复合材料学报 第21卷 第2期 4月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 2 April 2004

文章编号: 1000-3851(2004)02-0055-05

方钴矿($NaFe_4P_{12}$)-聚苯胺复合材料的制备及复合过程的研究

艾子萍[1], 刘 宏[2]

(1. 山东大学 环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 用水热法制备了具有填充型 Skutterudite 结构的 $NaFe_4P_{12}$单晶微米棒及纳米棒。采用乳液聚合法边聚合边复合制备了 $NaFe_4P_{12}$-聚苯胺复合热电材料。用红外光谱、紫外光谱和 X 射线粉末衍射对材料进行了表征。用透射电镜研究了聚苯胺的形态和在棒状 $NaFe_4P_{12}$材料表面聚合生长状态。首次观察到聚苯胺在 $NaFe_4P_{12}$棒上的聚合及规律生长的"毛刷"结构。

这种"毛刷"结构的发现将有助于对其复合机理的研究;这种结构有可能用于特殊用途的电子器件。

关键词: 热电材料; 聚苯胺; 纳米材料; 复合材料; 方钴矿; 透射电镜

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

PREPARATION AND STUDIES OF SKUTTERUDITE-POLYANILINE COMPOSITE

AI Ziping[1], LIU Hong[2]

(1. The School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;
2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

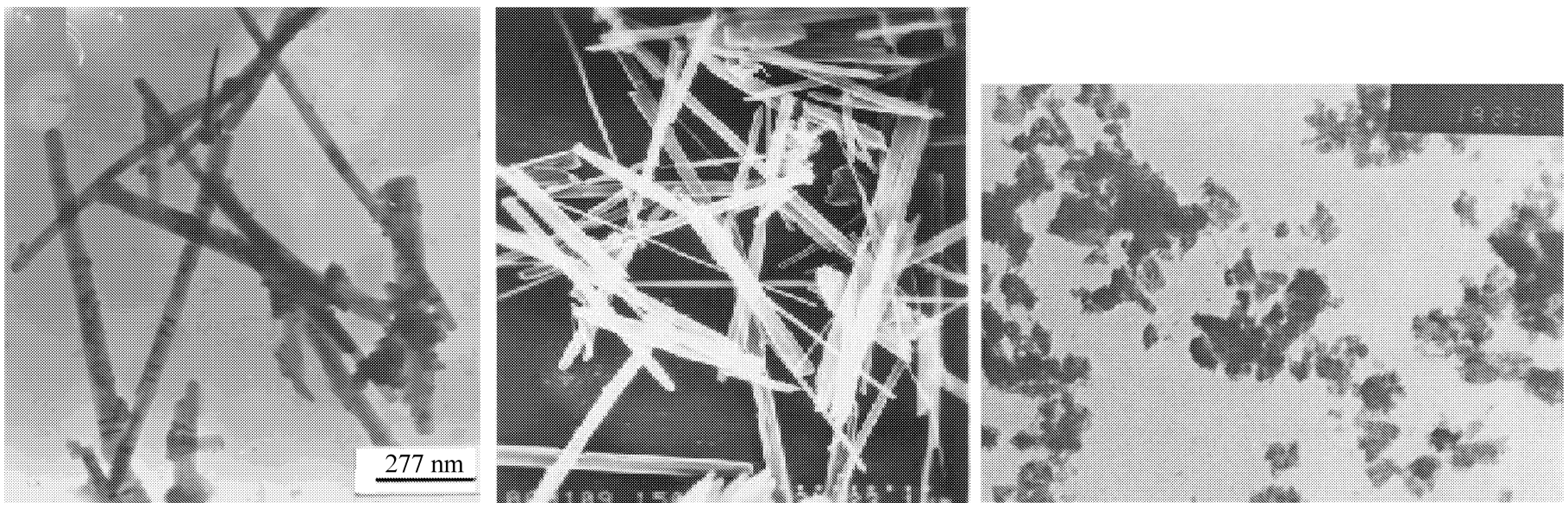
Abstract: Sodium filled skutterudite $NaFe_4P_{12}$ whiskers and nanowires were prepared by a hydrothermal synthesis method. Skutterudite-polyaniline thermoelectric composite was prepared by in situ compounding using an emulsion polymerization method. The nanowires and whiskers as well as the composites were characterized by infrared spectra UV/VIs spectra and X-ray diffraction. Transmission electron microscope observation on the composite was carried out to investigate the morphology and growth mechanism of polyaniline on the surface of the skutterudite wires. Polyaniline can be compounded on the surface of the wires. In some samples, polyaniline grows as a brush structure on the surface of the $NaFe_4P_{12}$ whisker.

