

• 研究论文 •

聚苯胺/聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体复合物的制备及电磁性能

向晨 徐烽 李良超* 谢云龙 郝斌

(浙江师范大学物理化学研究所 化学系 金华 321004)

摘要 采用溶液聚合法制备了聚苯胺/聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体(PANI/PAM/Zn_{0.4}Ni_{0.5}Cu_{0.1}Fe₂O₄)三元复合物. 利用 X射线衍射仪、红外光谱仪、扫描电子显微镜和振动样品磁强计分别表征了样品的结构、形貌和磁性能, 用阻抗/材料分析仪测定了复合物在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内的磁损耗和介电损耗, 并研究了聚苯胺和引发剂的相对含量对复合物的磁损耗和介电损耗的影响. 结果表明复合物中磁性粒子和聚合物之间具有一定的相互作用, 复合物在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内具有较大电磁损耗能力.

关键词 聚苯胺; 铁氧体; 复合材料; 电磁性能

Preparation and Electromagnetic Properties of Composite Polyaniline/Polyacrylamide/Zn_{0.4}Ni_{0.5}Cu_{0.1}Fe₂O₄

Xiang, Chen Xu, Feng Li, Liangchao* Xie, Yunlong Hao, Bin

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surface, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract The composites of polyaniline/polyacrylamide/Zn_{0.4}Ni_{0.5}Cu_{0.1}Fe₂O₄ (PANI/PAM/ZNCFO) were prepared via solution polymerization. The structure, component, morphology and magnetic property of the composites were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and vibrating sample magnetometry (VSM), respectively. The tangent value of magnetic loss angle and dielectric loss angle of the composites were measured by an impedance/material analyser with the frequency in the range of 1 MHz~1 GHz. The results revealed that there were some interactions between the magnetic particles and the polymers in the composites, and the composites had good capability of electromagnetic loss in the range of 1 MHz~1 GHz.

Keywords polyaniline; ferrite; composite; electromagnetic property

由磁介质和电介质复合而成电磁复合材料, 由于存在磁化和电极化之间的相互作用, 表现出了其组成相不具有的磁电效应和特殊的电磁性质(如磁电、磁光性质等)^[1~4], 因而被广泛地用于传感器、隔离器、示波器、变压器和抗电磁干扰等领域^[5~8]. 导电聚合物是一类性能优良的电介质材料. 其中, 聚苯胺(PANI)由于合成容易、价格便宜、化学性能稳定以及导电率可调等特点, 引起人们广泛的关注^[9,10]. 特别是掺杂态聚苯胺属于电损耗型介质, 在电磁波吸收、电磁干扰屏蔽(EMI)、软导体

涂层等方面也具有广泛的应用^[11,12]. 镍锌铁氧体是具有尖晶石结构的磁介质材料, 通常采用陶瓷工艺制造, 可在 10 kHz 至 300 MHz 频率范围内使用, 广泛用于制作中频变压器、磁性元件和器件、短波天线棒、调谐电感电抗器以及微波器件等. 在镍锌铁氧体中引入适量的铜, 可以起到调控电磁参数的作用. 如果将聚苯胺和铁氧体复合, 可能会得到既具有电性能和磁性能又具有二者协同作用所产生的特殊电磁效应的复合材料. 基于上述原理, 我们试图将导电聚合物和磁性铁氧体在一定的

* E-mail: sky52@zjnu.cn

Received October 5, 2008; revised January 20, 2009; accepted February 24, 2009.

浙江省科技计划重点项目(No. 2006C21080)、浙江省科技计划项目(分析测试, 2007F70024)资助项目.

条件下组装成具有电磁功能特性的复合物,通过“万能试剂”聚丙烯酰胺的中介作用,改善两组分的复合性能并使其个性和协同性能得到充分的展示.有鉴于此,本文合成了镍锌铜铁氧体和聚苯胺/聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体复合物,表征了样品的结构和形貌,并对样品的电磁性能及其影响因素作了初步探索.

1 实验部分

1.1 试剂和药品

丙烯酰胺(AM), *N,N'*-亚甲基双(丙烯酰胺)(MBA), 苯胺(An), 偶氮二异丁腈(AIBN), 过硫酸铵(APS), 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 氯化镍(NiCl_2), 氯化锌(ZnCl_2), 氢氧化钠(NaOH)等都是分析纯试剂,购于上海国药(集团)化学试剂有限公司.

