

PTh/ZnO 复合纳米粉的固相合成及其光谱特性

李生英^{1,2} 高锦章^{*1} 何丽君² 王永红² 杨武¹ 杨燕茹²

(¹ 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

(² 兰州城市学院化学系, 兰州 730070)

关键词: PTh/ZnO; 复合纳米粉; 固相法; 光谱特性

中图分类号: O614.24¹; O626.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0291-04

Synthesis and Spectral Properties of PTh/ZnO Nanocomposites

LI Sheng-Ying^{1,2}, GAO Jin-Zhang^{*1}, HE Li-Jun², WANG Yong-Hong², YANG Wu¹, YANG Yan-Ru²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(² Department of Chemistry, Lanzhou City University, Lanzhou 730070)

Abstract: ZnO, PTh and PTh/ZnO nanopowders were prepared by solid-state reaction method within 30 min, respectively. The microstructure, phase change, shape and the spectral properties of the products were characterized. The TEM result shows that PTh/ZnO nanocomposite has a rodlike shape with 20 nm × 80 nm. Infrared spectroscopy illustrates the formation of Zn-S bond. DRS analysis indicates that the absorption edge of PTh/ZnO is 605 nm and the polymerization degree of PTh in nanocomposite is 9. The thermal stability of the nanocomposite was better than pure PTh.

Key words: PTh/ZnO; nanocomposite; solid-state method; spectral properties

0 引言

导电聚合物/无机物纳米复合材料具有纳米材料和导电聚合物的共同特性,因此在电催化、二次充电电池材料、超级电容器材料等方面具有良好的应用前景^[1]。聚噻吩(PTh)以及取代聚噻吩是导电聚合物领域中较早发现的具有环境稳定性和可加工性的材料之一。近年来,有关聚噻吩/无机物纳米复合材料的制备及其光电性能的研究倍受关注, Gebeyehu 等^[2]用 PTh 敏化纳米晶 TiO₂ 光伏电池,发现其光伏效率明显优于固态光伏电池; Jayant 等^[3]研究了 PTh 中的羧基基团的影响以及在纳米晶 TiO₂

光伏电池中的光伏行为; Yang 等^[4]获得了 PTh 与 TiO₂ 纳米管的复合物,研究了二者之间的相互作用。相对而言,有关 PTh 与 ZnO 复合材料的报道还比较少。

低热固相反应的突出优点是操作方便、合成工艺简单,而且可以降低高温反应引起的粒子团聚等现象,目前在纳米材料的制备中得到了广泛的应用^[5,6]。但是,利用固相反应法直接得到导电聚合物的例子并不多。张校刚等^[7]利用固相法制备了樟脑磺酸掺杂的聚苯胺。本工作利用固相反应法得到了纳米 ZnO,然后用 FeCl₃ 作氧化剂,一步合成得到了 PTh/ZnO 复合纳米粉,产物以 TG、XRD、TEM、IR、

收稿日期:2006-07-18。收修改稿日期:2006-10-11。

西北师范大学科技创新工程(No.KJXCXG-01),甘肃省教育厅基金(No.0310B-08)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jzgao@nwnu.edu.cn

第一作者:李生英,男,40岁,博士,副教授;研究方向:纳米材料学。

DRS 等测试手段进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器

产品表征所用仪器为:日本理学 Rigaku D/max-B 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射线($\lambda=0.15418$ nm); JEM-100SX 透射式电子显微镜(日本); Nicolet 5700 红外光谱仪(美国热电); 样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS)测定所用仪器为 Shimadzu UV-2550 紫外-可见分光光度计(具有积分球附件), 以 $BaSO_4$ 为参比物, 在 200~900 nm 范围内于室温下进行。Pyris Diamond TG/DTA 6300 热分析仪(美国 PE 公司)用于热重分析, 氮气保护, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 PTh/ZnO 复合纳米粉的制备

