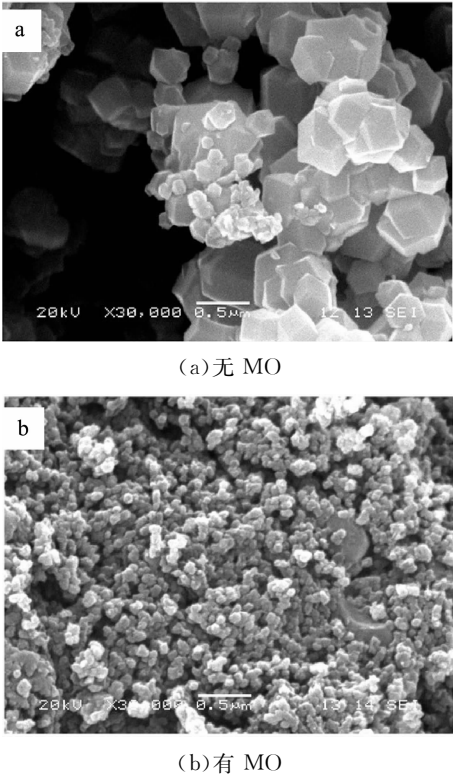


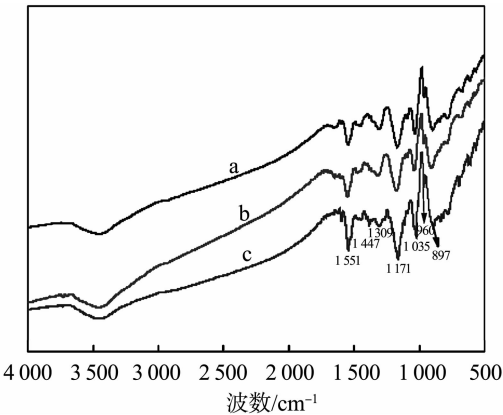
图 2 复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the composites prepared

2.2 FT-IR 表征测试与电导率测试

图 3 为不同[Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]比例制备的 PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 FT-IR 图谱.如图 3 所示,吸收峰 1 309 cm<sup>-1</sup>和 1 035 cm<sup>-1</sup>是吡咯环上=C—H 的面内振动,1 171 cm<sup>-1</sup>是聚吡咯的掺杂态,

960  $\text{cm}^{-1}$  是 C—C 面外变形振动,897  $\text{cm}^{-1}$  是环的变形振动.1 551  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰对应的是吡咯环的碳碳双键 C=C 和碳碳单键 C—C 的不对称伸缩振动,1 447  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰对应的是吡咯环上 C=C/C—C 与共轭的 C—N 键的对称伸缩振动<sup>[3-4]</sup>.  $I_{1551}/I_{1447}$  吸收峰强度的比值与聚合物的共轭长度成反比,而导电聚合物的共轭程度又与其导电率密切相关.从图 3 中可以看出, $I_{1551}/I_{1447}$  吸收峰强度比值大小顺序为  $a < b < c$ ,即电导率顺序与比值大小顺序相反, $c > b > a$ .用四探针法测量复合材料的电导率也同样验证了所得到的结论(表 1),产物 c 的电导率最大,可以达到 5.714 S/cm.  $\text{FeCl}_3$  既是制备 PPy 的氧化剂,又是合成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的原料.在碱性的氨水中,随着  $[\text{Fe}^{2+}]$  的提高, $\text{Fe}^{2+}$  将结合消耗更多的  $\text{OH}^-$ ,从而减少  $\text{Fe}^{3+}$  直接转变为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,更有利于更多的  $\text{Fe}^{3+}$  去氧化吡咯单体,提高聚吡咯的共轭结构.在 FTIR 中就表现为  $I_{1551}/I_{1447}$  吸收峰强度比值的变化.



