

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.026

聚苯胺/纳米银复合材料的研究进展^{*}

章家立, 关婷婷, 高健

(华东交通大学基础科学学院, 南昌 330013)

摘要: 综述了纳米银增强聚苯胺复合材料的制备方法及其复合材料所产生的性能变化, 概括了复合材料在催化、传感器、气体敏感性、拉曼增强、抗菌等领域的应用, 最后展望了该复合材料的应用前景。

关键词: 纳米银; 聚苯胺; 复合材料; 应用

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0114-04

Research Progress of Polyaniline / Nanoscale Silver Composite

Zhang Jiali, Guan Tingting, Gao Jian

(School of Basic Science, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The preparation methods and properties of polyaniline / nanoscale silver composites were introduced, and their applications in catalysis, sensor, sensitivity of gas, surface-enhanced Raman spectroscopy, and anti-bacteria were summarized. The developmental trend was also discussed.

Keywords: nanoscale silver; polyaniline; composite; application

纳米银 (Ag) 因其优异的导电、抗静电、光学及催化等性能^[1-3] 被广泛地应用于催化剂、导电油墨、厚膜金属浆、粘合剂等领域^[4-6]。然而, 单一纳米 Ag 存在的易团聚特点在一定程度上阻碍了其广泛应用^[7-8]。虽然加入表面活性剂可以达到均匀分散和稳定的作用, 但是后处理步骤可能带来纳米结构的破坏和性能的下降。为了克服这一不足, 人们通常采用复合方法对纳米 Ag 改性。通过复合, 一方面可以有效地控制纳米 Ag 的生长, 防止纳米 Ag 团聚, 另一方面可提高另一组分的性能。近年来, 随着纳米 Ag 在复合材料中广泛应用, 纳米 Ag 与导电聚合物复合材料作为典型的无机/有机复合材料, 其特殊的结构和优异的物理化学性能使它在催化剂、生物传感器、记忆材料等领域有着广泛的应用前景^[9-12]。聚苯胺 (PANI) 作为一种重要的导电聚合物, 因具有电导率较高、环境稳定、成本低廉以及制备方法简单等优点而备受关注。与单一 PANI 相比, PANI/纳米 Ag 复合材料的多功能性使得其在气体传感、电催化和燃料电池等方面更具诱人的前景^[13-16]。为此, 笔者综述了目前国内外 PANI/纳米 Ag 复合材料的制备方法以及该类复合材料的主要性质和应用, 并对复合材料的研究方向进行了展望。

1 PANI/纳米 Ag 复合材料的制备方法

PANI/纳米 Ag 复合材料的制备方法根据复合方式可分为两步合成法和一步合成法。

1.1 两步合成法

两步合成法是通过分步制备 PANI 和纳米 Ag, 利用两

组分间的分子间作用力来达到简单复合的一种方法。Xu P 等^[17] 在 PANI 上先后用化学还原法和浸渍法引入了纳米金层和三维纳米 Ag 片 (AgNS), 制备了 PANI/AgNS 复合材料。纳米 Ag 的覆盖率虽然达到 100%, 但纳米金层的存在增加了复合材料性能分析的复杂性。Yan J 等^[18] 则用相转换法制备了全覆盖率的 PANI/AgNS 复合材料。但复合材料中 AgNS 分布不均匀, 厚度大 (70 nm)。而 Wang H L 等^[19] 先通过逆相方法制备了多孔不对称的掺杂 PANI 膜, 再用浸渍法合成了全覆盖率的 PANI/纳米 Ag 复合材料。该方法所制得的纳米 Ag 大小均一, 形状一致。虽然 Xu P, Yan J, Wang H L 等制备的纳米 Ag 覆盖率很高, 但纳米 Ag 处于 PANI 表面, 易接触空气而被氧化, 最终导致复合材料的性能下降。为解决这一问题, Jing S 等^[20] 在巯基羧酸覆盖的纳米 Ag 胶体溶液中采用原位化学氧化制备了粒径在 50~100 nm 的核-壳状 PANI/纳米 Ag 颗粒 (AgNP) 复合材料, 这种核-壳结构可以有效抑制纳米 Ag 的氧化而且稳定性较好, 但该复合材料颗粒大小不均匀。为制得粒子更小、性能更稳定的纳米 Ag, M. M. Oliveira 等^[21] 先在甲苯-水的两相溶液中利用化学还原法制备纳米 Ag, 再用化学氧化法合成 PANI/AgNP, 该方法制备的复合材料中纳米 Ag 粒

