



论文

聚吡咯/ $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 复合物的可控合成及电磁性能

李良超*, 王育萍, 童国秀, 郝斌, 梁孝锡, 陈柯宇

浙江师范大学物理化学研究所化学系, 金华 321004

*通讯作者, E-mail: sky52@zjnu.cn

收稿日期: 2009-11-22; 接受日期: 2009-12-11

摘要 用溶胶凝胶法制备了一系列 Nd 掺杂 Ba-铁氧体粉末($\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$, $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 选取磁性能相对较好的 $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 作为磁核, 通过原位聚合法制备了不同铁氧体含量的聚吡咯/ $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (PPy/BNFCO)复合物. 用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、振动样品磁强计(VSM)、四探针测试仪和矢量网络分析仪等表征了铁氧体粉末和复合物微粒的结构、形貌以及电磁性能. 结果表明, Nd 的掺杂明显改变了 Ba-铁氧体的饱和磁化强度和矫顽力; PPy/BNFCO 复合物具有比较明显的核壳结构; 复合物的饱和磁化强度随 BNFCO 含量的增加而增大; 电导率则与 PPy 含量成正比, $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}} = 5/1$ 为复合体系渗流阈值; 复合物对电磁波的反射损耗和有效带宽是 PPy 和 ZCGFO 协同作用的结果, 当 $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/1 时, PPy/ZCGFO 复合物中组分间的协同作用达到最大, 其反射峰值和有效带宽分别达到 -27.68 dB 和 9.04 GHz. PPy/ZCGFO 复合物由于良好的微波吸收性能, 有望成为电磁波吸收与屏蔽领域的候选材料.

关键词
钡铁氧体
Nd 掺杂
聚吡咯
电磁性能
反射损耗

1 引言

近年来, 兼具电磁性能的聚合物基有机-无机复合物日益受到人们的关注. 制备聚合物基有机-无机复合物材料的主要方法有: 溶胶-凝胶法^[1]、共混法^[2]、层间插入法^[3]和原位聚合法^[4], 此外还有一些特殊的方法如辐射合成法^[5]、分子(自)组装法^[6]等. 其中, 导电聚合物-磁性粒子的复合物是比较热门的研究课题, 如 Sunderland 等用微乳液法制备 PPy- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合物, 并研究了复合物的磁性和电阻系数^[7]; 万梅香等用化学氧化法(十二烷基苯磺酸钠作掺杂剂)合成了 PPy- Fe_3O_4 复合物, 并对其电磁性能做了研究^[8]; Özlem 课题组分别用电化学方法和化学氧化聚合法制备了 PPy 包覆 Mn-Zn 铁氧体, 并研究了样品的磁

化系数和 M-H 磁滞回线^[9]. 关于电磁波吸收与屏蔽的研究也引起了一些学者的兴趣, 就铁氧体吸收剂而言, 尖晶石型铁氧体在低频段有较好的吸波效率, 但吸收频带较窄, 且在 GHz 频段由于磁导率虚部极小限制了其应用频率; M-磁铅石在高频段有较好的吸收性能, 但其频段特性也不太理想. 由于传统铁氧体具有密度较大、高温稳定性较差、易团聚以及频率特性欠佳等缺点, 使其在吸波材料领域的应用受到限制. 因此, 研究人员期望通过调整材料本身的化学组成、粒径分布、粒子形貌及分散技术等改善损耗特性和降低密度, 其中, 与导电聚合物复合是解决上述问题的可能途径之一. 刘归^[10]的研究表明, 当 F_3O_4 在 F_3O_4 /聚苯胺复合体系中的质量比为 35% 左右时, 其反射损耗峰值为 -21 dB, 低于 -10 dB 频宽大于

4 GHz. Tan 等^[11]合成了聚苯胺包覆的 M-Ba-ferrite 复合物, 当复合物涂层厚度为 2.5 mm, 在 9 GHz 附近的反射损耗峰值达 -18 dB. 本课题组也比较关注聚苯胺/软磁铁氧体复合物的制备及其电磁性能方面的研究^[12-14]. 制备密度小、应用频率高、频带宽和吸收性能好的电磁屏蔽材料一直是我们的追求目标. 和聚苯胺一样, 聚吡咯(PPy)也具有高的导电率、空气中稳定和易于制备等优点, 是导电聚合物的首选材料之一; 钡铁氧体由于大的矫顽力和磁能积以及单轴磁晶各向异性等使其成为应用相当广泛的一类磁性材料, 且掺杂稀土 Nd 后能有效地调控替代品的磁性参数, 拓展了钡铁氧体的应用范围. 如果将导电的聚吡咯和磁性的 Nd 掺杂钡铁氧体有效的复合, 新的复合物除具有单一组分赋予的电磁性能外, 由于组分间的协同作用使某些功能特性(如电磁损耗)将会有较大的提高. 在这类复合物中, 导电的聚合物通过局部束缚电荷(极子和偶极子)产生的极化作用和弛豫效应消耗电磁波, 铁氧体通过磁性粒子的自然共振、畴壁共振和自旋转动来损耗电磁波, 二者的结合可以达到吸收互补、拓宽吸收频带的目的. 此外, 由于吸波材料需要适当的匹配才能使其反射系数尽可能的低, 将导电聚合物和磁性纳米粒子复合, 以牺牲部分介电损耗提高磁导率, 可以使电磁参数趋近最佳匹配, 减少反射, 增加吸收. 基于上述设想, 我们的预期是合成电磁性能良好的聚吡咯/钡铁氧体复合物, 在电磁材料和电磁波的吸收与屏蔽等方面获得应用. 有关这方面的研究鲜见报道.

本实验制备了一系列 Ba_{1-x}Nd_xFe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20), 选取磁性相对较好的 Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ (BNFCO)作为核, 通过原位聚合法制备了一系列具有核壳结构的 PPy/BNFCO 复合物; 用现代分析方法表征了铁氧体粉末和复合物的结构、形貌和电磁性能, 并探讨了样品的组成对其电磁性能的影响.

