

Preparation of Graphite Decorated with Silver-Doped Polypyrrole Composites

Shi Li¹, Qiang Xie¹, Yong Xie², Xuan Zhang³, Jianxin Xu³, Houhe Chen¹

¹School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

²NORINCO Group Hubei Dongfang Chemical Industry Co. LTD, Xiangyang Hubei

³Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co. LTD, Baiyin Gansu

Email: ls18234079497@163.com

Received: Nov. 23rd, 2018; accepted: Dec. 19th, 2018; published: Dec. 26th, 2018

Abstract

Graphite decorated with silver-doped polypyrrole (Ag/PPy/C) composites were prepared by chemical *in-situ* polymerization of pyrrole monomer on graphite support using silver nitrate as the oxidant. Silver nitrate was reduced to silver particles and doped into polypyrrole. So the composite has a core-shell structure with graphite as core and silver-doped polypyrrole as shell. The morphology, phase composition and structure of the composite were characterized by SEM, XRD and FTIR. The thermal stability of the composite was analyzed by TGA. The conductivity of the composite was tested by four probes and the effect of temperature and pH on conductivity were discussed. Results show that there are some interactions between polypyrrole and graphite in the composite, which helps to improve the thermal stability of the composite. When the reaction time and the amount of reactant materials are fixed, the reaction temperature is 40°C and the pH is 1.9, the conductivity of the composite can reach 18.037 S·cm⁻¹.

Keywords

Graphite, Polypyrrole, Silver, Polymerization

银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的制备

李实¹, 谢强¹, 谢勇², 张璇³, 许建新³, 陈厚和¹

¹南京理工大学化工学院, 江苏 南京

²湖北东方化工有限公司, 湖北 襄阳

³甘肃银光化工集团有限公司, 甘肃 白银

Email: ls18234079497@163.com

收稿日期: 2018年11月23日; 录用日期: 2018年12月19日; 发布日期: 2018年12月26日

摘要

以硝酸银为氧化剂, 引发吡咯单体在石墨载体上发生化学原位聚合反应, 同时硝酸银被还原成银粒子掺杂于聚吡咯中, 制备得到以石墨为核、银掺杂聚吡咯为壳的银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料。通过SEM、XRD和FTIR分析分别对复合材料的微观形貌、物相组成和结构进行了表征, 通过TGA分析研究了复合材料的热稳定性, 采用四探针测试了复合材料的电导率并探讨了反应温度和pH对电导率的影响。研究表明: 复合材料中聚吡咯与石墨之间存在着某些相互作用, 有助于提高复合材料的热稳定性; 当反应时间和反应物物质的量固定时, 反应温度为40°C、pH为1.9时, 复合材料的电导率可达到18.037 S·cm⁻¹。

关键词

石墨, 聚吡咯, 银, 复合

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚吡咯是一种稳定性良好、合成简便、耐高温且抗氧化性能好的共轭导电聚合物[1] [2], 能够应用于传感器件、电子器件、吸波等领域[3]-[8], 但是聚吡咯在溶解性、加工性等方面还存在一定的局限性。将聚吡咯与金属粒子、碳材料复合制备复合材料的方法, 既解决了材料的加工问题, 又在一定程度上改善了材料的导电性能。

贵金属银具有较好的导电性且抗氧化、抗侵蚀, 被广泛应用于电子工业、制药以及军事领域[9] [10] [11]。目前, 合成聚吡咯/银(PPy/Ag)导电复合材料的方法很多。Muñoz-Rojas D 等人在高温下通过吡咯溶液对银(I)氧化物悬浮液进行水处理来制备了纳米核-壳结构 PPy/Ag [12]。Suryawanshi AJ 等利用臭氧和硝酸银的氧化能力, 通过无模板方法合成了稳定的纳米核-壳型银-聚吡咯水分散体[13]。Omastová M 等以硝酸银为氧化剂, 采用一步法氧化聚合制备了聚吡咯/银复合材料[1]。

石墨具有良好的耐高温、耐腐蚀和导电性能, 但是石墨层之间存在一定的范德华力, 有机单体很难与之插层复合[14]。因此, 对天然石墨进行氧化处理, 使其具有特殊的层间结构为氧化聚合提供良好的反应空间。刘学超利用改进的超声分散复合法制备了聚吡咯膨胀石墨导电复合材料[14]。张欣欣等在超声波作用下获得纳米石墨微片, 并在其上化学镀银, 然后用 FeCl₃ 作为氧化剂制备聚吡咯/镀银纳米石墨微片导电复合材料[15]。

