

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.01.023

聚苯胺/硫化铜复合材料的制备及其近红外吸收性能

雷 琴^{1,2}, 魏海波^{1,2}, 黄 勇^{1,2}, 范俊龙^{1,2}, 徐光亮^{1,2}

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要: 以五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)与硫粉(S)为原料,采用溶剂热法制备了花状硫化铜,通过正交实验法对PVP的用量、Cu:S(摩尔比)、反应时间以及反应温度等参数进行了优化;采用原位聚合复合制备了聚苯胺/硫化铜复合材料.利用FT-IR、XRD、SEM、固体漫反射紫外-可见-近红外光谱对样品进行了表征和性能测试.结果表明,在1.0 mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mol/L)溶液和0.064 g(2.0 mmol)硫粉(即Cu:S(摩尔比)为1:2)、0.25 g PVP、反应温度200 °C、反应时间6 h条件下,制备了颗粒平均直径为5~8 μm 的花状硫化铜;当硫化铜用量为30 wt%时,聚苯胺/硫化铜复合材料的近红外吸收性能在650 nm处达到最强2.12 a. u.

关键词: 花状硫化铜; 聚苯胺; 近红外吸收

中图分类号: O635.2

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2020)01-0157-06

Preparation and near infrared absorbing property of polyaniline/CuS composites

LEI Qin^{1,2}, WEI Hai-Bo^{1,2}, HUANG Yong^{1,2}, FAN Jun-Long^{1,2}, XU Guang-Liang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In this work, the flower-like CuS was prepared by solvothermal method using $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and S. The parameters, such as the mass of PVP, the mole ratio of Cu and S, the reaction time and the temperature, were carefully investigated by using the orthogonal matrix experimental method. Then, polyaniline/CuS composites were synthesized by in-situ polymerization and recombination method. The flower-like CuS was characterized by FT-IR, XRD and SEM. The near infrared absorbing capacity was test by Solid-state Diffuse Reflectance UV-Vis-NIR Spectra. The results indicate that the flower-like CuS with the diameter of 5~8 μm can be obtained under the best conditions for the mole ratio (Cu:S) of 1:2, the reaction temperature of 200 °C, the reaction time of 6 h and the mass of PVP of 0.25 g. The near infrared absorbing capacity of polyaniline/CuS composite adding 30 wt% CuS can achieve 2.1 a. u at 650 nm.

Keywords: Flower-like CuS; Polyaniline; Near infrared

收稿日期: 2018-03-05

基金项目: 西南科技大学科研基金(15zx2101, 17zx910201); 西南科技大学龙山学术人才研究支撑计划(18LZX437, 18LZXT09); 四川省科学技术计划(2017TD0020)

作者简介: 雷琴(1987-), 女, 四川武胜人, 硕士生, 主要研究方向为近红外吸收.

通讯作者: 徐光亮. E-mail: 805789043@qq.com

1 引言

无机近红外吸收材料,因其较好的吸收性能并且制备简单而备受关注.硫化物因为可以产生能带跃迁,具有极好的近红外光吸收性能^[1].其中,硫化铜具有低成本、低细胞毒性.硫化铜的制备方法主要有:模板法^[2]、水热法^[3]、微乳液法^[4]和超声波合成法^[5].李璐璐等^[6]通过水热法制备具有花状结构的硫化铜,其吸光系数是片状硫化铜的两倍;随后其采用高温液相法制备了 Cu_9S_5 纳米晶,在 600~1 100 nm 近红外区域内有较强的宽吸收.徐磊等^[7]采用新型超声喷雾法制备了粒径为 100~200 nm 的硫化铜纳米粒子(Cu_xS , $1 \leq x \leq 2$),在 1 400~2 500 nm 波段有较强的吸收,且红外透过率低于 30%,同时保持了对可见光的高透过性. Tian 等^[8]采用可控热液路线,辅以聚乙烯吡咯烷酮合成了花状结构硫化铜且在能量密度为 $0.51 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光照射(980 nm)下,5 min 内样品表面温度可升高 $17.3 \text{ }^\circ\text{C}$,并将其应用于体内外光热治疗.