1.2 样品的合成与表征

1.2.1 镍锌铜铁氧体的合成

通过共沉淀法制备稳定分散的 $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZNCFO).以制备 0.005 mol ZNCFO 磁性粒子为例简述其过程:按化学计量准确称取 2 mmol ZnCl_2 (0.2726 g), 2.5 mmol NiCl_2 (0.3240 g), 0.5 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0852 g), 10 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7029 g), 加入到 30 mL 去离子水中搅拌至完全溶解后转移到 250 mL 三颈圆底烧瓶中,缓慢滴加 3 mol/L 的 NaOH 溶液到上述混合溶液中至 $\text{pH} \approx 10$, 随后水浴升温至 80 °C 并保温剧烈搅拌 3 h, 得黄褐色沉淀物,将沉淀物用磁铁分离收集后用去离子水洗涤至沉淀物呈中性,且无 Cl^- .将沉淀物 100 °C 烘干至恒重即得 ZNCFO 铁氧体粉末.

1.2.2 聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体(PAM/ZNCFO)复合物的合成

以 AM 和 ZNCFO 质量比 1/1.2 为例,说明 PAM/ZNCFO 复合物的制备过程.将 1.00 g ZNCFO 磁性粒子在超声作用下分散在 30 mL 适当比例的醇水体系中,将其转移到装配有水浴装置、氮气进出口、机械搅拌装置和恒压滴液漏斗的四颈圆底烧瓶中,并向其中加入 1.20 g AM 和 0.05 g MBA 充分搅拌至完全溶解.将 0.025 g AIBN 溶于 10 mL 甲醇中作为聚合反应的引发剂,溶解完全后用恒压滴液漏斗滴加到上述混合体系中(1 h 内滴加完毕),60 °C 保温 5 h;用磁铁分离后,减压抽滤,并用乙醇洗去未反应的单体,将所得粉末 60 °C 真空干燥 24 h,即得 PAM/ZNCFO 复合物.用同样方法合成不同 AM/ZNCFO 质量比的二元复合物样品.

1.2.3 聚苯胺/聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体(PANI/PAM/ZNCFO)复合物的制备

将一定量的苯胺单体和 PAM/ZNCFO 粉末(质量比

$m_{\text{AM}}/m_{\text{ZNCFO}}$ 为 1.2), 加入到盛有 35 mL 盐酸溶液(1 mol/L)的三颈烧瓶中,超声波分散 30 min 形成分散体系.然后将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (与苯胺单体的质量比为 1:1) 溶解在 15 mL 盐酸溶液中,用滴液漏斗缓慢滴加到上述分散体系中,常温搅拌下反应 12 h.反应结束后,减压抽滤,分别用 1 mol/L 盐酸溶液和去离子水洗涤产物至滤液为无色,60 °C 真空干燥 24 h,得到苯胺相对含量(相对于 PAM/ZNCFO 的质量)为 20 wt%, 30 wt%, 40 wt% 和 50 wt% 的聚苯胺/聚丙烯酰胺/镍锌铜铁氧体(PANI/PAM/ZNCFO)三元复合物.

1.2.4 样品的表征

用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, KBr 压片,扫描范围 400~4000 cm^{-1})记录样品的红外光谱;用 Philips-PW3040/60X-射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射(波长 0.15418 nm),扫描速率 4 ($^\circ$)/min 测定样品的物相结构;用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌,操作电压为 5.0 kV;用 TGA/SDTA851 热分析仪,在空气氛围中以 10 °C/min 的升温速率(室温~800 °C)记录样品的热重曲线;用 Lakeshore7404 振动样品磁强计(VSM)在外磁场为 ± 10000 Oe 范围内测定样品的室温磁性能.用 HP4991A 阻抗/材料分析仪在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内测定复合物的磁损耗角和介电损耗角.用化学分析方法确定复合物中金属离子的含量,即用 EDTA 法分别测定铁(磺基水杨酸为指示剂)、锌(二甲酚橙为指示剂)、镍(铬黑 T 为指示剂)和铜(二甲酚橙为指示剂)的含量.根据金属离子的含量可以推测出复合物中 $\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的含量.

2 结果与讨论

2.1 化学组成及 X 射线衍射分析

对复合物中金属元素的化学分析结果表明, PAM/ZNCFO 和 PANI/PAM/ZNCFO 中铁氧体的含量分别为 45.25% (45.45%) 和 30.24% (30.30%), 其测定值与理论值(括号中的数值)都很吻合.说明用本文方法制备的复合物与预期结果相一致.