2 实验部分

2.1 试剂

吡咯(Py), 经减压蒸馏后 0~5 °C 保存; 磷酸, 配成 0.050 mol/L 的溶液; 过硫酸铵(APS), 硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O), 硝酸钕(Nd(NO₃)₃·6H₂O), 硝酸钡

(Ba(NO₃)₂), 硝酸铬(Cr(NO₃)₃·6H₂O), 柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O), 无水乙醇, 氨水均为分析纯.

2.2 钕掺杂钡铁氧体的制备

采用溶胶-凝胶法制备一系列 Ba_{1-x}Nd_xFe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)铁氧体^[1]. 以制备 0.003 mol Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ 为例.

准确称取 0.7056 g Ba(NO₃)₂ (2.7 mmol), 0.1315 g Nd(NO₃)₃·6H₂O (0.3 mmol), 12.7260 g Fe(NO₃)₃·9H₂O (31.15 mmol), 0.6002 g Cr(NO₃)₃·6H₂O (1.5 mmol), 8.1955 g C₆H₈O₇·H₂O (42.9 mmol) 放入圆底烧瓶, 加入约 30 mL 去离子水, 搅拌, 用氨水调节 pH 值至中性, 120 °C 回流 2 h, 将所得溶液转入蒸发皿蒸发至干, 产生自蔓延燃烧; 将燃烧产物冷至室温, 研磨均匀, 即得前驱物; 将前驱物 1200 °C 煅烧 1 h (升温速率 5 °C/min), 随炉冷却至室温, 制得钕掺杂钡铁氧体 Ba_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉ (BNFCO)粉末.

仿照上述方法合成出 Nd 的摩尔分数分别为 0、0.05、0.15 和 0.2 的钕掺杂钡铁氧体粉末.

2.3 PPy/BNFCO复合物的制备

用原位聚合法制备 PPy/BNFCO 复合物^[12]. 该法可以水相或油相为反应介质, 通过超声(或机械搅拌)作用使铁氧体在液体中均匀分散, 通过一次聚合成型改善了铁氧体在聚合物中的分散性, 制备出核壳结构的包覆物. 与共混法相比, 该法不需要研(球)磨或热加工, 避免了由此引起的聚合物的降解. 同时原位聚合法可以增强铁氧体与聚合物之间的键合作用、界面作用和弛豫效应^[15], 进而使复合物的电/磁性能因其组分间协同作用得到改善.

以吡咯和 BNFCO 质量比(m_{py}/m_{BNFCO})为 5/2 的复合物为例描述制备过程. 将 0.2000 g BNFCO, 50.00 mL 0.50 mol/L H₃PO₄ 置于三颈烧瓶中, 混合均匀, 搅拌下加入 0.50 mL 吡咯 (约 0.5 g); 将 1.6500 g (NH₄)₂S₂O₈ ($n_{APS}:n_{Py} = 1:1$)溶于 15 mL 0.50 mol/L H₃PO₄ 溶液中, 用分液漏斗控制滴加速度加入到上述三颈烧瓶中 (控制在 15 min 内滴完); 常温反应 16 h, 抽滤, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤至滤出液为无色, 60 °C 干燥 24 h, 制得 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/2 PPy/BNFCO 复合物粉末. 仿照上述实验步骤制得 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/1 和 5/3 的 PPy/BNFCO 复合物.

对照实验, 取 0.2000 g BNFCO 粉末和 0.5 mL 吡

咯单体添加到 50 mL 0.5 mol/L H_3PO_4 溶液中, 超声分散 30 分钟, 过滤、洗涤、烘干, 得对照样品 1. 另取 0.2000 g BNFCO 粉末加入到溶有 1.6500 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 15 mL 0.5 mol/L H_3PO_4 溶液, 超声分散 30 分钟, 过滤、洗涤、烘干, 得对照样品 2.

2.4 样品的表征与性质测定

用化学分析方法确定复合物中金属离子的含量, 即用重量分析法测定钡的含量, 用过硫酸铵氧化滴定法测定铬的含量, 用 EDTA 法测定铁 (磺基水杨酸为指示剂)、钕 (铬黑 T 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 $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 铁氧体的含量.

用 Philips-PW3040/60 衍射仪 (Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418$ nm) 收集样品的 XRD 数据; 用 Crcolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片法测定样品的 FTIR 图谱; 用 JEOL2010 型透射电子显微镜 (TEM) 和 Hitachi H-800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品的粒径分布和微观形貌; 用 Lakeshore 7404 振动样品磁强计测试室温下外加磁场为 10 kOe 时样品的磁性能; 用 SDY-4 四探针仪测定样品的室温电导率. 将样品与石蜡按 1:1 质量比混合均匀后涂覆在尺寸为 $180\text{ mm} \times 180\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ 的铝板上, 制成 2 mm 厚度的被测试样, 用矢量网络分析仪 (Agilen N5230) 测定被测试样在 1 MHz ~30 GHz 范围内的室温复介电常数、复磁导率和微波吸收性质.

3 结果与讨论

3.1 元素含量分析

从表 1 获悉, 通过化学分析方法获得所有样品中元素的含量与理论值基本吻合, 表明用原位聚合方法成功地合成了 PPy/BNFCO 复合物.

3.2 X射线衍射分析

图 1 为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 铁氧体的 X 射线衍射图. 图中铁氧体 a~e 谱线出现明显的磁铅石铁氧体的特征衍射峰 (与标准图谱 JCPDS 卡号 78-0133 相吻合), 但谱线 e 在 2θ 为 33.2° 出现了较弱 Fe_2O_3 的衍射峰 (ICDD PDF# 89-0599). 当 Nd 掺杂量 $x \leq 0.15$, 可以得到纯相的 Nd 掺杂钡铁氧体. 随着 Nd 掺杂量的增大, 衍射峰向 2θ

增大的方向略有移动, 说明 Nd^{3+} 已进入到晶格中, 并对晶胞产生了微弱的影响.