聚苯胺具有原料价格低、导电性能佳且可逆、环境稳定性好、合成工艺简易等优点,其吸收峰也容易通过掺杂物带来的电子转移而改变位置,如当聚苯胺上的亚胺基团转变成亚胺盐时,其在近红外区域有明显吸收,这为近红外的研究奠定了基础.颜海燕等^[9]对不同质子酸掺杂聚苯胺进行了系统研究,结果表明其吸收峰确实会发生红移. Yang 等^[10]开发了一类基于聚苯胺的新型光热转换材料,吸收峰的最高点由 570 nm 转移到了 780 nm 附近,并通过升温实验和体内肿瘤消融实验证明了其良好的近红外吸能和光热转换效果.结果表明,跟本征态的聚苯胺亚胺纳米颗粒相比,聚苯胺翠绿亚胺盐纳米颗粒的近红外吸收峰的位置出现了比较明显的红移.但是,聚苯胺存在还原态、中间态、氧化态且相互之间能够可逆转换,因此,需要进一步研究基于聚苯胺的新型复合近红外吸收材料.

本文拟结合硫化铜和聚苯胺的优势,采用原位聚合法复合制备聚苯胺/硫化铜近红外吸收材料.

2 实验部分

2.1 试剂

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)、硫(S, 99.0%)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP, 99.0%)、苯胺(An, AR)、过硫酸铵(APS, AR)、浓盐酸(HCl, AR)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)产自成都市科隆化学品

有限公司,N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.0%)产自阿拉丁试剂(上海)有限公司.

2.2 硫化铜的制备

采用溶剂热法制备硫化铜.实验过程为(以表 1 第 1 组实验为例):称量 0.25 g 的 PVP 于 50 mL 烧杯中;然后,加入 NMP(15.0 mL)溶解分散,搅拌至溶液澄清透明后,加入 1.0 mL ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,继续搅拌 10 min,得亮绿色透明溶液,移入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜内;然后称取 0.032 g (1.0 mmol) 硫粉加入聚四氟乙烯反应釜内,搅拌 10 min 后,于 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h.反应结束后,移除上清液,收集下层悬浊液,经离心、高纯水洗涤 3 次、无水乙醇洗涤 2 次;最后 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h,得到黑色硫化铜粉末.实验示意图、正交实验因素与水平表、 $L_9(3^4)$ 正交设计实验表如图 1、表 1、表 2 所示.通过正交实验得到最优条件并制备样品.

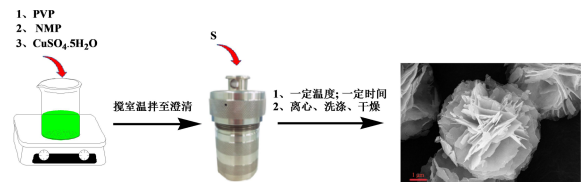


图 1 溶剂热法合成硫化铜示意图

Fig. 1 Schematic of the solvent thermal synthesis of CuS

表 1 $L_9(3^4)$ 正交设计及实验结果

Tab. 1 $L_9(3^4)$ orthogonal design and experimental results

实验序号	A (Cu : S)	B(反应温度/ $^\circ\text{C}$)	C(反应时间/h)	D (PVP/g)	650 nm 处的吸收率
1	1	1	1	1	0.78
2	1	2	2	2	0.61
3	1	3	3	3	0.68
4	2	1	2	3	0.68
5	2	2	3	1	1.05
6	2	3	1	2	0.77
7	3	1	3	2	0.45
8	3	2	1	3	0.51
9	3	3	2	1	0.99
K_1	0.69	0.64	0.68	0.94	—
K_2	0.83	0.72	0.76	0.61	—
K_3	0.65	0.81	0.73	0.62	—
极差 R	0.18	0.17	0.08	0.33	—

表 2 正交实验因素与水平表

Tab. 2 Factors and levels of orthogonal test

	A(Cu : S)	B(反应温度/°C)	C(反应时间/h)	D(PVP/g)
1	1 : 1	160	4	0.25
2	1 : 2	180	6	0.5
3	1 : 4	200	8	1.0