Key words: thermoelectric material; polyaniline; nanomaterial; composite; skutterudite; transmission electron microscope(TEM)

自 1996 年《Science》上发表了有关填充型 Skutterudite 材料的热电优值 ZT 可以突破 1 的报道及同期发表的有关热电材料的展望[1, 2]以来, 以热电制冷为主要目的的热电材料引起了人们的广泛关注, 成为材料研究的热点。

Skutterudite(中文译名为方钴矿)是 $CoAs_3$ 的矿物名称, 是一种具有特殊结构的化合物[3, 4], 其化学通式为 AB_3, 其中 A 为 Co, Ir, Fe 等金属元素, B 为 P, As, Sb 等 V 族元素, 具有复杂的立方晶体结构。一个单位晶胞包含了 8 个 AB_3 分子, 共计 32 个原子, 每个晶胞内还有两个较大的孔隙。当孔隙内填充金属原子(因工艺原因常用稀土原子)时, 就形成所谓的填充型 Skutterudite。由于填充原子在孔隙中发生震颤, 从而大大降低了材料的热导率。而填充原子对材料的晶体结构本身却无太大影响, 材料的导电性能仍能保持未填充Skutterudite的性能, 从

收稿日期: 2003-01-06; 收修改稿日期: 2003-05-26
基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1998061403)
通讯作者: 艾子萍, 副教授, 主要从事材料研究及测试工作。 E-mail: aiziping@sdu.edu.cn



(a) TEM image of nanowires　(b) SEM image of whiskers　(c) Doped PAN

图 1　纳米级和微米级的 $NaFe_4P_{12}$和掺杂聚苯胺的电镜照片

Fig. 1　The images of $NaFe_4P_{12}$ nanowires and whiskers and PAN

而获得较大的热电优值。填充型 Skutterudite 被称为“电子晶体-声子玻璃”,目前已成为一种最有前途的热电材料[5, 6]。

近几年来,人们发现某些有机导电聚合物是另一类有前途的热电材料[7]。如果利用无机热电材料的高 Seebeck 系数和高电导率及有机材料的低热导率,将有机、无机热电材料复合起来,这复合材料将会得到更好的热电性能。最近,《cience》有报道,若将热电材料做成量子线结构,会使热电材料的性能有一个大的飞跃,从而可以使热电制冷效率达到可与压缩制冷相媲美的水平。但目前尚未有量子线结构的热电材料的报道。

本文作者采用水热法合成了具有 Skutterudite 结构的微米级和纳米级的 $NaFe_4P_{12}$棒状材料,采用乳液合成法制备了掺杂聚苯胺,采用边聚合边复合的方法制备了方钴矿($NaFe_4P_{12}$)-聚苯胺有机-无机复合热电材料。用透射电子显微镜对微米级和纳米级的 $NaFe_4P_{12}$棒状热电材料及其聚合物复合过程进行了研究,用 X 射线衍射仪、红外光谱仪和紫外光谱仪对材料的结构进行了表征,并提出了聚苯胺在棒状方钴矿表面定向生长的物理化学模型。

1　实　验

1.1　$NaFe_4P_{12}$纳米棒状材料的合成

Skutterudite 型的 $NaFe_4P_{12}$纳米棒状材料的合成方法见文献[8]。本文作者采用了 180℃和 200℃两种合成条件下合成的微米级晶须和纳米级棒状 $NaFe_4P_{12}$。