^{*} 国家自然科学基金项目 (21164001)

联系人: 章家立, 博士, 教授, 主要研究方向为功能高分子合成及性能

收稿日期: 2013-09-27

径可达到 3.8 nm,且纳米 Ag 未被氧化,但纳米 Ag 的加入未明显改善复合材料的电导率(为单一 PANI 的 5~6 倍)。为克服这一缺陷, A. Choudhury 等^[22]尝试采用化学还原法和原位氧化聚合方法制备 PANI/AgNP 复合材料,该复合材料中 AgNP 粒径可达 10 nm,电导率比单一 PANI 高出两个数量级。该合成法可通过改变 PANI 的表面性质来控制复合材料的形貌,但复合材料的均匀性和稳定性都较差,复合过程中也容易掺入其它杂质,且操作步骤繁琐。

1.2 一步合成法

为了解决两步合成法存在的问题,研究者试图采用一步合成法制备 PANI/纳米 Ag 复合材料。该制备方法是根据 Ag 的还原和苯胺的氧化同时发生的机理产生的。Lee Y 等^[23]采用一步法制备了 3-巯基-1,2-丙二醇-PANI/AgNP 复合材料,该方法无需任何的氧化剂、还原剂及添加剂,产物比较纯净,但纳米 Ag 出现了团聚,且引入还原基团。为克服这一缺点,王俊香等^[24]利用电化学换向脉冲电流法制备了 PANI/AgNP 复合膜,膜中 Ag 粒径在 100 nm 左右,虽没有出现团聚,但 Ag 粒径较大,纳米效应不明显。Li X 等^[25]采用紫外线辐射方法制备了 Ag 粒径约 50 nm 的 PANI/Ag 复合材料, N. V. Blinova 等^[26]在光照下合成了刷子状 PANI/AgNP 复合材料。研究表明,复合材料的性能与纳米 Ag 粒子的大小存在一定的依赖关系。此外, R. A. De Barros 等^[27-28]采用声化学和电离辐射技术也获得了性能优越的 PANI/纳米 Ag 复合材料。一步合成法具有制备工艺简单、产物纯净等优点,但形貌和大小却难以控制,研究工作者试图采用模板法来制备该复合材料。Li X 等^[29]通过用硝化纤维素纤维垫作为硬模板,在紫外照射下合成了管状 PANI/AgNP 复合材料,该复合材料形貌一致,大小均一。Y. O. Kang 等^[30]利用软模板法加入不同稳定剂在 γ -射线辐射条件下制备了不同形貌的 PANI/Ag 复合材料,发现聚乙烯吡咯烷酮稳定的纳米 Ag 为球状,而苯胺稳定的是六角形。模板法虽然可以获得具有独特形貌的复合材料,但除模板比较繁琐外,还容易导致纳米结构的破坏。

2 不同形貌 PANI/纳米 Ag 复合材料的制备

复合材料形貌不同,其性能也会有所差异。一般情况下,制备方法不同,得到的复合材料的形貌也不同。N. V. Blinova 等^[26]在室温太阳光照下在直径 10~20 nm 的纳米 PANI 纤维上沉积纳米 Ag,得到了刷子状 PANI/纳米 Ag 复合材料。M. R. Karim 等^[31]则采用 γ -辐射分解法制备了核-壳状 PANI/纳米 Ag 复合材料。P. K. Khanna 等^[32]采用原位光化学还原方法制备了纤维状 PANI/AgNP 复合材料。此外, Gao Y 等^[33]则通过自组装过程制备了纳米管状 PANI/纳米 Ag 复合材料。

不仅制备方法影响复合材料的形貌, PANI 表面化学性质的改变也会造成复合材料形貌的变化。如在不同的掺杂酸的条件下可制备不同形貌的 PANI/纳米 Ag 复合材料^[18-19,34],也可通过改善 PANI 的链结构来获得相应的形貌,如 Wang H L 等^[19]研究了未拉伸和经过拉伸处理(长度是原来的 4 倍)PANI 膜沉积的纳米 Ag 形貌的差异,发现经过拉伸处理的 PANI 上沉积的纳米 Ag 只在拉伸方向选择性沉积,而未经过拉伸处理的 PANI 膜上沉积有各方向均匀的纳米 Ag。高山等^[35]则通过改变 PANI 和 AgNO₃ 物质的量之比得到了形貌由微球状到纳米纤维状转变的 PANI/Ag 复合材料。

