

# 不同酸掺杂体系的 PANI/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的制备及性能研究<sup>\*</sup>

吴鹏飞 顾媛娟 梁国正 袁 莉

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

**摘要** 采用原位复合法分别制备了盐酸(HCl)和十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂的导电聚苯胺(PANI)/钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>) [分别记为PANI(HCl)/、PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub>]复合材料,研究了复合材料的结构、形貌、热性能、电导率及介电性能。结果表明,2种复合材料均具有核壳结构,与PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub>相比,PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub>具有更好的热稳定性、更高的电导率及介电常数。

**关键词** 导电聚苯胺 钛酸钡 核壳结构 酸掺杂

导电聚苯胺(PANI)具有价廉易得、性能稳定、导电性能和颗粒形貌可控及高介电常数等优点<sup>[1-2]</sup>,是当前最有应用前景的导电高分子材料之一。钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>)是一种典型的钙钛矿结构铁电材料,因具有高的介电常数而成为应用最为广泛的介电陶瓷。PANI/BaTiO<sub>3</sub>复合材料兼具PANI和BaTiO<sub>3</sub>的高电导率和高介电常数的优点,在电流变液、传感器及高储能密度电容器等领域应用广泛,已成为近年来研究的热点<sup>[3-4]</sup>。

PANI的热性能、电性能及介电性能均与掺杂酸有着密切的联系,通过改变掺杂酸种类可使PANI/BaTiO<sub>3</sub>复合材料获得更加优异的性能,但目前国内外的相关研究主要集中在盐酸(HCl)掺杂PANI体系记为[PANI(HCl)],对于其它酸掺杂体系的PANI/BaTiO<sub>3</sub>复合材料研究尚未见报道。

笔者设计制备了十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂PANI[记为PANI(DBSA)],并采用原位复合法制备了具有核壳结构的PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub>复合材料,对比研究了该复合材料与PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub>复合材料的结构、形貌、热性能、电导率和介电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯胺(ANI):分析纯,使用前经二次减压蒸馏提纯,天津市大茂化学试剂厂;

BaTiO<sub>3</sub>:平均粒径0.67 μm,南通吉尔伯特电子有限责任公司;

DBSA、正丁醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,荆州市江汉精细化工有限公司;

过硫酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

HCl:分析纯,常州市武卫试剂有限公司。

### 1.2 仪器及设备

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:5700型,美国Nicolet公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700型,日本日立公司;

透射电子显微镜(TEM):TecnaiG220型,美国FEI公司;

热重(TG)分析仪:SDTQ600TA型,美国TA公司;

宽频介电与阻抗谱仪:80型,德国Novocontrol Concept公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) KH-560表面改性BaTiO<sub>3</sub>

将一定量的BaTiO<sub>3</sub>溶解于无水乙醇中,在40℃水浴条件下滴加质量分数为1%的KH-560的乙醇溶液,搅拌后形成BaTiO<sub>3</sub>与KH-560的混合液。经抽滤、洗涤,真空干燥,得到表面改性的BaTiO<sub>3</sub>。

#### (2) PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub>复合材料的制备

取一定量的表面改性BaTiO<sub>3</sub>分散在ANI的HCl溶液(1.0 mol/L)中,超声分散30 min后置于5℃冰水浴中。逐滴滴加(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(与ANI单体物质的量之比为1:1)的HCl溶液,反应6.5 h后对其抽滤、洗涤,真空干燥后研细,得到粉末状,记为PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub>复合材料,其中PANI(HCl)和表面改性BaTiO<sub>3</sub>的密度分别为1.2 g/cm<sup>3</sup>和6.02 g/cm<sup>3</sup>,其体积分数比为1:1。

#### (3) PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub>复合材料的制备

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(50773048)、江苏省2008年“333工程”科研资助项目

取一定量的 ANI 及表面改性 BaTiO<sub>3</sub>, 加入 DBSA 及去离子水, 搅拌均匀后逐滴滴加助乳化剂正丁醇, 超声分散 30 min 至形成白色乳液, 将其置于 5℃ 冰水浴中。再逐滴滴加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的水溶液, 反应 5 h 后加入丙酮破乳, 经抽滤、洗涤, 真空干燥后研细, 得到粉末状 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料, 其中 PANI(DBSA) 和表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 的密度分别为 1.35 g/cm<sup>3</sup> 和 6.02 g/cm<sup>3</sup>, 其体积分数比为 1:1。

#### 1.4 性能测试

采用 FTIR 仪测试试样的 FTIR 谱图;

分别用 SEM、TEM 观察试样的微观形貌并拍照;

热性能: 采用 TG 仪, 以 20℃/min 升温速率测定试样在氮气气氛下的热稳定性;

