

# 泡沫状聚苯胺/石墨复合物新材料的制备及导电性能

高俊刚<sup>1</sup> 徐洋<sup>2</sup> 李冀辉<sup>1,2</sup> 刘谦<sup>2</sup> 李晶<sup>2</sup> 米彩丽<sup>2</sup>

(1 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; 2 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

**摘要** 本文研究了泡沫状聚苯胺/石墨复合物的制备方法和导电性能。首先石墨固体膨胀剂与苯胺进行原位聚合合成出可膨胀的聚苯胺/石墨复合物,然后利用热膨胀技术制备出泡沫状聚苯胺/石墨复合物。实验结果显示在热膨胀过程中石墨固体膨胀剂被膨胀成多孔的膨胀石墨,同时聚苯胺均匀地包覆膨胀石墨形成了类似泡沫状的聚苯胺/石墨复合物。实验结果说明这种复合物不仅具有特殊的形貌,而且还具有较高的导电率。

**关键词** 石墨固体膨胀剂 聚苯胺 泡沫状 石墨 复合材料

**中图分类号:** TQ325.1; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0048-03

## Preparation and Electric Property of Spumescant Polyaniline/graphite Composites

Gao Jungang<sup>1</sup> Xu Yang<sup>2</sup> Li Jihui<sup>1,2</sup> Liu Qian<sup>2</sup> Li Jing<sup>2</sup> Mi Caili<sup>2</sup>

(1 College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002; 2 College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

**Abstract** The preparation method and the electric property of spumescant polyaniline/graphite composites were reported in the paper. Firstly the expandable polyaniline/graphite composites were synthesized by graphite solid vesicant and aniline in situ synthesis, and then the spumescant polyaniline/graphite composites were prepared with the heat expansion technology. The experiment results exhibited that the graphite solid vesicant was expanded to porous exfoliated graphite in the process of the heat expansion. Meanwhile, polyaniline covered evenly on the exfoliated graphite to form the spumescant polyaniline/graphite composites. The experiment results explained that the composites not only provided with the especial morphology but also the higher conductivity.

**Key words** graphite solid vesicant polyaniline spumescence graphite composites

近年来,聚苯胺复合物作为一种有机导电材料受到了广泛关注,并且原位聚合<sup>[1,2]</sup>、自组合<sup>[3]</sup>、掺杂<sup>[4]</sup>、混合<sup>[5]</sup>等方法已被应用于聚苯胺复合物材料的制备。这些方法不仅成功地制备出了一些新的聚苯胺复合物材料,还在修饰聚苯胺的性能上发挥了极大的作用。例如:聚苯胺支撑的钯的复合物已被应用为催化剂<sup>[6]</sup>;聚苯胺/二氧化锰复合物已被证明具有催化活性<sup>[7]</sup>;离子液体中的聚苯胺<sup>[8]</sup>和聚苯胺-普鲁士蓝/多层碳纳米管混合复合物已被应用于生物传感器的制造<sup>[9]</sup>;碳纳米管/聚苯胺复合物已被用于生物燃料电池的阳极<sup>[10]</sup>;聚苯胺/石墨复合材料已被应用为锌-聚苯胺充电电池阴极<sup>[11]</sup>等等。

本研究将自制的石墨层间化合物(GIC)作为膨胀剂(GSV),与苯胺进行原位聚合,合成出可膨胀的聚苯胺/石墨复合物,然后采用热膨胀技术成功地制备出膨胀的聚苯胺/石墨复合物。该复合物具有类似泡沫的形貌,聚苯胺均匀地包覆在由膨胀剂生成的膨胀石墨上。红外光谱分析说明热膨胀过程中聚苯胺没有被分解,而是对膨胀石墨进行了二次包覆。同

时导电率测定说明该复合物材料不仅具有特殊的形貌,还具有好的导电性能。因此,本制备方法是一种全新的方法,利用该方法制备出的泡沫状聚苯胺/石墨复合物将会具有更广阔地应用前景。

### 1 实验部分

**1.1 仪器与材料** 保定艾克森碳化有限公司提供的320 $\mu\text{m}$ 目鳞片石墨,按以前的工作制备石墨层间化合物(GIC)<sup>[12]</sup>。苯胺(分析纯,天津市化学试剂一厂)。氮气(石家庄)。8900 FT-IR 分光光度仪(日本),扫描电镜(日本),UT60A-CN 数字万用电表(中国)。