3 PANI/纳米 Ag 复合材料的性能

在 PANI 中引入纳米 Ag,不但可以增强 PANI 的热稳定性,而且可以大大提高 PANI 的导电性。

3.1 热稳定性

K. Gupta 等^[36]采用两步法制备的 PANI/纳米 Ag 复合材料的热降解温度为 600℃,而采用同样方法制备的 PANI 的热降解温度只有 350℃;复合材料的分解温度提高了将近一倍。研究还发现 PANI/纳米 Ag 复合材料的热稳定性与其形貌和反应介质有关。M. Trchová 等^[37]用不同形貌的 PANI 和苯胺低聚物在不同的介质中与 AgNO₃ 反应,得到不同形貌的 PANI/Ag 复合材料。发现在酸性和中性条件下制备的复合材料的热稳定性较好,而不同形貌的 PANI 在酸性介质中制备的复合材料其热稳定性也不同,从大到小的顺序为:颗粒状>纳米管状>微球状苯胺低聚物。

3.2 导电性

纳米 Ag 的加入在提高 PANI 的热稳定性的同时,也提高了 PANI 的电导率。复合材料的导电性可通过电导率来表征。M. M. Oliveira 等^[21]制备的核壳状 PANI/Ag 复合材料的电导率为 1.7 S/cm,而纯 PANI 只有 0.4 S/cm,提高了 3 倍以上。而 A. Choudhury 等用两步法制备的 PANI/Ag 复合材料的电导率为 1.12×10^{-2} S/cm,而纯 PANI 只有 1×10^{-4} S/cm,电导率提高了两个数量级^[22]。相对于热稳定性来说,导电性的变化比较复杂,除了 PANI 形貌、反应介质外,还与复合材料中 Ag 的含量有关。M. Trchová 等^[37]发现由管状 PANI 在酸性介质中制备的 PANI/Ag 复合材料其电导率为 943 S/cm,而由颗粒状 PANI 制备的复合材料其电导率却为 8.3×10^{-5} S/cm,远远小于管状 PANI 所形成的复合材料,其原因可能是管状结构比粒状结构更易形成导电通道。而在碱性溶液中,管状 PANI 制备的复合材料尽管纳米 Ag 含量从 17.3% 增加到 32.3%,其电导率只有 1.4×10^{-12} S/cm,表明:复合材料的导电机理以 PANI 导电机理为主,纳米 Ag 仅起协同作用。

4 PANI/纳米Ag复合材料的应用

PANI/纳米Ag复合材料既具备PANI导电聚合物的性质,同时又结合了纳米Ag本身所具备的独特性能,两者有效地复合能产生很好的协同效应,继而使该类复合材料具有更加广阔的应用。

4.1 催化作用

Gao Y等^[33]发现其制备的纳米管状PANI/AgNP复合材料修饰的锡锡氧化物(ITO)电极对神经递质多巴胺有很好的催化作用。在多巴胺浓度为4 mM时响应电流可达73.8 μA ,而同样条件下PANI的响应电流只有48.6 μA 。而且,复合材料修饰电极的响应电位(0.3 V)比纯PANI的响应电位(0.1 V)更高,可知该复合材料比纯PANI有更明显的催化行为,且复合材料对多巴胺的催化行为可逆性也较好。P. Paulraj等^[38]用界面聚合方法制备的纤维板状PANI/纳米Ag复合材料对胂也有很好的催化氧化作用。且响应电流与25~100 μM 范围内的胂浓度呈现良好的线性关系。在胂浓度低至5 μM 时,氧化峰电流也可达4 μA ,且响应时间不超过10 s。

4.2 传感器

M. V. Fuke等^[39]将海绵状PANI/纳米Ag复合材料修饰在光纤上作为湿度传感器,并研究了纳米Ag颗粒的大小对传感器性能的影响。发现该传感器对湿度有很好的响应,灵敏度高,响应时间(30 s)短,可完全恢复,但恢复时间较长(90 s),而且随着纳米Ag粒径的减小,该传感器的灵敏度增大。F. N. Crespilho等^[40]将PANI/纳米Ag复合材料与脲酶混合固定后形成尿素生物传感器,该传感器对尿素具有很好的催化作用,响应电流与在一定范围内的尿素浓度满足线性方程,且尿素浓度可低至5.0 mM。该生物传感器的灵敏度达2.5 mM/ μA ,米氏系数低至 2.5 ± 0.2 mmol/L,表明了该生物传感器对底物具有很高的生物活性。