图 2 为 BNFCO (a)、 $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/3 (b) 和 5/2 (c) 的 PPy/BNFCO 复合物以及 PPy (d) 的 X 射线衍射图. 从谱线 d 可以看出, 聚吡咯在 $2\theta = 25^\circ$ 附近出现了弥散的宽衍射峰, 与文献^[16, 17]报道一致, 说明聚吡咯为无定形的非晶态结构. 复合物的图谱中不仅在 $2\theta = 25^\circ$ 附近出现了聚吡咯的衍射峰, 还在 2θ 为 30.2° 、 32.2° 、 34.2° 、 35.2° 、 37.2° 、 40.3° 、 42.4° 、 55.1° 、 56.6° 、 63.2° 、 67.5° 和 72.5° 等处出现了磁铅石型 BNFCO 铁氧体的特征衍射峰, 复合物中 BNFCO 的衍射峰强度比纯铁氧体的弱, 且随铁氧体相对含量的减小而减弱. 另外, 随着复合物中 PPy 相对含量的增加, BNFCO 衍射峰向 2θ 增大的方向移动, 例如, BNFCO

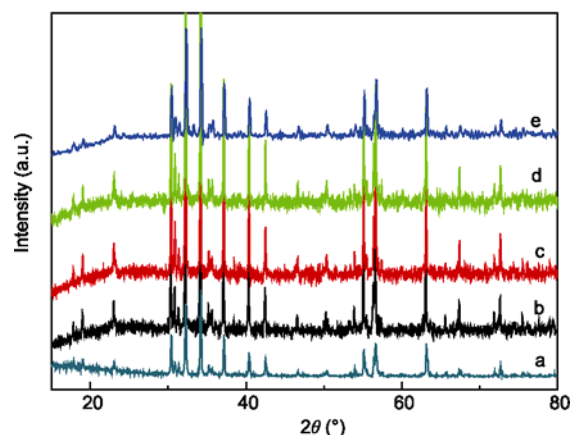


图 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 铁氧体的 X 射线衍射图 (a, $x=0$; b, $x=0.05$; c, $x=0.1$; d, $x=0.15$; e, $x=0.2$)

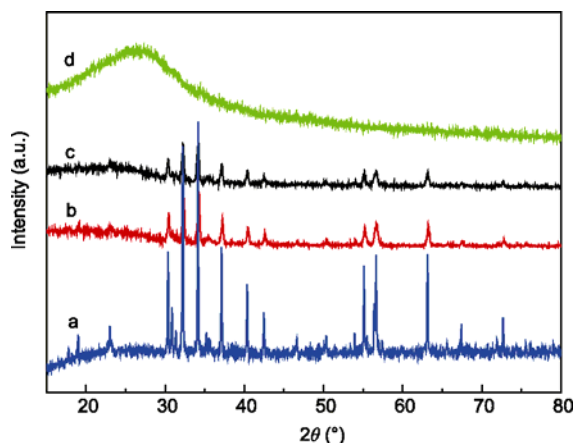


图 2 BNFCO (a), $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/3 (b) 和 5/2 (c) 的 PPy/BNFCO 复合物、PPy (d) 的 XRD 图

表 1 样品的化学组成*

Samples	Content (wt%)				
	Ba	Nd	Cr	Fe	Ba _{0.9} Nd _{0.1} Fe _{11.5} Cr _{0.5} O ₁₉
BNFCO	11.04 (11.13)	1.36 (1.30)	2.28 (2.34)	57.72 (57.85)	99.71 (100)
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5:1$)	1.80 (1.86)	0.23 (0.22)	0.37 (0.39)	9.59 (9.64)	16.51 (16.67)
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5:2$)	3.11 (3.18)	0.39 (0.37)	0.65 (0.67)	16.47 (16.53)	28.40 (28.57)
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5:3$)	4.10 (4.17)	0.51 (0.49)	0.86 (0.89)	21.62 (21.69)	37.31 (37.50)

*括号内的数值为理论值

(a)、 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/3 (b)和 5/2 (c)的复合物在 34.2° 附近衍射峰的 2θ 分别为 34.22°、34.30°和 34.42°, 由此说明复合物是由 BNFCO 和 PPy 复合而成, 且两组分之间可能具有一定的相互作用。

3.3 红外光谱分析

图 3 为 BNFCO (a)、BNFCO 含量为 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/3 (b)和 5/2 (c) 的 PPy/BNFCO 复合物以及 PPy(d) 的红外光谱图。图 3(a)中, 在 584 cm^{-1} 和 437 cm^{-1} 处出现强吸收带, 被认为是 Ba 六角晶系铁氧体的 M-O 键特征伸缩振动。在图 3(d)的聚吡咯红外光谱图中, 3136 cm^{-1} 对应于 N-H 伸缩振动吸收^[18], 1554 和 1400 cm^{-1} 分别对应于聚吡咯环的反对称和对称伸缩振动模式^[8], 1313、1185、1098 和 1046 cm^{-1} 对应于 C-H 面内变形振动模式^[19], 918 和 617 cm^{-1} 对应于 C-H 面外弯曲振动吸收^[20]。图 3(b)、(c) 所示聚吡咯-铁氧体复合物的红外光谱与聚吡咯(图 3(d))基本相似^[21], 只是吸收峰的强度因复合物中聚吡咯的减少而减弱。此外, 在图 3(b)、(c) 中 584 和 437 cm^{-1} 处也出现了弱的吸收, 并有一定程度的红移, 这是由于

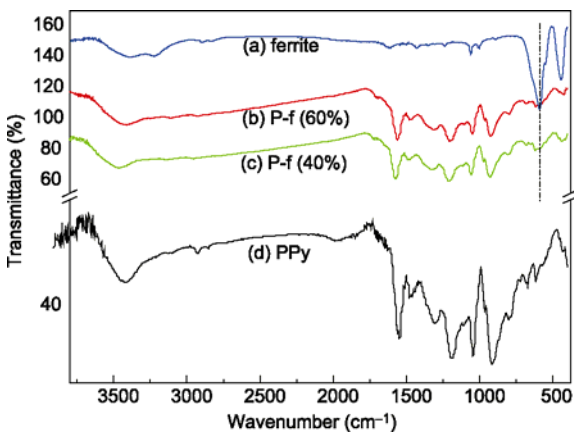


图 3 BNFCO (a), m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/3 (b)和 5/2 (c)的 PPy/BNFCO 复合物, PPy(d)的 FT-IR 图

