

聚苯胺/钛酸纳米复合材料的合成及其电化学和
可见光催化性能的研究与应用

韩 冬¹,刘 超²,季明伟²,杨启航²,房 杰²

(1.南京新工投资集团有限责任公司,江苏 南京 210008;
2.盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:聚苯胺(PANI)/钛酸($H_2Ti_4O_9$)层状纳米复合材料以苯胺(ANI)/ $H_2Ti_4O_9$ 为前驱体,通过原位聚合的方法合成。复合材料的合成过程、形貌和结构通过XRD、SEM、IR和TGA/DSC表征手段进行研究。苯胺以单层且苯环垂直于层板的方式排列在 $H_2Ti_4O_9$ 层间,聚合后的聚苯胺分子以单层方式排列在层间。PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 复合材料具有优异的热稳定性、氧化还原活性以及可见光催化降解亚甲基蓝活性,在电化学传感器和污水处理方面具有潜在的应用前景。

关键词:聚苯胺; $H_2Ti_4O_9$;可见光催化;应用前景

中图分类号:TB33 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2016)04-0001-06

随着染料废水排放量的迅速增加,大量难以生化降解处理的有机物污染物被排放进水体,造成严重的水体污染。染料废水具有成分复杂、有机物浓度和色度高、难以生化降解等特点,半导体光催化技术作为化学法进行污水处理的一种,在污水处理方面具有高效、绿色、经济等优点而被认为是解决目前环境问题的有效途径之一^[1]。

由于某些有机客体分子通过插层化学技术或其它手段与层状无机主体材料结合,制备新颖的有机/无机纳米复合材料,能定向地改善材料的某些性能。聚苯胺作为众多导电聚合物中的一种,具有原料便宜、合成简单、极好的稳定性和电性能等优点,其电子状态或电导率不仅取决于掺杂浓度,而且还取决于主链的氧化程度,同时聚苯胺的实际应用前景较好,得到研究者的广泛研究^[2]。当聚苯胺插层到无机层状化合物层间,得到的层状复合材料同单一组分相比,其某些性能例如电化学、光、化学感应等性能得到显著提高^[3-4]。近年,同聚苯胺复合制备复合材料的层状化合物主要有:五氧化二钒(V_2O_5)^[5]、层状过渡金属氧化物(LMOs)^[6-7]、金属磷酸盐^[8-9]和层状双羟基

复合金属氢氧化物(LDHs)^[10]。

钛酸($H_2Ti_4O_9$)是一种典型的层状过渡金属氧化物,具有很好的插层反应能力^[11],它的晶体结构包含内层空间的质子和 $[Ti_4O_9]^{2-}$ 层板。 $H_2Ti_4O_9$ 也可以认为是 TiO_2 的层状形式,具有一些同 TiO_2 相似的性能。目前,一些光功能有机色素,例如:亚甲基蓝(MB)^[12]、甲基紫晶(MV)^[13]和卟啉^[14]通过客体-客体交换方法插入到层状 $H_2Ti_4O_9$ 内层空间,形成了具有新颖光功能的复合物,但是 $H_2Ti_4O_9$ 同导电聚合物结合制备纳米复合材料的研究还很少。

本文使用高温固相法在不同烧结温度下合成 $K_2Ti_4O_9$,研究温度对于材料合成的影响;然后通过原位聚合方法制备聚苯胺/ $H_2Ti_4O_9$ (缩写为PANI/ $H_2Ti_4O_9$)层状纳米复合材料,研究聚苯胺在 $H_2Ti_4O_9$ 内层空间可能的结构和聚合机理;再通过XRD、SEM、IR和TG/DSC对所得材料进行表征;最后对PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 纳米复合材料进行电化学循环伏安和可见光催化降解亚甲基蓝性能进行研究,同时对PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 纳米复合材料的潜在应用前景进行了展望。

收稿日期:2016-09-20

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20160434)

