

镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料的制备*

Preparation of La-doped Nickel Copper Zinc Ferrite Polyaniline Composites

余远福¹ 谢宇^{1,2} 洪小伟¹ 刘锦梅¹ 王娟¹ 熊辉¹ 钟荣^{1,2} 高云华²

1 南昌航空大学环境与化学工程学院 2 中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室

摘要: 采用凝胶法制备了 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 和 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), 分别在 850°C 、 950°C 和 1050°C 下煅烧得到铁氧体, 再与苯胺进行复合制备出镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料。通过X射线衍射、红外光谱和透射电镜对铁氧体和复合物的结构、形貌和粒径等进行分析, 得出铁氧体为尖晶石, 复合物形貌呈圆形颗粒状。煅烧温度为 1050°C 时的复合物粒径为 66.7nm , 煅烧温度低有利于聚苯胺包裹铁氧体, 同时复合物磁性降低; 煅烧温度高可以更好地减少杂质和中间体, 且随着煅烧温度的升高制得的铁氧体颗粒也增大。随着镧掺杂量的增多, 铁氧体的粒径先减小后增大再减小, 随着铜的掺杂量的增多, 颗粒粒径先减小再增大, 表明镧和铜的掺杂影响铁氧体和复合物的性质。

关键词: 镧掺杂; 镍锌铜铁氧体; 聚苯胺; 纳米复合材料; 凝胶法

Keywords: La-doped; nickel copper zinc ferrite; polyaniline; nanocomposite; gel method

0 引言

实现隐身技术的重要途径之一是发展结构稳定性好、吸收率高、频带宽、密度低的新型吸波材料。根据目前吸波材料的发展现状, 一种类型的材料很难满足日益提高的隐身技术所提出的薄、宽、轻、强的综合要求, 因此需要将多种材料进行各种形式的复合以获得最佳效果^[1]。近年来导电聚合物纳米复合材料的研究逐渐成为国内外研究的热点, 由聚苯胺、聚吡咯导电聚合物与金属、金属氧化物、半导体等纳米粒子形成的导电聚合物纳米复合材料相继被报道^[2-7]。由于聚苯胺合成分

易、化学性能稳定及导电率可调等特点, 引起了人们广泛的研究兴趣^[8,9]。本研究采用高分子凝胶法制备 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)和 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), 再分别在 850°C 、 950°C 和 1050°C 下煅烧2h, 得到铁氧体后以溶液聚合法与苯胺进行复合, 从而制备出镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料并进行了表征。

1 实验部分

1.1 镧掺杂镍锌铜铁氧体的制备

1) 不同的镧掺杂量制备铁氧体

分别取 $5\text{mL} 0.25\text{mol/L}$ 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 $10\text{mL} 0.25\text{mol/L}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 并按 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)的化学计量比称取一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入烧杯中, 经搅拌和超声分散后形成均匀、稳定的溶液, 在搅拌下将 4g 丙烯酰胺和 0.8g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入此溶液中, 放入 80°C 恒温水浴锅中, 加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 使其慢慢成胶, 在水浴中保温1h, 放入干燥箱中 90°C 烘干12h。

2) 不同的铜掺杂量制备铁氧体

按 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)化学计量比称取一定量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入烧杯中, 经搅拌和超声分散后形成均匀、稳定

*基金项目: 国家自然科学基金(20904019)、航空科学基金(2008ZF56017, 2011ZF56015)、江西省青年科学家培养对象计划(20112BCB23017)、中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放课题(PCOM201028, PCOM201130)、江西省教育厅科技项目(GJJ11501)资助。



的溶液。在搅拌下将4g丙烯酰胺和0.8g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入此溶液中,放入80℃恒温水浴锅中,加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 使其慢慢成胶,在水浴中保温1h,放入干燥箱中90℃烘干12h。