本研究以硝酸银(AgNO₃)作为氧化剂, 吡咯单体作为还原剂, 石墨为载体, 采用直接聚合法制备银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料, 并对复合材料的组成、结构和电导率进行表征。

2. 实验部分

2.1. 主要药品

硝酸银: AR 级, 国药集团化学试剂有限公司提供; 吡咯: CP 级, 上海科丰实业有限公司提供; 硝酸: AR 级, 国药集团化学试剂有限公司提供; 天然鳞片石墨: 50 目, 青岛莱西市南墅发达石墨公司提

供；高锰酸钾：AR 级，国药集团化学试剂有限公司提供；高氯酸：AR 级，天津市鑫源化工有限公司提供；冰乙酸：AR 级，国药集团化学试剂有限公司提供。

2.2. 银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的制备

使用高锰酸钾、硝酸、高氯酸和冰乙酸作为氧化差层体系对天然鳞片石墨进行氧化处理，洗涤、干燥后，备用[16]。

将氧化剂硝酸银用去离子水配制成一定浓度的溶液，并加入适量的酸调节 pH 值，放置在 50 mL 的烧杯中待用；将吡咯单体用去离子水配制成一定浓度的溶液，放置在 50 mL 的烧杯中待用；将配制好的硝酸银溶液、吡咯单体溶液与氧化处理后的石墨混合，在一定温度的恒温水浴中磁力搅拌，进行反应。反应一定时间后，自然降温并在室温下陈化 4 h，洗涤、过滤产物(要求最后一次洗液的 pH 值为 6~7)，在 60°C 的烘箱中烘 4 h，即得到暗灰色无光泽的银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料颗粒。

2.3. 银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的表征

采用台式扫描电子显微镜(Phenom G2 Pro)观察复合材料的表面形貌，加速电压为 5 kV；采用扫描电子显微镜(FEI Quanta 250FEG)进一步观察复合材料上的银粒子和 PPy 的形貌，加速电压为 30 kV。采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定复合材料晶体结构，主要操作条件为：Cu 靶，K α 射线($\lambda = 1.5406$ nm)，管电压 40 kV，电流 30 mA，扫描速度 1°/s，扫描范围 5°~80°。采用美国赛默飞世尔 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪对复合材料进行红外光谱分析，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。采用微机差热天平 HCT-2 测定复合材料的热稳定性，升温速率为 10°C/min，升温范围为室温至 800°C，气氛条件为空气。采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪(FPP)测定样品的电导率，测试前需通过液压机将样品压成直径为 1.4 cm 的片材。

3. 结果与讨论

3.1. 微观形貌

图 1 为通过台式扫描电子显微镜拍摄的氧化处理后的石墨和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的微观形貌照片。由图 1(a)可以看出，氧化处理后的石墨表面略有缺陷，沿 C 轴方向的多层结构明显，为聚合反应提供空间；图 1(b)是复合材料的形貌照片，其石墨结构未被破坏，而且具有一定晶粒尺寸的银粒子粘附在石墨层的边缘或石墨表面的缺陷处。

图 2 为通过扫描电子显微镜获得的未加石墨时银/聚吡咯材料的形貌照片和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料上银、聚吡咯的高倍率放大照片。对比图 2(a)和图 2(b)可知，银粒子通过聚吡咯附着在石墨上，粒径为微纳米级；在聚吡咯的包裹下，其中具有小粒径的金属银表面要比大粒径的暗。

3.2. XRD 分析

氧化处理后的石墨和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的 XRD 图谱如图 3 所示。其中，氧化处理后的石墨的特征峰 $2\theta = 25.58^\circ$ 和 $2\theta = 28.29^\circ$ 是由天然鳞片石墨在 $2\theta = 26.53^\circ$ 处的特征峰分裂而来的，其衍射峰 $2\theta = 52.57^\circ$ 和 $2\theta = 56.19^\circ$ 是由天然鳞片石墨的弱衍射峰 $2\theta = 54.63^\circ$ 分裂而来的，说明插层物质已经进入石墨层间且插层反应没有破坏石墨的 C-C 键[16]。在银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的 X 射线图谱中， $2\theta = 38.12^\circ$ 处显示出的强衍射峰来自面心立方(fcc)金属银(111)面的衍射，其它位于 $2\theta = 44.28^\circ$ 、 $2\theta = 64.43^\circ$ 和 $2\theta = 77.47^\circ$ 处的衍射峰则分别对应于银的(200)、(220)和(311)衍射面。由于金属银和聚吡咯的粘附，石墨的衍射峰仍在 $2\theta = 26.31^\circ$ 附近，但是其峰形变窄，峰值强度降低。此外，纯聚吡咯本质上是无定形的，