2.3 聚苯胺/硫化铜复合材料的制备

以五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)与硫粉(S)为原料通过正交实验得到最优条件制备的硫化铜, 分别制备含硫化铜 20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%的聚苯胺/硫化铜复合材料, 制备过程为: 分别将硫化铜(0.30、0.45、0.60、0.75g)、苯胺(2.27 mL)和盐酸(50.0 mL, 2 mol/L)依次加入 250 mL 预先用冰水浴降温至 0~5 °C 的三口烧瓶内, 以 $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌至温度恒定至 0~5 °C 时, 滴加预先配制的过硫酸铵盐酸溶液(50.0 mL 盐酸与 0.037 5 mol 过硫酸铵混合液), 30 min 滴加完成; 继续搅拌反应 6 h, 混合物依次经抽滤、盐酸(0.33 mol/L)、无水乙醇、蒸馏水洗至滤液为中性; 将固体产物于真空干燥器(65 °C)中干燥 48 h 得复合材料。

2.4 表征分析

物相分析采用 X 射线衍射仪(荷兰, PANalytic 公司, X'Pert PRO 型), Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐照, 波长 $\lambda = 1.540 6 \text{ \AA}$, 管电流 $I = 40 \text{ mA}$, 管电压 $V = 40 \text{ kV}$; 采用红外光谱仪(美国热电, 380FT-IR)分析样品组成结构; 采用场发射扫描电镜(德国, Carl zeiss NTS GmbH, Ultra55 型)分析样品形貌. 采用固体漫反射紫外-可见-近红外光谱(岛津企业管理(中国)有限公司, Solidspec-3700 型)分析产物的近红外吸收性能, 波长为 500~1 500 nm.

3 结果与讨论

3.1 硫化铜的 XRD 与 FT-IR

从 XRD 谱图可知, 图 2a(1~9 号样品), 均在 2θ 值为 27.9°、29.4°、31.8°、32.8°、47.9°、52.6° 和 59.3° 处有明显的衍射峰, 表明样品有较好的结晶度, 且与标准卡片 JCPDS NO. 06-0464 一致. 同时, 27.9°、29.4°、31.8°、32.8°、47.9°、52.6°、59.3° 分别归属于 101、102、103、006、110、108、116 晶面, 表明制备的硫化铜为六方靛铜矿结构, 且结晶度较高. 但是, 当 Cu : S(摩尔比)为 1 : 4 时(图 2a, 7~9 号样品), 在 23.1° 有衍射峰出现, 可能是硫过量

生成了 Cu_9S_8 (标准卡片 JCPDS NO. 36-0379). 图 2b 为最优条件下制备的硫化铜样品(10 号样品)的 XRD 图, 从图中可以看出其衍射峰位置与图 2a 一致, 同时, 其衍射峰强度大且尖锐, 说明样品有很好的结晶度且纯度较高, 仍然为六方靛铜矿结构.

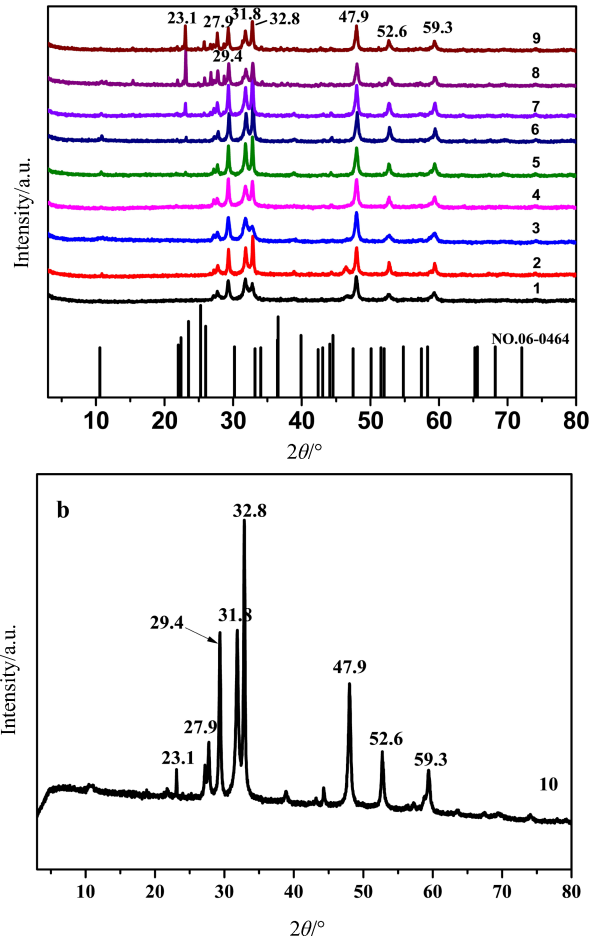
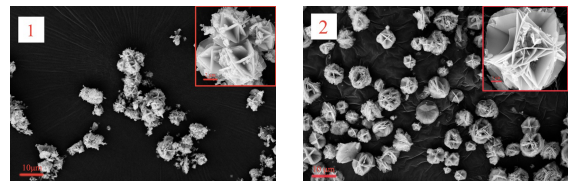