3) 不同的温度煅烧

将上述两产物在850℃、950℃、1050℃温度下煅烧2h,制得镍锌铜铁氧体粉末。

1.2 铜掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料的溶液聚合法制备

取一定量(按苯胺质量的10%)的上述所制850℃和1050℃时 $x=0.1$ 、 $x=0.15$ 和 $y=0.1$ 的6个样品颗粒和1mL苯胺单体,加入盛有35mL的0.1mol/L盐酸溶液的三颈烧瓶中,超声波分散30min,慢慢滴加15mL掺有2.49g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体的0.1mol/L盐酸溶液,搅拌下反应12h后过滤,分别用0.1mol/L盐酸溶液和去离子水洗滤产物至滤液为无色,60℃真空干燥24h,得铜掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料。

1.3 表征

将步骤1.1中制备的30个样品按煅烧温度850℃、950℃、1050℃分三组(每组10个)利用X射线衍射(XRD)进行表征,分析样品的微观结构和粒径等。将步骤1.2中制备的6个样品进行红外光谱分析,并在其中取两个样品进行透射电子显微镜分析,得出复合物的包裹情况、形貌等。

2 分析与结论

2.1 X-射线衍射分析

图1所示为850℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图,从中可以看出 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 为尖晶石结构。随着铜掺杂量的增大各谱分别在35.379°、35.400°、35.401°、35.400°和35.481°处出现最大衍射峰值,且各衍射峰强度随铜掺杂量的增多先增强

后减弱,在 $x=0.1$ 时达到最大值,表明铜的引入影响了铁氧体的结晶性。通过对各XRD谱图的分析,怀疑5个样品中普遍存在 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$,且在 $x=0.1$ 和 $x=0.2$ 存在 CuFe_2O_4 。随着铜的掺杂量由小到大排序,5个样品的粒径分别为35.1nm、41.3nm、38.1nm、34.6nm和38.7nm,呈先增大后减小再增大的趋势。

图2所示为850℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图。对比铁氧体标准谱可判定此样品为尖晶石铁氧体,随着铜掺杂量的增多,各谱分别在35.440°、35.380°、35.379°、35.420°和35.361°处出现最大衍射峰值,且各衍射峰强度随铜掺杂量的增多先减弱再增强,表明铜的引入影响了铁氧体的结晶性。通过对各XRD谱图的分析,得出 $y=0.1$ 和 $y=0.05$ 中疑似存在 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $y=0$ 和 $y=0.2$ 中可能存在 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 ZnFe_2O_4 , $y=0.15$ 中可能存在 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。随着铜掺杂量由小到大排序,5个样品的粒径分别为28.5nm、27.9nm、37.7nm、34.3nm和32.2nm,呈先减小后增大再减小的趋势,在 $y=0.1$ 时达到最大值。

图3所示为1050℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图,与铁氧体标准谱对比,可以判定此样品为尖晶石铁氧体,随着铜掺杂量的增多,各谱分别在35.482°、35.398°、35.401°、35.380°和35.401°处出现最大衍射峰值,且各衍射峰强度随铜掺杂量的增多先减弱后增强,表明铜的引入

影响了铁氧体的结晶性。与图1对比可以看出,煅烧温度对铁氧体也有影响。通过对各XRD谱图的分析,怀疑样品中普遍存在 $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Fe}_{14}\text{O}_1\text{N}$,且在 $x=0.2$ 中怀疑存在 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。随着铜掺杂量由小到大排序,5个样品的粒径分别为54.2nm、47.8nm、50.3nm、53.5nm和52.1nm,呈先减小后增大再减小的趋势。

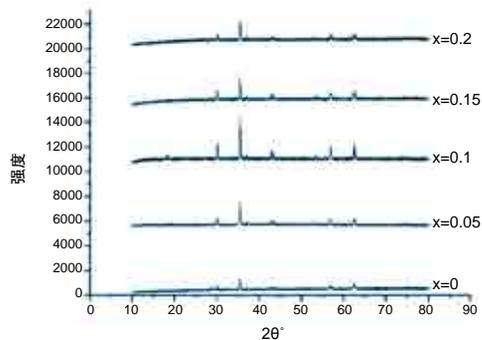


图1 850℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_x\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图

