

# NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合材料的制备及性质研究

刘平<sup>1,2</sup>, 陈建<sup>1,2</sup>, 林果<sup>1,2</sup>, 邹彦昭<sup>1,2</sup>, 李琳<sup>1,2</sup>, 王红<sup>1,2</sup>

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:**有机-无机复合材料因其兼具有机聚合物和无机材料的优良特性,在热、气敏和磁学等方面赋予复合材料许多优异的特性。聚苯胺是一种制备条件温和,环境稳定性好的导电材料,但其较差的热稳定性限制了其应用。无机磁性材料的加入可以增强聚苯胺的热稳定性,同时可以改变其磁性以及物理、化学等方面的性能。以过硫酸铵为氧化剂和掺杂剂经原位氧化聚合制备铁酸镍(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/聚苯胺(PANI)复合材料,用以提高聚苯胺的热稳定性。分别采用XRD、FTIR和SEM对产物的结构、晶型和形貌进行了表征,并借助TG测定了产物的热稳定性。结果表明,复合材料由NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>内核和外层PANI包覆而成,并且NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微粒的含量为20%时,复合材料包覆效果和热稳定性最好。

**关键词:**聚苯胺;铁酸镍;复合材料;热稳定性

**中图分类号:**TB332

**文献标志码:**A

## 引言

随着现代工业的高速发展,一些组成单一的物质已经不能满足生活和工业等领域的现实需求。有机聚合物与无机粒子可通过各组分之间相互协同作用复合成新的材料,具有单一材料不能比拟的性能,使复合材料的应用范围更加广泛<sup>[1-2]</sup>。PANI掺杂后具有良好的导电性、环境稳定性、质子交换性、掺杂可逆性以及掺杂程度易控制等优点;但因聚苯胺含有苯环使其刚性较强导致加工性能较差,链间极性相互作用较强使其较难溶于有机溶剂和水、循环稳定性差、难熔融、柔韧性较差等缺点<sup>[3-5]</sup>。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>具有表面活性中心多、吸附能力强、表面活性高、比表面积大、超顺磁性和易分离等优异性能;

但由于NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微粒具有磁偶极子引力作用和纳米离子效应,使NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微粒的比表面和表面活性较高,化学稳定性较差,容易吸附发生软团聚而导致失活等缺点<sup>[6-8]</sup>。

本试验为更好的发挥NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微粒和PANI的优势提出;在冰浴条件下,以过硫酸铵为氧化剂经原位氧化聚合的方法制备NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI复合材料<sup>[8]</sup>;并研究比较了不同含量的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>微粒对聚苯胺热稳定性化的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品与仪器

六水合硝酸镍(AR),苯胺(AR),九水合硝酸铁(AR),乙酸钠(AR),氨水(AR),聚丙烯酰胺(AR)(国药集团化学试剂有限公司);硝酸铁(AR)(成都市科龙

收稿日期:2017-08-15

基金项目:国家自然科学基金(51672138)

作者简介:刘平(1992-),男,四川南充人,硕士生,主要从事新型碳材料、高分子材料方面的研究,(E-mail)996781020@qq.com;

通信作者:王红(1963-),女,四川自贡人,教授,主要从事新型气敏材料、高分子材料方面的研究,(E-mail)jhuhang999@163.com

化工试剂厂);过硫酸铵(AR)(爱建德固赛上海引发剂有限公司);无水乙醇(AR)(四川西陇化工有限公司)。

电热恒温干燥箱(202-1)(上海沪南科学仪器厂);台式高速离心机(TG1850-WS)(上海卢湘仪器有限公司);聚四氟乙烯高压反应釜(100 ml)(郑州博科仪器设备有限公司);恒温振荡超声分散仪(UP3200H)(熊猫集团南京电子计量有限公司);多头磁力搅拌器(HJ-4)(金坛市医疗仪器厂);傅里叶红外光谱仪(NICOLET 6700)(美国 Thermo Scientific 公司);X射线粉末衍射仪(DX-2700)(丹东浩元仪器有限公司);扫描电子显微镜(VECA3SBU)(捷克 TESAN 公司);综合热分析仪(200F3)(耐弛科学仪器商贸有限公司)。