在铁氧体粒子与聚吡咯复合过程中, 铁氧体粒子被聚吡咯分子链包覆, 他们之间产生的相互作用使改变了 M-O 的电子云密度, 降低了原子间的力常数, 影响了与之结合的原子的振动频率, 从而导致复合物的吸收峰红移^[22, 23], 这进一步说明聚吡咯在铁氧体表面形成的包覆层减弱了 Ba 六角晶系铁氧体的 M-O 键伸缩振动。

3.4 透射电镜和扫描电镜

图 4 为 BNFCO (a)、 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/2 的 PPy/BNFCO 复合物(b)的透射电镜照片。由图 4(a)可以看到, BNFCO 铁氧体颗粒呈现出比较规则的六角晶形结构, 粒子尺寸不大均匀, 其长径(约 300 nm)是短径的 3~4 倍。从图 4(b)看出 PPy/BNFCO 复合物呈现出比较明显的核-壳结构。由于磁性铁氧体粒子比聚吡咯更容易吸收电子, 因此图 4(b)中颜色较深的区域为铁氧体粒子, 颜色较浅的区域为聚吡咯导电高分子层, 聚吡咯包覆层约为 30~50 nm。如果不考虑样品的立体分布和颗粒团聚度的差异, 根据复合物的颜色深浅可说明复合物中聚吡咯高分子链对铁氧体粒子起到了较好的包覆作用。

图 5 为 BNFCO (a)、 m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/2 的 PPy/

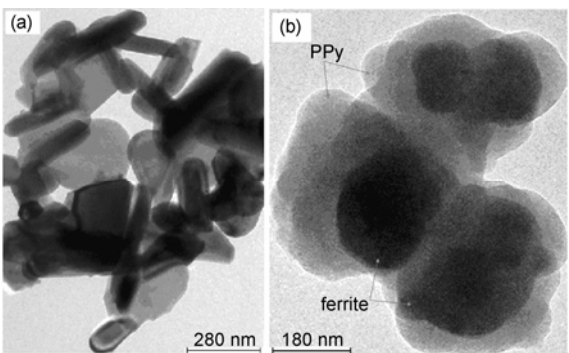


图 4 BNFCO (a), m_{py}/m_{BNFCO} 为 5/2 的 PPy/BNFCO 复合物 (b)的 TEM 照片

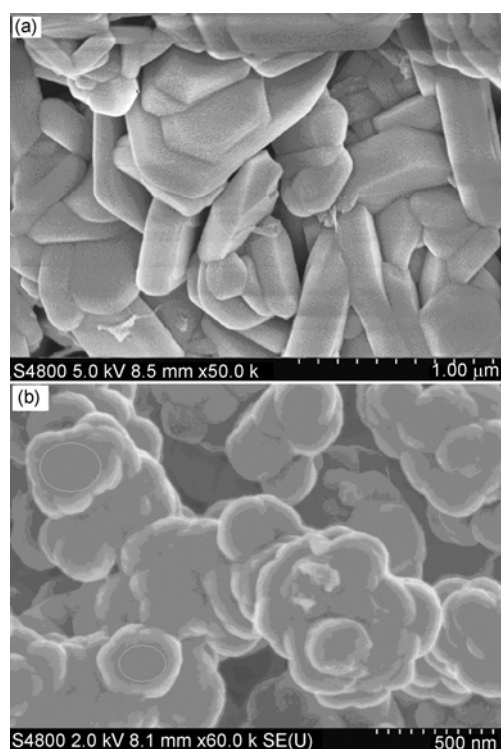


图 5 BNFCO (a), $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/2 的 PPy/BNFCO 复合物 (b) 的 SEM 照片

BNFCO 复合物 (b) 扫描电镜照片. 由图 5(a) 获悉, BNFCO 铁氧体颗粒呈明显的六边棒状结构, 晶粒取向分布比较规整. 从图 5(b) 观察到 PPy/BNFCO 复合物为球形的粒子, 根据粒子形状的变化 (六边棒状变为球形) 大致可以推测出聚吡对咯铁氧体颗粒有一定程度的包覆, 这也可从粒子颜色的深浅 (图中标记处) 得到证实.

3.5 磁学性质

图 6 是铁氧体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$) 的磁滞回线. 从图中可以看出, Nd 掺杂量对样品的磁性能有一定的影响. 从图 7 的饱和磁化强度 (M_s) 曲线可以看出, M_s 呈先增加后减小的变化, 当 Nd 含量 $x = 0.1$ 时最大. 在 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 样品中, 根据半径比规则, Nd^{3+} 优先置换 Ba^{2+} , 产生 V_{Ba}'' ; 为维持体系的氧平衡, 部分格位上的 O^{2-} 离子失去电子成为氧气进入气相, 留下的 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 维持体系的电荷平衡. 晶格中 Fe^{3+} 获得电子被还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 占据 Fe^{3+} 的位置产生非化学计量缺陷. 这个过程可用如下的 (1)~(4) 表示:

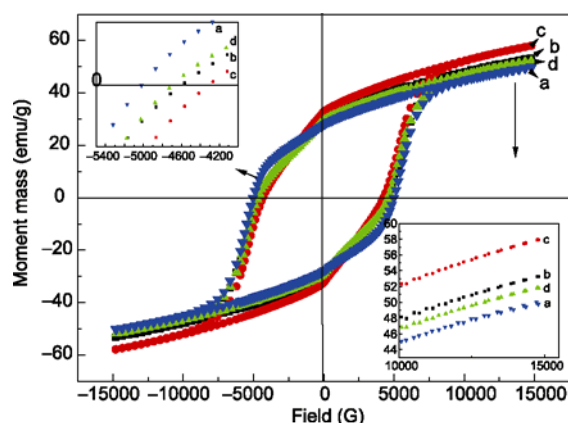
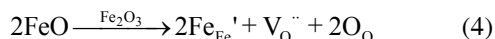
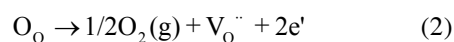
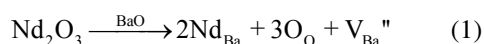