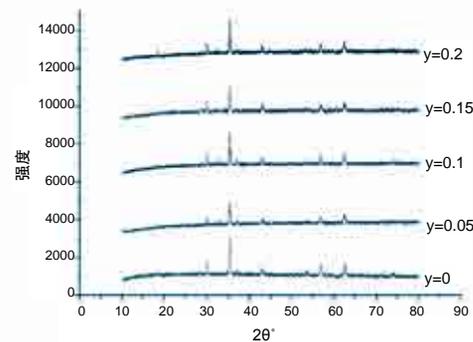


图2 850℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图

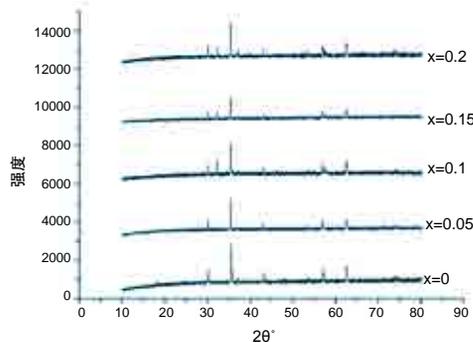


图3 1050℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)铁氧体的XRD谱图

对比图1和图3各样品的分析结果,可以明显看出随着样品煅烧温度的增高,粒径也随之增大,样品中杂质有明显减少的趋势。

图4所示为1050℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图,从中可以判定此样品为尖晶石铁氧体。随着铜掺杂量的增大,各谱分别在 35.421° 、 35.460° 、 35.678° 、 35.380° 和 35.439° 处出现最大衍射峰值,且增大各衍射峰强度随着铜掺杂量的增大先减弱再增强,表明铜的引入影响了铁氧体的结晶性。通过对各XRD谱图的分析,得出 $y=0$ 和 $y=0.05$ 中疑似存在 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Fe}_{14}\text{O}_1\text{N}$, $y=0.1$ 、 $y=0.15$ 和 $y=0.2$ 中可能存在 $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Fe}_{14}\text{O}_1\text{N}$ 。随着铜掺杂量由小到大排序,5个样品的粒径分别为44.4nm、40.4nm、40.6nm、47.3nm和55.2nm,呈先减小再增大的趋势。

图5所示为850℃、950℃和1050℃三个不同煅烧温度下所制的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图,从中可以看出,随着煅烧温度的增加各衍射峰峰值逐渐减弱,且峰出现的数量变少,也就是说随着煅烧温度的增加,杂质和中间体减少或消失。

图6所示为850℃、950℃和1050℃三个不同煅烧温度下所制的 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.1, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图,从中可以看出,衍射强度基本上随着煅烧温度的增高而增强,且950℃时的峰型与其他温度的有所不同。三个温度下谱图的对照可以看出,850℃有更多衍射峰,也就是说杂质或中间体更多。

2.2 红外光谱分析

图7为镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合物的红外光谱图,从中可以看

出各煅烧温度的曲线基本相同,且850℃的曲线各峰值普遍小于1050℃的曲线峰值,这表明铁氧体在与苯胺的复合过程中,850℃的铁氧体包裹情况好于1050℃。从1050℃红外光谱图可以看出,位于 1577cm^{-1} 和 1412cm^{-1} 的峰分别对应于醌式环和苯环的C=C伸缩振动; 1297cm^{-1} 是聚苯胺骨架的C-N振动; 1140cm^{-1} 处出现的宽而强的吸收峰被MacDiarmid等认为是导电聚苯胺的特征峰,对应与由质子化过程引起的C-H面内弯曲振动; 820cm^{-1} 对应于C-H面外弯曲振动。由于850℃的铁氧体被包裹,其所对应的各个峰值被相应减弱了,不能由此得出判断。

