

聚苯胺钡铁氧体纳米复合材料的 制备、表征及性能

李元勋¹, 刘颖力¹, 张怀武¹, 凌味未¹, 谢云松¹, XIAO John-Qiang²

(1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054;

2. 特拉华大学天文与物理系, 纽华克, 19716)

摘要 采用原位掺杂聚合法, 将聚苯胺(PANI)对粒径在 60 ~ 80 nm 的 M 型钡铁氧体颗粒($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)进行了包覆, 得到了具有棒状结构的复合材料. 通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等测试手段对材料的形貌和结构进行了表征. 结果表明, PANI 链段与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 颗粒之间存在作用力. 使用振动磁强计和四探针法测定了复合材料的磁性能与电性能后发现, 饱和磁化强度与矫顽力均随聚苯胺含量的增加呈规律性下降趋势, 而电导率呈上升趋势. 复合材料的吸收特性测试结果表明, 该材料反射率小于 -20 dB 时, 带宽可以达到 15.07 GHz. 同时详细地讨论了纳米复合材料的聚合机理及相互作用.

关键词 聚苯胺; 钡铁氧体; 磁性材料

中图分类号 O631.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0640-05

聚苯胺(PANI)由于具有良好的导电性、特殊的掺杂机制以及稳定性好、易于加工、吸收频带宽等优点而被广泛用于吸波、抗电磁屏蔽材料的制备^[1~3]. 研究表明, PANI 具有较大的电损耗性能, 但磁损耗很小, 并且聚苯胺的形貌对其性能与应用有着较大影响^[4]. 特别是具有针状、球形和管状等微观形貌的 PANI 更是受到了广泛的关注^[5,6].

为了进一步提高材料的性能及拓宽应用领域, 常常将 PANI 导电材料赋予磁性功能, 这主要是通过 PANI 与铁氧体复合的手段实现. 而应用较多的是立方尖晶石结构的铁氧体材料. Deng 等^[7]通过共沉氧化技术合成了 Fe_3O_4 -PANI 的复合材料, 并研究了其磁电性能, 可以应用于磁记录领域. Jiang 等^[8]通过原位合成法得到了 LiNi 铁氧体-PANI 壳层结构的复合材料, 其比饱和磁化强度 σ_s 为 2 ~ 10 emu/g, 电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm. 杨青林等^[9]通过修饰-再掺杂法制备了 Fe_2O_3 与聚苯胺的纳米复合物, 并研究了材料的电磁性能, 电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ S/cm, σ_s 为 3.6 ~ 16.6 emu/g.

铁氧体吸波主要是由自然共振引起的, 因此, 若采用六角晶系铁氧体复合, 利用其自然共振频率高于立方尖晶石结构 1 ~ 2 个数量级的特点, 可用于高频吸波材料的研究^[10]. 基于这个原理, 本文将聚苯胺与纳米级 M-型钡铁氧粉体通过原位掺杂聚合的方式复合, 制备了具有棒状结构的导电磁性聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料, 并对复合材料的结构与性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺单体使用前经减压蒸馏; β -萘磺酸(NSA), BaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为市售分析纯.

采用 Hitachi S 530 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品表面微观形貌; 用 JEM-2010 型透射电子显微镜观察纳米粉体形貌; 使用日本岛津的 FTIR 8400S 型红外光谱仪测定样品的红外吸收谱; 使用 Phi-

收稿日期: 2007-07-16.

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 60425102)和电子科技大学校青年基金(批准号: 20080310)资助.

联系人简介: 李元勋, 男, 硕士, 讲师, 主要从事电子信息材料与元器件研究. E-mail: liyuanxun@uestc.edu.cn

lips X'Pert Pro MPD 仪对样品进行 X 射线衍射(XRD)分析, $\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 步长为 0.02° ; 复合材料的吸波特性和同轴线法, 采用 Agilent 8720 ET 矢量网络分析仪为核心的拱形法反射率测试系统测试, 测试频率范围为 $1 \sim 18 \text{ GHz}$.