图 6 铁氧体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (a, $x=0$; b, $x=0.05$; c, $x=0.10$; d, $x=0.15$) 的磁滞回线



文献研究表明, $\text{Fe}^{3+}(3d^5, \text{高自旋})$ 被还原成 $\text{Fe}^{2+}(3d^6, \text{低自旋})$ 的过程是在八面体的 $2a$ 位上进行的^[24]. 此位的 Fe^{2+} 与四面体 $4f_1$ 位的 Fe^{3+} 发生反磁性耦合 (Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 电子的自旋反向), 其净磁矩大于 0, 产生了额外的磁性, 且随 Nd 掺杂量的增加耦合作用增强 (Fe^{2+} 的数目增加), 因此饱和磁化强度也相应的增加. 但是由于 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ 超交换作用明显小于 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 超交换作用, 随着 Nd 掺杂量的增加, 更多的高自旋 Fe^{3+} 被还原成低自旋 Fe^{2+} , 超交换作用显著减弱, 这将导致样品的饱和磁化强度减弱. 此外, Nd^{3+} 是反磁性离子, 在磁性样品中起到了一定的磁稀释作用. 因此, 当 Nd^{3+} 掺杂量超过一定的程度, 饱和磁化强度反而减弱.

从图 7 的矫顽力 (H_c) 曲线还可以看出, 钕掺杂铁氧体的 H_c 随 Nd 含量 x 增加呈现出先减小后增大的趋势, 在 $x=0.1$ 处出现了谷值. 从 Stoner-Wohlfarth 理论公式 $H_c = 2K/(\mu_0 M_s)$ ^[25] 可以发现, 在起始磁导率 μ_0 变化不大的情况下, 饱和磁化强度 M_s 和各向异性常数 K 成为影响矫顽力的主要因素. 一方面, Nd^{3+} 置换 Ba^{2+} 时, 有一部分高自旋的 Fe^{3+} 在八面体的 $2a$ 位上被还原成低自旋的 Fe^{2+} , $2a$ 位上的 Fe^{2+} 的增加将使得磁晶各向异性有所增强^[26]; 另一方面, Nd 含量 x 增加

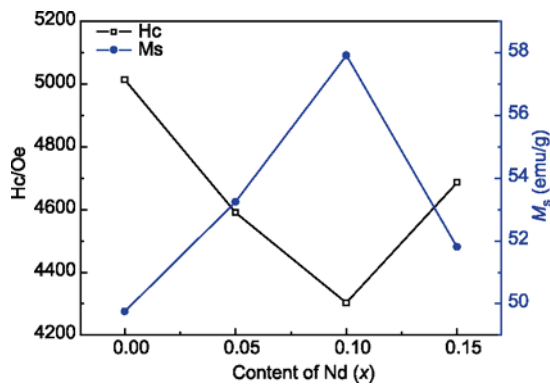


图7 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ 的 M_s 和 H_c 随 Nd 含量的变化曲线

使掺杂样品的 M_s 明显增大; 由于后者增加的幅度比前者大, 因此矫顽力随 Nd 含量 x 增加而减小, 至 $x = 0.1$ 时 M_s 达到最大, 而 H_c 出现了谷值. 但是当 Nd 含量 $x > 0.1$ 时, 生成了更多的 Fe^{2+} , 样品的磁晶各向异性增强, 而饱和磁化强度下降, 因而矫顽力反而增大.

图 8 是 BNFCO 铁氧体和 PPy/BNFCO 复合物的磁滞回线. 从磁滞回线得到的一些磁性能参数如饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)列于表 2. 从表 2 中得知, PPy/BNFCO 复合物的饱和磁化强度低于 BNFCO 铁氧体, 且随着 BNFCO 含量的增加而增加. 而矫顽力

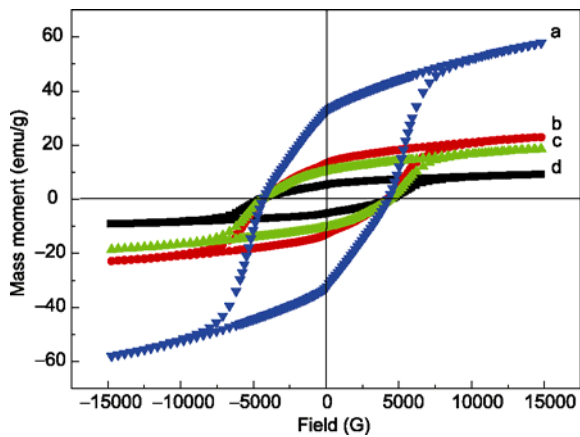


图 8 BNFCO (a), $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/3 (b)、5/2 (c) 和 5/1 (d) 的磁滞回线

表 2 BNFCO 和 PPy/BNFCO 复合物的磁性能参数

Parameter	BNFCO	PPy/BNFCO composites with $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$			对照样品 1	对照样品 2
		5/3	5/2	5/1		
M_s (emu/g)	57.94	22.29	19.09	9.18	57.91	57.96
H_c (Oe)	4299	4292	4408	4530	4293	4251

变化则不太明显.

这种磁性变化现象的可能解释是: 首先, 复合物的磁性与样品中 BNFCO 的体积分数有关, 在 PPy/BNFCO 复合物中, 聚吡咯为非磁性物质, 复合物的磁性主要是来自于磁性的 BNFCO 粒子的贡献. 由 $M_s = \varphi m_s$ [²⁷](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) 可知, BNFCO 的体积分数直接影响复合物的饱和磁化强度, 复合物中非磁性物质(聚吡咯)含量越高, 饱和磁化强度越小; 其次, 由于在复合过程中 PPy 链对 BNFCO 产生包覆作用, 相当于在磁性的晶粒间起到了隔离作用, 由此产生的退磁场也随 PPy 含量的增加而增强. 因此复合物的饱和磁化强度比纯 BNFCO 的弱, 且随 PPy 含量的增加而减小就不难理解了.