1.2　采用乳液聚合法边聚合边复合制备 Skutterudite 型 $NaFe_4P_{12}$-聚苯胺复合热电材料

(1) 将 2.113 g 对甲基苯磺酸,4 g 苯胺加入 200 ml 水中,在温度为 0℃条件下搅拌成乳液。

(2) 将一定量的 $NaFe_4P_{12}$粉末分散在乳液中,超声振荡 5 min。

(3) 将 16.9 g 过硫酸铵溶入 50 ml 水,再缓缓滴入上述乳液中,1 h 滴加完毕。

(4) 反应维持在 0℃进行 24 h,再将反应物过滤。

(5) 将过滤后的反应物先用 pH 小于 3 的对甲基苯磺酸洗涤,再用蒸馏水洗涤至无色,然后在 80℃下真空干燥 4 h,得掺杂聚苯胺。

(6) 将掺杂聚苯胺经 8 % 的氨水处理 16 h,得本征态聚苯胺。

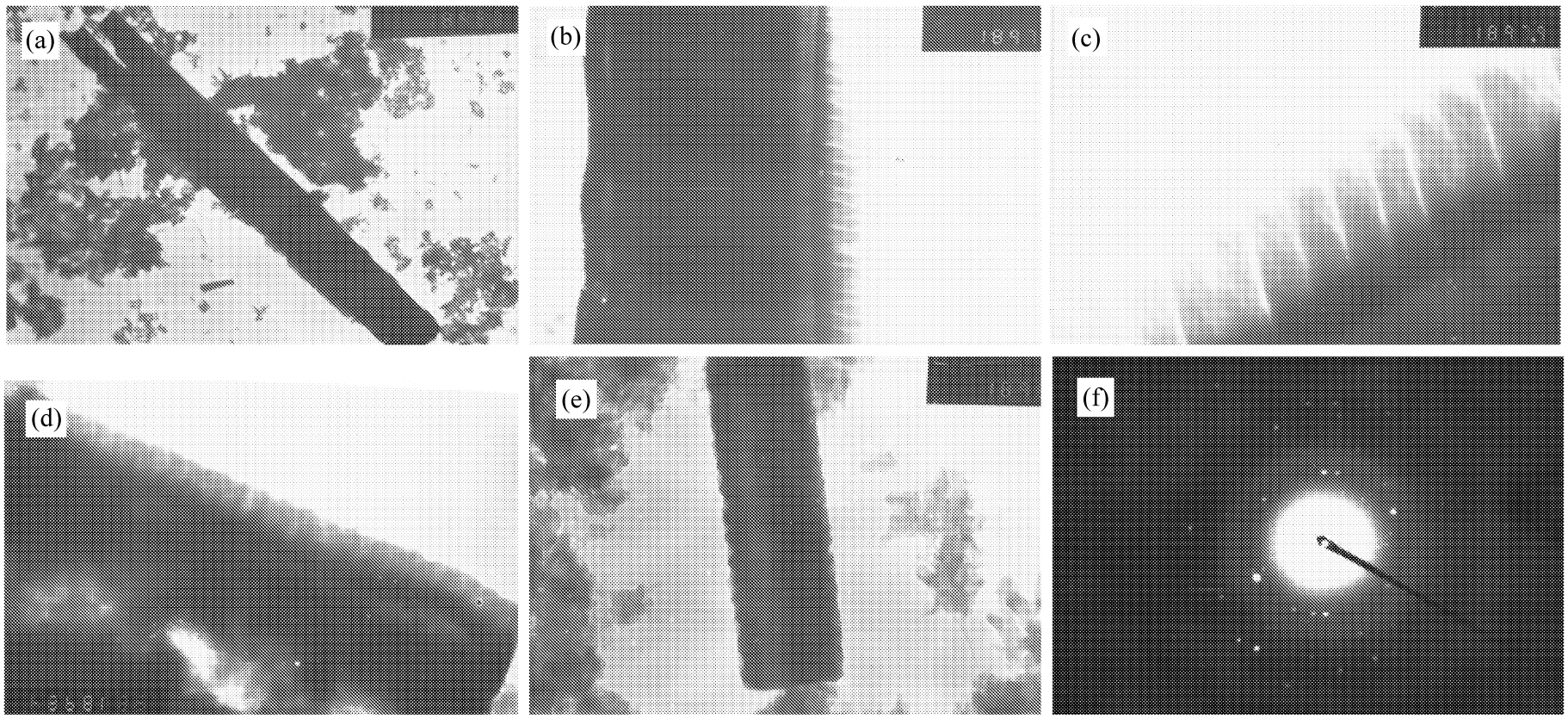
(7) 按聚苯胺合成的方法边聚合边复合得到有机-无机的复合材料。

1.3　用透射电镜观察分析上述样品

1.4　用 X 射线衍射仪、紫外光谱仪和红外光谱仪对材料进行表征

2　结　果

图 1(a) 和图 1(b) 分别为纳米级和微米级 $NaFe_4P_{12}$粉末材料的透射电镜和扫描电镜照片。它们均成棒状,很直而且表面光滑。纳米棒直径 30 nm～80 nm,长度 800 nm～1000 nm。微米棒直径 1 μm～3 μm,长度 30 μm～40 μm。电子衍射显示为单晶结构。图 1(c) 为掺杂聚苯胺,呈无规则的絮状堆积。电子衍射花样显示聚苯胺为非晶结构。



(a)～(e) PAN/ $NaFe_4P_{12}$; (f) Electron diffraction pattern of composites

图 2 聚苯胺与 $NaFe_4P_{12}$复合材料的电镜照片及电子衍射花样

Fig. 2 TEM image and electron diffraction pattern of composites