ZNCFO 铁氧体(a)、质量比($m_{\text{AM}}/m_{\text{ZNCFO}}$)为 1.2 的 PAM/ZNCFO 复合物(b)及其苯胺相对含量为 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e) 和 50 wt% (f) 的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的 XRD 谱图如图 1 所示.从图 1 可以看出,所有样品都在 30.2°, 35.7°, 37.3°, 43.2°, 53.6°, 57.3° 和 62.9° 处出现了尖晶石型 ZNCFO 的特征衍射峰,随着 PANI 含量的增加,复合物中 ZNCFO 的衍射峰强度逐渐减弱;相对于 PANI 和 PAM 的特征衍射峰,样品(e, f)在 20°~25° 范围内出现的无定形衍射峰发生了一定程度的

位移; 表明 PANI 和 PAM 之间存在一定的相互作用; 随着 PANI 含量的继续增大(样品 f), PANI 在 PAM/ZNCFO 复合物表面的定向排列趋于完整, 呈现出特征衍射峰 (20.0° 和 25.4°).

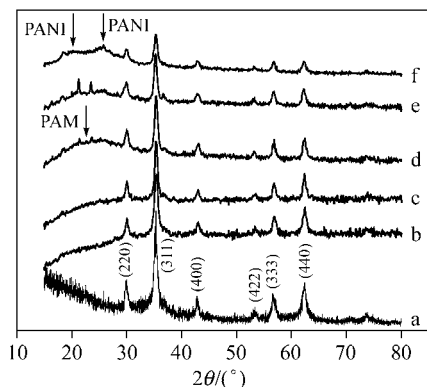


图 1 ZNCFO 铁氧体(a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO (b)及其苯胺相对含量为 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e)和 50 wt% (f)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of ZNCFO ferrite particles (a), PAM/ZNCFO as $m_{AM}/m_{ZNCFO}=1.2$ (b), and PANI/PAM/ZNCFO composites with relative content of aniline, 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e) and 50 wt% (f)

2.2 红外光谱分析

ZNCFO (a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO 复合物(b)及其苯胺相对含量为 50 wt%的 PANI/PAM/ZNCFO 复合(c)的红外光谱如图 2 所示. 从曲线(c)中可以观察到 1579 和 1494 cm^{-1} 的特征峰分别对应于醌式结构(Q) $N=Q=N$ 和苯式结构(B) $N-B-N$ 的伸缩振动吸收^[13], 1300 和 1251 cm^{-1} 的峰是 $HN-(C_6H_4)-HN$ 中 C—N 伸缩振动吸收^[14], 1133 cm^{-1} 处宽而强的吸收峰被 MacDiarmid 等^[15]认为是掺杂聚苯胺的特征峰, 对应于由质子化过程引起的 C—H 面内弯曲振动($N=Q=N$, $N=N^+HB$, $B-N^+H-B$), 800 cm^{-1} 是 C—H 面外弯曲振

动^[16]. 在曲线(b)中, 1643 cm^{-1} 处的吸收峰归属为伯酰胺的 C=O 伸缩振动, 1534 cm^{-1} 处是伯酰胺中 N—H 的面内弯曲振动吸收峰, 1398 cm^{-1} 左右是 C—H 伸缩振动吸收峰, 3143 cm^{-1} 附近是 N—H 的伸缩振动吸收峰. 同时, 曲线(c)中几乎未见聚丙烯酰胺的特征吸收峰, 说明 PANI 在 PAM/ZNCFO 的外层形成了比较完整的包覆层. 此外, 在曲线 a~c 中除了在 3420 cm^{-1} 附近能观察到游离羟基的吸收峰外, 还能观察到铁氧体四面体位的特征吸收峰(ν_1)和八面体位的特征吸收峰(ν_2)^[17], 且复合物中两峰的位置均有不同程度的红移, 这是由于在形成复合物的过程中, 铁氧体粒子被聚合物分子链所包覆, 它们之间产生的相互作用减弱了 M—O 化学键的力常数^[18~20].