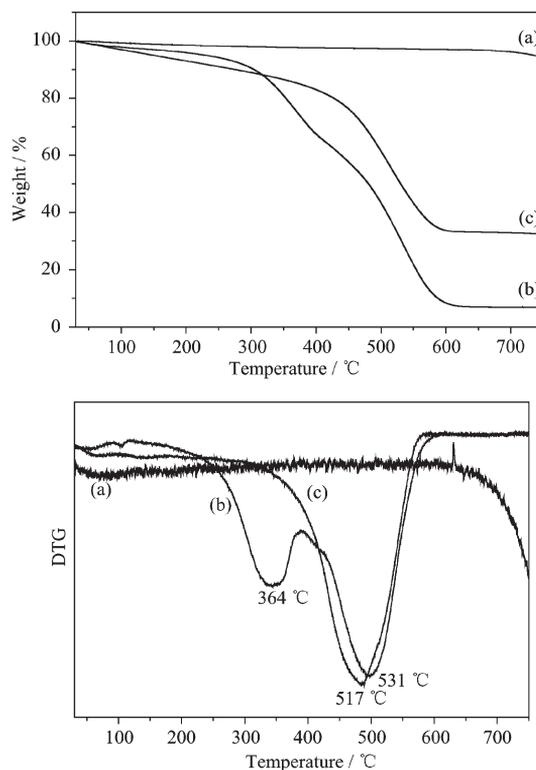
将 0.01 mol $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ (分析纯, 西安化学试剂厂)和 0.02 mol NaOH(分析纯, 天津市博迪化工有限公司)分别研细后置于玛瑙研钵中混合研磨, 开始时混合物逐渐变成粘稠状, 然后结成硬块, 捣碎后继续研磨, 约 0.5 h 后得到白色粉末, 倒入 100 mL 小烧杯中, 于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中继续反应 2 h, 将混合物用去离子水洗涤 3 次, 再用无水乙醇洗涤 2 次, 抽滤后在真空干燥器里于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 然后在马弗炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h, 即得 ZnO 纳米粉, 颜色为土黄色。

将 0.003 mol 无水 $FeCl_3$ (分析纯, 上海四通试剂厂)与 0.003 mol ZnO 纳米粉置于玛瑙研钵中研磨下使之充分混合, 然后将与 ZnO 等物质的量的噻吩单体(分析纯, 天津市化学试剂六厂三分厂, 使用前减压蒸馏纯化)逐滴加入混合物中, 边加边研磨直至得到黑色粉末(约需 30 min)。将混合物溶于二次蒸馏水中后过滤, 滤液为 Fe^{2+} 的浅绿色, 说明 Fe^{3+} 已被还原。用蒸馏水和甲醇各洗涤沉淀 3 次后在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 得砖红色的 PTh/ZnO 复合粉。在不加 ZnO 的情况下, 按同法制备得到蓝绿色的纯 PTh。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

图 1 为 ZnO、纯 PTh 及 PTh/ZnO 纳米复合物的 TG 和 DTG 图。纯 ZnO(图 a)在室温~ $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间只发生了 5.9% 的质量损失, 这是少量吸附水的脱除。纯 PTh(图 b)在 $284\text{ }^\circ\text{C}$ 以前有 9.8% 的失重, 这是吸附水的脱除; 在室温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生了 2 次分解, 在 $364\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生第 1 次分解, $531\text{ }^\circ\text{C}$ 发生第 2 次



(a) ZnO, (b) PTh, (c) PTh/ZnO

图 1 产品的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of the products

分解至 $615\text{ }^\circ\text{C}$ 解完全。在 PTh/ZnO 的 TG 曲线上(图 c), 复合物在 20~ $360\text{ }^\circ\text{C}$ 之间也表现有 14.1% 的质量损失, 这是 ZnO 和聚合物表面水的损失, 但是 PTh/ZnO 只发生 1 次分解, 起始温度为 $517\text{ }^\circ\text{C}$, 至 $607\text{ }^\circ\text{C}$ 分解完全。复合物的起始分解温度与纯 PTh 相比升高了 $153\text{ }^\circ\text{C}$, 说明在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下复合物的热稳定性远高于纯物质, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上两者的热稳定性相当。