电导率和介电性能: 将复合材料粉末压制成直径为 13 mm, 厚度为 1 mm 的圆柱形薄片试样。采用宽频介电与阻抗谱仪, 分别参照 ASTM D257-1999 及 ASTM D150-1998 测试试样在室温下的电导率及介电常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构

图 1 为表面改性 BaTiO<sub>3</sub>、PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 FTIR 谱图。由图 1 可看出, 530 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收峰为表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 中 Ti—O 键的特征吸收峰, 其在 PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 FTIR 谱图中均消失, 由此可以推断 2 种复合材料均呈现 PANI 包覆 BaTiO<sub>3</sub> 的核壳结构。

PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 FTIR 谱图中均出现了导电 PANI 的特征吸收峰, 1567、1490 cm<sup>-1</sup> 处分别对应 PANI 中醌环和苯环上的 C=C 键的伸缩振动吸收峰<sup>[5]</sup>, 802、800 cm<sup>-1</sup> 和 1160、1118 cm<sup>-1</sup> 处分别对应 PANI 中苯环面外和弯曲振动吸收峰。此外, PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 FTIR 谱图中 1250 cm<sup>-1</sup> 处还出现了 DBSA 掺杂 PANI 的特征吸收峰<sup>[6]</sup>。与本征态 PANI 相比, 复合材料中 PANI(HCl) 和 PANI(DBSA) 的特征吸收峰出现的位置均向低波数方向移动。这是因为 PANI 经 HCl 或 DBSA 质子酸掺杂后, 亚胺基氮原子上的正电荷有一部分离域到芳环上, 使芳环电子云密度下降, 导致振动频率降低。

为进一步证实 PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的核壳结构, 采用 SEM 和

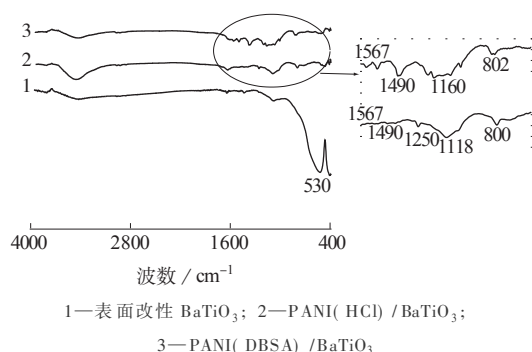


图 1 不同材料的 FTIR 谱图

TEM 对复合材料进行了微观结构分析。图 2 是表面改性 BaTiO<sub>3</sub>、PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 呈多边形颗粒, 粒径为 0.5 ~ 1.0 μm; PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料中的表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 粒子表面包覆了一层絮状的 PANI, 形成了核壳结构; PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料中的 BaTiO<sub>3</sub> 粒子也被 PANI 包覆, 但其 PANI 尺寸明显小于 PANI(HCl)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料中的 PANI 尺寸, BaTiO<sub>3</sub> 粒子被更小的颗粒团簇包覆。

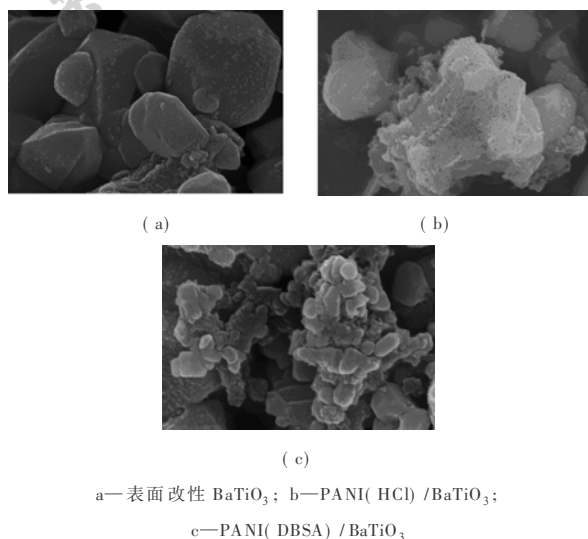
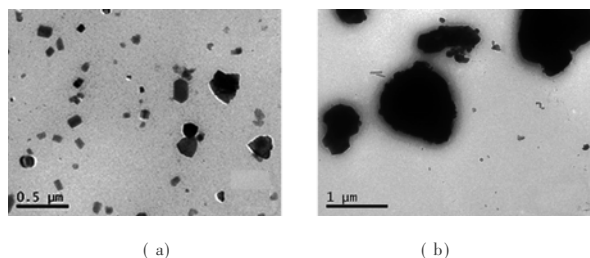