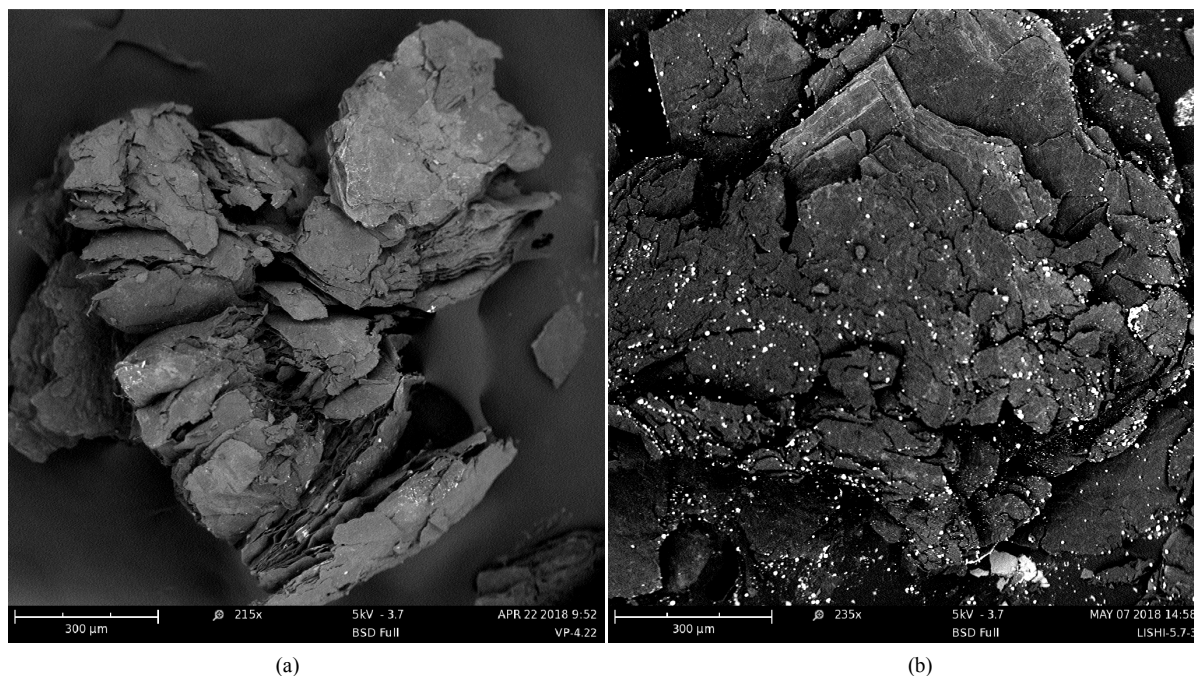


Figure 1. Tabletop scanning electron micrographs: (a) modified graphite and (b) Ag/PPy/C composites

图 1. 台式扫描电子显微镜图: (a) 氧化处理后的石墨、(b) 银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料

