

无机酸掺杂对 Pd/PANI 纳米复合材料的结构和导电率的影响

谭德新 王艳丽* 简杰婷 陈素娴 周丽珊

(岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

摘 要 以 PdCl_2 为金属前驱体, 苯胺为单体, 在避光条件下液相合成了不同无机酸 (HCl 、 H_2SO_4 与 H_3PO_4) 掺杂的 Pd/PANI (聚苯胺) 纳米复合材料。用 XRD、FESEM、FT-IR 和 UV-Vis 等技术对样品进行了表征, 并采用四探针法对其导电性能进行了测试。结果表明, 3 种酸掺杂制备的 Pd/PANI 纳米复合材料不但形貌各异, 导电性也有较大差异; 通过比较发现, HCl 掺杂的复合材料的电导率最佳, 为 7.8 S/cm 。

关键词 Pd/PANI 复合材料, 无机酸, 掺杂, 导电率

Influence of doping acids on the structure and conductivity of Pd/PANI nanocomposite

Tan Dexin Wang Yanli Jian Jieting Chen Suxian Zhou Lishan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048)

Abstract Palladium (Pd)/polyaniline (PANI) nanocomposites doped with hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H_2SO_4) and phosphoric acid (H_3PO_4), respectively, were synthesized in the liquid phase under the dark conditions using aniline as monomer and palladium chloride (PdCl_2) as the palladium precursor. The samples were characterized by XRD, FESEM, FT-IR spectroscopy and UV-visible spectroscopy. The conductivity of Pd/PANI was measured with the four-probe method. The results show that both the morphology and the conductivity of Pd/PANI nanocomposites doped with different inorganic acids were different. Compared with the Pd/PANI synthesized by the other two acids, Pd/PANI doped with HCl exhibited the more outstanding conductivity, achieving 7.8 S/cm .

Key words palladium (Pd)/polyaniline (PANI) nanocomposite, protonic acid, doping, conductivity

以导电高分子为基体, 与金属纳米粒子复合, 所制备的纳米复合材料由于协同效应的推动作用, 往往能够集二者之长, 形成优势互补, 近些年来已然成为传统材料多功能化以及研发新型材料的一重大突破口^[1-2]。聚苯胺 (PANI) 由于原料价格低廉, 易于合成, 具有独特的氧化还原特性、优异的化学稳定性、电化学可逆性, 以及良好的导电性等而得到广泛应用, 十分可观^[3]。另一方面, 纳米钯 (Pd) 作为良好的导电浆料、储氢材料, 特别是多相催化材料而备受瞩目^[4-5]。因此, 将 PANI 同 Pd 纳米粒子进行复合, 借助两组分之间的协同效应, 可赋予 Pd/PANI 纳米复合材料更为优异的导电性、定向选择性、电催

化活性, 以及化学稳定性等优越性能。近期很多研究都表明, 无机酸掺杂是使 PANI 由绝缘态转变为导电态的关键, 不同的无机酸掺杂可使 PANI 的导电率提高到十几个数量级以上。由此, 采用不同无机酸掺杂必然会对 Pd/PANI 纳米复合材料的结构和性能带来一些不同的影响^[6]。但目前关于不同无机酸掺杂对 Pd/PANI 纳米复合材料的微观结构及其导电性能的影响尚未得到系统研究。为此, 本课题组前期采用 HCl 掺杂制备了 Ag/PANI 和 Pd/PANI 纳米复合材料, 并研究了其修饰电极对有机小分子的电催化性能的影响^[7-8]。在此基础上, 本实验进一步以 PdCl_2 为金属前驱体, 苯胺为单体, 系

基金项目: 国家自然科学基金 (51303005); 广东省科技发展专项资金项目 (2017A030307028); 扬帆计划引进紧缺拔尖人才项目 (0003017011); 岭南师范学院校级科研项目 (ZL1822, ZL1604); 岭南师范学院中青年骨干教师境外研修计划资助; 广东省科技创新战略专项基金 (2018A01005)

作者简介: 谭德新 (1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子及其纳米复合材料的研究。

联系人: 王艳丽 (1978-), 女, 教授。

统考察了 HCl 、 H_2SO_4 与 H_3PO_4 掺杂对 Pd/PANI 纳米复合材料的结构和形貌的影响,并对 3 种无机酸掺杂的 Pd/PANI 纳米复合材料的导电率进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PdCl_2 (分析纯),陕西开达股份有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、 H_2SO_4 、 HCl 和 H_3PO_4 均为分析纯,来自上海国药集团化学试剂有限公司;氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯),天津市津北精细化工有限公司;苯胺和过硫酸铵(APS)均为分析纯,来自天津博迪化工股份有限公司;实验用水为去离子水。