PPy/BNFCO 复合物的矫顽力跟许多因素有关如微观结构、晶粒形状、组分、磁各向异性(磁晶、应力、形状)以及磁致伸缩性等. 一方面, 在聚合反应过程中, 聚吡咯会吸附在铁氧体粒子的表面和晶粒边界上, 并在其周边不断的生长蔓延, 从而对铁氧体粒子起到了包覆作用, 这种在铁氧体与聚吡咯两相的界面处产生的界面作用, 会减小铁氧体粒子的表面各向异性; 另一方面, 沉积在铁氧体表面的聚吡咯与铁氧体之间可能存在电荷转移, 改变了铁氧体表面的电荷密度, 影响体系的电子自旋机制, 从而影响铁氧体粒子畴壁移动的阻力. 这两种因素的影响导致了复合物的矫顽力变化不是很明显.

值得一提的是, 对照试验表明, BNFCO 铁氧体在聚合前分别经吡咯的 H_3PO_4 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 H_3PO_4 溶液浸泡后, 没有发生质量和形貌上的变化, 其磁性参数的变化可以忽略不计.

3.6 电导率

表 3 为 PPy/BNFCO 纳米复合物在室温的电导率. 从表 3 中可以看出, 吡咯(Py)的相对含量对 PPy/BNFCO 复合物的电导率有较大的影响, 随着 Py 相对含量的增加, $m_{\text{py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 从 5/5 变化到 5/1, 复合物的电导率从 0.0051 S/cm 增加到 0.8672 S/cm; 纯聚合物的

表 3 PPy/BNFCO 复合物的电导率

$m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}}$	5/5	5/4	5/3	5/2	5/1	10/1	5/0
电导率(S/cm)	0.0051	0.1046	0.2086	0.4421	0.8672	2.168	5.4985

电导率比 $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}} = 5/1$ 的复合物增加了 6 倍多(从 0.8672 增加到 5.4985 S/cm). 因此, $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/1 为复合体系渗流阈值. 文献^[9, 28]也有相似的报道. 本实验结果比 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合物的电导率大^[29](含 30 wt% Fe_3O_4 的复合物, $\sigma_{\text{max}} = 0.872$ S/cm). 对本实验结果可作如下解释:

PPy 是导电聚合物, 而铁氧体是绝缘体. 对于绝缘体/导体体系, 渗流理论^[30]可以解释复合体系在渗流阈值附近的反常行为. 将一定量导电体(PPy)填充到绝缘体基体(BNFCO)中, 当导电体的相对含量较低时, 导电粒子不规则地弥散分布于绝缘相中, 由于导电相颗粒被绝缘相隔离, 所以导电相的引入对复合材料的电导率影响不大, 材料仍然保持较低的电导率; 随着导电体相对含量的增多, 导体颗粒开始相互连接而接触, 逐渐形成导电相团簇, 这些团簇相互接触而形成导电通道, 复合材料从绝缘体转变为导体, 因而复合材料的电导率迅速增大, 并发生非线性突变. 另一方面, 从绝缘体掺入到导体的角度看, 铁氧体的引入降低了吡咯的聚合度, 部分破坏共轭链的连续性和规整性, 导致 PPy 分子链的载流子迁移通路受阻. 此外, BNFCO 微粒和 PPy 共轭链之间的相互作用, 可能影响金属离子与聚合物链之间的键合作用, 从而影响聚合物链的电子密度, 导致导电性发生变化. 综上, 复合物的电导率随导电聚合物 PPy 含量的增加而增大就不难理解了.

3.7 反射损耗

图 9 描绘了样品对电磁波反射损耗的测定原理. 反射损耗按公式 $R(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right|$ 计算. 其中 Z_{in} 是电磁波从自由空间入射到材料界面处的归一化输入阻抗, $Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh(j \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{\epsilon \cdot \mu})$, $\bar{\mu}_r = \mu' - \mu''$ 和 $\bar{\epsilon}_r = \epsilon' - \epsilon''$ 是吸收媒介的相对复磁导率和复介电常数, d 是吸收层的厚度. 阻抗匹配是样品获得优良损耗性能的前提条件, 由 6 个参数 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' , f (电磁波频率) 和 d 决定. 吸收媒介的介电损耗正切值 $\tan \delta_e$ 和磁损耗正切值 $\tan \delta_m$ 取决于样品的 ϵ''/ϵ' 和 μ''/μ' 比值. 本

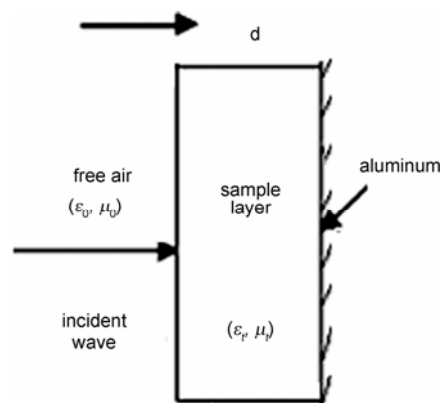


图 9 电磁波反射系数测量示意图

文用反射损耗小于 -8 dB 的频率宽定义为有效带宽.