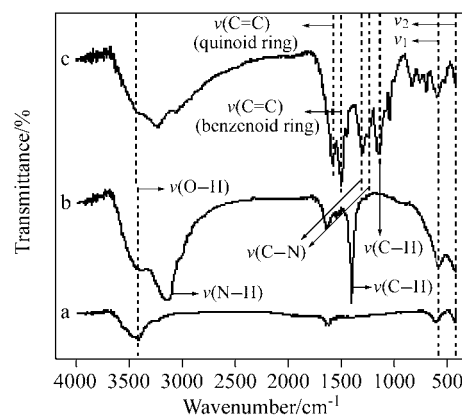


图 2 ZNCFO (a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO (b)及其苯胺相对含量为 50 wt%的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of ZNCFO (a), PAM/ZNCFO as $m_{AM}/m_{ZNCFO}=1.2$ (b), and PANI/PAM/ZNCFO composite with relative content of aniline 50 wt% (c)

2.3 形貌分析

图 3 给出了 ZNCFO 磁性粒子(a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO 复合物(b)及其相对含量为 50 wt% (c)的苯胺形成的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的 SEM 照片.

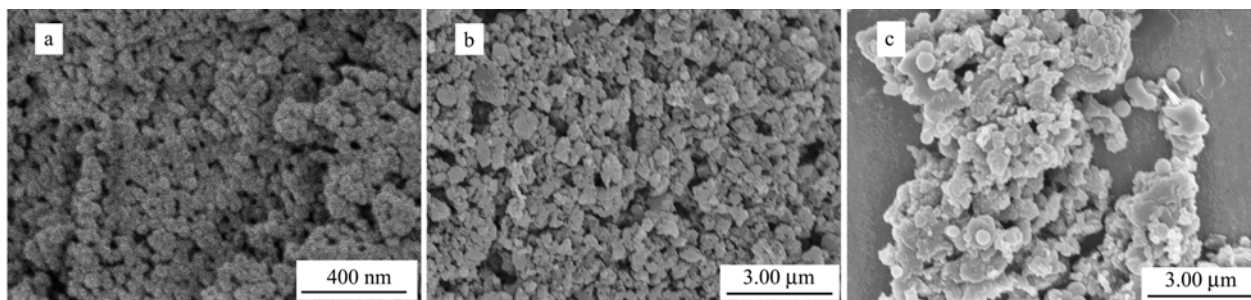


图 3 ZNCFO (a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO (b)及其苯胺相对含量为 50 wt% (c)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的 SEM 照片

Figure 3 SEM images of ZNCFO (a), PAM/ZNCFO as $m_{AM}/m_{ZNCFO}=1.2$ (b), and the PANI/PAM/ZNCFO composites with relative content of aniline 50 wt% (c)

从图中能够观察到, 所有样品均为颗粒状, 且随着聚合物含量的增加, 复合物颗粒逐渐变大, 说明 PAM 是在 ZNCFO 的表面发生聚合形成包覆层, 而 PANI 在原有二元复合物的表层聚合, 通过包覆导致三元体系复合物粒径进一步增大. 从(c)中还可以观察到样品表面有少量球形颗粒, 从先前的工作中^[21]可以证实为聚苯胺颗粒, 说明在三元体系中, 大部分苯胺单体在二元复合物的表面形成了包覆层, 有少许苯胺单体生成了聚合度不太高的聚合物.

2.4 磁性分析

ZNCFO 铁氧体(a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO 复合物(b)及其苯胺相对含量为 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e)和 50 wt% (f)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物在室温外加磁场为 ± 10000 Oe 的磁滞回线如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 二元和三元体系复合物在外加磁场下也表现出了一定程度的磁滞行为, 随着聚苯胺相对含量的增加(b~f), 饱和磁化强度(M_S)依次减小, 分别为 14.601, 13.347, 11.127, 8.447 和 6.564 emu/g.

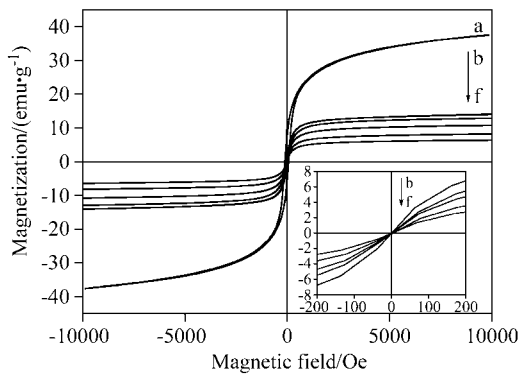


图4 ZNCFO 铁氧体(a), m_{AM}/m_{ZNCFO} 为 1.2 的 PAM/ZNCFO (b) 及其苯胺相对含量为 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e)和 50 wt% (f)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的磁滞回线