作者简介:韩冬(1981—),男,江苏宿迁人,经济师,硕士,主要研究方向为复合材料的开发、应用及市场推广。

1 实验部分

1.1 PANI/H₂Ti₄O₉ 纳米复合材料的制备

层状材料 K₂Ti₄O₉ 通过高温固相法合成,具体步骤见文献[11]。

称 2 g K₂Ti₄O₉ 放入 500 mL 烧瓶中,加入 200 mL 的 HCl 溶液(1 mol/L),搅拌 1 d;重复以上酸化过程 2 次,最后洗涤干燥可得到 H₂Ti₄O₉ 材料。将 1 g H₂Ti₄O₉ 分散在去离子水(20 mL)中,超声 20 min 使其充分分散,在冰浴中进行磁力搅拌,然后将 2 mL 苯胺溶液逐滴加入到上述溶液。搅拌 2 周后,使用去离子水和无水乙醇对样品进行洗涤数次,并在真空干燥器中 60 ℃ 干燥一夜,得到白色的苯胺/H₂Ti₄O₉ (缩写为: ANI/H₂Ti₄O₉) 插层型化合物。

取 0.5 g ANI/H₂Ti₄O₉ 插层型化合物,加入到 5 mL 包含 (NH₄)₂S₂O₈ (1 mol/L) 和 HCl (0.1 mol/L) 的混合溶液中,常温下磁力搅拌 1 周,溶液的颜色从白色变为蓝色最后变为黑色。将溶液离心,使用去离子水和无水乙醇对样品洗涤数次,并在真空干燥器中 60 ℃ 干燥 1 夜,得到聚苯胺/H₂Ti₄O₉ 纳米复合材料。

1.2 材料的表征

XRD 测定在 MAC 公司的 M21X 型射线衍射仪上进行,采用 Cu Kα (λ = 0.154 06 nm) 射线,40 kV × 20 mA,扫描速度为 1°/min;扫描电子显微镜观察(SEM)采用日本 JSM-6390 型电子显微镜进行;红外光谱分析(IR)在 WGH-30/6 型双通道进行,KBr 压片;热重分析(TG/DSC)在空气环境中用 Shimadzu TGA-50 型设备进行,测试时温度从常温升温到 800 ℃,升温速率 20 ℃/min;电化学实验在常温下传统三电极电化学工作站上进行,以铂电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极;循环伏安测试主要在 CHI600b 电化学工作站上进行,在氮气环境下扫描速度为 20 ~ 500 mV/s,电压为 0.4 ~ 0.8 V。

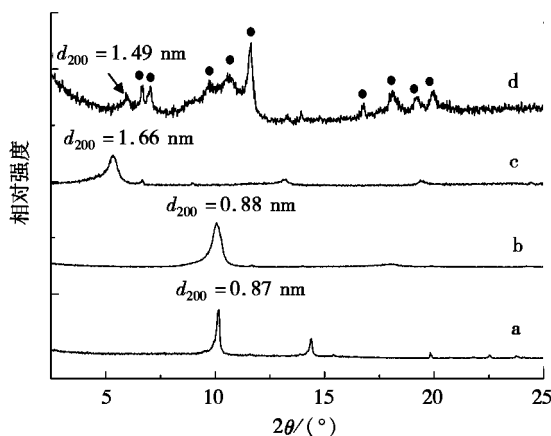
将 30 mg 催化剂分散在 100 mL 初始浓度为 1 × 10⁻⁵ mol/L 的 MB 溶液中,黑暗条件下磁力搅拌 30 min,达到吸附饱和的催化剂样品可用于光催化性能测试。以 300 W 氙灯作为光源,先通过截波玻璃滤去波长小于 420 nm 的紫外光,再打开光源,每隔一定的反应时间,取 4 mL 反应溶液,通过高速离心机分离,取上层液体。过滤液的吸收谱由紫外-可见分光光度计检测,通过观测在 663.5

