

钕掺杂镍锌铁氧体-聚苯胺复合材料的制备*

Preparation of Nd-Doped NiZn Ferrite-Polyaniline Composites

谢宇 洪小伟 魏娅 余远福 芦静 陈美宏 / 南昌航空大学环境与化学工程学院

摘 要:通过sol-gel自蔓延燃烧制备 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)铁氧体,并在盐酸水溶液中以盐酸为掺杂剂,过硫酸铵为氧化剂,通过原位溶液聚合反应制备了不同聚苯胺含量的、具有导电和导磁性质的钕掺杂镍锌铁氧体-聚苯胺复合材料。X射线衍射分析揭示了钕含量的变化对铁氧体的结晶性无明显影响;红外光谱揭示了聚苯胺分子链与铁氧体纳米粒子之间存在一定的键合作用;透射电镜表明复合物中铁氧体纳米粒子被聚合物所包覆。

关键词: 镍锌铁氧体; 钕掺杂; 聚苯胺; 原位聚合

Keywords: NiZn ferrite; Nd-doped; polyaniline; in-situ polymerization

0 引言

随着信息技术的发展,微波、红外以及可见光等电磁信号广泛使用,电磁辐射与污染、电磁干扰等问题日益突出^[1-3],因而有关微波、红外、紫外吸波材料的研究已受到广泛地关注。理想的电磁吸收需要同时满足“薄、轻、宽、强”等要求。显然,一种类型的材料很难满足多功能的要求,因此需要将多种材料进行各种形式的复合。电磁吸收材料衰减电磁波的途径是通过电损耗和磁损耗实现的,因此,具有磁损耗和电损耗功能特性的吸收剂是设计和制备吸波材料的关键,其中,首选材料是导电高分子和铁氧体。导电高分子聚苯胺(PANI)具有大的共轭 π 电子体系,其电导率可在绝缘体、半导体和金属态范围内变化,在微波吸收、红外吸收以及电磁干扰屏蔽方面具有极广的应用前景^[4-12]。导电聚苯胺的吸收性能与其电导率、主链结构、掺杂剂性质以及合

成方法等因素密切相关,通常电导率在 $10^{-3} \sim 10^2 \text{ S/cm}$ 范围(即呈半导体状态)时吸收效果较好。导电聚苯胺同时又具有质轻、易加工性等有机聚合物的特点,已成为新一代隐身材料研究的热点。然而,单一组分导电聚苯胺的微波吸收带宽偏窄,吸收能力不是很强,通常将导电聚苯胺与各种类型材料复合来改善吸波性能。铁氧体是人们研究比较多且较早的电磁波损耗吸收材料,它既是磁介质又是电介质,具有磁吸收和电吸收两种功能。因其具有良好的化学稳定性和耐腐蚀性能,并且在高频下仍有较高的磁导率,而且电阻也比较大,电磁波容易进入并能快速损耗,被广泛应用于雷达及电磁防护领域中。同其他吸波材料相比,它具有体积小,吸波效果好,频带宽和成本低的特点。其中尖晶石结构的锌锰铁氧体和镍锌铁氧体是一类在工业上应用广泛的软磁材料,具有高磁导率、低矫顽力

和低功率损耗等性能,已经被广泛用来制造高频变压器、感应器、记录磁头和噪声滤波器等。但其也有密度大、高温特性差等缺点,通过与导电聚合物复合可以达到减小密度和拓宽吸波频带的目的。本文采用sol-gel自蔓延燃烧法制备不同掺杂量的钕掺杂ZnNi铁氧体粉末,再用原位溶液聚合法得到了核壳结构的聚苯胺- $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 复合材料,利用X射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)等方法对产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1) 试剂包括苯胺(经减压蒸馏后保存于 $0 \sim 5^\circ\text{C}$,待用)、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 、硝酸、柠檬酸、氨水、盐酸等均为分析纯。

2) 主要仪器包括电子分析天平、DHF型磁力搅拌器、JJ-3型恒温电动搅拌器、BPH-6063真空干燥箱、KQ-50B型超声波清洗机、Nexus 670型红外光谱仪、3040/60型X射线衍射仪、JEOL-2010透

* 国家自然科学基金(20904019)、航空科学基金(2008ZF56017)、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)、江西省教育厅科技项目(GJJ11501)资助。

射电子显微镜(TEM)。

1.2 实验步骤

1) $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的制备

采用 sol-gel 自蔓延燃烧法制备 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体。按化学计量比,称取适量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 mL 蒸馏水中,再称取适量 Fe_2O_3 溶于少量硝酸后加到上溶液。搅拌 10 min,加入适量的柠檬酸(柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1:1),用氨水溶液调节 pH 值为 7,在 80°C 下水浴恒温 3h,得到具有一定黏度和流动性的棕红色溶胶,将溶胶置于 100°C 烘箱中加热形成棕褐色的干凝胶。在空气中点燃后,干凝胶自蔓延燃烧生成蓬松的黑色钕掺杂镍锌铁氧体粉末。