Figure 4 Hysteresis loops for ZNCFO ferrite (a), PAM/ZNCFO as $m_{AM}/m_{ZNCFO} = 1.2$ (b), and PANI/PAM/ZNCFO composites with relative content of aniline 20 wt% (c), 30 wt% (d), 40 wt% (e) and 50 wt% (f)

上述实验现象可以作如下解释: 由于 PANI 和 PAM 均为非磁性物质, 复合物的磁性的大小不仅与磁性粒子的体积分数有关, 而且也与由非磁性物质产生的退磁场有关. 一方面, 复合物中铁氧体的体积分数越大, 复合物的饱和磁化强度也越大, 这可根据 $M_S = \phi m_s$ ^[22] (M_S 为复合物的饱和磁化强度, ϕ 为磁性粒子的体积分数, m_s 为单个磁性粒子的饱和磁矩)得到解释; 另一方面, 复合物中非磁性物质(PANI 和 PAM)含量越高, 对磁性晶粒间的隔离作用越大, 由此产生的退磁场也越强, 复合物的磁性就越弱. 因此, PANI/PAM/ZNCFO 复合物的饱和磁化强度明显小于纯铁氧体, 且随着非磁性的 PANI 和

PAM 含量的增加而呈非线性减小.

从图 4 的插图上可以看出矫顽力(H_C)基本都接近于零. 说明复合体系中, 磁性颗粒尺寸在其临界尺寸附近波动, 因而在磁滞回线上几乎表现为超顺磁性.

2.5 电磁损耗分析

2.5.1 苯胺单体量对复合物磁损耗和介电损耗的影响

图 5 给出了 PAM/ZNCFO 复合物(a), 苯胺相对含量为 20 wt% (b), 30 wt% (c), 40 wt% (d), 50 wt% (e)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物($m_{AM}/m_{ZNCFO} = 1.2$)在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内的磁损耗曲线. 从图中的磁损耗角正切值($\tan \delta_m$)可以看出, 在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内, 三元复合物的磁损耗曲线呈现逐渐减小的变化趋势, 与二元复合物相比较, 三元复合物的磁损耗峰值移向了低频区域, 反映出三元复合物样品在 $f < 2 \times 10^7$ Hz 频段对电磁波有较大的磁损耗. 由于 PANI 与铁氧体之间的电荷作用, 影响了金属阳离子之间的耦合作用, 使得磁化矢量的进动趋于平缓^[23], 导致三元复合物的磁损耗变化呈现比较平缓的衰减. 从图 5 还可以观察到, 在同一频率下磁损耗角随 PANI 含量的增大而依次减小. 由于磁损耗角正切与复合物中磁性粒子的含量成正比, PANI 和 PAM 均为非磁性物质, 随着 PANI 含量的增大, 磁性粒子表面被包覆的程度增强, 因此在三元复合物中磁性粒子含量就会相对减小, 故在相同频率下磁损耗随 PANI 含量的增大而依次减小.

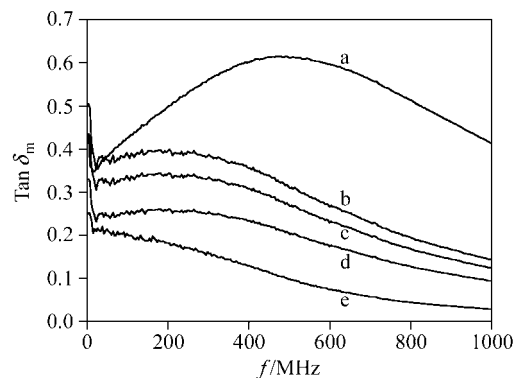


图5 PAM/ZNCFO (a), 苯胺相对含量为 20 wt% (b), 30 wt% (c), 40 wt% (d), 50 wt% (e)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的 $\tan \delta_m$ 与频率的关系

Figure 5 Frequency dependence of $\tan \delta_m$ for PAM/ZNCFO (a), PANI/PAM/ZNCFO composites with relative content of aniline 20 wt% (b), 30 wt% (c), 40 wt% (d) and 50 wt% (e)