### 1.2 泡沫状聚苯胺/石墨复合物制备及导电率测定

**1.2.1 可膨胀聚苯胺/石墨复合物的制备:**按照一定的反应比例,将GSV、苯胺、十二烷基苯磺酸和50ml蒸馏水放入烧瓶,形成一种混合溶液。将该混合溶液在55 $^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌30min后,将一定量的过硫酸铵和100ml的蒸馏水加入到烧瓶内。同时将高纯氮气通入烧瓶内,继续反应9h。当混合溶液的颜色从黄色逐渐地变成绿色之后,加入7.5ml的丙酮于烧瓶内破乳。最后在高纯氮气的保护下,将混合物放置过夜。次日将该混合物用蒸馏水洗涤至中性,然后进行抽滤,将该

收稿日期: 2008-10-18

混合物与蒸馏水进行分离。被分离出来的固体混合物在真空干燥箱内进行干燥,干燥时间为3h,干燥温度为60℃。最后即可获得可膨胀的聚苯胺/石墨复合物。

**1.2.2 泡沫状聚苯胺/石墨复合物的制备:** 准确称量1.000g的可膨胀的聚苯胺/石墨复合物,放入石英量杯中。再将该石英量杯置于有高纯氮气保护的加热装置内,加热温度为200℃,加热时间为1min。热膨胀结束后取出石英量杯,石英量杯内的产物即为泡沫状聚苯胺/石墨复合物。该产物的膨胀体积可从石英量杯上的刻度直接读取。

**1.2.3 泡沫状聚苯胺/石墨复合物导电率的测定:** 将上述泡沫状聚苯胺/石墨复合物在平板硫化机上进行压片,然后用UT60A-CN数字万用电表测定其导电率。

## 2 结果与讨论

**2.1 泡沫状聚苯胺/石墨复合物的形貌** 纯聚苯胺、膨胀石墨和泡沫状聚苯胺/石墨复合物的扫描电镜照片,见图1。

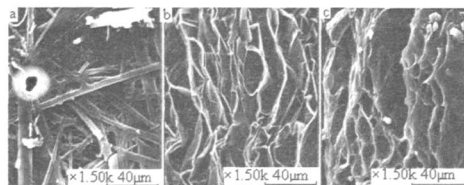


图1 纯聚苯胺(a)、膨胀石墨(b)和泡沫状聚苯胺/石墨复合物(c)

由图1可知,纯聚苯胺(a)由许多单个的竹节组成,它们相互交织在一起,构成了无序堆积的形貌。由膨胀剂生成的膨胀石墨的形貌(b)与聚苯胺的形貌是完全不同的,它类似于石墨蠕虫<sup>[12]</sup>,其表面具有许多的尺寸不同的孔径。将泡沫状聚苯胺/石墨复合物的微观形貌与纯聚苯胺和膨胀石墨对比,发现泡沫状聚苯胺/石墨复合物的形貌与上述两种物质的形貌都不同,第一纯聚苯胺的竹节堆积的形貌不存在,这说明聚苯胺在热膨胀过程中,其形貌发生了改变。第二由膨胀石墨产生的石墨蠕虫状形貌也不存在,这说明在热膨胀过程中膨胀石墨蠕虫已经被粘连在一起。按照这些解释,可得到以下两个结论:一是在热膨胀过程中聚苯胺开始软化,然后聚苯胺伴随着膨胀剂的生长而流动,在这一过程中聚苯胺完成了从包覆在膨胀剂上到包覆到膨胀石墨上的转换,最后当膨胀剂的热膨胀结束之后,每一个膨胀石墨蠕虫被聚苯胺相互粘连在一起,从而导致蠕虫状的形貌的消失。二是在热膨胀过程中聚苯胺被炭化,炭化后的聚苯胺将膨胀石墨蠕虫连接在了一起,因此导致了膨胀石墨蠕虫的消失。当然上述两个结论到底哪一个是正确的,

可从图1c得到印证。图1c显示泡沫状聚苯胺/石墨复合物的表面形貌类似于图1b,不同的是其表面有一些蜂蜡状的物质均匀地包覆在膨胀石墨上,根据热膨胀温度(200℃)低于聚苯胺的分解温度,这些蜂蜡状的物质不可能是炭化的聚苯胺,而应该是聚苯胺。因此,在热膨胀条件下,由可膨胀的聚苯胺/石墨复合物生成的膨胀的聚苯胺/石墨复合物的形貌,应该是聚苯胺均匀地包覆在膨胀石墨上的形貌。这种形貌类似于泡沫状,故称其为泡沫状聚苯胺/石墨复合物。