1.2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的制备

钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 采用共沉淀法制备^[11], 由共沉淀法制得的前驱物先用去离子水和乙醇清洗数次, 然后在 80°C 下干燥 12 h, 最后在 1200°C 下烧结得到产物.

1.3 聚苯胺-钡铁氧体复合材料的合成

聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料用原位掺杂聚合法^[12]合成, 反应在 1 mol/L 的 NSA 溶液中进行. 具体方法如下: 将一定量的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 超声分散于 $20 \text{ mL } 1 \text{ mol/L}$ 的 NSA 溶液中, 搅拌 30 min. 再将 1 mL 苯胺单体加入到上述悬浮液中, 再继续搅拌 30 min. 将 2.49 g APS 的 20 mL 水溶液, 在不断搅拌下加入至上述溶液中. 温度保持在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$, 搅拌 20 h, 使聚合反应完全. 反应完成后抽滤, 并用水和乙醇洗涤所得固体, 最后在 50°C 下真空干燥 24 h 得到产物.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 谱线 *a* 为钡铁氧体的 XRD 谱图, 由 X 射线衍射峰可知, 在 2θ 为 22.99° , 30.83° , 32.19° , 34.11° , 40.31° , 42.42° , 55.05° , 56.59° , 63.05° , 72.58° 和 75.46° 等峰位均为 M 型 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的特征峰. 所制得的钡铁氧体为六角晶系钡铁氧体单相结构. 图 1 谱线 *b* 是质量分数为 20% 的聚苯胺/钡铁氧体的 XRD 谱图, 与图 1 谱线 *a* 对比可以看出, 钡铁氧体主要峰的位置不变, 但强度降低, 甚至有较低强度的衍射峰消失, 这可归因于 PANI 在铁氧体上进行了一定程度的包覆.

2.2 SEM 与 TEM 表征

图 2(A) 为 M 型钡铁氧体的扫描电镜照片, 由图 2(A) 可知, 钡铁氧体粒子的粒径在 $60 \sim 80 \text{ nm}$, 分布较为均匀, 但由于纳米粒子具有较高的表面能, 粒子中还是有一定程度的团聚现象. 图 2(B) 为 M 型钡铁氧体的透射电镜照片, 由图 2(B) 可以看出, 铁氧体纳米粒子呈现出明显的六边形, 粒径大约为 $60 \sim 80 \text{ nm}$ 左右. 可见, 采用共沉淀法制备出来的 M 型钡铁氧体具有良好的六角片状晶型结构, 是吸收体的较佳形状.

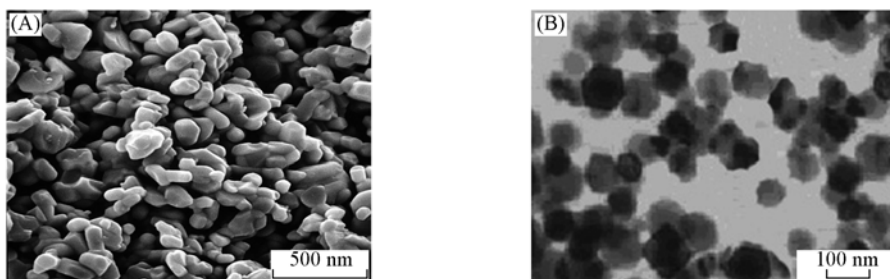


Fig. 2 SEM(A) and TEM(B) images of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

图 3 为聚苯胺与质量分数为 20% 的聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料的 SEM 照片. 从图 3 可以看出, 纯聚苯胺是呈棒状结构, 但仍然存在一部分无定形的聚苯胺; 复合材料中仍然保持了聚苯胺的棒状结构, 其直径大约为 100 nm . 因此, 可以认为, 聚苯胺对钡铁氧体粒子进行了较好的包覆, 形成了良好的核-壳结构.