理论产量: 8g

2) 聚苯胺纳米粒子的制备

将 1mL 苯胺加入 35mL 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中,搅拌 10min 后,缓慢滴加 15mL 含有 2.49 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的盐酸溶液,在室温下聚合 12h。反应结束后,过滤,分别用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液和去离子水洗滤产物至滤液为无色, 60°C 真空干燥 24h,得到盐酸掺杂的聚苯胺粉末。

3) 钕掺杂镍锌铁氧体—聚苯胺复合物的制备

将一定量(苯胺质量的 20%)的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体颗粒和 1mL 苯胺单体,加入盛有 35mL 盐酸溶液($c(\text{HCl})=0.1\text{mol} / \text{L}$)的三颈烧瓶中,超声波分散 30min,然后将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (与苯胺单体摩尔比为 1:1)溶解在 15mL 盐酸溶液中,用滴液漏斗缓慢滴加到上述混合溶液中,在搅拌下反应 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°C 真空干燥 24h,得到聚苯胺— $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 复合物(以下简称聚苯胺—铁氧体复合物)。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

图 1 为钕掺杂 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体(掺杂量 $x=0.05(\text{A}), 0.10(\text{B}), 0.15(\text{C}), 0.20(\text{D}), 0.25(\text{E})$)的 XRD 图。从图 1 可以看出, $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的谱线与标准谱图 JCPDS 卡号 39-1277 基本吻合,谱线在 $2\theta=33.4^\circ, 36.5^\circ, 41.1^\circ, 50.3^\circ, 55.8^\circ, 63.2^\circ$ 和 64.7° 处出现了具有立方尖晶石结构的特征衍射峰,证明 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体为单一的尖晶石结构。同时,随着钕含量的增加,铁氧体的特征衍射峰强度几乎

不变。由此可见,钕含量的变化对铁氧体的结晶性无明显影响。但通过对此图的分析显示,自蔓延燃烧法制备的该组铁氧体中有少量 Fe_2O_3 杂质,从而影响了铁氧体的结晶性。根据 Scherrer 公式 $\beta = k\lambda / D \cos\theta$ (其中, k 为峰形因子等于 0.89, λ 为 X 射线波长, β 为半峰宽, D 为平均粒径),可以计算出 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体纳米粒子的平均晶粒尺寸。以衍射峰 $2\theta=35.7^\circ$ 的半峰宽计算出铁氧体纳米粒子的平均粒径为 44.3nm。

2.2 红外光谱分析

图 2 为聚苯胺含量 80% 的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 铁氧体(A)、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ 铁氧体(B)和 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体(C)的红外光谱图。从图中观察到铁氧体四面体位的特征吸收峰和八面体位的特征吸收峰,并且复合物中的红外吸收峰的位置均有不同程度的移动,这是由于在铁氧体与聚苯胺复合过程中,铁氧体纳米粒子被聚苯胺分子链包覆,它们之间产生的化学键合作用使聚合物分子链上的电子云密度下降,影响了与之结合的原子的振动频率,降低了原子间的力常数,从而导致纳米复合物的吸收峰红移。FT-IR 光谱证实了钕掺杂镍锌铁氧体—聚苯胺复合物的生成,聚苯胺分子链与铁氧体纳米粒子之间存在一定的键合作用。

2.3 TEM 分析

图 3 为聚苯胺含量 80% PANI /

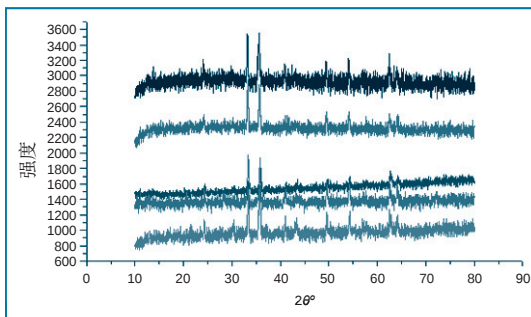


图1 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的 XRD 图(钕的不同掺杂量 $x=0.05(\text{A}), 0.10(\text{B}), 0.15(\text{C}), 0.20(\text{D}), 0.25(\text{E})$)

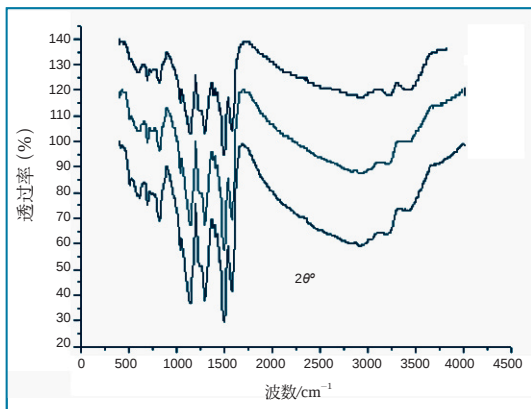


图2 聚苯胺含量 80% 的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 铁氧体(A)、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ 铁氧体(B)和 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体(C)的 FT-IR 图谱