**2.2 泡沫状聚苯胺/石墨复合物的红外光谱** 为了确认在热膨胀过程中聚苯胺没有被分解,并且包覆在膨胀石墨上。我们测定了泡沫状聚苯胺/石墨复合物的红外光谱(图2)。在该红外谱图内,可找到四个泡沫状聚苯胺/石墨复合物的特征吸收峰。它们分别出现在1552cm<sup>-1</sup>(聚苯胺内醌环的C=C的伸缩振动)、1463cm<sup>-1</sup>(聚苯胺内苯环的C=C的伸缩振动)、1289cm<sup>-1</sup>(C-N的伸缩振动)和1123cm<sup>-1</sup>(N=Q=N的伸缩振动,这里Q代表的是醌环结构)。尽管上述四个特征吸收峰与聚苯胺的四个特征吸收峰出现的位置稍有移动(1561cm<sup>-1</sup>聚苯胺内醌环的C=C的伸缩振动;1477cm<sup>-1</sup>聚苯胺内苯环的C=C的伸缩振动;1296cm<sup>-1</sup>C-N的伸缩振动;1132cm<sup>-1</sup>N=Q=N的伸缩振动),但仍可认定在泡沫状聚苯胺/石墨复合物内存在有聚苯胺。至于在泡沫状聚苯胺/石墨复合物内的聚苯胺特征吸收峰的位置的移动原因,可能与由膨胀剂生成的膨胀石墨有关。在热膨胀过程中,生成的膨胀石墨表面的羟基与聚苯胺分子内的亚胺基形成了氢键,因此导致泡沫状聚苯胺/石墨复合物内聚苯胺的特征吸收峰所有的波数向短波数移动。

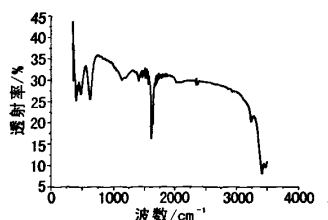


图2 泡沫状聚苯胺/石墨复合物的红外光谱图

经过上述分析,不仅可确认热膨胀过程中聚苯胺没有被分解,还进一步印证了图1c中的蜂蜡状物质就是聚苯胺。同时也揭示了泡沫状聚苯胺/石墨复合物的结构是由聚苯胺和膨胀石墨两部分组成,且聚苯胺均匀地包覆在膨胀石墨上。

**2.3 泡沫状聚苯胺/石墨复合物的导电率** 在实验过程中,发现泡沫状聚苯胺/石墨复合物具有一定的导电率,其导电率的大小与膨胀剂的剂量和泡沫状聚

苯胺/石墨复合物的膨胀体积有关,见表1。

表1 膨胀剂剂量和泡沫状聚苯胺/石墨复合物膨胀体积对导电率的影响

膨化剂/g	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40
膨胀体积/(mL/g)	12	55	60	70	74
导电率/(S/m)	0.112	0.333	0.625	0.752	0.855

从表1可知,随着膨胀剂的增加,泡沫状聚苯胺/石墨复合物的膨胀体积逐渐增大,其导电率也逐渐增大。其原因可能与由膨胀剂生成的膨胀石墨的导电能力以及聚苯胺在膨胀石墨中的分散程度有关。首先,聚苯胺的导电能力小于膨胀石墨的导电能力,当反应体系内膨胀剂剂量增加时,实际上就相当于增加了膨胀石墨的剂量。因此,膨胀剂剂量越大,泡沫状聚苯胺/石墨复合物的导电能力越强,其导电率也就越大。其次,在制备上述泡沫状聚苯胺/石墨复合物时,原位聚合中的苯胺的剂量是不变的。这就意味着膨胀剂剂量的大小将会影响到泡沫状聚苯胺/石墨复合物的膨胀体积。伴随着膨胀剂剂量的增加,泡沫状聚苯胺/石墨复合物的膨胀体积也将逐渐地增大。若从膨胀石墨的角度分析,膨胀体积的增加则意味着膨胀石墨比表面积的增加。因此,在热膨胀过程中,等量的聚苯胺包覆在不同膨胀石墨体积的单位面积上的量是不同的。很明显表面积越大,包覆在单位面积上的聚苯胺的量越少,聚苯胺在膨胀石墨中的分散程度越高。因此,表1内的数据显示膨胀体积越大,泡沫状聚苯胺/石墨复合物的导电率越高。