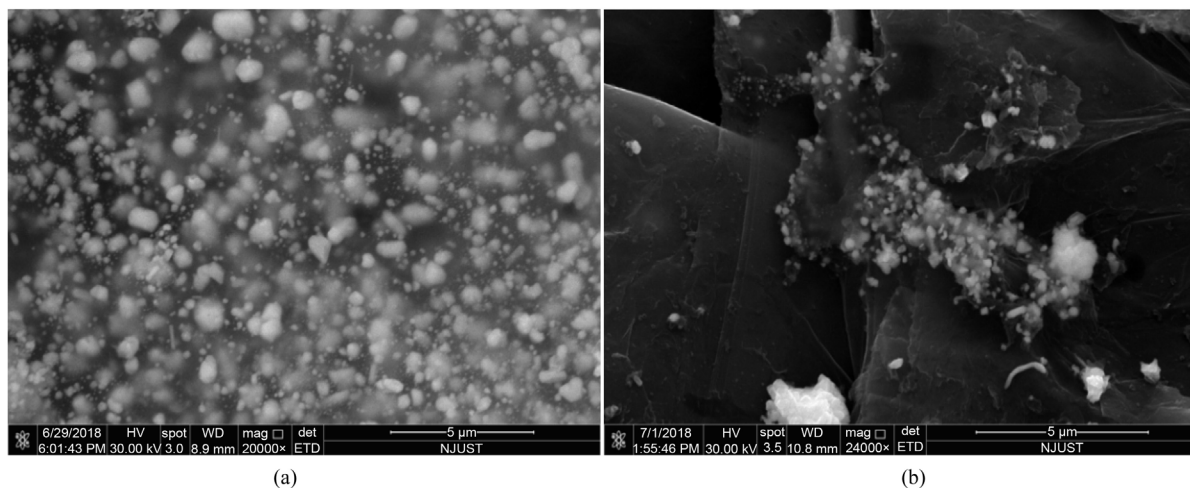


Figure 2. Scanning electron micrographs of the samples: (a) Ag/PPy and (b) Ag/PPy/C composites

图 2. SEM 图: (a) 银/聚吡咯材料、(b) 银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料

在 $2\theta = 24.65^\circ$ 处具有弱且宽的衍射峰[17], 未出现在图谱中是因为其被石墨的特征衍射峰所覆盖。

3.3. FTIR 分析

图 4 为未加石墨的银/聚吡咯材料和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的 FTIR 谱图。在银/聚吡咯材料的吸收光谱中, 位于 1557 和 1312 cm^{-1} 附近的特征峰分别对应于聚吡咯的 C=C 和 C-N 伸缩振动; 在 1090 cm^{-1} 处的特征峰对应于聚吡咯的 C-H 面内振动[13]; 880 和 737 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于环变形振动和 C-H 摇摆振动[2] [13]。在银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的吸收光谱中, 各峰位出现不同程度的偏移, 说明复合材料中的聚吡咯与石墨存在着某些相互作用。