图 2 是掺杂聚苯胺与 $NaFe_4P_{12}$纳米棒和微米棒聚合的一组透射电镜照片。图 2(a)是聚苯胺与 $NaFe_4P_{12}$微米棒, 聚苯胺包围微米棒。图 2(b)可见聚苯胺包围 $NaFe_4P_{12}$棒, 并在与棒垂直的方向生长, 呈毛刷状。每根“毛”直径约 100 nm, 长度约 310 nm。图 2(c)是该部分的放大照片, 可见每根毛状物又由数根更细的直径约 20 nm 的纳米线组成, 这束纳米线呈麻花状, 且每根旋转方向相同。图 2(d)微米棒上的毛状物已快连成片, 其端部出现参差不齐的状况。但单根“毛”的形态仍隐约可见。图 2(e)是光滑的纳米棒上包有一层较厚的聚苯胺, 表面已不再光滑。图 2(f)是掺杂聚苯胺与 $NaFe_4P_{12}$微米棒聚合后的电子衍射花样, 其中既有微米棒的单晶衍射斑点, 又有聚苯胺的非晶衍射环。

3 讨 论

图 3 是 $NaFe_4P_{12}$粉的 XRD 图谱。图中大部分衍射峰都与 $LaFe_4P_{12}$的衍射峰[9]相对应。证实两种材料的主晶相均为 Skutterudite 相结构。

图 4 是聚苯胺和复合材料的红外吸收图谱。由图谱可见, 825 cm^{-1}, 1169 cm^{-1}, 1310 cm^{-1}, 3291 cm^{-1}等处出现较强的吸收峰, 它们分别对应于 C-H 面外弯曲震动, N= Ar= N 的模式震动, C-H 伸缩震动及 N-H 的伸缩震动; 在 1050 cm^{-1}及 1596 cm^{-1}出现的两个强吸收峰为苯环的两个特征吸收峰, 掺杂聚苯胺的吸收峰均向低频方向移动, 且在 2924 cm^{-1}和 1007 cm^{-1}分别出现了 CH_2 的 C-H 伸缩震动和带有磺酸苯环上的> CH 的面内弯曲震动峰, 由此说明对甲基苯磺酸的结构已通过掺杂存在于聚苯胺的分子中, 并表现于红外光谱中。复合材料的红