图 2 硫化铜的 XRD 谱图(a: 表 1 实验样品; b: 最优条件下制备的样品)

Fig. 2 XRD spectra of CuS (a: samples of Tab. 1, b: sample of optimal conditions)

3.2 硫化铜形貌分析

图 3 为 1~10 号样品的 SEM 照片, 其中 10 号为最优条件下制备的硫化铜. 从图可知, 采用溶剂热法制备的硫化铜均为花状, 平均直径为 5~8 μm . 当铜硫摩尔比 1 : 1 时(1~3 号样品), 当 PVP 用量、反应时间及反应温度增加时, 样品分散性越来越好, 且花状结构也越来越均匀.



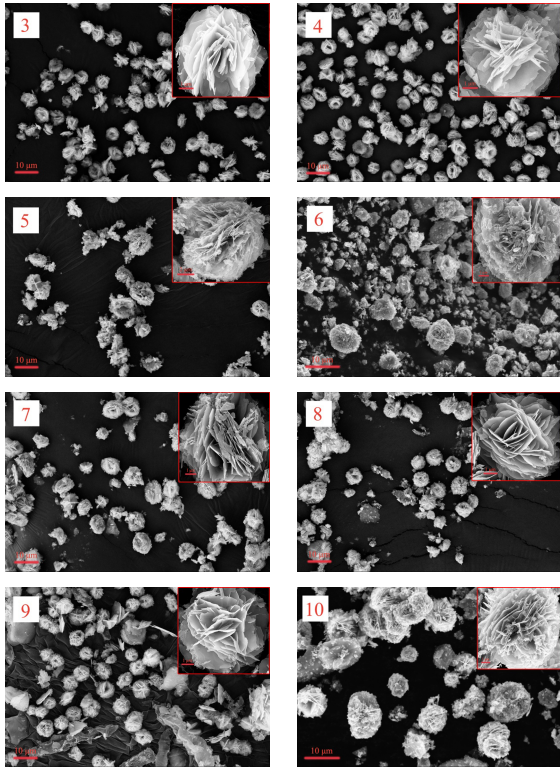


图 3 硫化铜的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of CuS

3.3 硫化铜近红外吸收分析

图 4 为硫化铜近红外吸收图谱,从图 4a 中可以看出 1~9 号样品,均在 650 nm 时出现吸收;我们通过对 650 nm 处其吸收强度的计算,得出各因素对吸收强度的影响,进一步确定其最优条件. 其计算结果如表 1 所示. 由表 1 中的极差 R 可以看出, Cu : S 摩尔比(A)、反应温度(B)、反应时间(C)以及 PVP 用量(D)对硫化铜近红外吸收性能的影响大小关系为: $D > A > B > C$. 因此,最优的反应条件为 $A_2B_3C_2D_1$, 即 Cu : S 摩尔比为 1 : 2, 反应温度为 200 °C、反应时间为 6 h、PVP 用量为 0.25 g. 同时,从图 4a 可知,5 号样品($A_2B_2C_3D_1$)的吸收能力(650 nm, 1.05 a. u.)均高于其他样品,但是,跟最优条件(图 4b)制备的硫化铜(650 nm, 1.8 a. u.)相比,近红外吸收强度要弱.