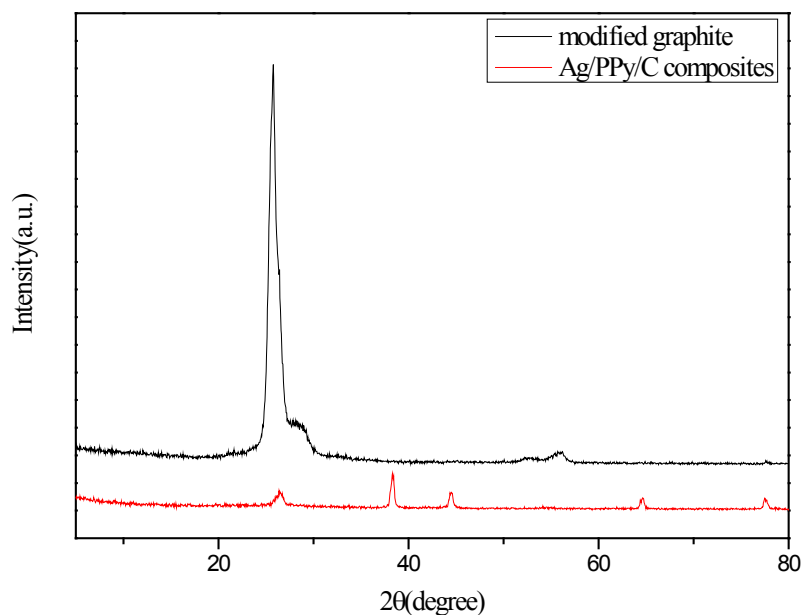


Figure 3. XRD patterns of modified graphite and Ag/PPy/C composites

图 3. 氧化处理的石墨和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的 XRD 谱图

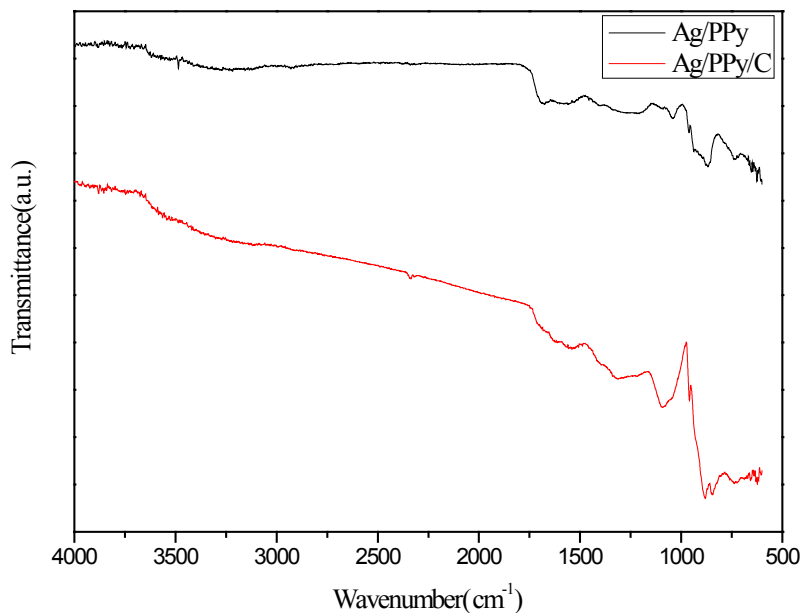


Figure 4. FTIR spectra of Ag/PPy and Ag/PPy/C composites

图 4. 银/聚吡咯材料和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的红外光谱图

3.4. 热稳定性

图 5 为未加石墨的银/聚吡咯材料、氧化改性后的石墨和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料的 DTA 曲线图。根据图谱可看出，氧化处理后的石墨在 227.4°C 处出现一个放热峰，主要是由于插在石墨片层间的水分子、有机基团发生了热分解反应；在 640.3°C 出石墨自身氧化分解产生另一放热峰。银/聚吡咯材料在 403.6~429.7°C 之间存在两个部分重叠的放热峰，主要是聚吡咯链降解引起的。银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料具有两个放热峰，一个是与氧化处理后的石墨相同的 227.4°C 放热峰，另一个在 718.4°C 的放

热峰是聚吡咯链降解与石墨自身氧化分解引起的。结果表明，聚吡咯与氧化石墨之间存在某些相互作用，进一步提高了复合材料整体的热稳定性。

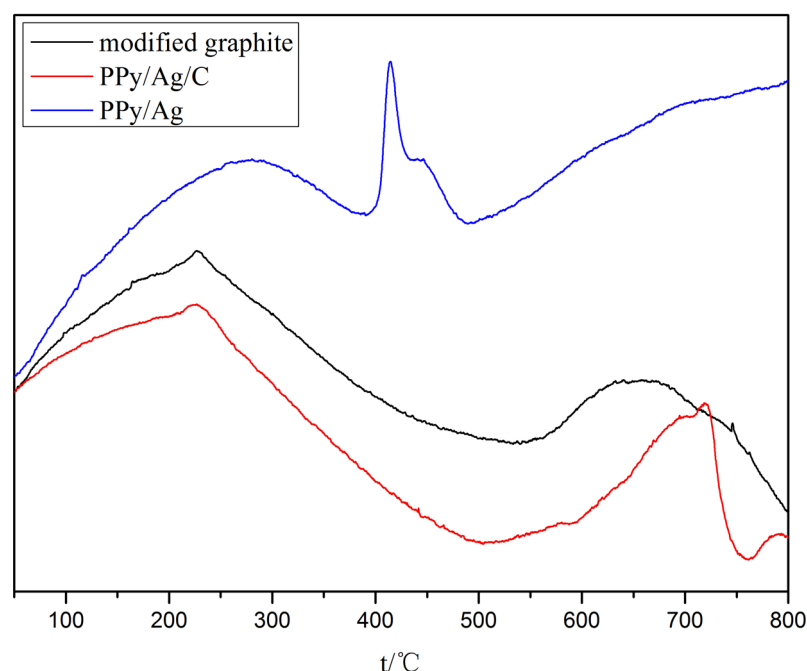


Figure 5. DTA curve of Ag/PPy, modified graphite and Ag/PPy/C composites
图 5. 银/聚吡咯材料、氧化处理后的石墨和银掺杂聚吡咯包覆石墨复合材料 DTA 曲线图