nm 位置处吸收峰强度的变化来检测其浓度的变化。根据 Lambert-Beer 定律可知,降解 t 时间的效率可通过浓度比 C_t/C_0 的值来表示(C_0 为其实际浓度; C_t 为光降解 t 时间的亚甲基蓝浓度)。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 为 K₂Ti₄O₉、H₂Ti₄O₉、ANI/H₂Ti₄O₉ 和 PANI/H₂Ti₄O₉ 纳米复合材料的 X-射线衍射分析图。通过 X-射线衍射分析测试手段成功地制备了层状化合物 K₂Ti₄O₉ (图 1a)^[15]。层状化合物 K₂Ti₄O₉ 由于不能直接和苯胺进行插层反应,需要使用 HCl 溶液进行酸化处理,得到固体酸 H₂Ti₄O₉。当 K₂Ti₄O₉ 层间的钾离子被氢离子完全置换时,固体酸 H₂Ti₄O₉ 的 d_{200} (层间距)的值约为 0.91 nm^[15-16];本研究中 H₂Ti₄O₉ 的 d_{200} = 0.88 nm (图 1b),说明酸处理过程中大约有 91% 的钾离子被氢离子置换出来。当把苯胺逐滴加入 H₂Ti₄O₉ 溶液,通过酸碱中和反应可把苯胺插层到 H₂Ti₄O₉ 层间,得到插层化合物 ANI/H₂Ti₄O₉ 的 (200) 衍射峰向低角度移动至大约 5.32° (d_{200} = 1.66 nm) 位置 (图 1c),表明苯胺分子成功地插层到 H₂Ti₄O₉ 的内层空间。



a—K₂Ti₄O₉; b—H₂Ti₄O₉; c—ANI/H₂Ti₄O₉; d—PANI/H₂Ti₄O₉ (黑点表示聚苯胺的衍射峰)

图 1 4 种材料的 X-射线衍射图形
Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of four kinds of materials

表 1 显示了 4 种物质层间距 d_{200} 和 Δd (相对于 H₂Ti₄O₉ 层间距的增大值)的值。由表 1 可知,插层化合物 ANI/H₂Ti₄O₉ 的 Δd = 0.78 nm,和苯胺分子的长度(约 0.7 nm)很接近^[7],根据分子动力学推测苯胺分子可能以单层且垂直于层板的方

式排列在 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的内层空间。当插层苯胺进行原位聚合反应后, PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 复合材料的 XRD 图(图 1d)显示,在 5.94° ($d = 1.49 \text{ nm}$) 位置有一个较弱强度(200)的衍射峰,并出现一些新的衍射峰(图 1d 中黑点),这表明复合材料的整体仍然保持着层状结构,而层间的聚苯胺结晶性能较低,新的衍射峰可能是由于生成一定结晶性的聚苯胺的规律排列产生的^[17]。由表 1, PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的 $\Delta d = 0.61 \text{ nm}$,表明单层聚苯胺在层间形成,这样的排列方式和曾经报道的一些体系相类似,例如: PANI/ V_2O_5 $\Delta d = 0.52 \text{ nm}$ ^[18], PANI/ $\text{Ti}(\text{PO}_4)_2$ 的 $\Delta d = 0.60 \text{ nm}$ ^[9] 和 PANI/ MoO_3 的 $\Delta d = 0.70 \text{ nm}$ ^[19]。

表 1 X-射线衍射数据
Table 1 X-ray diffraction data

名称	d_{200}/nm	$\Delta d^n/\text{nm}$
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	0.87	
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	0.88	
ANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	1.66	0.78
PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	1.49	0.61

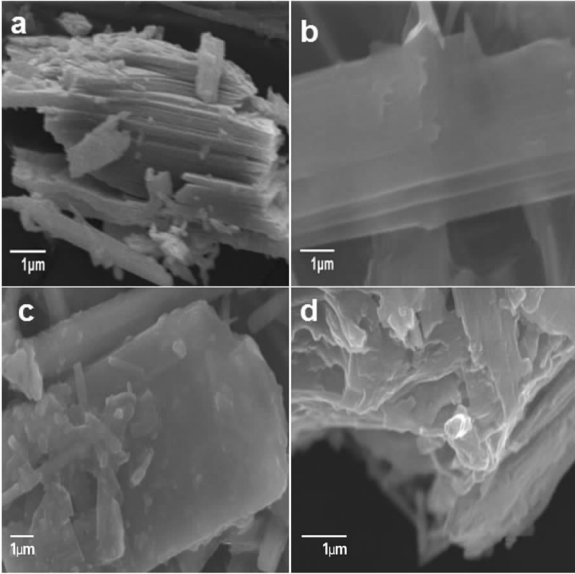
Δd^n means the increase in d_{200} from that of $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$
 Δd^n 为在 d_{200} 位置相对于 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的增加值