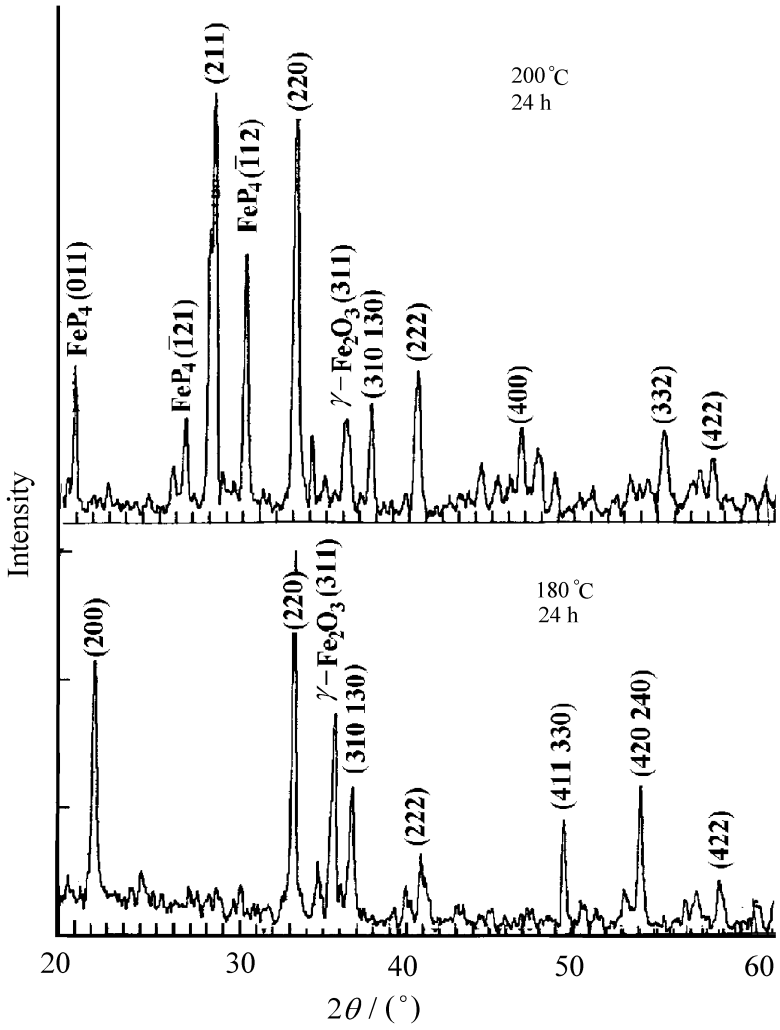
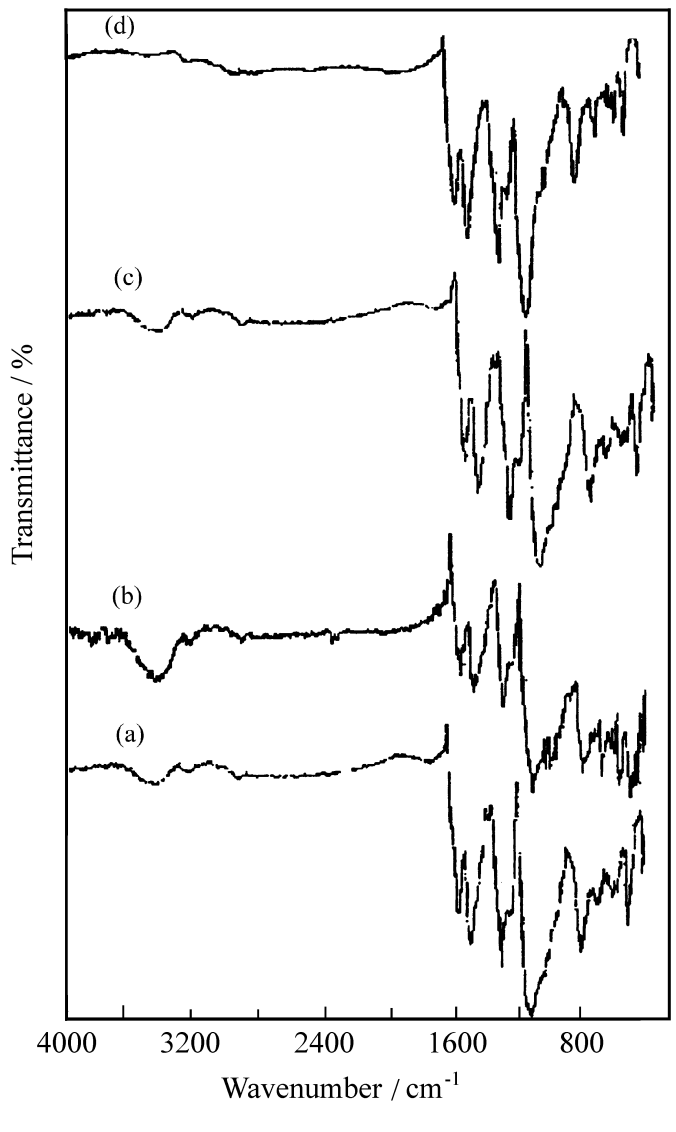