X 射线衍射仪(XRD, XD-3 型),日本岛津公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380 型)美国 Thermo 公司;紫外-可见分光光度计(UV-2550 型),日本岛津公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, Sirion 200 型),美国 FEI 公司;手持式四探针测试仪(M-3 型),苏州晶格电子仪器有限公司。

1.2 无机酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的制备

量取 0.20g SDS、0.01g 苯胺和 10mL HCl (1M)水溶液置于反应容器内,通过冰水浴控制反应温度为 $(8 \pm 1)^\circ\text{C}$;然后向混合溶液中逐滴滴加 5mL APS(0.02M),强力搅拌 5min,再将反应液置于黑暗封闭条件下反应 5h,记为组分 A;称取 0.0148g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 10mg PdCl_2 置于 10mL 水中,记为组分 B,再强力搅拌 10min,待溶液颜色发生变化时,将组分 A 和 B 混合,超声振荡 5min;将混合溶液置于黑暗条件下反应 12h 后,将产品依次用丙酮、去离子水和无水乙醇洗涤纯化,反复 3 次,然后置于 40°C 真空下干燥 48h,即获得 HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料。

H_2SO_4 、 H_3PO_4 掺杂制备 Pd/PANI 的合成方法和纯化处理同上。

1.3 测试与表征

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,测试辐射源采用 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406\text{nm}$,管电压为 36kV,管电流为 30mA,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10 \sim 90^\circ$;采用 Nicolet 380 型傅里叶红外光谱仪进行 FT-IR 测试,将固体粉末样品与溴化钾混匀后压片,在 $4000 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 的范围内进行检测;采用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计对样品在 $250 \sim 900\text{nm}$ 范围内进行扫描检测;采用 Sirion

200 型场发射扫描电子显微镜观察样品微观形貌;采用 YP-2 型压片机将样品粉末压成圆片状;采用 M-3 型手持式四探针测试仪测定样品电导率。

2 结果与讨论

2.1 实验现象

采用 3 种不同无机酸掺杂制备 Pd/PANI 纳米复合材料时,反应体系的颜色逐渐由浅变深,最终得到的产物颜色也不同,具体实验现象见表 1。

表 1 实验现象

掺杂酸种类	颜色变化	产物颜色
HCl	透明→黄棕色→黑色	墨绿色
H_2SO_4	透明→浅棕色→红棕色	翠绿色
H_3PO_4	透明→浅棕色→深棕色	棕绿色

在无机酸的掺杂过程中, H^+ 使亚胺上的 N 原子无机化,这种无机化使得 PANI 链上掺杂段的价带上出现空穴,即 P 型掺杂,从而形成一种稳定离域形式的聚翠绿亚胺原子团,所以经无机酸掺杂得到的 Pd/PANI 为绿色。但掺杂酸不同, Pd/PANI 产生的氧化程度也不同,因而产物颜色有所不同。

2.2 XRD 分析

3 种酸掺杂 Pd/PANI 样品的物相分析如图 1 所示。图 1(a) 为 HCl 掺杂的 Pd/PANI 样品的 XRD 图谱,在 25° 附近出现的弱衍射峰是由 PANI 分子链中交替醌环-苯环所产生的; 2θ 在 40.2° 、 46.7° 、 68.1° 和 82.1° 的 4 个特征衍射峰,同文献值(PDF 卡片 No.87-0639)非常吻合,属于 Pd 单质面心立方结构的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰。通过与 H_2SO_4 和 H_3PO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 XRD 分析相比较, 2θ 在 $20 \sim 30^\circ$ 的范围内, HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的衍射峰比较明显,表明由 HCl 掺杂得到的 Pd/PANI 样品的结晶度较好。

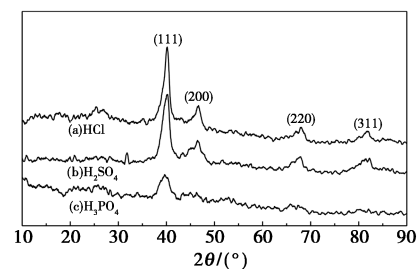


图 1 不同酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 XRD 图

2.3 FESEM 电镜分析

图 2 为不同无机酸掺杂 Pd/PANI 样品的微观

形貌。由图可见, H_2SO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料[图 2(b)]为类球状颗粒, 表面光滑且形貌规整, 平均粒径为 153nm; H_3PO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料[图 2(c)]的形貌不规整, 呈团簇状; HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料[图 2(a)]呈纤维状, 平均直径为 37nm, 长度可达 500nm, 相互交织成网状, 有相对较宽的空隙结构。