图 6 给出了在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内, 苯胺相对含量为 20 wt% (a), 30 wt% (b), 40 wt% (c), 50 wt% (d)的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物($m_{AM}/m_{ZNCFO} = 1.2$)的介电损耗曲线. 从图中可以观察到, 样品 b, c 和 d 的介电损耗角基本上随频率的增大而减小, 样品 a 的介电损耗角变化不大, 基本为一定值. 此外, 在相同频率下, 随

着 PANI 含量的增大, 样品的介电损耗角也依次增大. 这是由于 PANI 属于介电损耗型材料, 当 PANI 经盐酸掺杂后形成极化子, 分子链的极性增强, 在电磁场的作用下产生分子链的取向极化增大; 并且根据“导电孤岛”机理^[24], PANI 的结晶部分作为“导电孤岛”无规弥散在由非晶区与磁性粒子形成的绝缘海之中, 在电磁场作用下产生界面极化, 从而使得导电 PANI 对电磁波进行损耗, 且随着 PANI 含量的增加, 这种界面极化的作用就越大, 即对电磁波的损耗能力越强, 因而表现出了如图 6 中所示的变化规律.

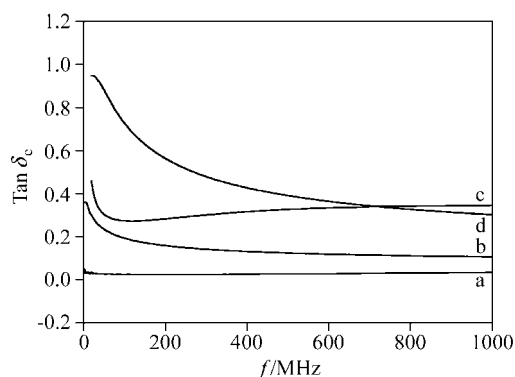


图 6 苯胺含量为 20 wt% (a), 30 wt% (b), 40 wt% (c), 50 wt% (d) 的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的介电损耗与频率的关系

Figure 6 Frequency dependence of $\text{Tan } \delta_e$ of PANI/PAM/ZNCFO composites with relative content of aniline 20 wt% (a), 30 wt% (b), 40 wt% (c) and 50 wt% (d)

2.5.2 引发剂用量对复合物磁损耗和介电损耗的影响

图 7 给出了苯胺相对含量为 30 wt%, 引发剂过硫酸铵(APS)和苯胺(AN)的相对质量比($m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}$)为 1 (a) 和 2 (b) 时 PANI/PAM/ZNCFO 复合物($m_{\text{AM}}/m_{\text{ZNCFO}}=1.2$) 的

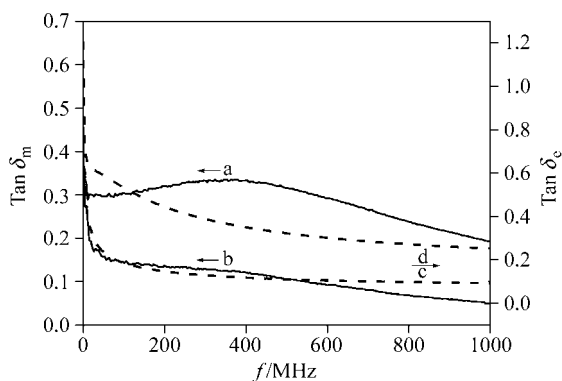


图 7 苯胺相对含量为 30 wt% 的 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的电磁损耗与频率的关系: $\text{Tan } \delta_m$: $m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}=1$ (a) 和 2 (b); $\text{Tan } \delta_e$: $m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}=1$ (c) 和 2 (d)

Figure 7 Frequency dependence of the electro-magnetic loss for PANI/PAM/ZNCFO ferrite composites with relative content of aniline 30 wt%: $m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}=1$ (a) and 2 (b) to $\text{Tan } \delta_m$, and $m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}=1$ (c) and 2 (d) to $\text{Tan } \delta_e$

磁损耗曲线以及 $m_{\text{APS}}/m_{\text{AN}}$ 为 1 (c) 和 2 (d) 时复合物的介电损耗曲线. 从图中可以看出, 曲线 a 呈现先增大后减小的变化趋势, 曲线 b 基本上呈减小的趋势. 在相同频率下, 质量比为 1 的复合物(a 曲线)的磁损耗能力更强; c 和 d 两样品的介电损耗谱呈现相同的变化趋势, 引发剂含量大的 d 样品在 1 MHz~1 GHz 的频率范围内具有较大的介电损耗角值. 上述现象可能是由于引发剂含量的增大有利于导电聚合网络的生成, 提高了导电聚苯胺的界面极化能力, 使介电损耗能力增强; 同时, 增大引发剂含量有利于 PANI 对 PAM/ZNCFO 的有效包覆, 使复合物中磁性成分的相对含量下降, 磁损耗能力减弱.