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 2 为 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 、ANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的 SEM 图。从图 2a 中可以发现 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 为层状结构。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 经过酸化处理得到的 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 颗粒形貌仍然保持层状结构,而且表面更加光滑(图 2b)。当苯胺单体插层到 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 内层空间,得到的插层型化合物 ANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 结构相似,主要是由于苯胺插层到内层空间(图 2c)。内层空间的苯胺进行原位聚合反应后,得到的 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料(图 2d)整体结晶性能降低,表面变得凹凸不平,这可能是由于聚苯胺的重新定向和/或者聚苯胺从层间挤出到层外所致。

2.3 红外波谱 (IR) 分析

图 3 所示为 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的红外波谱分析图 (IR),其部分红外特征峰可以总结为: $1\,580, 1\,500, 1\,140 \text{ cm}^{-1}$ 峰位置分别是由于 $\text{N} = \text{Q} = \text{N}$, $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ (B 和 Q 代表苯环和醌环) 振动和质子化作用产生 $\text{Q} = \text{N}^+ \text{H}-\text{B}$ 和 $\text{B}-\text{NH}-\text{B}$ 而形成的; $1\,440 \text{ cm}^{-1}$ 位置是由于苯环的振动产生; $1\,297 \text{ cm}^{-1}$ 位置可能是由于 QBcQ, QBB 和 BBQ (c 为顺



a $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; b $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; c ANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; d PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

图 2 4 种材料的扫描电镜图

Fig. 2 SEM micrographs of four kinds of materials

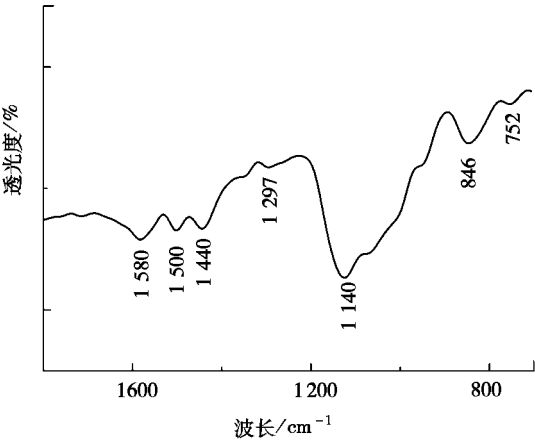


图 3 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的红外波谱分析
Fig. 3 Infrared spectrum of analysis
PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ nanocomposite

式)的 C-N 振动产生的; 846 和 752 cm^{-1} 位置可能是由于不在同一平面的 C-H 振动产生的^[20]。

2.4 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料热重分析 (TG/DSC)

图 4 所示为聚苯胺和 PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的热重分析 (TG/DSC)。由图 4b 可知, PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料的 3 步重量减少过程: (1) 从室温到 200°C 左右, 由插入层间水的蒸发引起; (2) 从 $220 \sim 320^\circ\text{C}$, 由聚合物结构中掺杂剂 (HCl) 的去除引起; (3) 从 $350 \sim 700^\circ\text{C}$, 主要是归于聚苯胺自身的降解引发的。同单纯聚苯胺(图 4a)相比, 层间的聚苯胺降解温度增加了 50