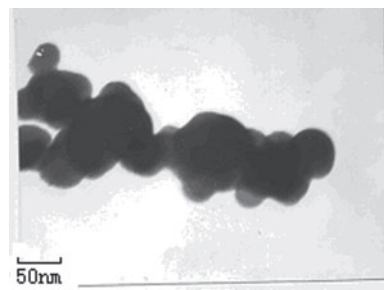


图3 聚苯胺含量 80% PANI / $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体纳米复合物的 TEM 照片

表1 复合物和铁氧体的溶液在同一磁场下的沉淀时间

掺杂量X值	复合物的沉淀时间/min	铁氧体的沉淀时间/min
0.05	34	31
0.10	33	31
0.15	34	32
0.20	35	33
0.25	34	32

$\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体纳米复合物的透射电镜(TEM)照片。从图3可以看出,由于铁氧体为磁性粒子,容易吸收电子,故图中深色区域为铁氧体纳米粒子,浅色区域为聚苯胺高分子层。聚苯胺包覆在铁氧体粒子表面形成了明显的核-壳结构,铁氧体核直径在45 nm左右,聚苯胺壳厚度不是很均匀,在5~20 nm之间。

2.4 磁性初步分析

表1为复合物和铁氧体的溶液($X=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)在同一磁场下的沉淀时间,从表1数据可知,由于聚苯胺包覆在铁氧体粒子表面,而钕的掺杂量对铁氧体的结晶性无明显影响,所以复合物的磁性低于纯铁氧体。

3 结论

1) 采用原位溶液聚合合法制备了钕掺杂镍锌铁氧体-聚苯胺复合材料。

2) XRD证实了随着钕含量的增加,铁氧体的特征衍射峰强度几乎不变,由此可见,钕含量的变化对铁氧体的结晶性无明显影响。

3) FT-IR光谱证实了钕掺杂镍锌铁氧体-聚苯胺复合物的生成,揭示了聚苯胺分子链与铁氧体纳米粒子之间存在一定的键合作用。

4) AFM表明聚苯胺含量80%的PANI/ $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ 铁氧体纳米复合物基本上呈球形,平均粒径在50~65nm之

间,复合物中铁氧体颗粒完全被聚合物所包覆,对苯胺的聚合起到了核的作用。

5) 初步探讨了PANI/ $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 复合物和其相同x值的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体的磁性,结果显示复合物的磁性低于纯铁氧体。

AST

参考文献

- [1] Wang S F, Wang Y R, Thomas C K, et al. Densification and magnetic properties of low-fire NiCuZn ferrites [J]. J Magn Mater, 2000, 220(2-3): 129-138.
- [2] 苏桦, 张怀武, 唐晓莉等. 平面薄膜电感的研究与开发现状[J]. 磁性材料及器件, 2003, 34(2): 7-8.
- [3] Nagamatsu U J, Nakagawa N, Muranka T, et al. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride[J]. Nature, 2001, 410: 63-64.
- [4] Karim M R, Yeum J H, Lee M S, et al. Preparation of conducting polyaniline/ TiO_2 composite submicron-rods by the 7-radiolysis oxidative polymerization method[J]. React Funct Polym, 2008, 68(9): 1371-1375.
- [5] Nastase C, Nastase F, et al. Thin film composites of nanocarbons-polyaniline obtained by plasma polymerization technique[J]. Composites(Part A),

2005, 36(4): 481-486.

[6] Hsieh B Z, Chuang H Y, et al. Formation mechanism of a nanotubular polyanilines prepared by an emulsion polymerization without organic solvent[J]. Polymer, 2008, 49(19): 4218-4223.

[7] Roy S, Kargupta K, Chakraborty S, et al. Preparation of polyaniline nanofibers and nanoparticles via simultaneous doping and electro-deposition[J]. Mater Lett, 2008, 62(16): 2535-2539.

[8] XJao Q, Tan X, Ji L, et al. Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe304 composites via a novel picketing emulsion route[J]. Synth Met, 2007, 157(18-20): 784-788.

[9] Venaneio EC, Wang PC, Toledo O Y, et al. First preparation of optical quality films of nano/micro hollow spheres of polymers of aniline[J]. Synth Met, 2007, 157(18-20): 758-761.

[10] Li X, Gao Y, Zhang X, et al. Polyaniline/CuCl nanocomposites prepared by UV rays irradiation[J]. Mater Lett, 2008, 62(15): 2237-2242.

[11] Rumbau V, Pomposo J A, Alduncin J A, et al. A new bifunctional template for the enzymatic synthesis of conducting polyaniline[J]. Enzyme Microb Techn, 2007, 40(5): 1412-1415.

[12] Jia B, Hino T, Kuramoto N. Synthesis and chiroptical properties of water-processable polyaniline using methylcellulose as a molecular template[J]. React Funct Polym, 2007, 67(9): 836-841.

作者简介: 谢宇, 博士, 教授, 研究方向为功能材料化学。