2.3 红外光谱表征

图 4(A) 为钡铁氧体的红外光谱图, 该图中仅在 425.2 和 578.6 cm^{-1} 出现吸收峰, 可归属为钡铁

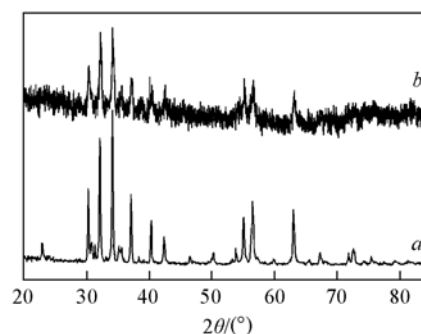


Fig. 1 XRD patterns of pure barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a) and 20% PANI-barium ferrite nanocomposite (b)

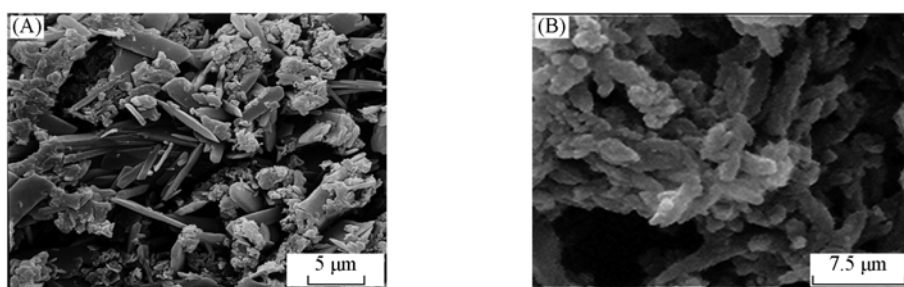


Fig. 3 SEM microphotographs of PANI nanorods(A) and 20% PANI-barium ferrite nanocomposite(B)

氧体中金属离子与氧之间的伸缩振动. 图 4(B) 为聚苯胺的红外吸收峰, 该图中在 3439.5, 2928.4, 1555.3, 1470.5, 1298.8, 1239.1, 1134.0 和 815.8 cm^{-1} 处出现较强吸收峰, 分别归属为 N—H 的伸缩振动、苯环上的碳骨架振动、苯上的 C—H 伸缩振动、苯式结构 N—B—N 的骨架振动、苯醌中 C—N 伸缩振动、醌式结构的 N=Q=N 模式振动和对位取代苯 C—H 键面外的弯曲振动. 图 4(C) 为聚苯胺包覆钡铁氧体后的红外光谱图, 在 3443.3, 2919.7, 1563.0, 1481.1, 1294.0, 1239.1, 1126.2, 812.9, 597.5 和 428.1 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 通过与图 4(A) 和 (B) 对比可以发现, 包覆后的复合材料与聚苯胺的吸收峰大致相同, 钡铁氧体的两个吸收特征峰从 425.2 和 578.6 cm^{-1} 分别蓝移至 597.5 和 428.1 cm^{-1} , 这说明 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 与 PANI 二者之间存在着一定的相互作用力.

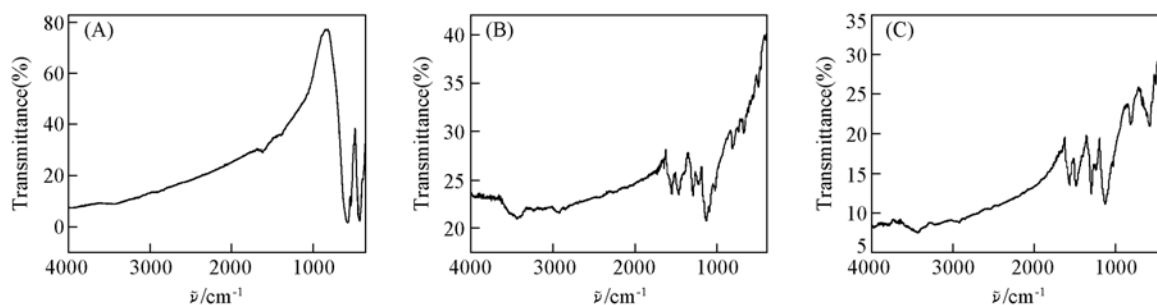


Fig. 4 FTIR spectra of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (A), PANI(B) and 20% PANI-barium ferrite nanocomposite(C)

2.4 电性能测定

聚苯胺和聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料的电导率在室温下用直流四探针法测试. 图 5 为复合材料中不同 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量下电导率的变化. 由图 5 可见, 当 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 质量分数从 0 变为 10% 时, 电导率从 43.35 S/cm 急剧下降到 8.4×10^{-1} S/cm. 随着 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量的进一步提高, 电导率变化不大. 复合材料电导率的下降是由于铁氧体的绝缘特性以及部分导电通道被铁氧体所堵塞所致.