图 2 不同材料的 SEM 照片

图 3 为 PANI(DBSA) 和 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 TEM 照片。由图 3 可看出, PANI(DBSA) 是分散性良好的粒径介于 50 ~ 200 nm 颗粒, 而 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 复合材料则是粒径介于 0.5 ~ 1.5 μm 的大颗粒。这是由于在 PANI(DBSA) 乳液聚合过程中, 助乳化剂正丁醇的加入使反应体系中存在的是直径 200 nm 以内的乳化 ANI 单液滴; 而在 PANI(HCl) 的溶液聚合过程中, ANI 是 1 μm 以上的单体微球, 因此 PANI(DBSA)/BaTiO<sub>3</sub> 是

粒径较小、形状规则且分散性良好的颗粒。此外, 在 PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的制备中, 乳化形成的单液滴易附着于表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 表面进行原位聚合, 从而造成众多 PANI 微颗粒在其表面形成包覆。

通过 FTIR、SEM 和 TEM 分析, 可以认为 2 种复合材料均为核壳结构。

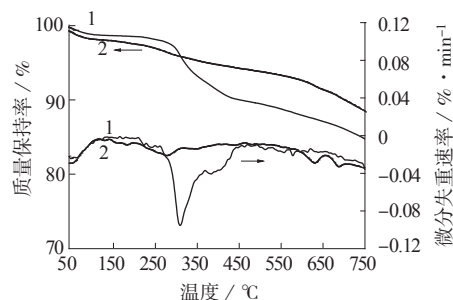


a—PANI( DBSA ); b—PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料

图 3 PANI( DBSA )、PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 TEM 照片

## 2.2 热性能

图 4 是 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 和 PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的 TG 与微分热重 (DTG) 曲线。由于表面改性 BaTiO<sub>3</sub> 在 800℃ 以下不发生热失重, 故复合材料的热失重过程取决于 PANI 的热降解行为。对于所有类型的掺杂态导电 PANI, 其热降解过程均可分为 3 个阶段, 即 PANI 内游离水失重、掺杂酸失重及 PANI 分子链的断裂失重过程等 3 个阶段<sup>[7-8]</sup>。对于 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料, 其在 100℃ 以下产生约 2% 的水分热失重; 在 180℃ 左右发生约 1% 的热失重, 这归因于 HCl 的脱掺杂; 在 280℃ 左右时的失重则是 PANI 刚性结构的分解。PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料受热后也经历上述 3 个失重阶段, 但是 100℃ 以下的水分失重只有约 1%; 而脱掺杂和 PANI 刚性结构的分解温度均显著向高温方向移动了约 40℃, 分别在 220℃ 和 315℃ 出现。这表明, PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的耐热性明显优于 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料, 由于



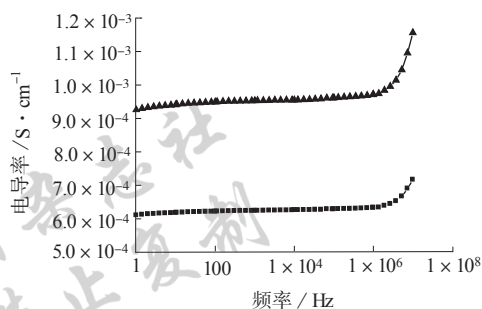
1—PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub>; 2—PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub>

图 4 不同复合材料的 TG - DTG 曲线

大分子质子酸 DBSA 比小分子质子酸 HCl 更不易脱掺杂, 因此 PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的耐热性高。

## 2.3 电导率及介电性能

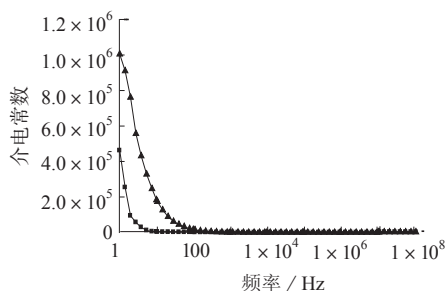
图 5 为室温下 2 种复合材料的电导率随频率变化曲线。由图 5 可见, 2 种复合材料的电导率均随频率增加而增大, 当频率在 2 MHz 以下时, 电导率升高较缓慢, 当频率大于 2 MHz 时, 电导率迅速上升。在所测频率范围内, PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的电导率均远高于 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的电导率, 约为后者的 1.5 倍。



▲—PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub>; ■—PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub>  
图 5 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub>、PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料

电导率与频率关系曲线

图 6 为室温下 2 种复合材料的介电常数随频率变化曲线。由图 6 可知, 频率对 2 种复合材料的介电常数均产生强烈影响, 且低频下复合材料具有很高的介电常数, 其中 PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的介电常数远高于 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料。随着频率的增加, 二者均呈明显的下降趋势, 但是二者出现拐点的频率不同, PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的拐点频率在 100 Hz 左右, PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的相应值则低于 10 Hz; PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料呈现高介电常数的频率范围加宽了 1 个数量级, 大于 PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料。



▲—PANI( DBSA ) /BaTiO<sub>3</sub>; ■—PANI( HCl ) /BaTiO<sub>3</sub>( K )