图 3 $NaFe_4P_{12}$纳米棒的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of the $NaFe_4P_{12}$



(a) PAN; (b) Doped PAN; (c) Micron rods-doped PAN; (d) Nanorods-doped PAN

图 4　聚苯胺和复合物的红外光谱

Fig. 4　Infrared transmission patterns for PAN and composites

外图谱中大部分红外谱带与聚苯胺相比,均有不同程度的蓝移,这种现象是由于聚苯胺与方钴矿晶须复合引起的。在复合材料的红外图谱中,主要为聚苯胺的吸收峰,没有发现方钴矿的吸收峰是因为无机基团的振动吸收较有机基弱,难以表达出来,而吸收峰均向高频移动,这说明聚苯胺与 Skutterudite 之间发生了一定的键合。

由于乳液中存在有固相颗粒,有利于聚苯胺附着在颗粒上合成生长。根据电镜照片可以看到: 合成了的聚苯胺首先包附纳米棒。由于它本身不是有规则形态的产物,所以包附到棒上时,在表面就可能出现凹凸不平的情况,而乳液里的正在合成的聚苯胺遇到这些突起时,就容易附着生长,使"毛"(纳米线)变长。至于每束"毛"呈麻花状,是和反应时乳液需搅拌有关,总是沿着一个方向搅拌,液体流向相同造成每束"毛"的纳米线沿一个方向旋转生长,变长变粗,以至最后连了起来。

分析 $NaFe_4P_{12}$晶须,由于其表面的 Fe 原子有空电子轨道,而苯胺中的 N 原子有孤对电子,因此两者之间很容易发生电子转移而形成配位键[9]。由于电子转移的发生,使聚苯胺分子链上的所有基团的振动频率都受到影响。在复合材料的红外光谱中,波数为 3436 cm^{-1}的吸收峰的强度与聚苯胺相比,有所下降,这种下降意味着 N-H 键的变弱。N 原子上的孤对电子容易发生电子转移,进入晶须表面 Fe 的空电子轨道,从而聚苯胺分子与方钴矿晶须之间形成 N-Fe 配位键。于是聚苯胺分子的一端将会固定于晶须表面,从而以定向生长的方式形成聚苯胺长链,最后形成"毛刷"结构。

这一生长过程,我们可用如下模型来表示。在合成之前(图 5(a)),当聚苯胺加入方钴矿晶须与对甲基苯磺酸的悬浮液时,N 上的孤对电子被铁的空电子轨道所吸引形成配位键,于是在方钴矿晶须表面附着一层苯胺分子(图 5(b))。当引发剂加入溶液时,由于苯胺分子已经发生了电子转移,从而使得聚合反应很容易进行,在附着于方钴矿晶须表面的苯胺分子上再连接上另外的苯胺分子(图 5(c))。随着反应的继续进行,一端接在方钴矿晶须表面的聚苯胺长链分子形成(图 5(d))。目前用电镜观察的样品里还不是所有的微米棒都有这种毛刷结构。这是因为聚苯胺在微米棒上的复合生长有一过程,随着时间的推移,当聚苯胺长链分子不断形成,最终连成片,当然也就不可能再看到"毛刷"结构。