3.5. 电导率

3.5.1. 反应温度对电导率的影响

不同反应温度条件下制备的复合材料的电导率测试结果如图 6 所示。由图可知，反应温度为 40°C 时，复合材料具有最高的电导率， $18.037 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。当聚合温度低时，吡咯单元之间以 α - α 连接方式为主，使聚吡咯具有更容易形成平面化的构型和构象，从而具有较高的规整度和共轭度[18]，但低温下聚合的速率较慢，生成的聚吡咯共轭分子链较短、银量较少，不利于复合材料获得高的电导率。随着聚合温度升高，分子热运动增强，生成的聚吡咯共轭链长度适宜，链缺陷较少，银量增多，电导率增大。当聚合温度继续升高时，电导率开始下降，其可能原因是聚吡咯过氧化，部分结构被破坏。

3.5.2. pH 对电导率的影响

不同 pH 条件下制备的复合材料的电导率测试结果如图 7 所示。由图可知，当 pH 值逐渐减小时，复合材料的电率先增大后减小。反应体系呈酸性有利于聚合反应的进行，不仅可以有效地防止单体骨架的亲核反应，同时可以防止 Ag^+ 水解。然而，随着副产物 HNO_3 ，反应体系中的酸度逐渐增加，又会抑制了聚合反应的进行。

4. 结论

- 1) 本研究以硝酸银作为氧化剂，促进吡咯单体氧化聚合的同时，硝酸银被还原成银粒子掺杂于聚吡咯中，成功制备了以石墨为核、银掺杂聚吡咯为壳的核-壳型复合材料；
- 2) 复合材料中聚吡咯与石墨之间存在着某些相互作用，提高了材料的热稳定性；复合材料的电导率