图 6 不同复合材料的介电常数与频率关系曲线

PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料较 PANI( HCl) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的电导率及介电常数均有大幅度提高,这是因为相对于小分子 HCl, DBSA 为大分子质子酸,其阴离子基团较大,当 DBSA 掺杂到 PANI 中后,降低了 PANI 分子间相互作用力,增加了分子链上电荷的离域化,从而使得 PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料具有更高的电导率和介电常数。

### 3 结论

(1) 成功制备了 HCl 和 DBSA 掺杂 PANI 包覆 BaTiO<sub>3</sub> 的复合材料,这 2 种复合材料均具有核壳结构。

(2) PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> 脱掺杂温度和 PANI 热分解温度均向高温方向移动约 40℃, 其比 PANI( HCl) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料的热稳定性明显提高。

(3) PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料较 PANI( HCl) /BaTiO<sub>3</sub> 复合材料具有更高的电导率和介电常数,同时高介电常数的频率范围加宽了 1 个数量级。

### 参考文献

- [1] Wu Q, Xue Z, Qi Z, et al. Synthesis and characterization of pan/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline

[ J ] . Polymer, 2000, 41( 6) : 2 029 - 2 082.

- [ 2 ] Ding Lili, Wang Xingwu, Gregory R V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline EB powder[ J ] . Synthetic Metals, 1999, 104( 2) : 73 - 78.
- [ 3 ] Somani Prakash, Kale B B, Amalnerkar D P. Charge transport mechanism and the effect of poling on the current-voltage characteristics of conducting polyaniline BaTiO<sub>3</sub> composites[ J ] . Synthetic Metals, 1999, 106( 1) : 53 - 58.
- [ 4 ] 廖梓,晏华,陈勇,等.聚苯胺/钛酸钡复合粒子的合成及结构表征[ J ] .材料工程,2007( 8) : 53 - 56.
- [ 5 ] Hino T, Namiki T, Kuramoto N. Synthesis and characterization of novel conducting composites of polyaniline prepared in the presence of sodium dodecylsulfonate and several water soluble polymers [ J ] . Synthetic Metals, 2006, 156( 21 - 24) : 1 327 - 1 332.
- [ 6 ] Shreepathi S, Holze R. Spectrochemical investigations of soluble polyaniline synthesized via new inverse emulsion pathway[ J ] . Chemistry of Materials, 2005, 17( 16) : 4 078 - 4 085.
- [ 7 ] Palaniappan S, Narayana B H. Conducting polyaniline salts-thermogravimetric and differential thermal-analysis[ J ] . Thermochimica Acta, 1994, 237( 1) : 91 - 97.
- [ 8 ] Jeevananda T, Siddaramaiah, Seetharamu S, et al. Synthesis and characterization of poly( aniline-co-acrylonitrile ) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method[ J ] . Synthetic Metals, 2004, 140( 2 - 3) : 247 - 260.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON BaTiO<sub>3</sub> AND DIFFERENT ACID DOPED POLYANILINE

Wu Pengfei, Gu Aijuan, Liang Guozheng, Yuan Li

( Department of Materials Science and Engineering College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

**ABSTRACT** Two kinds of polyaniline/BaTiO<sub>3</sub> composites ( coded as PANI( HCl) /BaTiO<sub>3</sub> and PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> ) were synthesized by in situ polymerization technique, in which polyaniline was doped with hydrochloride acid( HCl) or dodecylbenzene sulfonic acid( DBSA) . The structure, morphology, thermal resistance, AC conductivity and dielectric properties of the composites were evaluated. Results showed that the two kinds of composites had core-shell structure. Comparing to PANI( HCl) /BaTiO<sub>3</sub>, PANI( DBSA) /BaTiO<sub>3</sub> had better thermal stability, higher AC conductivity and dielectric constant.

**KEYWORDS** conducting polyaniline, BaTiO<sub>3</sub>, core-shell structure, acid doping

## 福建省二轻工业研究所

福建省二轻工业研究所、福建省高达新技术开发中心最新研发成功再生塑料管材增韧、增强改性剂。该改性剂内含高分子材料调节剂、表面分散剂、功能树脂、热稳定剂、弹性体、补强剂等材料。经塑料管材厂家试用,相同配方下,添加少量( 5 - 8 份) 改性剂可使塑料管材的伸长率提高 4 - 6 倍,拉伸强度提升 10%,效果明显。该改性剂可增加再生塑料在塑料管材的使用比例,具有较好的实际应用效果。

联系人:李伟光 13805065107 陈侃 15259128657

电话:0591 - 83702347 83702346

地址:福州市杨桥中路 50 号西城公寓 2 座

网址:www. fjerqing. com

传真:0591 - 83702321

邮编:350001

E-mail: cyz233@ sina. com