特别是当 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 质量分数在 5% ~ 7% 之间变化时, 电导率从 20.85 S/cm 变至 3.28 S/cm. 可见复合材料仍具有较大的电导率, 这是由于 PANI 的含量较大, 形成复合材料时, 可以完全包覆铁氧体, 在铁氧体表面形成 PANI 的导电通道, 因此复合材料仍保持了 PANI 的高电导率特性.

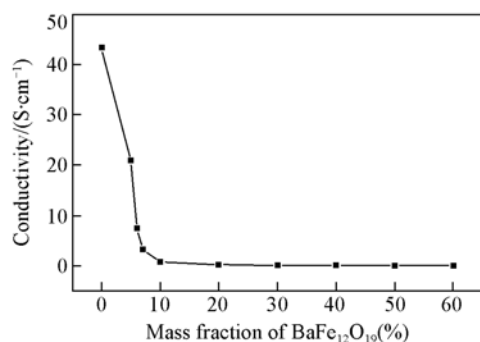


Fig. 5 Conductivity of composite depending on $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ content

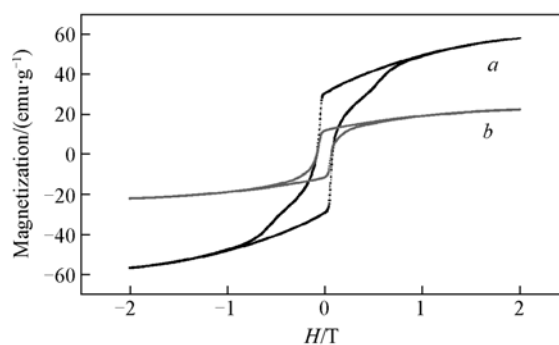


Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a) and 50% PANI-barium ferrite composite(b)

2.5 磁性能测定

采用振动磁强计在室温下测量聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料的磁性. 图 6 为钡铁氧体和聚苯胺-钡铁氧体纳米复合材料的磁滞回线, 制得的聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料表现出明显的磁滞回线特性, 钡铁氧体的饱和磁化强度(σ_s)为 57.8 emu/g, 而质量分数为 50% 的聚苯胺/钡铁氧体复合粉体的饱和磁化强度则下降到 22.2 emu/g. 从图 6 可以看出, 聚苯胺/钡铁氧体复合粉体的 σ_s 和矫顽力(H_c) 值都明显下降, 这可能是因为磁性粒子与无磁性的聚苯胺之间有双偶极子相互作用, 结果导致复合材料磁性发生变化^[13]. 在复合材料内部, 由于聚苯胺的包覆作用, 使得钡铁氧体纳米粒子的表面能减小, 同时粒子间距增大, 改变了材料的磁各向异性, 因此使得 H_c 和 σ_s 下降.

2.6 吸波性能

图 7 是厚度为 2 mm 的质量分数为 50% 的聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料样品的反射率与频率的变化曲线图. 从图 7 可以看出, 材料的反射率随着频率的增加而迅速下降, 在 4.87 GHz 时, 达到最小值 -64.2 dB; 随着频率的进一步增加(4.87 ~ 9.00 GHz 区间), 反射率又迅速上升至 -26.34 dB, 形成一个波峰. 之后, 频率再增加, 反射率几乎保持恒定, 大约为 -25 dB. 低于 -20 dB 的吸收带宽是 15.07 GHz(2.68 ~ 17.75 GHz), 具有非常好的宽带吸收功能.