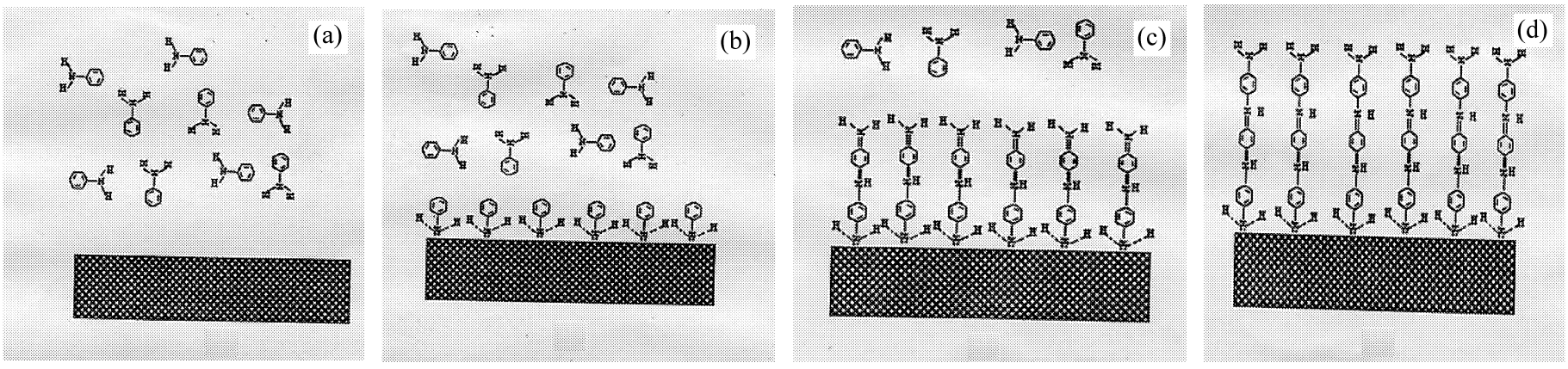


图 5　复合物的形成机理

Fig. 5　Mechanism of formation of composites

由于纳米棒的某些特性使得聚苯胺与方钴矿之间作用更强烈。虽然可以看出定向生长的趋势, 但由于棒的表面积较小, 难以在表面得到发育良好的聚苯胺纳米线; 又因为在实验过程中是沿着一个方向搅拌, 大的颗粒容易向下沉, 而小颗粒可以随水流一直旋转, 水流的作用也造成聚苯胺在纳米棒上附着比在微米棒上附着要难一些, 所以, 这种 "毛刷 "结构主要发生在微米棒上。