4.3 气体致敏作用

A. Choudhury等^[22]研究了PANI/纳米Ag复合材料对乙醇蒸汽的致敏性,发现复合材料对100 mg/L乙醇气体在10 min后的阻力比为1.26(相对于在空气中的阻力值),而纯PANI的阻力比只有1.07,相比提高了11%,同时复合材料对500 mg/L乙醇气体的响应时间(70 s)相对于纯PANI的反应时间(230 s)也缩短了2/3以上。而且此复合材料在乙醇蒸汽氛围和空气中完全可逆,可重复检测乙醇气体。而Li X等^[29]采用紫外辐射方法制备的纳米管状PANI/Ag复合材料对氨气(NH_3)也有致敏性,发现纯PANI对100 mg/L的 NH_3 阻力比为2,而复合材料的阻力比可至3,提高了50%。复合材料甚至对5 mg/L的 NH_3 都有响应,可见其检测限低,且有很好的可逆性,但恢复起始状态

所需时间长(50 min)。Gao Y等^[33]通过自组装过程合成的PANI/纳米Ag复合材料对 NH_3 也有致敏性。发现纯PANI对100 mg/L的 NH_3 的阻力比为8,而复合材料的阻力比则达到了15,提高了87.5%,响应时间也比纯PANI短。且该复合材料也有很好的可逆性,恢复时间也短(2000 s)。

4.4 表面增强拉曼光谱(SERS)基底

Xu P等^[17]通过在PANI和纳米Ag之间引入一层金层,形成了PANI/Ag复合材料,并研究了其作为表面增强拉曼基底对4-巯基苯甲酸(4-MBA)靶分子的活性。发现该复合材料比银的拉曼增强效果更明显,但由于纳米金层的引入,增加了分析难度。而Yan J等^[18]研究了将4-MBA作为探针分子在PANI/Ag复合材料基底上的SERS,发现该复合材料表现出很高的灵敏度,SERS强度有明显增强,可知PANI/Ag复合材料可作为一种很好的SERS活性基底,且对4-MBA的检测限可达到 10^{-12} mol/L。

4.5 抗菌作用

由于纳米Ag和PANI两单组分对细菌都有一定的抗菌作用,可知复合材料对细菌定有更好的抑制作用。高山等^[35]测试了快速混合方法制备的PANI/纳米Ag复合材料对酵母菌的抗菌性,发现相对于纯PANI的85%抗菌性,复合材料的抗菌性可达到90%以上,且随着纳米Ag比例的增加,其抗菌性也随之增加,最高达到了99.9%。P. K. Prabhakar等^[41]将PANI/纳米Ag复合材料涂覆在医用聚氨酯(PUR)表面,通过测定由细菌分泌的碳水化合物和蛋白质含量来测定细菌的滋生量,发现复合材料修饰的PUR比PANI修饰的和无修饰的PUR抗菌性好,碳水化合物减少量最高可达65%。M. S. Tamboli等^[42]通过一步合成法制备了直径在50~70 nm的纳米线状Ag增强PANI复合材料并用最低抑菌浓度和最低杀菌浓度的比值研究了该复合材料的抗菌活性,发现该复合材料对革兰氏阳性生物模型中枯草芽胞杆菌有很好的杀菌作用。

4.6 超级电容器

K. S. Kim等^[43]先后在石墨纤维上沉积了纳米Ag和PANI,并用循环伏安法、恒电流充电/放电法研究了该复合材料的电容性能,发现该复合材料比纯PANI有更好的能量储存能力,比电容达212 F/g,可作为超级电容器的电极材料。M. Sawangphruk等^[44]研究了用恒电位沉积方法制备的多孔PANI/纳米Ag复合材料的电容性,发现该复合材料有很高的比电容(430 F/g),且表现出优异的稳定性,在连续2000次充放电循环后,其比电容仍可达到初始比电容的94%,因而可作为一种潜在的超级电容器电极材料。

4.7 其它应用

S. Fujii等^[45]研究了用一步法制备的PANI/纳米Ag

复合材料的乳化性能。发现该复合材料可以作为一种在透明水油乳剂起稳定作用的彩色颗粒乳化剂,且发现该复合材料是不可逆地附着在油水界面,乳化液滴破裂后其总表面积不会改变。P. Ihalainen 等^[46]在专用的多层涂布纸基质上修饰了纳米 Ag 层和 PANI 膜,并以此为工作电极电沉积了氯掺杂聚 3,4-亚乙二氧基噻吩。研究显示此修饰电极在电化学应用方面可作为潜在的一种低成本基质,且可大规模生产。