2.7 聚合机理

图 8 为制备聚苯胺/钡铁氧体纳米复合材料的聚合过程及纳米棒的形成机制示意图. 在酸性条件下, 铁氧体的表面带正电荷, 因此, 它会吸收一定量的阴离子(如 NSA^-). 随着反应的进行, 苯胺单体转换成苯胺阳离子, 造成在铁氧体表面与苯胺阳离子之间存在相互作用. 这种作用既包括静电作用, 也包括铁氧体表面的氧离子与聚苯胺分子链形成的氢键作用. 当然, 也可能存在聚苯胺分子链间的氢键作用. 这些作用可确保铁氧体颗粒被聚苯胺包覆.

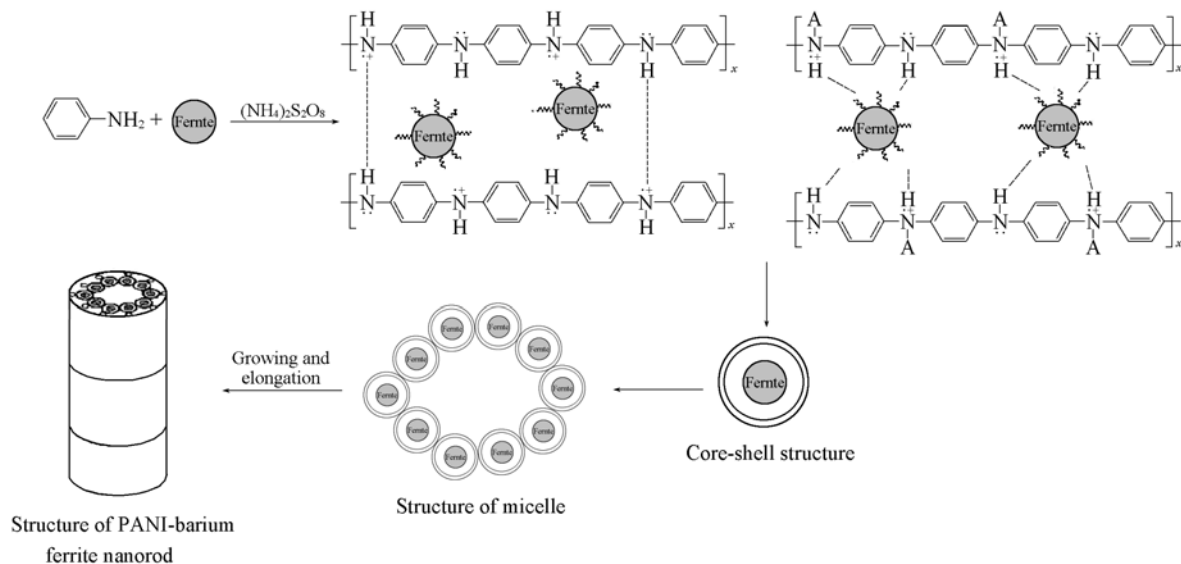


Fig. 8 Schematic diagram of formation mechanism for PANI-barium ferrite nanocomposites

因此形成核-壳结构的复合物, 核是铁氧体纳米颗粒, 壳是苯胺. 随着核-壳结构复合浓度的增加, 将形成胶束, 它就是棒状聚苯胺形成的模板. 考虑到 APS 是水溶性的, 因此聚合反应主要发生在胶束/水的界面上. 当聚合反应进一步发生时, 胶束则沿某一方向生长, 形成棒状结构. 这一点可以从纳米复合材料的 SEM 图得到证明.