图 10 和给出了吸收层厚度为 2 mm 的 PPy、BNFCO 和 $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 可变的 PPy/BNFCO 复合物在 8~18 GHz 频段反射损耗的最小值(反射峰值). 从图可以看出, 在 8~18 GHz 频段内, PPy 的反射损耗在 16.05 GHz 附近的反射峰值为 -19.68 dB, 有效带宽为 6.2 GHz. 而 BNFCO 的反射峰值和有效带宽分别为 -25.14 dB 和 8.23 GHz. 和 PPy 和 BNFCO 相比, PPy/BNFCO 复合物有更低的反射损耗峰值和更大的有效带宽. 从表 4 还可以获悉, 随着 BNFCO 相对含量的增加, PPy/BNFCO 复合物的反射峰值和有效带宽都呈先增大后减小的变化. 这说明复合物的反射损耗并不是 PPy 和 BNFCO 对电磁波损耗的简单加和, 而是两者协同作用的结果. 当 $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}}$ 为 5/1 时,

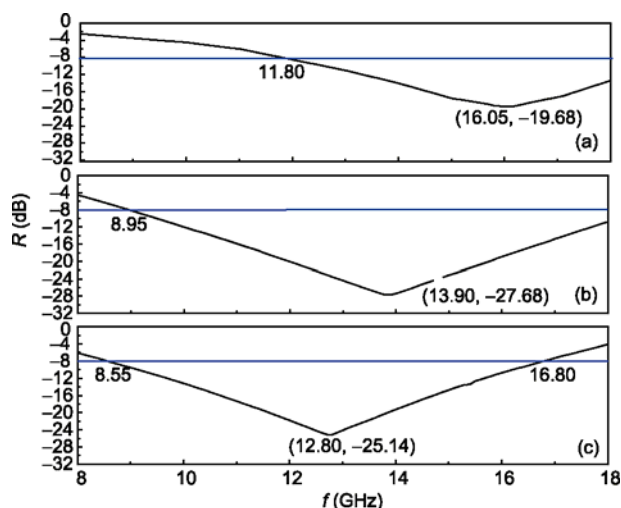


图 10 PPy (a), PPy/BNFCO 复合物 (b) 和 BNFCO (c) 在 8 ~ 18 GHz 频率范围的特征吸收

表 4 PPy, ZCGFO 和 PPy/ZCGFO 复合物厚度为 2 mm 在 8 GHz ~ 18 GHz 频率范围的反射损耗峰值和有效带宽

Samples	Minimum reflection loss (dB)	Available band width (GHz)
PPy	-19.68	> 6.2
BNFCO	-25.14	8.23
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 10/1$)	-25.94	8.96
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5/1$)	-27.68	> 9.04
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 10/3$)	-26.84	8.76
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5/2$)	-25.78	8.48
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 10/5$)	-25.46	8.32
PPy/BNFCO ($m_{py}/m_{BNFCO} = 5/3$)	-24.97	8.14

PPy/BNFCO 复合物中组分间的协同作用达到最大, 其反射峰值和有效带宽分别达到-27.68 dB 和 9.04 GHz. 本实验的吸波效果比尖晶石型的 Fe₃O₄/PANI^[10]($d = 2$ mm, 反射损耗极值-21 dB, 低于 -10 dB 的有效带宽为 4 GHz)和镍锌系^[31]Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ($d = 5\sim 6$ mm, 反射损耗极值-22 dB, 有效带宽小于 3 GHz)的更好.

众所周之, PPy 是介电损耗型吸收剂, 而 BNFCO 是磁损耗型. 在 GHz 范围内, 铁氧体的磁导率实部几乎是一常数, 而虚部接近于 0. 因此, BNFCO 的磁损耗性能主要取决于畴壁共振和自旋共振对复磁导率的贡献, 其中自旋共振对磁损耗的贡献是主要的^[32]. PPy 是磁损耗可忽略不计的非磁性物质, 其微波吸收性能可用局部的束缚电荷导致强的极化作用和界面弛豫来解释^[33, 34]. 因此, 复合物的微波吸收性质是 PPy 的极化取向和弛豫效应产生的介电损耗、BNFCO 的自旋共振以及聚合物与磁性粒子之间的界面弛豫

产生的电磁损耗之和. 由 6 个参数 ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' , f 和 d 的组合所决定.

4 结论

用溶胶凝胶法和原位聚合法分别制备了 Nd 掺杂 Ba 铁氧体(Ba_{1-x}Nd_xFe_{11.5}Cr_{0.5}O₁₉, $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 和 PPy/BNFCO 复合物. 实验结果表明 BNFCO 微粒对吡咯聚合起到了核的作用, 并且被 PPy 所包覆, 且复合物中 BNFCO 粒子与 PPy 链之间存在一定的相互作用. PPy/BNFCO 复合物的饱和磁化强度比纯铁氧体小得多, 随着复合物中 BNFCO 相对含量的增加, 饱和磁化强度增加, 而矫顽力变化却不明显. 复合物的电导率随 PPy 相对含量的增加而增大. 复合物的微波吸收性质是 PPy 的极化取向和弛豫效应产生的介电损耗、ZCGFO 的自旋共振以及聚合物与磁性粒子之间的界面弛豫产生的电磁损耗之和.

致谢 本文得到了浙江省自然科学基金项目(Y4080417)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Beaudry CL, Klein LC. Sol-gel processing of silica/Poly(vinyl acetate) (PVAc) nanocomposites. *Polym Polym Compos*, 1995, 3: 431—432

2 Shang SW, Williams JW, Soderholm KJM. Using the bond energy density to predict the reinforcing ability of a composite. *J Mater Sci*, 1992, 27: 4949—4956

3 Jimenez G, Ogata N, Kawai H, Ogihara T. Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 2211—2220

4 欧玉春, 杨锋, 庄严, 漆宗能. 在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合材料研究. *高分子学报*, 1997, 2: 199—205

5 殷亚东, 张志成, 徐相凌, 葛学武. 纳米材料的辐射合成法制备. *化学通报*, 1998, 61(12): 21—25

6 Li YJ, Anbo W, Richard C. Molecular self-assembly of TiO₂/polymer nanocomposites film. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 1385—1388

7 Sunderlanda K, Brunettia P, Spinua L, Fang JY, Wang ZJ, Lu WG. Synthesis of γ -Fe₂O₃/polypyrrole nanocomposite materials. *Mater Lett*, 2004, 58: 3136—3140

8 Liu J, Wan MX. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2734—2739

9 Özlem Y, Manoj KR, Matt A, Pankaj P, Hariharan S. Polypyrrole composites for shielding applications. *Synth Met*, 2005, 151: 211—217