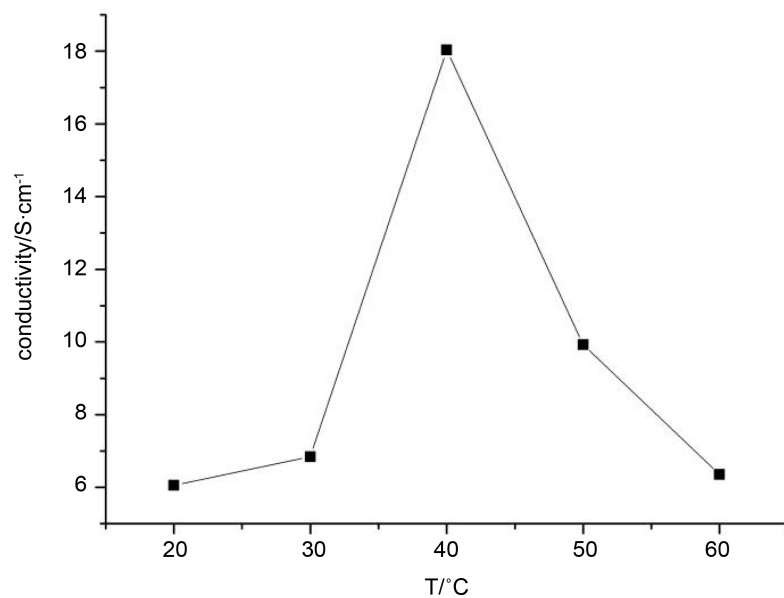


Figure 6. The effect of reaction temperature on the conductivity

图 6. 不同反应温度对电导率的影响

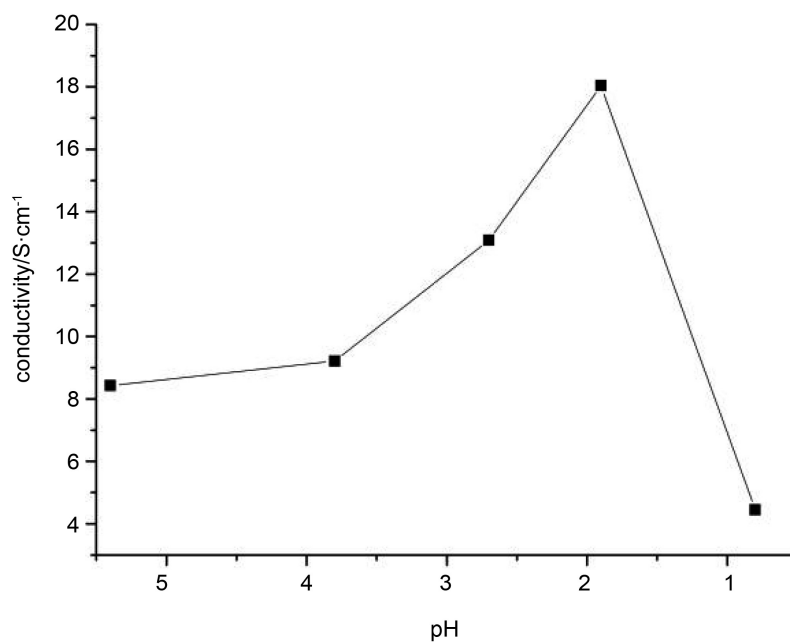


Figure 7. The effect of pH on the conductivity

图 7. 不同 pH 对电导率的影响

可达到 $18.037 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Omastová, M., Mosnáčková, K., Fedorko, P., *et al.* (2013) Polypyrrole/Silver Composites Prepared by Single-Step Synthesis. *Synthetic Metals*, **166**, 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.01.015>
- [2] Liu, F., Yuan, Y., Li, L., *et al.* (2015) Synthesis of Polypyrrole Nanocomposites Decorated with Silver Nanoparticles with Electrocatalysis and Antibacterial Property. *Composites Part B Engineering*, **69**, 232-236.

- <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.030>
- [3] Qu, L., Xia, S., Bian, C., *et al.* (2009) A Micro-Potentiometric Hemoglobin Immunosensor Based on Electropolymerized Polypyrrole-Gold Nanoparticles Composite. *Biosens Bioelectron*, **24**, 3419-3424. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.07.077>
- [4] Zhang, J., Lei, J., Pan, R., *et al.* (2010) Highly Sensitive Electrocatalytic Biosensing of Hypoxanthine Based on Functionalization of Graphene Sheets with Water-Soluble Conducting Graft Copolymer. *Biosens Bioelectron*, **26**, 371-376. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.07.127>
- [5] Sharma, R.K., Rastogi, A.C. and Desu, S.B. (2008) Manganese Oxide Embedded Polypyrrole Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitor. *Electrochim Acta*, **53**, 7690-7695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.028>
- [6] Gu, Z., Li, C., Wang, G., *et al.* (2010) Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Graphite Oxide Composite by *In Situ* Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **48**, 1329-1335. <https://doi.org/10.1002/polb.22031>
- [7] Yuvaraj, H., Woo, M.H., Park, E.J., *et al.* (2008) Polypyrrole/ γ -FeO Magnetic Nanocomposites Synthesized in Supercritical Fluid. *European Polymer Journal*, **44**, 637-644. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.007>
- [8] Li, X., Lu, H., Zhang, Y., *et al.* (2017) Efficient Removal of Organic Pollutants from Aqueous Media Using Newly Synthesized Polypyrrole/CNTs-CoFe₂O₄ Magnetic Nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, **316**, 893-902. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.037>
- [9] 王燕舞. 纳米技术在军事上的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(8): 6-7.
- [10] Li, W.R., Xie, X.B. and Shi, Q.S. (2010) Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on Escherichia coli. *Applied Microbiology & Biotechnology*, **85**, 1115-1122. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2159-5>
- [11] 杨改. 纳米银的制备及其应用[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学生物化工, 2012.
- [12] Muñoz-Rojas, D., Oró-Solé, J., Ayyad, O., *et al.* (2008) Facile One-Pot Synthesis of Self-Assembled Silver@Polypyrrole Core/Shell Nanosnakes. *Small*, **4**, 1301-1306. <https://doi.org/10.1002/sml.200701199>
- [13] Suryawanshi, A.J., Thuptimdang, P., Byrom, J., *et al.* (2014) Template Free Method for the Synthesis of Ag-PPy Core-Shell Nanospheres with Inherent Colloidal Stability. *Synthetic Metals*, **197**, 134-143. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.005>
- [14] 刘学超. 聚苯胺(聚吡咯)/膨胀石墨导电复合材料的制备与导电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北师范大学, 2005.
- [15] 张欣欣, 齐暑华, 杨永清, 等. 聚吡咯/镀银纳米石墨微片复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2012, 26(5): 35-39.
- [16] 魏旭, 李红莉, 王雄彪, 等. 高倍率可膨胀石墨的制备及表征[J]. 广州化工, 2014, 42(6): 76-78.
- [17] Bora, C. and Dolui, S.K. (2012) Fabrication of Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposites by Liquid/Liquid Interfacial Polymerization and Evaluation of Their Optical, Electrical and Electrochemical Properties. *Polymer*, **53**, 923-932. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.054>
- [18] 王秀昀. 玻璃纤维/环氧树脂微孔表面的导电化处理[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2015.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org