### 1.2 铁酸( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )微粒的制备

精确称取镍  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶于混合溶剂中( $V_{\text{去离子水}}:V_{\text{氨水(25\%)}} = 1:1$ ), 磁力搅拌至完全溶解后加入聚丙烯酰胺粉末,直至有深棕色胶凝物质出现后,转入 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜内釜。在电热恒温干燥箱中 180 °C 恒温下反应 14 h。待反应釜冷却至室温后沥掉上层清液,然后分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在恒温干燥箱中 60 °C 干燥 12 h 后充分研磨,得  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒。

### 1.3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合材料的制备

精确称取  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒(0.00 mol, 0.09 mol, 0.18 mol, 0.36 mol)于 100 mL 烧杯中,再分别加 10 mL 去离子水后超声 15 min,分别对应滴加等量的纯苯胺单体后继续超声 30 min,使其分散均匀。精确称取一定量的过硫酸铵(APs)配制成 2 mmol/L 的溶液,加入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒含量不同的烧杯中。然后,在冰浴中进行机械搅拌 24 h 后,用砂芯漏斗进行抽滤;再分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在恒温干燥箱中 60 °C 干燥 4~6 h 后用研钵充分研磨,得  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  复合材料。

## 2 材料性能检测

### 2.1 X射线多晶衍射(XRD)结果分析

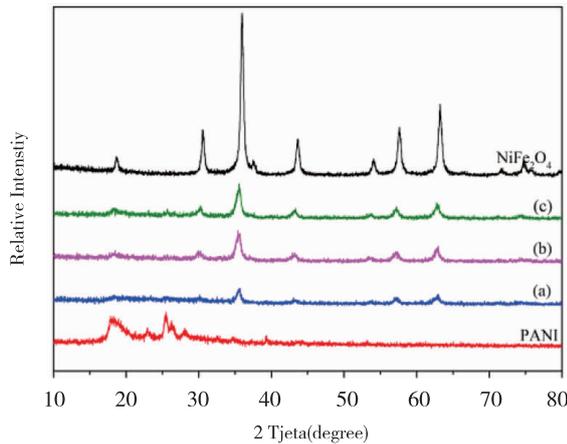
图 1 为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、PANI 和不同量  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的 PANI 组成的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  复合材料的 XRD 谱图。借助

Jade9.0 分析软件,将  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  和复合微粒的 XRD 谱图与 JCPDS10-325 数据库对比一致;表明复合微粒中一定是有尖晶石  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒存在。由图 1 还可知,随着  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  含量不断增加,复合微粒(a)、(b)和(c)所对应的峰变得更加明显;也说明尖晶石的含量也在不断的增加。另外,将  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒、PANI 和复合微粒的 XRD 图进行比较可知,PANI 中引入  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒只是使  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒的强峰有所弱化。复合微粒与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒的峰值出现一样,表明了 PANI 的引入对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  微粒的晶体结构、晶型没有影响。