图8所示为铁氧体、聚苯胺和被包裹的铁氧体(复合物)的红外光谱。被包裹的铁氧体的峰型与铁氧体和聚苯胺既有相似之处,也有不同之处,这表明铁氧体还是没有被完全包裹住。

2.3 磁性测量

在一个小容器中加少量的样品后加入适量水,振荡使其变浑浊后放在准备好的磁铁之上,计时直到溶液变得澄清为止,记录所发时间及各实验所用量。

图9所示为复合物样品完全被磁铁吸附所发时间和煅烧温度图。图中的三组数据显示1050℃时所用时间少,850℃时所用时间多。磁性测试主要是判断所制复合物中的铁氧体是否被包裹以及包裹得如何,如果包裹得好,所制复合物的磁性会因外层聚苯胺而减弱,表现为被磁铁吸附所发时间长,故可以看出煅烧温度低有利于包裹。

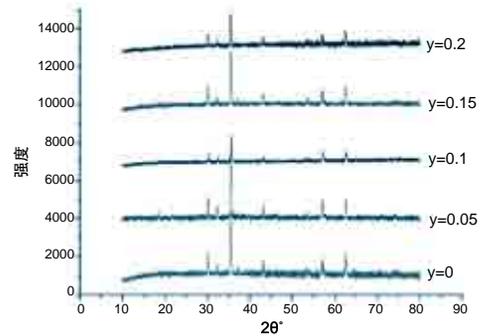


图4 1050℃下煅烧得到的 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图

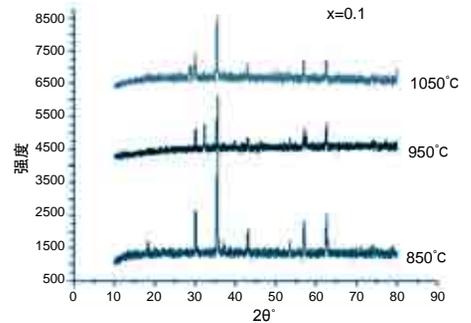


图5 850℃、950℃和1050℃的煅烧温度下所制 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图

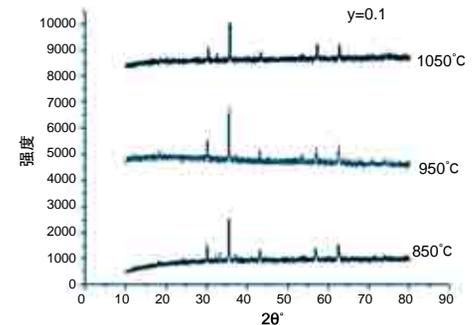


图6 850℃、950℃和1050℃的煅烧温度下所制 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.1, 0.2$) 铁氧体的XRD谱图

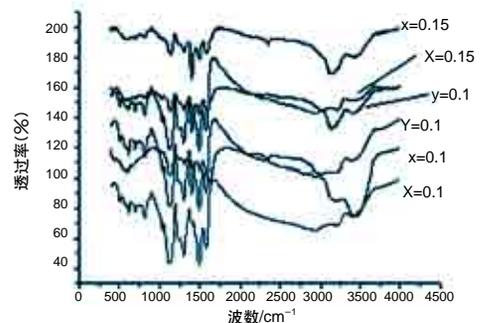


图7 铁氧体在850℃(x, y)和1050℃(X, Y)煅烧温度所制镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合物的红外光谱图