10 刘归. 纳米 Fe₃O₄ 及其复合体系的微波吸收特性研究, *湖南工业大学学报*, 2008, 22(6): 2—4

- 11 Yang TY. Surface modification of M-Ba-ferrite powders by polyaniline: towards improving microwave electromagnetic response. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 9381—9385
- 12 Jiang J, Li LC, Zhu ML. Polyaniline/magnetic ferrite nanocomposites obtained by *in situ* polymerization. *React Funct Polym*, 2008, 68: 57—62
- 13 蒋静, 李良超, 徐烽, 颜冲. 聚苯胺-LiNi 铁氧体纳米复合物的原位合成及其键合机制. *化学学报*, 2007, 65: 53—58
- 14 Li LC, Xiang C, Liang XX, Hao B. $\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{1.46}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_4$ ferrite and its nanocomposites with polyaniline and polypyrrole: Preparation and electromagnetic properties. *Synth Met*, 2010, 160: 28—34
- 15 Wang YP, Li LC, Jiang J, Liu H, Qiu HZ, Xu F. Conductivity and magnetic properties of $\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Cr}_{0.5}\text{La}_{0.04}\text{Fe}_{1.46}\text{O}_4/\text{PPy}$ composites prepared by *in situ* inverse microemulsion polymerization. *React Funct Polym*, 2008, 68: 1587—1593
- 16 Song MK, Kim YT, Kim BS, Kim JW, Char K, Rhee HW. Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids. *Synth Met*, 2004, 141: 315—319
- 17 Cairns DB, Armes SP, Chehimi MM. X-ray Photoelectron spectroscopy characterization of submicrometer-sized polypyrrole-polystyrene composites. *Langmuir*, 1999, 15: 8059—8066
- 18 Kand HC, Geckeler KE. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: Effect of the preparation technique and polymer additive. *Polymer*, 2000, 41: 6931—6934
- 19 Zhang XT, Zhang J, Liu ZF, Robinson C. Inorganic/organic mesostructure directed synthesis of wire/ribbonlike polypyrrole nanostructures. *Chem Commun*, 2004, 10: 1852—1853
- 20 Bellamy LJ. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1980. 2
- 21 邓建国, 贺传兰, 龙新平, 彭宇行, 李蓓, 陈新滋. 磁性 Fe_3O_4 聚吡咯纳米微球的合成与表征. *高分子学报*, 2003, 3: 393—397
- 22 Kostic R, Rakovic D, Stepanyan SA, Davidova IE, Gribov LA. Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study. *J Chem Phys*, 1995, 102: 3104—3109
- 23 Chen W, Li X, Xue G, Wang ZQ, Zou WQ. Magnetic and conducting particles: preparation of polypyrrole layer on Fe_3O_4 nanospheres. *Appl Surf Sci*, 2003, 218: 216—222
- 24 Liu XS, Pablo HG, Huang K, Zhou SQ, Wang Y, Cai X, Sun HJ, Ma B. Research on La^{3+} - Co^{2+} -substituted strontium ferrite magnets for high intrinsic coercive force. *J Magn Magn Mater*, 2006, 305: 524—528
- 25 Song Q, John ZJ. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6165—6168
- 26 Suriya O. Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution. *Solid State Commun*, 2006, 138: 472—475
- 27 Sauzedde F, Elaissari A, Pichot C. Hydrophilic magnetic polymer latexes. 1. Adsorption of magnetic iron oxide nanoparticles onto various cationic latexes. *J Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 846—855
- 28 Deng JG, Peng YX, He CL, Long XP, Li P, Chan ASC. Magnetic and conducting Fe_3O_4 -polypyrrole nanoparticles. *Polym Int*, 2003, 52: 1182—1187
- 29 娄明连, 阚涛. 一种廉价的电波吸收材料的研究. *功能材料*, 1997, 28(4): 383—385
- 30 McLachlan DS, Blaszkiewicz M, Newnham RE. Electrical resistivity of composites. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73: 2187—2203
- 31 Hwang Y. Microwave absorbing properties of NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalysts. *Mater Lett*, 2006, 60: 3277—3280
- 32 Kwon HJ, Shin JY, Oh JH. The microwave absorbing and resonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers. *J Appl Phys*, 1994, 75: 6109—6111
- 33 Stafstrom S, Bredas JL, Epstein AJ, Woo HS, Tanner DB, Huang WS, MacDiarmid AG. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 1464—1467
- 34 Zuo F, Angelopoulos M, MacDiarmid AG, Epstein AJ. Ac conductivity of emeraldine polymer. *Phys Rev B*, 1989, 39: 3570—3578

Controlled synthesis of PPy/ $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ composites and its electrical-magnetic property

LI LiangChao, WANG YuPing, TONG GuoXiu, HAO Bin, LIANG XiaoXi & CHEN KeYu

Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract: Nd-doped Ba ferrite powders ($\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$, $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) were obtained by a sol-gel method, and $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ with good magnetic property was chosen as magnetic core to prepare polypyrrole/ $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (PPy/BNFCO) composites with different ferrite contents by *in situ* polymerization method. The structures, morphology, electromagnetic property of ferrite powders and composites were characterized by powder X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectra, four-probe instrument, vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer. It was found that Nd contents markedly affected the magnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ ferrites. The results also indicated that the PPy/BNFCO composites had obvious core-shell structure. The saturation magnetization of composites increases with increasing of BNFCO content, electrical conductivity is directly proportional to the PPy content, and the seepage threshold of the composite system locate in $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}}$ equal to 5/1. The reflection loss of composites and the effective bandwidth for electromagnetic wave were attributed to the synergistic effect between PPy and BNFCO. The PPy/BNFCO composites with $m_{\text{Py}}/m_{\text{BNFCO}} = 5/1$ have a maximum synergy between its components, show a maximum reflection loss of -27.68 dB at 13.9 GHz and an available bandwidth of 9.04 GHz. It was suggested the PPy/BNFCO composites can be used as a advancing absorption and shielding materials for electromagnetic wave due to their favorable microwave absorption properties.

Keywords: Ba-ferrite, Nd-doped, polypyrrole, electromagnetic property, reflection loss