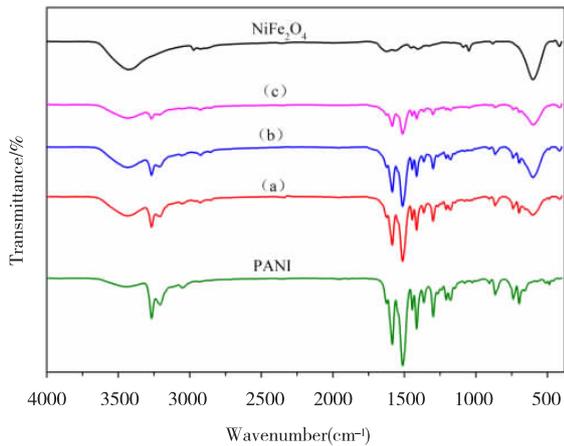
### 2.2 傅里叶红外透过光谱(FTIR)分析

图 2 为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、PANI 和不同量  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的 PANI 组成的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  复合材料的傅里叶红外透过光谱图。因为 KBr 在 400  $\text{cm}^{-1}$  ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  光区不产生吸收,所以就分析该光区的全波段光谱图。由图 2 可以明显看出 PANI 和不同  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  组分  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  复合材料的图谱类似;并且  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的特征吸收峰值 401.44  $\text{cm}^{-1}$  和 417.51  $\text{cm}^{-1}$  在复合材料的谱图中消失,这可以从侧面表明复合材料的表面是由 PANI 组成。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  在 3430.41  $\text{cm}^{-1}$  处出现强特征吸收峰为 -OH 伸缩振动特征吸收峰,其可能是在制样或保存过程中吸潮;因为在两个以上分子以氢键缔合状态时会在 3450  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3200  $\text{cm}^{-1}$  区域产生宽吸收带<sup>[9]</sup>。PANI 在 3473.61  $\text{cm}^{-1}$  处出现强特征吸收峰为 N-H 伸缩振动特征吸收峰;在 3266.76  $\text{cm}^{-1}$ 、3206.79  $\text{cm}^{-1}$  处出现强特征吸收峰为 -OH 伸缩振动特征吸收峰,其可能是在制样或保存过程中吸潮有水分子;在 1624.58  $\text{cm}^{-1}$  处出现特征吸收峰,1584.34  $\text{cm}^{-1}$  和 1511.31  $\text{cm}^{-1}$  处出现强特征吸收峰为醌式结构(-N=(C6H4)=N-)中的 C=N 和 C=C 伸缩振动特征吸收峰;在 1413.72  $\text{cm}^{-1}$  处出现强特征吸收峰为苯环中 C=C 伸缩振动特征吸收峰;在 1298.54  $\text{cm}^{-1}$  处有强特征吸收峰为醌式结构有关的 C-N 结构。

在  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  复合材料(a)、(b)和(c)红外光谱在 3200  $\text{cm}^{-1}$  左右处吸收峰出现的原因与上述导致原因一致;在 2920  $\text{cm}^{-1}$  左右处有强特征吸收峰为芳香族上 C-N 键伸缩振动的特征吸收峰;在 1512.32  $\text{cm}^{-1}$ 、



(a) = 0.09 mol, (b) = 0.18 mol, (c) = 0.36 mol  
图 1 PANI、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和不同含量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 组成的 XRD 谱图



(a) = 0.09 mol, (b) = 0.18 mol, (c) = 0.36 mol  
图 2 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和不同含量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 组成的 FTIR 图

1512.27 cm<sup>-1</sup>和 1512.51 cm<sup>-1</sup>出现强振动特征吸收峰;在 1584.65 cm<sup>-1</sup>、1584.48 cm<sup>-1</sup>和 1584.62 cm<sup>-1</sup>出现稍弱的振动特征吸收峰为醌式结构(-N=(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)=N-)中的 C=N 和 C=C 伸缩振动特征吸收峰;在 1400 cm<sup>-1</sup>左右处有强特征吸收峰为苯环中的 C=C 伸缩振动特征吸收峰;综上可知这些复合微粒中形成了 PANI。

### 2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 结果分析

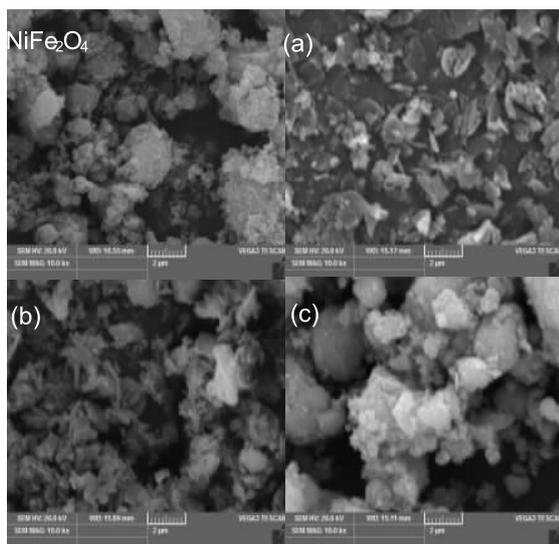
图 3 为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和不同量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 组成的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合材料在 10.0 kx 下捕捉的 SEM 图。根据图 3 可知, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒形貌呈小球状, 小颗粒粒度分布不是很均匀; 较大的微粒形成是由软团聚造成。比较 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形貌图 3(a)、(b) 和 (c) 可知, 图 3(a) 和 (b) 微粒粒度分散更加均匀, 软团聚现象消失, 其表面为片层状; 说明 PANI 很好的对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒进行了包覆, 这