3.4 聚苯胺/硫化铜的 FT-IR 与 XRD

图 5 为聚苯胺/硫化铜复合材料 FT-IR 图谱. 由图可知, 3444 cm^{-1} 为 -N-H 伸缩振动特征吸收峰; 1568 cm^{-1} 为醌式结构 $-N=(C_6H_4)=N-$ 中的 C=N 和 C=C 伸缩振动特征吸收峰; 1486 cm^{-1} 为苯环 C=C 伸缩振动特征吸收峰; 1298 cm^{-1} 为 $-N=(C_6H_4)=N-$ 中的仲胺 (C-N) 伸缩振动特征峰; 1115 cm^{-1} 为醌环中的特征吸收峰; 796 cm^{-1} 为

C-H 面外的弯曲振动的特征吸收峰以及 $-C_6H_4-$ 中的 C-H 的特征吸收峰,与聚苯胺的红外光谱一致^[10-12].

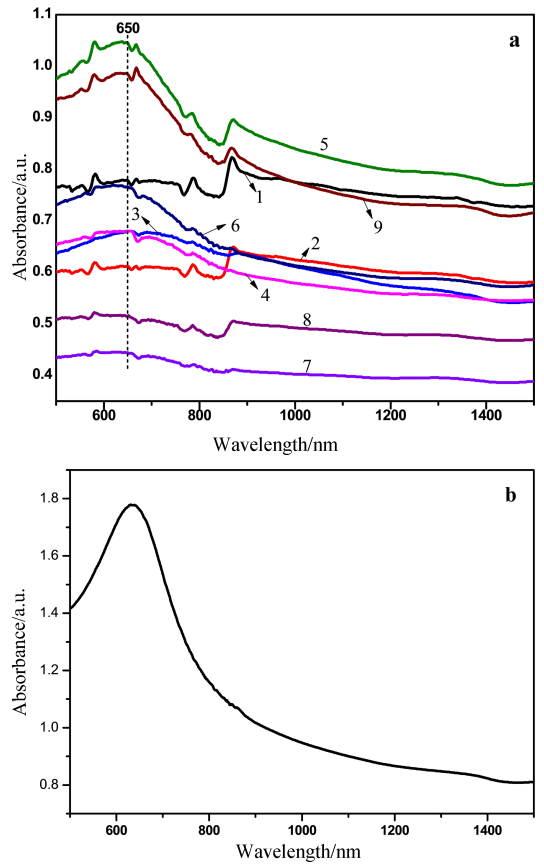


图 4 硫化铜近红外吸收图谱(a:表 1 实验样品; b:最优条件制备的样品)

Fig. 4 NIR absorption spectra of CuS (a: the samples of Tab. 1, b: sample of optimal conditions)

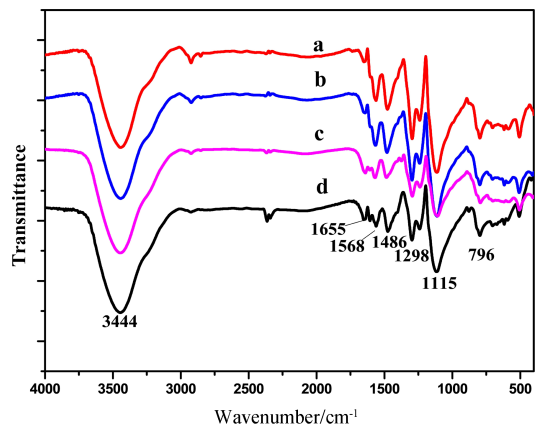


图 5 聚苯胺/硫化铜的 FT-IR 图谱(a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

Fig. 5 FT-IR spectra of PANI/CuS composites (a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

图 6 为聚苯胺/硫化铜的 XRD 图谱, 图中 27.5° 、 29.4° 、 31.8° 、 32.8° 、 47.8° 、 52.5° 和 59.3° 处均有较明显的吸收峰, 表明样品有较好的结晶度, 且与图 2 中硫化铜的峰位置一致. 8.7° 、 14.9° 、 20.9° 和 25.1° 处有弱吸收峰, 与聚苯胺的出峰位置一致^[13-14], 由此表明, 通过原位聚合生成了聚苯胺, 同时与硫化铜的复并没有改变硫化铜的组成结构.