图 6 所示的是方钴矿晶须、聚苯胺以及方钴矿晶须/聚苯胺复合材料的紫外-可见图谱。可以解释配位键的形成。

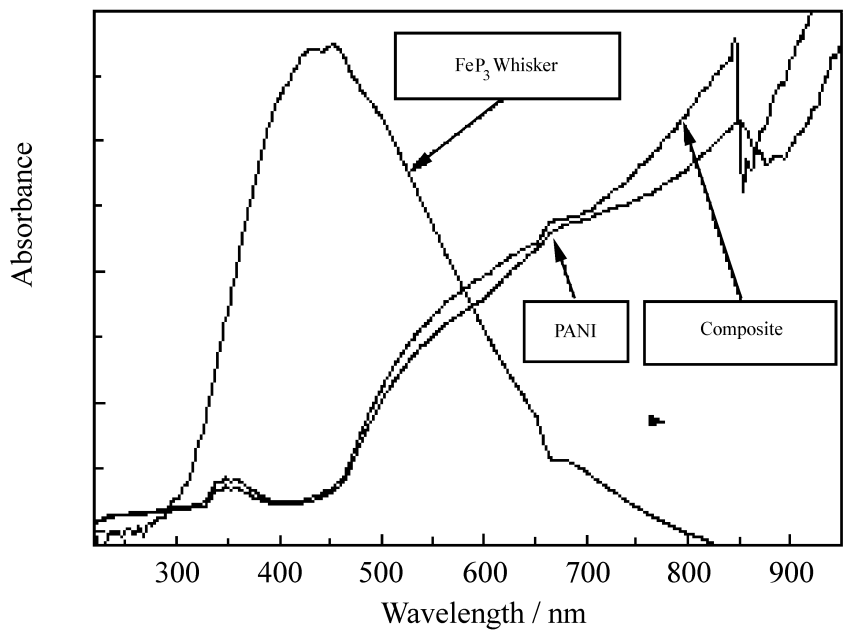


图 6 聚苯胺 $NaFe_4P_{12}$和复合物的紫外-可见图谱

Fig. 6 The UV/Vis spectra of PAN $NaFe_4P_{12}$ and composites

在聚苯胺的谱图上, 在 353 nm 有一个吸收峰, 667 nm 有一个肩峰, 847 nm 有一个吸收峰, 这三个峰分别对应着苯环的 $\pi\pi^*$ 跃迁, 醌环的受激吸收和极化子跃迁。由图可见, 方钴矿晶须的紫外-可见图谱与聚苯胺和复合材料的图谱明显不同, 只是在 440 nm 处有一个较大的吸收峰。在复合材料的紫外-可见吸收谱中, 我们可以看到: 苯环的 $\pi\pi^*$ 跃迁和醌环的受激吸收谱带位置变化不明显, 这说明在复合材料中, 苯环和醌环的配位环境没有太大变化, 复合材料中聚苯胺链的结构与聚苯胺基体材料中的结构相同。在复合材料的图谱中我们可以发现 847 nm 处极化子跃迁谱带变得高而陡峭, 这说明了在复合材料中极化子的局域性减弱。也就是说复合材料中质子在聚苯胺长链中的迁移率提高。质子迁移率的提高是因为苯环的氨基与方钴矿晶须表面的铁原子之间发生了电子转移, 从而导致了氮原子对共轭链上的质子作用力的减弱。这种电子转移的过程就是聚苯胺链端的氮原子与晶须表面的铁原子之间形成配位键的过程。另外, 复合材料的吸收峰在可见区内[11]和电阻率降低这一事实也证实了以上的解释。

4 结 论

用水热法合成了具有 Skutterudite 结构的纳米级和微米级棒状热电材料, 用溶液聚合法制备了掺杂态的聚苯胺, 用边聚合边复合的方法制备了 Skutterudite-聚苯胺复合材料。用透射电镜观察到了聚苯胺规则生长的 "毛刷 "结构。红外光谱和紫外光谱分析并解释了其生长过程。其过程是聚苯胺和方钴矿晶须表面形成配位键, 首先包附在纳米棒上, 再沿表面突生长, 后连成片。这种生长方式说明复合材料中聚苯胺与 Skutterudite 材料结合良好。

参考文献:

[1] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials [J]. Science, 1996, 292(5266): 1325.

[2] Terry M Tritt. Thermoelectrics run hot and cold [J]. Science, 1996, 272(5266): 1276- 1277.

[3] Seo J, Park K, Lee C. Fabrication and thermoelectric properties of n-type SbI_3-doped $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ compounds by hot extrusion [J]. Mat Res Bull, 1998, 33(4): 553.

[4] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites [J]. Phys Rev, 1998, B. 58(1): 164.

[5] Slack G A, Tsoukala V. Some properties of semiconducting $IrSb_3$[J]. J Appl Phys, 1994, 76(2): 1665.

[6] Nolas G S, Slack G A, Morelli D T, et al. The effect of rare-earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites [J]. J Appl Phys, 1996, 79(8): 4002.

[7] Mateeva N, Niculecu H, Schlenoff J, et al. Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline [J]. J Appl Phys, 1998, 83(6): 3111.

[8] Liu H, Wang J Y, Hu X B, et al. Preparation of $Na_{HX}Fe_4P_{12}$ whiskers by hydrothermal reduction alloying synthesis method [J]. Chem Master, 2001, 13(1): 151.

[9] Jeitschko W, Braun D. $LaFe_4P_{12}$ with filled $CoAs_3$-type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides [J]. Acta Cryst B, 1997, 33(11): 3401.

[10] 天津大学无机化学教研室. 无机化学下册(2版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 515- 518.

[11] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远, 等. 紫外-可见分光光度法(上) [M]. 北京: 原子能出版社, 1983. 37- 39.