2.2 XRD 分析

图 2 为 ZnO 纳米颗粒(图 2a)、纯 PTh 粉末(图 2b)及 PTh/ZnO(图 2c)复合颗粒的 XRD 图。在图 2a 中, 纳米 ZnO 的衍射峰位置与 JCPD 卡片(36-1451)中六方纤锌矿晶型的 ZnO 相吻合, 衍射峰存在宽化现象, 说明所得产品的粒径较小, 而且衍射峰相当尖锐, 表明产品的结晶性良好。XRD 图中未见其它杂相存在, 说明所得产品的纯度较高。根据 Scherrer 公式进行计算得颗粒尺寸为 24 nm。在图 2b 中, PTh 为无定型。图 2c 中 PTh/ZnO 纳米复合物的 XRD 图与纳米 ZnO 很相近, 这说明在复合物中纳米 ZnO 的晶体结构未受 PTh 的影响, 同时也说明在复合物中 PTh 为无定形, 也就是说 ZnO 纳米颗粒的

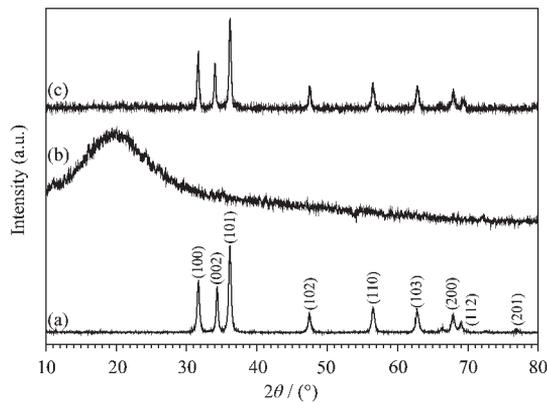


图 2 产品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of (a) ZnO, (b) PTh and (c) PTh/ZnO nanocomposites

存在影响了噻吩的结晶。这可能是因为当 PTh 吸附在 ZnO 表面时,其分子链被固定,运动和生长均受

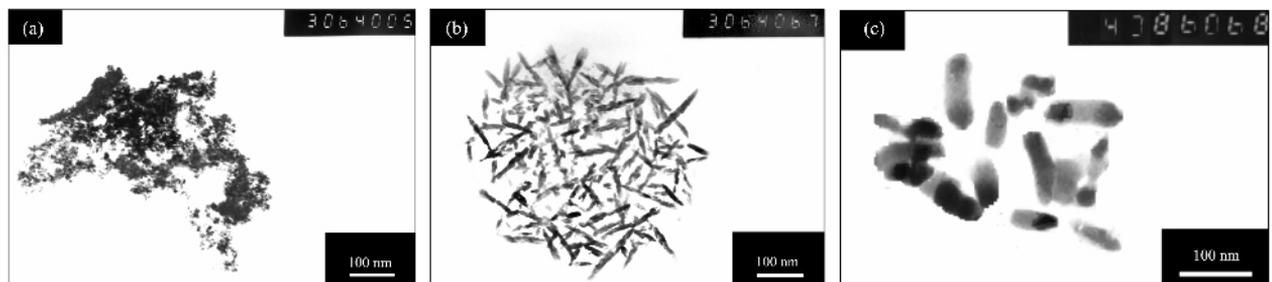


图 3 产品的 TEM 图

Fig. 3 TEM micrographs of ZnO (a), PTh (b), and PTh/ZnO (c)