5 结语

PANI/纳米 Ag 复合材料是一种新型的复合型功能材料,其优越的性能将在很多领域得以应用。然而,纳米 Ag 的易团聚现象以及 PANI 的高黏性都限制了复合材料的进一步应用。因此,纳米 Ag 粒子粒径的控制和在聚合物中的分布是制备过程中至关重要的技术,也是目前该类复合材料的制备难点。制备出粒径小,高度分散的 PANI/纳米 Ag 复合材料将是今后的研究热点。其中电化学制备方法具有操作简单、产物纯净、无污染等优点,但此类报道很少,故用电化学方法制备此复合材料也将成一趋势。此外,纳米 Ag 和 PANI 复合产生的协同性能,使其具备比铂、金等贵金属成本低的同时,仍具有相当的电学、电化学等优异性能,有望在燃料电池中得以应用。

参考文献

- [1] De S, et al. ACS Nano, 2009, 3(7):1 767–1 774.
- [2] Pradhan N, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 196(2):247–257.
- [3] Luu Q N, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 356(1):151–158.
- [4] Wang H H, et al. Advanced Materials, 2006, 18(4):491–495.
- [5] Song J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 4(1):460–465.
- [6] Shrivastava K, et al. Analytical Chemistry, 2008, 80(7):2 583–2 589.
- [7] Mandal S, et al. J Mater Chem, 2003, 13(12):3 002–3 005.
- [8] Caswell K K, et al. Nano Letters, 2003, 3(5):667–669.
- [9] Wang W, et al. Synthetic Metals, 2009, 159(13):1 332–1 335.
- [10] Jing S, et al. Materials Letters, 2007, 61(23):4 528–4 530.
- [11] Palacios J C, et al. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20):3 032–3 036.
- [12] Fujii S, et al. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(36):3 777–3 779.
- [13] Drury A, et al. Chemistry of Materials, 2007, 19(17):4 252–4 258.
- [14] Rawal R, et al. Analytical Biochemistry, 2011, 419(2):196–204.
- [15] Manesh K M, et al. Catalysis Communications, 2010, 11(10):913–918.
- [16] Narang J, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(3):672–678.
- [17] Xu P, et al. Langmuir, 2010, 26(11):8 882–8 886.
- [18] Yan J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5):2 752–2 756.
- [19] Wang H L, et al. Chemistry of Materials, 2007, 19(3):520–525.
- [20] Jing S, et al. Materials Letters, 2007, 61(13):2 794–2 797.
- [21] Oliveira M M, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(34):17 063–17 069.
- [22] Choudhury A. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 138(1):318–325.
- [23] Lee Y, et al. Synthetic Metals, 2008, 158(3):143–149.
- [24] 王俊香, 等. 化工新型材料, 2004, 32(1):31–36.
Wang Junxiang, et al. New Chemical Materials, 2004, 32(1):31–36.
- [25] Li X, et al. Materials Letters, 2009, 63(3):467–469.
- [26] Blinova N V, et al. Polymer, 2009, 50(1):50–56.
- [27] De Barros R A, et al. Synthetic Metals, 2008, 158(21):922–926.
- [28] De Barros R A, et al. Synthetic Metals, 2010, 160(13):1 387–1 391.
- [29] Li X, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 113(1):69–73.
- [30] Kang Y O, et al. Journal of Non-crystalline Solids, 2006, 352(5):463–468.
- [31] Karim M R, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45(24):5 741–5 747.
- [32] Khanna P K, et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(1):214–219.
- [33] Gao Y, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(34):15 175–15 181.
- [34] Xu P, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(50):22 147–22 154.
- [35] 高山, 等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2):60–63.
Gao Shan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(2):60–63.
- [36] Gupta K, et al. Synthetic Metals, 2010, 160(13):1 566–1 573.
- [37] Trchová M, et al. Synthetic Metals, 2010, 160(13):1 479–1 486.
- [38] Paulraj P, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1):28–34.
- [39] Fuke M V, et al. Talanta, 2010, 81(1):320–326.
- [40] Crespihlo F N, et al. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(10):3 073–3 077.
- [41] Prabhakar P K, et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 86(1):146–153.
- [42] Tamboli M S, et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 92:35–41.
- [43] Kim K S, et al. Synthetic Metals, 2012, 162(23):2 107–2 111.
- [44] Sawangphruk M, et al. Mater Lett, 2012, 87:142–145.
- [45] Fujii S, et al. Synthetic Metals, 2010, 160(13):1 433–1 437.
- [46] Ihalainen P, et al. Thin Solid Films, 2011, 519(7):2 172–2 175.