注:(a) 0.0125, (b) 0.025, (c) 0.035

图 3 不同  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例制备的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the composites prepared with different ratio of  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

表 1 不同  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例制备的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的电导率

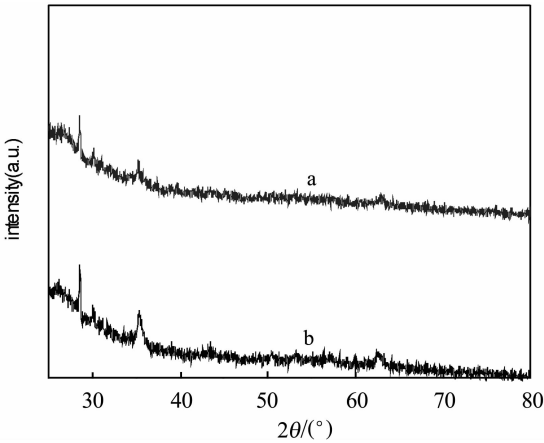
Table 1 Conductivity of the composites prepared with different ratio of  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

Sample	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ 值	电导率(S/cm)
a	0.0125	2.494
b	0.025	3.154
c	0.035	5.714

2.3 X-射线衍射(XRD)测试

图 4 为不同  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例制备的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的 XRD 图谱. 如图 4 所示,

a、b 两条曲线分别是加入的  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例为 0.045 和 0.055 的复合材料的 XRD 图谱. 曲线中  $2\theta=30.4^\circ, 35.7^\circ, 43.4^\circ, 53.8^\circ, 62.9^\circ$  出现了一系列衍射峰,这些峰与 JCPDS 卡片中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰相对应,说明了复合材料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的存在<sup>[5]</sup>. 同时在图中可以看到两个图谱的衍射峰强度是不同的,图谱 b 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  衍射峰要略强于图谱 a 的. 这说明在  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0.045$  时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的结晶性要好一些. 在前面的讨论中提到在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体的生长过程中,随着  $[\text{Fe}^{2+}]$  的提高,提供了更多的晶体生长所需的原料. 但是当  $[\text{Fe}^{2+}]$  过高时,生成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有转变成为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的可能性,从而减弱了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  晶体的完整性,降低了它的结晶性.



注:(a)0.055, (b) 0.045

图 4 不同  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$  比例制备的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the composites prepared with different ratio of  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

3 结 语

通过一步法制备了具有较高电导率的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料. 详细研究了 MO 与  $\text{FeCl}_2$  对于 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的微观形貌与导电性能的影响. 实验表明通过调控 MO 与  $\text{FeCl}_2$  的用量能调控 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料的微观形貌与导电性能. 此类具有较高电导率的 PPy/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合材料将来有可能被用于新型电磁功能器件的构造.

致 谢

本研究受到国家自然科学基金资助和武汉工程大学第五届研究生教育创新基金资助,特表感谢.

## 参考文献:

- [1] ZHANG Z M, WAN M X, Wei Y. Electromagnetic functionalized polyaniline nanostructures[J]. Nanotechnology, 2005, 16: 2827-2832.
- [2] XIAO H M, ZHANG W D, FU S Y. One-step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of  $\alpha$ -FeOOH/polypyrrole nanocomposites [J]. Composite Sci Technol, 2010, 70: 909-915.
- [3] 李亮, 李兰艳, 王牌. 聚吡咯/二氧化锰复合材料的合成与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3): 43-47. LI Liang, LI Lan-yan, WANG Pai. Synthesis and properties of polypyrrole and polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composite[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(3): 43-47. (in Chinese)
- [4] FENG X M, HUANG H P, Ye Q Q, et al. Ag/polypyrrole core shell nanostructures: Interface polymerization, characterization, and modification by gold nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 8463-8468.
- [5] FU W, ZHOU Q. Fabrication of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polypyrrole nanotubes and the catalytic properties under the ultrasound[J]. J Wuhan Univ Tech-Mater Sci Ed, 2013, 28: 990-996.

## Synthesis and characterization of polypyrrole/ferric oxide composites

LI Liang, CHEN Yu-bo, SUN Pei-lei, CHEN Ting

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To prepare the composite of conducting polymer and ferrous compound, methyl orange was used as the dopant. Polypyrrole/ferric oxide composites were synthesized via one-step method. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray diffraction and four-point probe method test were carried out to characterize the structure, morphology and properties of the polypyrrole/ferric oxide composites. The effect of methyl orange and the content of ferrous ion on the composites were studied. The results show that the smaller polypyrrole/ferric oxide composites with more uniform distribution can be prepared with the addition of methyl orange in the reaction; with the increase of the concentration ratio of ferrous ion and ferric ion, the composites with bigger size are obtained and packed more closely, and the conductivity of the composite is about 5.7 S/cm. It indicates that the morphology and property of polypyrrole/ferric oxide composites can be controlled via this one-step method and these polypyrrole/ferric oxide composites could be used in the fabrication of functional devices in future.

**Key words:** polypyrrole; ferric oxide; composites; one-step method

本文编辑: 龚晓宁