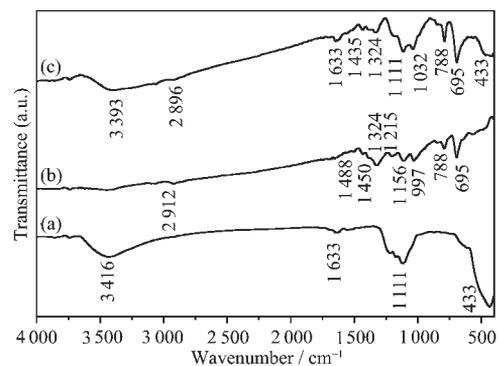
2.4 FTIR 分析

图 4 为 ZnO (a)、PTh (b) 及 PTh/ZnO (c) 的 FTIR 图。在图 4a 中, $3\ 000\sim 3\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的宽峰意味着在 ZnO 表面存在有 -OH 基团; $3\ 416\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是粉末中吸附的分子水的伸展和弯曲振动的特征峰; $433\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 Zn-O-Zn 的伸展峰, 由此充分说明通过固相反应得到了 ZnO。PTh 的红外光谱中 (图 4b), $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为对称的 C=C 键的伸展峰; $1\ 488\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为噻吩环上 C-H 键的伸展峰; $1\ 156\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 215\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 C-H 键的弯曲峰; $788\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 C-H 键的面外伸缩振动峰^[10], 由该峰可知 PTh 是 α - α 连接; $997\ \text{cm}^{-1}$ 和 $695\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是噻吩环上 C-S 键的伸展峰^[11]。图 4c 为 PTh/ZnO 复合物的红外光谱, 显示了表面 -OH 基团、C=C 伸缩振动峰、C-H 伸缩和弯曲振动峰、C-S 伸缩振动峰以及 Zn-O-Zn 伸缩振动峰, $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处的新峰为 Zn-S 键, 说明 PTh 与 ZnO 之间以化学力相结合。

到抑制, 从而使其结晶程度减小^[8]。

2.3 TEM 分析

图 3 为产品的 TEM 照片。从图中可以直观地看出, 固相反应可以得到球状纳米 ZnO 粒子, 颗粒大小均匀, 有团聚现象。根据照片统计结果得平均粒径为 22 nm。粒径大小与 Scherrer 公式计算结果相符合。与 ZnO 不同的是, 固相法聚合所得 PTh 为 $10\ \text{nm} \times 100\ \text{nm}$ 的针状颗粒。但是, 在 ZnO 存在下, 聚合后所得 PTh/ZnO 复合物在尺度上变粗变短, 成了 $20\ \text{nm} \times 80\ \text{nm}$ 的短棒形状。这种特殊形状可能是因为固相聚合反应是在固体表面分子间进行, 这使得聚合物分子链的排列变得比较有序^[9]。另外, 在 PTh/ZnO 的 TEM 图上也可以看出, 复合物中 PTh 包覆在了 ZnO 的外层, 颜色较浅。



(a) ZnO, (b) PTh, (c) PTh/ZnO

图 4 产品的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the nano-materials

2.5 DRS 分析

图 5 为产品的紫外-可见漫反射吸收光谱 (以 BaSO_4 为参比物), ZnO 在可见光区几乎无吸收, 但在紫外区有很强的吸收, 从微分分析可知其吸收限在 $376\ \text{nm}$ 处。由半导体的光吸收阈值与带隙能之

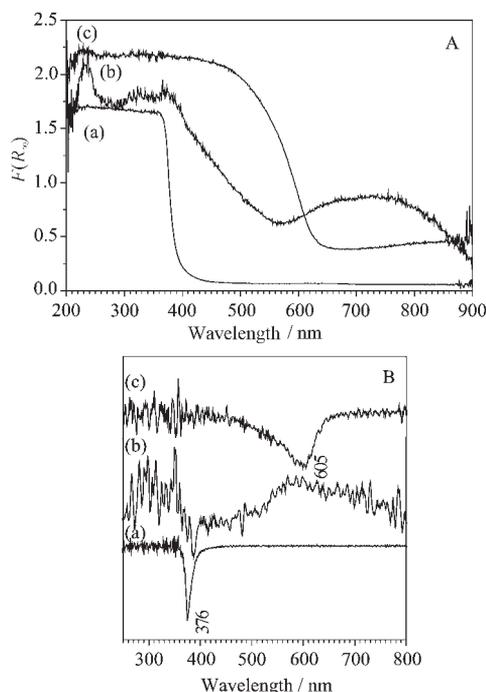


图5 产品的紫外-可见漫反射吸收光谱(A)及其微分曲线(B)

Fig. 5 DRS spectra (A) and the differential analysis (B) of ZnO (a), PTh (b) and PTh/ZnO (c)