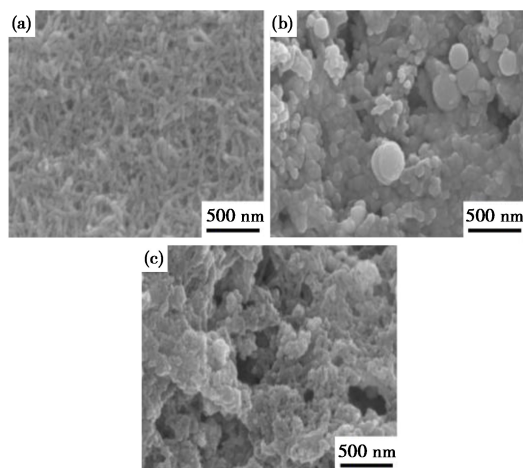


图 2 HCl(a)、 H_2SO_4 (b)和 H_3PO_4 (c)掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 FESEM 图

2.4 FT-IR 分析

3 种无机酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 FT-IR 谱图如图 3 所示。图 3(a)为 H_3PO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 FT-IR 谱图, 由图可知, 3445cm^{-1} 是芳环上 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 1383cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{N}$ 芳胺的伸缩振动峰, 1563cm^{-1} 处是聚苯胺中醌环骨架伸缩振动吸收峰, 1424cm^{-1} 是苯式骨架伸缩振动吸收峰。由于掺杂的作用, 聚合物分子链中的电子云密度和原子间的力常数降低, 产生诱导效应; 同时, 分子链中的电子、电荷离域化作用增加而形成共振, 产生共轭效应, 两效应共同作用使基团振动频率降低^[9]。 H_2SO_4 、HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 FT-IR 谱图[图 3(b)、(c)]中, 醌式和苯式结构的伸缩振动峰相对于曲线(a)均发生了红移, 吸收峰变宽且增强, 原因在于由 H_2SO_4 、HCl 掺杂得到的 Pd/PANI 纳米复合材料电子云密度和力常数均下降, 离域到苯环上的正电荷更多, 形成的共轭键较大, 共轭效应较强, π 电子跃迁所需能量降低, 振动频率下降, 因而出现振动峰红移的现象。可见, 与其他两种酸掺杂的样品相比, HCl 掺杂的样品红移的波数最大, 表明 HCl 掺杂时, 正电荷离域更加充分, 更有利于电荷的跃迁, 从

而可形成较高的电导率^[10]。

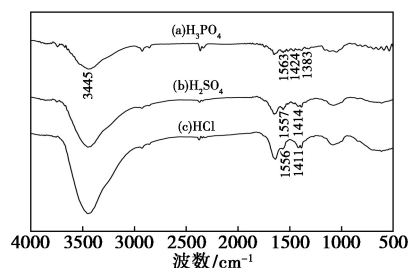


图 3 不同酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 FT-IR 谱图

2.5 UV-Vis 分析

图 4 为 3 种酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 UV-Vis 谱图。从图 4(b)中可看出, H_3PO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料在 319nm 处的特征吸收峰是由 PANI 链上苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致的; 580nm 处有较宽的吸收峰, 归于 PANI 的 π 极子带跃迁特征峰。与曲线(b)相比, 曲线(a)、(c)与的特征峰均发生了不同程度的红移, 表明 H_2SO_4 和 HCl 掺杂使得 Pd/PANI 分子链中的电子和极子离域化作用增强, 共轭效应增强, 因而出现特征峰红移的现象。

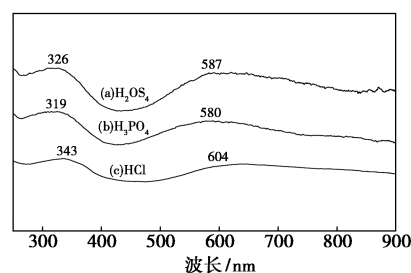


图 4 不同酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的 UV-Vis 谱图

2.6 掺杂酸种类对 Pd/PANI 电导率的影响分析

H_3PO_4 、HCl 和 H_2SO_4 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的电导率如表 2 所示。由表可见, 与其他两种酸掺杂的样品相比, HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的电导率最大, 为 $7.8\text{S}/\text{cm}$ 。无机酸结构中氢原子的数目多, 其掺杂的 Pd/PANI 纳米复合材料导电性能则较低, 这是因为 H^+ 浓度过大, 易导致掺杂酸加成物增加, 使分子链的共轭效应减弱, 电导率降低^[11]。

表 2 不同无机酸掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料的电导率

掺杂酸	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4
电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	7.8	5.3	3.6

3 结论

本研究在避光条件下采用液相合成法获得了无

机酸掺杂的 Pd/PANI 纳米复合材料。不同无机酸掺杂的 Pd/PANI 纳米复合材料的结构和形貌有明显不同。其中 HCl 掺杂 Pd/PANI 纳米复合材料结晶度较好,呈纤维状,平均直径为 37nm,长度可达 500nm,电导率也最高,有望成为燃料电池的催化剂材料,为后期深入研究其修饰电极对有机小分子的电催化性能提供理论支持。