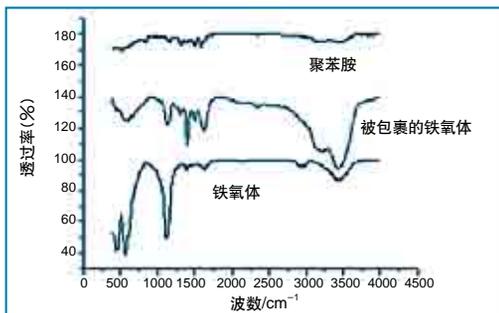


图8 铁氧体、聚苯胺和被包裹的铁氧体(复合物)的红外光谱

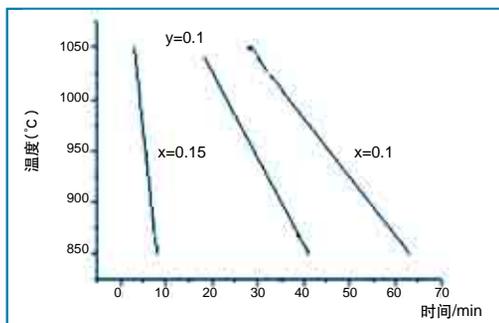


图9 复合物样品完全被磁铁吸附所发时间和煅烧温度图

2.4 形貌分析

图10所示为复合物形貌图。可以看出复合物的颗粒形状为圆形,且颗粒的颜色大多都是深色的,这表明颗粒包裹良好,由图可得知复合物粒径约为66.7nm。

3 结论

本研究采用了高分子凝胶法制备 $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)和 $\text{Ni}_{0.5-y}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_y\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$),分别在850℃、950℃和1050℃下煅烧2h,得到铁氧体后再以溶液聚合方法与苯胺进行复合,从而制备出镧掺杂镍锌铜铁氧体-聚苯胺复合材料。使用XRD、红外光谱分析、透射电子显微镜和磁性分析等方法对产物进行分析。

1) 通过对镧掺杂量和铜掺杂量所制铁氧体进行XRD分析可以得出镧和铜元素对产物的性质有影响,而且因掺杂量不同产物的粒径呈现不同,镧掺杂和铜掺杂产物粒径在不同煅

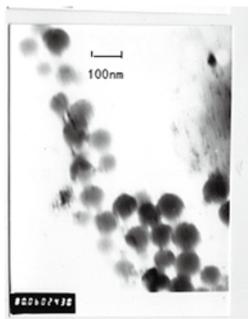


图10 镧掺杂0.1时的复合物形貌图(煅烧温度1050℃)

烧温度下呈现不同的趋势。

2) 图1、图3、图5的对比以及图2、图4、图6的对比结果表明,随着样品煅烧温度的增高粒径随之增大,样品中杂质和中间体有明显减少的趋势。这表明煅烧温度促进了铁氧体的结晶过程。

3) 对最终制得的复合物进行红外光谱分析,结果表明煅烧温度对复合物的影响非常大。通过不同煅烧温度的复合物样品的红外光谱可以得出煅烧温度为850℃时的铁氧体被包裹情况好于煅烧温度1050℃时的包裹情况。

4) 通过磁性检测,可分析得到镧掺杂0.1的复合物呈现圆形球体形状,且在煅烧温度为1050℃时的粒径为66.7nm,在850℃时为62.5nm。综合红外光谱分析结果表明铁氧体被包裹情况良好。

AST

参考文献

- [1] 康青编著. 新型微波吸收材料, 科学出版社, 北京, 2006.
- [2] Long Y Z, Chen Z J, Duvail J L, et al. Electrical and magnetic properties of polyaniline/ Fe_3O_4 nanostructures[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 370:

121-130.

[3] Yang Q L, Zhai J, Feng L, et al. Synthesis and characterization of conducting polyaniline/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanocomposite[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135: 819-820.

[4] Sunderland K, Brunetti P, Spinu L, et al. Synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /polypyrrole nanocomposite materials[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 3136-3140.

[5] Yang X T, Xu L G, Choon N S, et al. Magnetic and electrical properties of polypyrrole-coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles[J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 624-629.

[6] Deng J G, Peng Y X, He CL, et al. Magnetic and conductive Fe_3O_4 -polypyrrole nanoparticles with core-shell structure[J]. *Polymer International*, 2003, 52: 1182-1187.

[7] 杨青林, 翟锦, 宋延林, 等. 导电聚苯胺与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米复合物的电磁性能[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 2290-2292.

[8] Long Y Z, Zhang L J, Chen Z J, et al. Electronic transporting single polyaniline and polypyrrole microtubes[J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 1-7.

[9] Zhang Z M, Wan M X, Wei Y. Electromagnetic functionalized polyaniline nanostructures[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 2827-2832.

作者简介

余远福, 在读研究生, 研究方向为纳米复合材料。

谢宇, 本文通讯作者, 博士, 教授, 研究方向为功能材料化学。