间的关系可知本实验所得 ZnO 的带隙能为 3.298 eV。在图 5b 中, PTh 在 740 nm 处表现出特征吸收, 这是掺杂态中极化子存在的结果, 在 380 nm 处为 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果。实验中在无 ZnO 存在时固相反应所得 PTh 为蓝绿色, 这也说明所得产品具有一定的掺杂度。在图 5c 中, PTh/ZnO 复合纳米粉在 740 nm 处的吸收峰消失, 但在 200~600 nm 范围内表现有比 ZnO 和纯 PTh 都强的吸收, 这表明 PTh/ZnO 复合纳米粉可能在可见光催化中有一定的应用价值。从微分分析可知其吸收限在 605 nm 处, 与纯 ZnO 相比发生了 229 nm 的红移。这是因为前线轨道间的能级间隙减小, 使得最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级间隙减小, 使 HOMO 上的电子更容易激发到 LUMO 上, 反应在 UV-Vis 光谱上就是最大吸收波长红移^[12]。相应计算得带隙能为 2.05 eV。从实验中观察到 PTh/ZnO 呈砖红色可知, 复合物中 PTh 为中性态。Cao 等^[13]研究噻吩齐聚物时认为, PTh 中性态的特征吸收峰位置随聚合度 N 的增加向长波方向位移, 这显然是 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果。按照蒋明谦的同系线性规律^[14], 得到:

$$\nu = [4.700 - 3.069(1/2)^{2N}] \times 10^4$$

根据吸收峰位置为 605 nm 处波数为 $1.65 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,

由上式推算出在 PTh/ZnO 中 PTh 的聚合度为 $N=9$ 。

3 结论

利用固相反应制得了纳米 ZnO, 然后通过固相法一步得到了 PTh 和 PTh/ZnO 复合纳米粉。解决了利用氯化铁的氧化作用制备 PTh 的工作中结晶水的影响。以 TG、XRD、TEM、IR、DRS 等测试手段, 对其微观结构、相组成、形貌及其光谱特性进行了表征。结果表明所得 ZnO 为六方晶系, 粉体结晶性能良好, 平均粒径 24 nm, 分散性好, 粒子呈类球形。固相法所得 PTh 为 $10 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 的针状, 而 PTh/ZnO 复合物在尺度上变粗变短, 成为 $20 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ 的棒状形貌。光谱分析表明, PTh/ZnO 复合纳米粉中物相以化学力相结合, 在 200~600 nm 范围内表现有比 ZnO 和纯 PTh 都强的吸收, 这表明 PTh/ZnO 复合纳米粉可能在可见光催化中有一定的应用价值。热分析也表明复合材料的热稳定性明显优于纯 PTh。

参考文献:

- [1] Zhang Z P, Wang F, Chen F E, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60** (11):1039~1042
- [2] Gebeyehu D, Brabec C J, Padinger F, et al. *Synth. Met.*, **2001**, **121**(3):1549~1550
- [3] Kim Y G, Walker J, Samuelson L A, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(4):523~525
- [4] Lu M D, Yang S M. *Synth. Met.*, **2005**, **154**(1):73~76
- [5] JIA Dian-Zeng (贾殿贻), CAO Ya-Li (曹亚丽), LIU Lang (刘浪), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(4):535~537
- [6] Li Q W, Luo G A, Shu Y Q. *Anal. Chim. Acta.*, **2000**, **409**(1):137~142
- [7] ABDIRYIM Tursun (吐尔逊·阿不都热依木), ZHANG Xiao-Gang (张校刚). *Yingyong Huaxue (Chin. J. Appl. Chem.)*, **2003**, **20**(11):1099~1101
- [8] Sarma T K, Chattopadhyay A. *Langmuir*, **2004**, **20**(11):4733~4737
- [9] Gong J, Cui X J. *Synth. Met.*, **2002**, **129**(2):187~192
- [10] Roncali J. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**(4):711~738
- [11] Han M G., Foulger S H. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**(3):231~234
- [12] SHI Jia-Hua (石家华), YANG Chun-He (杨春和), GAO Qing-Yu (高青雨), et al. *Huaxue Wuli Xuebao (Chin. J. Chem. Phys.)*, **2004**, **17**(4):503~507
- [13] Cao Y, Qian R Y. *Solid State Commun.*, **1985**, **54**(3):211~213
- [14] JIANG Ming-Qian (蒋明谦). *The Rule of Homologous Linearity of Organic Compounds* (有机化合物的同系线性规律). Beijing: Science Press, **1980**.10