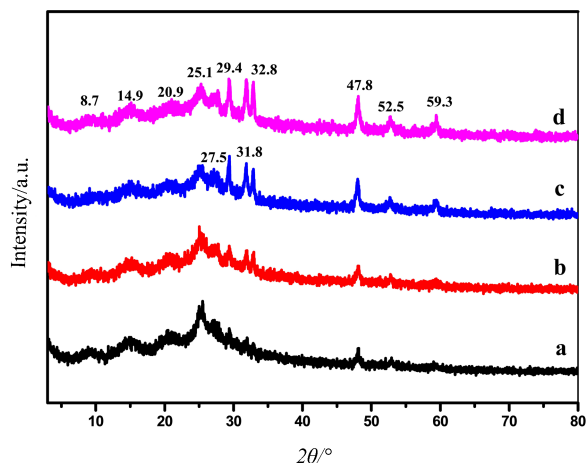


图 6 聚苯胺/硫化铜的 XRD 图谱(a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

Fig. 6 XRD spectra of PANI/CuS composites (a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

3.5 聚苯胺/硫化铜复合材料形貌分析

图 7 为聚苯胺/硫化铜复合材料 SEM 照片.

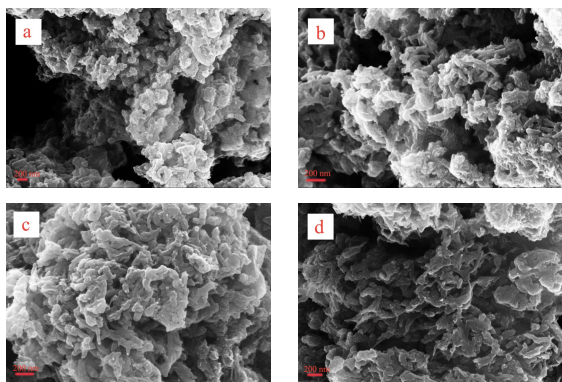


图 7 聚苯胺/硫化铜复合材料 SEM 照片(a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

Fig. 7 SEM images of PANI/CuS composites (a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%)

由图 7 可知, 不同硫化铜含量的样品呈现出不规则的纤维状结构, 其纤维大小约为 $200\sim 400$ nm. 当

硫化铜含量(20 wt%)较低时, 复合材料主要表现为团聚的颗粒状($100\sim 200$ nm); 当硫化铜继续增加到 30 wt% 时, 其颗粒尺寸由 $100\sim 200$ nm 减小到 $50\sim 100$ nm, 并表现出部分的纤维结构; 继续增加硫化铜为 $40\sim 50$ wt% 时, 其结构主要为纤维絮状物($200\sim 600$ nm)组成. 结果表明, 硫化铜用量的增加将导致用于聚苯胺包覆的比表面积增加, 同时, 由于硫化铜直径尺寸较小($5\sim 8\ \mu\text{m}$), 所以聚苯胺包覆后会形成纤维絮状物, 且硫化铜用量越多, 纤维絮状物就越多.

3.6 聚苯胺/硫化铜复合材料近红外吸收

图 8 为聚苯胺/硫化铜复合材料的近红外吸收图谱. 随着硫化铜用量的增加, 其在近红外的吸收是先增加后降低, 在 650 nm 处为 1.49 a. u. (a, CuS 20 wt%) 升高到 2.12 a. u. (b, CuS 30 wt%) 然后降低为 1.27 a. u. (d, CuS 50 wt%). 可能是因为聚苯胺与硫化铜之间存在共轭作用, 电子可以通过共轭自由移动, 导致其吸收增强. 当硫化铜的用量为 30 wt% 时, 其近红外的吸收相对最强, 在 650 nm 处达到 2.12 a. u. 当硫化铜的用量为 $40\sim 50$ wt% 时, 其吸收降低的原因可能是聚苯胺包覆在硫化铜表面, 硫化铜阻碍了聚苯胺的合成, 使得聚苯胺的链变短, 破坏了原有共轭作用.