参考文献

- [1] Shi T L, Tang G, Huang X, et al. Preparation and electrochemical performance of composites of polyaniline coated carbon micro-coils[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2018, 32(1): 58-64.
- [2] 李芝华, 李珍, 林伟. 不同无机酸掺杂对银/聚苯胺纳米复合材料结构和导电性的影响[J]. 高分子学报, 2013(7): 827-831.
- [3] Soleimani-Lashkenari M, Rezaei S, Fallah J, et al. Electrocatalytic performance of Pd/PANI/TiO₂ nanocomposites for methanol electrooxidation in alkaline media [J]. Synthetic Metals, 2018, 235: 71-79.
- [4] Kobayashi H, Yamauchi M, Ikeda R, et al. Double enhancement of hydrogen storage capacity of Pd nanoparticles by 20at% replacement with Ir: systematic control of hydrogen storage in Pd-M nanoparticles (M=Ir, Pt, Au)[J]. The Royal Society of Chemistry, 2018, DOI:10.1039/c8sc01460d.
- [5] Qiu X, Zhang H, Wu P, et al. One-pot synthesis of freestanding porous palladium nanosheets as highly efficient electrocatalysts for formic acid oxidation[J]. Advanced Functional Materials, 2017, DOI:10.1002/adfm.201603852.
- [6] Abdolahi A, Hamzah E, Ibrahim Z, et al. Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through Interfacial polymerization[J]. Materials, 2012, 5(8): 1487-1494.
- [7] Wang Y, Bian L, Tan D, et al. Sonochemical synthesis of “sea-island” structure silver/polyaniline nanocomposites for the detection of L-tyrosine[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2017, 30(8): 1033-1044.
- [8] 谭德新, 王艳丽, 卞玲, 等. 钯/聚苯胺复合团簇的可见光辅助溶致液晶模板合成及对乙醇的电催化[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(2): 11-15.
- [9] 李芝华, 李珍, 林伟. 不同无机酸掺杂对银/聚苯胺纳米复合材料结构和导电性的影响[J]. 高分子学报, 2013, 23(7): 827-831.
- [10] 苏静, 王庚超, 邓惠山, 等. 掺杂无机酸的类型对聚苯胺结构和电导率的影响[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(2): 122-126.
- [11] 周兆懿, 赵亚萍, 蔡再生, 等. 纤维表面不同无机酸掺杂聚苯胺的制备及表征[J]. 化工进展, 2010, 29(5): 909-913.
- 收稿日期: 2018-06-20
- *****
- (上接第 139 页)
- [9] Sun B, Cao W, Guo Y, et al. Flame pyrolysis synthesis of self-oriented carbon nanotubes [J]. AIP Advance, 2013, 3(9): 92102.
- [10] Guo Y H, Zhai Gang Z, Yu R, et al. Effect of different catalyst preparation methods on the synthesis of carbon nanotubes with the flame pyrolysis method[J]. AIP Advances, 2018, 8(3): 35111.
- [11] 丁开翔, 孙保民, 郭永红, 等. 催化剂焙烧温度和乙炔焰温度对火焰法催化裂解乙烯制备碳纳米管的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 41-46.
- [12] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi T. Growth model of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 1992, 69(21): 3100-3106.
- [13] Kong Jing, Alan M, Cassell, et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 292(4/5/6): 567-574.
- [14] Dai Hongjie, Andrew G R, Pasha Nikolaev, et al. Single-wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportionation of carbon monoxide[J]. Chemical Physics Letters, 1996, 260(3/4): 471-475.
- [15] Kukovitsky E F, L'vov S G, Sainov N A. VLS-growth of carbon nanotubes from the vapor[J]. Chemical Letters, 2000, 317(1/2): 65-70.
- [16] Harutyunyan A R, Pradhan B K, Kim U J, et al. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under “Soft” conditions [J]. Nano Letters, 2002, 2(5): 431-433.
- [17] Zhang H, Cao G, Wang Z, et al. Influence of ethylene and hydrogen flow rates on the wall number, crystallinity, and length of millimeter-long carbon nanotube array [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(33): 12706-12709.
- [18] Wasel W, Kuwana K, Reilly P T A, et al. Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs[J]. Carbon, 2007, 45(4): 833-838.
- [19] Yadav R M, Dobal P S, Shripathi T, et al. Effect of growth temperature on bamboo-shaped carbon-nitrogen (C—N) nanotubes synthesized using ferrocene acetonitrile precursor [J]. Nanoscale Research Letters, 2008, 4(3): 197-203.
- 收稿日期: 2018-08-08
修稿日期: 2019-10-03