从实验结果中,可总结出泡沫状聚苯胺/石墨复合物的导电能力的确与膨胀剂的剂量和聚苯胺在膨胀石墨内的分散程度有关。膨胀剂的剂量越大,导电率越高;泡沫状聚苯胺/石墨复合物的膨胀体积越大,聚苯胺在膨胀石墨内的分散度越高,其导电率值越大。

### 3 结论

以石墨层间化合物(GIC)为膨胀剂,采用原位聚合与热膨胀技术相结合的方法,可制备出泡沫状聚苯

胺/石墨复合物材料。这种泡沫状聚苯胺/石墨复合物材料具有较强的导电能力,在国防和电气等领域具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Liu P, Gong K. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction [J]. Carbon, 1999, 37(4): 706-707.
- [2] Peng Xiao, Min Xiao, Pinggui Liu, Kecheng Gong Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite Pinggui Liu[J]. Carbon, 2000, 38: 626-628.
- [3] Xiuqin Zhang, Guolun Yan, Hanming Ding, Yongkui Shan. Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ultrathin films [J]. Mater Chem Phys, 2007, 102: 249-254.
- [4] Sook-Wai Phang, Tetsuo Hino, M.H. Abdullah, Noriyuki Kuramoto. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials [J]. Mater Chem Phys, 2007, 104: 327-335.
- [5] Solange de Souza. Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals [J]. Surf Coat Tech, 2007, 201: 7574-7581.
- [6] M Lakshmi Kantam, Moumita Roy, Sarabindu Roy, et al. Polyaniline supported palladium catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling of bromo- and chloroarenes in water [J]. Tetrahedron, 2007, 63: 8002-8009.
- [7] Ali H Gemeay, Rehab G El-Sharkawy, Ikhlas A Mansour, et al. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity [J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 308: 385-394.
- [8] Yan Jiang, Aiyin Wang, Jinqing Kan. Selective uricase biosensor based on polyaniline synthesized in ionic liquid [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2007, 24: 529-534.
- [9] Yongjin Zou, Li-Xian Sun, Fen Xu. Biosensor based on polyaniline-Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 22: 2669-2674.
- [10] Yan Qiao, Chang Ming Li, Shu-Juan Bao, et al. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells [J]. J Power Sources, 2007, 170: 79-84.
- [11] Khadijeh Ghanbari, Mir Fazlollah Mousavi, Mojtaba Shamsipur, et al. Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery [J]. J Power Sources, 2007, 170: 513-519.
- [12] 李冀辉,李晶,刘淑芬.使用50目鳞片石墨制备多功能碳材料[J].非金属材料,2007,30(4): 14-16.

(上接第47页)

### 参考文献:

- [1] 黄福龙,陈起荣.以煤矸石为混合材生产普通水泥[J].福建建材,1997(3): 33-35.
- [2] Jaesuk Ryou. Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechano-chemical activation [J]. Materials Letter, 2003, 58: 903-906.
- [3] 官晨琛,李东旭,王晓钧.增钙煅烧煤矸石的活性评价及其作用机理[J].硅酸盐学报,2005,33(7): 842-845.
- [4] 邱国潮.水淬煤矸石作水泥混合材的研究与应用[J].水泥,2000(7): 15-16.
- [5] 刘可高,朱建华.煤矸石作水泥混合材的活化方法研究[J].建筑技术开发,2004(31): 11.

- [6] 茅艳梅,方莹,张少明.机械化学效应对煤矸石水泥性能的影响[J].硅酸盐通报,2006,25(4): 59-61.
- [7] 张长森.低温烧煤矸石的火山灰活性研究[J].硅酸盐通报,2004(5): 112-115.
- [8] 常爱民.微波处理技术在材料科学与工程中的应用[J].物理与工程,2002,12(1): 23-26.
- [9] 陈龙德.煅烧煤矸石作混合材改善水泥性能、降低成本[J].福建建材,2000(1): 24-25.
- [10] 赵鸿胜,张雄,张永娟,等.影响煤矸石热活化的因素分析[J].四川水泥,2003(6): 10-12.
- [11] 张晓旭,刘开平,关博文,等.不同煅烧温度的煤矸石对水泥胶砂强度的影响[J].应用化工,2008(6): 613-615.