一点能够对 FTIR 和 XRD 得出的结果做完美佐证。图 3 (c) 号样是含量为 0.36 mmol 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒, 可以看到复合微粒表面分布有 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒, 微粒大小不均匀, 呈小球状, 伴有团聚现象。微粒小球大小不一, 可能是 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒投入过量或者没有控制好机械搅拌速度而导致。综上可知, 当加 0.09 mmol 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时可以清楚的看见包覆层 PANI, 其颜色较深; 当加 0.18 mmol 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时也可以清楚的看见包覆层 PANI, 其颜色较浅; 当加 0.36 mmol 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时可以清楚的看见包覆层 PANI 外有附着稍微过量的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒细粉状物质。可以得出, 当 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒的投入量为 0.18 mmol 时 PANI 对其包覆效果最好; 当超过该范围将形成 PANI 内外 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的复合材料, 并且形貌也发生了改变, 伴有软团聚现象。为什么 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒含量增加至 0.36 mmol 时会形成团聚微粒, 一种原因可能是体系存在胶束吸附作用<sup>[10]</sup>; 另一种原因可能是 PANI 包覆 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时沿着 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的形状直接进行包覆而形成大小不一的球状, 并且较大程度上呈现出 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的性质。

### 2.4 综合热分析仪 (TG) 结果分析

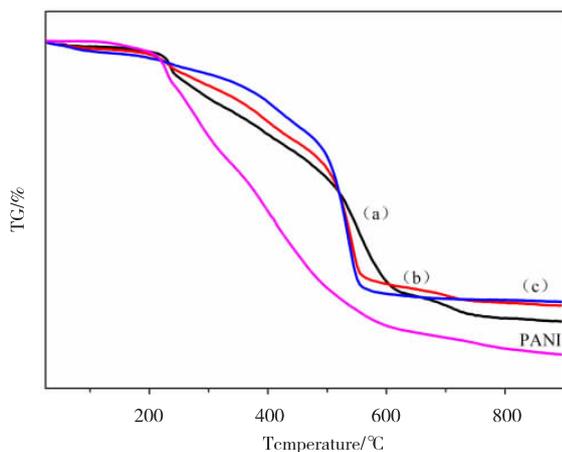
图 4 为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和含量不同量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 组成的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合材料热分析图。TG 测试温度设置为 900 °C。由图 4 可知, 100 °C 之前的失重可以认为是小分子游离水的挥发; 200 °C 左右失重较明显, 可以认为是结合水分解挥发和 PANI 苯环上对位上 N-H 键断裂时的分解温度; PANI 开始分解的起始点为 211.4 °C; 不同量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒的 PANI, 图 4(a)、(b) 和 (c) 一阶段分解的起始点分别为 215.7 °C、210.3 °C 和 203.5 °C; 二阶段的起始点温度分别为 333.6 °C、365.3 °C 和 364.3 °C, 其中复合微粒在 200 °C 左右时可能是因为含有结合水挥发分解导致, 在 300 °C 左右时为复合微粒的分解温度。因此, 可以表明制备的复合材料的热稳性有很大提高。如: 赵红晓<sup>[10]</sup>等利用过硫酸铵 (APS) 作为氧化剂, 盐酸为质子酸, 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为阴离子表面活性剂制备 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合微粒, 其分解温度为 325 °C。三阶段起始点温度分别为 642.5 °C、680.3 °C 和 510.4 °C; 可能是因其在高温下发生化学物理变化生成其它成分的氧化物。在 899.2 °C 时陶瓷坩埚 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 中 (a)、(b) 和 (c) 号样品的残留质量分别为 51.53%、54.29% 和