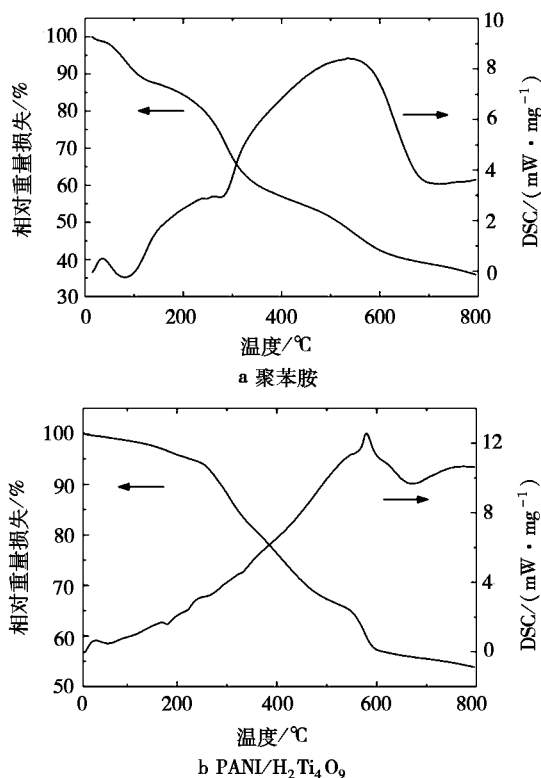


图 4 热重分析
Fig. 4 TG/DSC curve

℃,这主要是 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米层板在聚苯胺降解过程中起到了阻隔作用,表明 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料具有更好的热性能。

2.5 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料修饰电极的循环伏安行为研究

图 5 所示为在 0.1 mol/L HCl 溶液中 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料薄膜修饰玻碳电极在不同扫描速率下的循环伏安行为以及相应峰电流和扫描速率之间的关系。从图 5 可以发现 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 薄膜在 0.1 mol/L HCl 溶液中显示了比较好的氧化还原活性。图 5a 所示,随着扫描速率的增加,阳极峰电流逐渐地增加,而阴极峰电流却逐渐地减少,反映了很好的速率决定行为;同时,随着扫描速率不断增加,阳极电流向正方向偏移而阴极电流向负方向偏移,这可能是由于电极的阻抗导致^[21];图中还有 2 对氧化还原峰:第 1 组氧化峰大约在 $E_{\text{SCE}} = 0.15 \text{ V}$ 位置,这个过程主要由于聚苯胺的还原态形式向聚苯胺的半氧化半还原态盐形式转化;第 2 组的氧化峰大约在 $E_{\text{SCE}} = 0.30 \text{ V}$ 位置,这个过程主要归功于聚苯胺的半氧化半还原态盐形式向聚苯胺的氧化态形式转化^[22]。图 5b 所示,峰电流和扫描速率具有非常

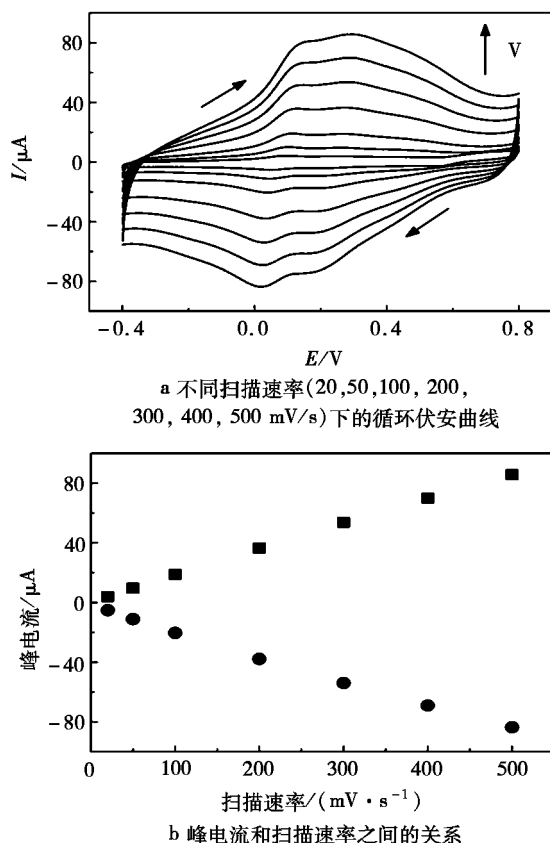


图 5 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合材料薄膜在 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中循环伏安行为

Fig. 5 Cyclic voltammograms of $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ nanocomposite thin film in 0.1 M HCl solution