3 结论

用溶液聚合法成功制备出 PANI/PAM/ZNCFO 三元复合物, 复合物中磁性粒子和聚合物之间具有一定的相互作用, PANI/PAM/ZNCFO 复合物的饱和磁化强度随聚合物含量的增加而显著降低; 在 1 MHz~1 GHz 的测试频率范围内, 聚苯胺含量对 PANI/PAM/ZNCFO 复合物的电磁损耗性能产生了较大的影响, PANI 的引入能比较显著地提高复合物的介电损耗能力, 但使磁损耗能力减弱.

References

- Burke, N. A. D.; Stover, H. D. H.; Dawson, F. P. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4752.
- Zhang, X. Y.; Chen, Y. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *270*, 203.
- Fetisov, Y. K.; Bush, A. A.; Kamentsev, K. E.; Srinivasan, G. *Solid State Commun.* **2004**, *132*, 319.
- Peng, C.-H.; Wang, H.-W.; Kan, S.-W.; Shen, M.-Z.; Wei, Y.-M.; Chen, S.-Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *284*, 113.
- Shin, K. H.; Inoue, M.; Arie, K. I. *Smart Mater. Struct.* **2000**, *9*, 357.
- Prieto, J. L.; Aroca, C.; Sánchez, M. C.; López, E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7099.
- Michelena, M. D.; Montero, F.; Sanchez, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242*, 1160.
- Ryu, J.; Priya, S.; Uchino, K.; Kim, H. *J. Electroceram.* **2002**, *8*, 107.
- Jiang, J.; Li, L.-C.; Xu, F.; Yan, C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 53 (in Chinese).
(蒋静, 李良超, 徐烽, 颜冲, 化学学报, **2007**, *65*, 53.)
- Jiang, J.; Li, L.-C.; Xu, F. *Chin. J. Chem.* **2006**, *24*, 1084.
- Xu, P.; Han, X.-J.; Jiang, J.-J.; Wang, X.-H.; Li, X.-D.; Wen, A.-H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12603.
- John, H.; Thomas, R. M.; Jacob, J.; Mathew, K. T.; Joseph, R. *Polym. Compos.* **2007**, *28*, 588.
- Yoshimoto, S.; Ohashi, F.; Kameyama, T. *Macromol. Rapid*

- Commun.* **2004**, *25*, 1687.
- 14 Du, J.-M.; Liu, Z.-M.; Han, B.-X.; Li, Z.-H.; Zhang, J.-L.; Ying, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *84*, 254.
- 15 Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Macdiarmid, A. G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 12496.
- 16 Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; Marimuthu, R.; Seth, T. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1676.
- 17 Waldron, R. D. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1727.
- 18 Li, X.-W.; Wang, G.-C.; Li, X.-X.; Lu, D.-M. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *229*, 395.
- 19 Wang, S.-X.; Tan, Z.-C.; Li, Y.-S.; Sun, L.-X.; Zhang, T. *Thermochim. Acta* **2006**, *441*, 191.
- 20 Dong, X.-L.; Zuo, F.; Zhong, W.-B.; Li, Z.-N.; Chen, P. *J. Funct. Mater.* **2005**, *36*, 1558 (in Chinese).
(董星龙, 左芳, 钟武波, 李哲男, 陈平, 功能材料, **2005**, *36*, 1558.)
- 21 Li, L.-C.; Jiang, J.; Xu, F. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1091.
- 22 Sauzedde, F.; Elaissari, A.; Pichot, C. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 846.
- 23 Abbas, S. M.; Dixit, A. K.; Chatterjee, R.; Goel, T. C. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *309*, 20.
- 24 Li, W.-P.; Liu, S.-H.; Duan, Y.-P.; Li, C.-M. *J. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *25*, 376 (in Chinese).
(李伟平, 刘顺华, 段玉平, 李长茂, 材料科学与工程学报, **2007**, *25*, 376.)

(A0810054 Cheng, B.; Zheng, G.)