54.93%,说明样品中氧化物含量(c) > (b) > (a);这也与在试验过程中加入的氧化物(APs)量一致。通过查阅文献知道纯 PANI 的分解温度为 260 °C 左右<sup>[11]</sup>,本次采用原位氧化聚合方法合成 PANI 开始分解温度为 211.4 °C。综合分析知,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合微粒的热稳定性明显好于纯苯胺,可能是 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒与 PANI 之间相互作用增强,这进一步佐证了 FTIR 的结论;PANI 中 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量为 0.18 mmol 时热稳定性相对较好,这一观点也印证了 SEM 的结论。另外,热稳定提高也可能是 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 自身的物化性质促使 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 复合微粒热稳定性提高。



(a) = 0.09 mol, (b) = 0.18 mol, (c) = 0.36 mol

图3 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和不同含量 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 组成的 SEM 图



(a) = 0.09 mol, (b) = 0.18 mol, (c) = 0.36 mol

图4 PANI 和含量不同 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PANI 热重图

### 3 结论

(1)通过 XRD、FTIR 和 SEM 综合表征可知,成功制备出 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 磁性复合材料。

(2)通过 FTIR 可知,随着 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒含量的变化,其特征衍射峰有向低波数漂移(蓝移现象);说明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒与 PANI 间存在相互作用力。

(3)通过 TG 测试结果显示,当 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微粒的掺入量为 20% 时,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 的热稳定性最好。

### 参考文献:

- [1] KHAIRY M.Synthesis characterization magnetic and electrical properties of polyaniline/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2014, 189(10):34-41.
- [2] LIU P,HUANG Y,ZHANG X.Superparamagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles on poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene: Synthesis,characterization and their excellent microwave absorption properties[J].Composites Science and Technology,2014,95:107-113.
- [3] 吴凯.聚苯胺复合材料的制备与性能研究[D].沈阳:沈阳理工大学,2014.
- [4] 李志涛.聚 2,3-二甲基苯胺及其无机纳米复合物的制备及防腐性能研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [5] 牟晶晶.聚苯胺基电极材料的制备及其在电容器中的应用研究[D].兰州:西北师范大学,2014.
- [6] 姜震.磁性铁酸镍和铁酸镍基复合材料的合成及其对染料降解和吸附性能的研究[D].大庆:东北石油大学,2016.
- [7] VIDAL-ABARCA C,LAVELA P,TIRADO J L,et al.The Origin of Capacity Fading in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Conversion Electrodes for Lithium Ion Batteries Unfolded by 57 Fe Mössbauer Spectroscopy[J].Journal of Physical Chemistry C,2010 (29):114.
- [8] MOUALLEM B M.Sarah Bertrand.Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanorods via a PEG-assisted route[J].Journal of Magnetism and Magnetic

Materials,2005,292:79-82.

州:西北师范大学,2006.

[9] 祁景玉.现代分析测试技术[M].上海:同济大学出版社,2012.

[11] 杨胜利,潘玮,李光,等.功能高分子[J].功能高分子学报,2003(16):203.

[10] 赵红晓.核-壳纳米复合材料的制备与表征[D].兰

## Preparation and Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI Composites

LIU Ping<sup>1,2</sup>, CHEN Jian<sup>1,2</sup>, LIN Guo<sup>1,2</sup>, ZOU Yanzhao<sup>1,2</sup>, LI Lin<sup>1,2</sup>, WANG Hong<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of material, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Organic-inorganic composites own excellent properties of composites in terms of heat, gas sensitivity and magnetism because of their excellent properties of both organic and inorganic materials. PANI is a conductive material with mild conditions of preparation and good environmental stability, but its poor thermal stability limits its application. The addition of inorganic magnetic materials can enhance the thermal stability of polyaniline, and can change its magnetic and physical, chemical and other aspects of the performance. In this research, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI composite materials were prepared by using oxidative polymerization in situ, and APs is used as an oxidant. The structure, shape and Morphology of products were characterized by using the XRD, FTIR and SEM, and thermostability was represented by using the TG. The results showed that the product was formed by the PANI coating NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles, and the coating effect and thermal stability were best when the content of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in the product was 20 %.

**Key words:** PANI; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; composites; thermostability