好的线性关系,显示了复合材料的层间具有很好的离子插层/反插层能力,这属于表面控制的氧化还原过程。

2.6 可见光催化活性研究

图 6 为 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的可见光催化降解 MB 的曲线图。在光催化实验之前先进行吸附性能测试,显示 $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 复合材料具有较强的吸附性能,这主要是由于 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 层间延伸的 PANI 链具有高度无序共轭结构,且少量 PANI 交联形成孔状结构所致。由图 6 可知,在不存在光催化剂的情况下,MB 在可见光照射下的降解几乎是可以忽略的,说明 MB 在可见光下具有优异的稳定性能;然而,在含有 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的溶液中,在可见光照射下 MB 溶液浓度有一定的降低,这主要是由于光敏化作用;同单纯 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相比, $\text{PANI}/\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 纳米复合物展现出较好的可见光催化降解污染物的活性,在 100 min 内可降解 98.9% 的 MB,表明 PANI 的插层能有效地提高光催化性能。由此可推断在光催化过程中,MB

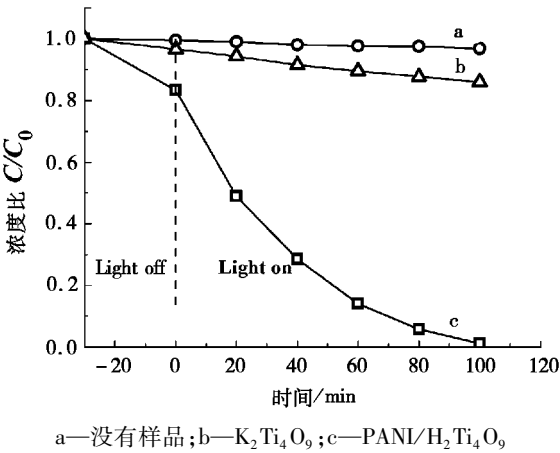


图 6 2 种纳米复合材料可见光催化降解 MB 图
Fig.6 Diagram of photocatalytic degradation of MB in nano composite materials

分子颜色的不断降低主要是由于光降解氧化而不是吸附所致。因此,光催化技术具有低能耗、易操作等特点,能有效地去除污水中的一些有机污染物,且不会产生二次污染,绝大多数有机污染物被

降解为二氧化碳、水及其它无机物,同时催化剂可以回收进行循环利用,在解决有机物水污染问题方面极具前景。

3 结论

本文通过高温固相法成功地合成了 $K_2Ti_4O_9$ 层状材料,对 $K_2Ti_4O_9$ 进行酸化处理、苯胺插层和原位聚合制备出 PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 层状纳米复合材料。在阐述苯胺在 $H_2Ti_4O_9$ 层状主体材料内层空间的可能插层和聚合机理的基础上,研究了 PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 的性能。结果显示:1) PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 层状纳米复合材料相对于单纯聚苯胺具有更高的热稳定性能;2) 玻碳电极修饰 PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 纳米复合材料的电化学行为显示 PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 具有很好的氧化还原活性;3) PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 复合材料具有很好的可见光催化降解亚甲基蓝活性。PANI/ $H_2Ti_4O_9$ 的这些特性在电化学设备、化学感应器和污水处理方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] ASAHI R, MORIKAWA T, IRIE H, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and Prospects[J]. Chemical Reviews, 2014,114(9):9 824-9 852.

[2] BOEVA Z A, SERGEYEV V G. Polyaniline;Synthesis, properties, and application[J]. Polymer Science Series C, 2014, 56(1):144-153.

[3] DU X, ZHANG Q, QIAO W L , et al. Controlled self-assembly of oligomers-grafted fibrous polyaniline/single zirconium phosphate nanosheet hybrids with potential-responsive ion exchange properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302:516-525.

[4] SEN T, MISHRA S, SHIMPI N G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review[J]. RSC Advances, 2016,6(48):42 196-42 222.

[5] BAI M H, LIU T Y, LUAN F, et al. Electrodeposition of vanadium oxide-polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014,2(28):10 882-108 88.

[6] MA J J, ZHANG X B, YAN C, et al. Synthesis and characterization of a polyaniline/HTiNbO₅ lamellar hybrid nanocomposite[J]. Journal of Materials Science, 2008,43(16):5 534-5 539.

[7] INUI Y, YUI T, ITOH T, et al. Reversible redox process of poly(aniline) in layered semiconductor niobate films under alternate UV-vis light illumination[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007,111(42):12 162-12 169.

[8] TAKEI T, KOBAYASHI Y, HATA H, et al. Anodic electrodeposition of highly oriented zirconium phosphate and polyaniline-intercalated zirconium phosphate films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006,128(51):16 634-16 640.