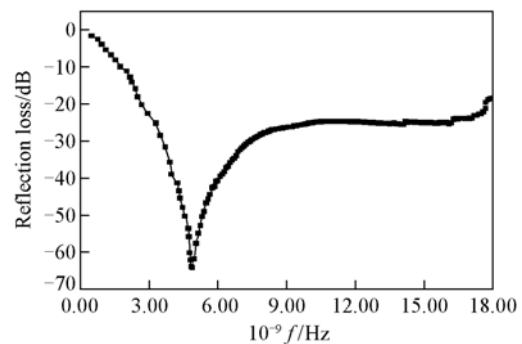


Fig. 7 Reflection loss of 50% PANI-barium ferrite composite

3 结 论

使用原位掺杂聚合法成功地制备出了聚苯胺/钡铁氧体复合纳米材料. 钡铁氧体为良好的六角片状结构, 粒径在 60 ~ 80 nm 之间. 测试结果表明, 钡铁氧体粒子与聚苯胺链之间存在着相互作用. 复合材料的电导率与钡铁氧体的含量具有很大的依赖关系; 复合材料呈现出明显的铁磁特性, 相比于钡铁氧体粉体, 复合材料的饱和磁化强度和磁矫顽力均大大降低. 该材料反射率小于 -20 dB 时, 带宽可达到 15.07 GHz, 是一种性能优越的宽带吸收材料. 同时, 还详细地讨论了复合材料的聚合机理以及材料之间的相互作用.

参 考 文 献

- [1] Faez R. , Martin I. M. , Paoli M. A. De. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 2001 , **119**(3) : 435—436
- [2] Jeong C. K. , Jung J. H. , Kim B. H. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 2001 , **117** : 99—102
- [3] Amarnath C. A. , Palaniappan S. , Puzari A. , *et al.* . Materials Letters[J] , 2007 , **61**(19/20) : 4204—4207
- [4] Joo J. , Lee C. Y. . J. Appl. Phys. [J] , 2000 , **88**(7) : 513—518
- [5] Zhang Z. M. , Wan M. X. . Synth. Met. [J] , 2003 , **132** : 205—210
- [6] Jia Q. M. , Li J. B. , Wang L. F. , *et al.* . Materials Science and Engineering: A[J] , 2007 , **448**(1/2) : 356—360
- [7] Deng J. G. , He C. L. , Peng Y. X. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 2003 , **139**(2) : 295—301
- [8] Jiang J. , Li L. C. , Xu F. . Journal of Physics and Chemistry of Solids[J] , 2007 , **68**(9) : 1656—1662
- [9] YANG Qing-Lin(杨青林) , ZHAI Jin(翟锦) , SONG Yan-Lin(宋延林) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2003 , **24**(12) : 2290—2292
- [10] GUO Fang-Fang(郭方方) , XU Jin-Feng(徐劲峰) , XU Zheng(徐政) , *et al.* . Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报)[J] , 2004 , **22**(6) : 871—874
- [11] Janasi S. R. , Emura M. , Landgraf F. J. G. , *et al.* . J. Magn. Magn. Mater. [J] , 2002 , **238**(1) : 168—172
- [12] Huang J. , Wan M. X. . J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J] , 1999 , **37**(3) : 151—158
- [13] Vestal C. R. , Song Q. , Zhang Z. J. . J. Phys. Chem. B[J] , 2004 , **108**(4) : 18222—18226

Preparation, Characterization and Properties of Polyaniline-barium Ferrite Nanocomposite

LI Yuan-Xun^{1*} , LIU Ying-Li¹ , ZHANG Huai-Wu¹ , LING Wei-Wei¹ ,
XIE Yun-Song¹ , XIAO John-Qiang²

- (1. State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, University of Electronic Science
and Technology of China, Chengdu 610054, China;
2. Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Delaware 19716, USA)

Abstract The polyaniline(PANI)-barium ferrite nanocomposite with magnetic behavior was synthesized by *in situ* polymerization of aniline in the presence of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles with 60—80 nm diameters. The structure, morphology and magnetic properties of the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared(FTIR) spectrum, scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and vibrating sample magnetometer(VSM) technique. The results of spectroanalysis indicate that there was interaction between PANI chains and ferrite particles. The composite exhibited the hysteresis loops of the ferromagnetic nature. The saturation magnetization and coercivity of composite decreased greatly compared with barium ferrite. The absorbing bandwidth less than -20 dB is 15.07 GHz. And the polymerization mechanism and interactions in the nanocomposites were also discussed.

Keywords Polyaniline; Barium ferrite; Magnetic material

(Ed. : V, I)