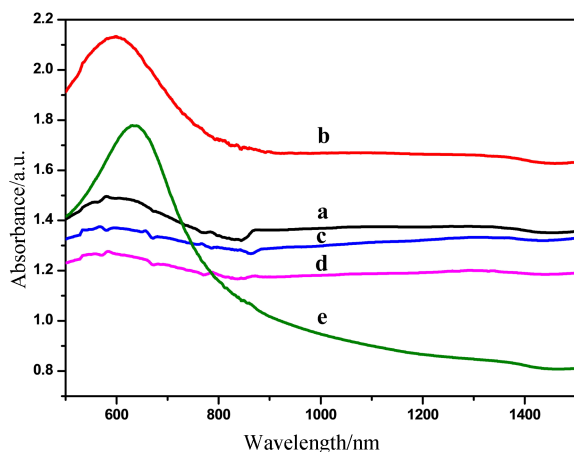


图 8 聚苯胺/硫化铜复合材料近红外吸收图谱(a: CuS 20wt%, b: CuS 30wt%, c: CuS 40wt%, d: CuS 50wt%, e: 纯 CuS)

Fig. 8 NIR of PANI/CuS composites (a: CuS 20 wt%, b: CuS 30 wt%, c: CuS 40 wt%, d: CuS 50 wt%, e: Net CuS)

4 结 论

本文采用溶剂热法制备了具有花状结构的硫化铜, 并利用正交实验法对其制备参数进行了考

察,得到最优合成条件为:在 1.0 mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mol/L) 溶液和 0.064 g (2.0 mmol) 硫粉 (Cu : S(摩尔比)为 1 : 2),反应温度为 200 °C、反应时间为 6 h、PVP 用量为 0.25 g. 在最优条件下,成功制备了直径尺寸为 5~8 μm 的花状硫化铜. 通过近红外吸收性能测试可知,在最优条件下,其 650 nm 处的近红外性能强度可达 1.78 a. u. . 在此基础上,成功采用原位聚合复合法制备了聚苯胺/硫化铜复合材料,且当硫化铜用量为 30 wt%时,其近红外吸收性能最佳,在 650 nm 处可达 2.12 a. u. ,有望成为良好的光热转换材料.

参考文献:

- [1] 王青,张旭东,魏智强,等. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 纳米颗粒的制备及发光性质[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2016, 53: 152.
- [2] 刘金库,吴庆生,丁亚平,等. 银,铜硫化铜纳米球的活性模板合成及其光学性能研究[J]. 功能材料, 2004, 35: 739.
- [3] Zhang Y, Hu X, Qiao T. Shape controlled synthesis of CuS nanocrystallites via facile hydrothermal route [J]. Solid State Commun, 2004, 132: 779.
- [4] Gao L, Wang E, Lian S, *et al.* Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals [J]. Solid State Commun, 2004, 130: 309.
- [5] 吕维忠,刘波,韦少慧,等. 纳米硫化铜的超声波化学合成及其表征[J]. 电子元件与材料, 2004, 23: 4.
- [6] 李璐璐. 高分子类近红外光吸收材料的制备、性能及应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [7] 徐磊,夏海平,胡敏杰. 纳米硫化铜近红外吸收材料[J]. 光学学报, 2013, 33: 116001.
- [8] Tian Q. Hydrophilic flower-like CuS superstructures as an efficient 980 nm laser-driven photothermal agent for ablation of cancer cells [J]. Adv Mater, 2011, 23: 3542.
- [9] 颜海燕. 聚苯胺吸波材料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
- [10] Yang J, Choi J, Bang D, *et al.* Convertible organic nanoparticles for near-infrared photothermal ablation of cancer cells [J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 441.
- [11] Zhu J, Ye M, Han A. Preparation and microwave absorption properties of BiFeO_3 and $\text{BiFeO}_3/\text{PANI}$ composites [J]. Mater Electron, 2017, 28: 13350.
- [12] 敏世雄,王芳,许伟义,等. 原位化学氧化接枝聚合法制备 PANI/AMTES-ATP 复合材料[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29: 370.
- [13] Sanches E A, Soares J C, Mafud A C, *et al.* Structural characterization of chloride salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM [J]. J Mol Struct, 2013, 1036: 121.
- [14] Sanches E A, Soares J C, Iost R M, *et al.* Structural characterization of emeraldine-salt polyaniline/gold nanoparticles complexes [J]. J Nanomater, 2011, 2011: 73.

引用本文格式:

中文: 雷琴,魏海波,黄勇,等. 聚苯胺/硫化铜复合材料的制备及其近红外吸收性能[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2020, 57: 157.

英文: Lei Q, Wei H B, Huang Y, *et al.* Preparation and near infrared absorbing property of polyaniline/CuS composites [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 157.