[9] LIU Y J, KANATZIDIS M G. Postintercalative polymerization of aniline and its derivatives in layered metal phosphates[J]. Chemistry of Materials, 1995,7(8):1 525-1 533.

[10] ZHU K R, GAO Y, TAN X L, et al. Polyaniline-modified Mg/Al layered double hydroxide composites and their application in efficient removal of Cr(VI)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016,4(8):4 361-4 369.

[11] SEHATI S, ENTEZARI M H. Sono-intercalation of CdS nanoparticles into the layers of titanate facilitates the sunlight degradation of Congo red[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016,462:130-139.

- [12] NAKATO T, IWATA Y, KURODA K, et al. Preparation of an Intercalation compound of layered titanate acid $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ with methylene blue[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1992,13(3):249-256.
- [13] MIYATA H, SUGAHARA Y, KURODA K, et al. Synthesis of a viologen-tetratitanate intercalation compound and its photochemical behavior[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1:Physical Chemistry in Condensed Phases, 1988,84(18):2 677-2 682.
- [14] NAKATO T, IWATA Y, KURODA K, et al. Intercalation of a free-base porphyrin into layered tetratitanic acid[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1993(9):1 405-1 409.
- [15] SASAKI T, WATANABE M, KOMATSU Y, et al. Layered hydrous titanium dioxide: potassium ion exchange and structural characterization[J]. Inorganic Chemistry, 1985,24(14):2 265-2 271.
- [16] IZAWA H, KIKAWA S, KOIZUMI M. Ion exchange and dehydration of layered [sodium and potassium] titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1982,86(25):5 023-5 026.
- [17] POUGET J P, JÓZEFOWICZ M E, Epstein A J, et al. X-ray structure of polyaniline[J]. Macromolecules, 1991,24(3):779-789.
- [18] WU C G, DEGROOT D C, MARCY H O, et al. Redox intercalative polymerization of aniline in V_2O_5 xerogel. The post-intercalative intralamellar polymer growth in polyaniline/metal oxide nanocomposites is facilitated by molecular oxygen[J]. Chemistry of Materials, 1996,8(8):1 992-2 004.
- [19] POSUDIEVSKY O Y, BISKULOVA S A, POKHODENKO V D. New polyaniline- MoO_3 nanocomposite as a result of direct polymer intercalation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002,12(5):1 446-1 449.
- [20] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: a polymer with many interesting Intrinsic redox states[J]. Progress in Polymer Science, 1998,23(2):277-324.
- [21] WANG Y G, LI H Q, XIA Y Y. Ordered Whiskerlike Polyaniline Grown on the surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance[J]. Advanced Materials, 2006,18(19):2 619-2 623.
- [22] HUANG W S, HUMPHREY B D, MACDIARMID A G. Polyaniline, a novel conducting polymer morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1986,82(8):2 385-2 400.

Research and Application of Synthesis, Electrochemical and Photocatalytic of Polyaniline/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ Nanocomposite Material

HAN Dong¹, LIU Chao², JI Mingwei², YANG Qihang², FANG Jie²

(1. Nanjing New Industrialization Investment Group Co., LTD Nanjing Jiangsu 210008, China;
2. School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: Aniline(ANI)/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ is used as a precursor of Polyaniline(PANI)/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ layered nanocomposite, Polyaniline(PANI)/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ layered nanocomposite takes the aniline(ANI)/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ as a precursor, which is synthesized by in situ polymerization. The synthesis, morphology and structure of the composites were characterized by XRD, SEM, IR and TGA/DSC. Aniline is arranged in the interlayer of $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ in a monolayer way with the benzene ring perpendicular to the laminate. The Polymerized Polyaniline molecules are arranged in the interlayer in a single layer. PANI/ $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ composites have excellent thermal stability, redox activity and visible light catalytic degradation of methylene blue activity. This study provides a new idea for the preparation of polyaniline based nanocomposites. This material has potential application prospects in electrochemical sensors and wastewater treatment.

Keywords: polyaniline; $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; visible-light photocatalysis; application future

(责任编辑:孙新华)