

# Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料的原位合成与性能研究

Study of *In-situ* Synthesis and Properties of  
Ni-Zn-La Ferrite / Polyaniline Nanocomposite

徐兴文,赵海涛,张 罡,李喜坤

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院,沈阳 110159)

XU Xing-wen,ZHAO Hai-tao,ZHANG Gang,LI Xi-kun

(School of Materials Science and Engineering,Shenyang

Ligong University,Shenyang 110159,China)

**摘要:** 采用超声场下原位聚合法制备了 Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料。其结构、形貌和电磁性能分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和 HB8510 网络矢量分析仪进行了研究。结果表明:盐酸掺杂后的聚苯胺是部分结晶的;Ni-Zn-La 铁氧体与聚苯胺分子链之间存在某些相互作用;与聚苯胺相比,Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料的复介电常数的实部  $\epsilon'$  值减小、虚部  $\epsilon''$  值增大、介电损耗角正切值  $\tan\delta_\epsilon$  增大。在高于 8.4GHz 的频率范围内,Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料的复磁导率的虚部  $\mu''$  值和磁损耗角正切值  $\tan\delta_m$  均高于聚苯胺。

**关键词:** Ni-Zn-La 铁氧体;聚苯胺;纳米复合材料;电磁性能

**中图分类号:** TB332;TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)11-0005-04

**Abstract:** The Ni-Zn-La ferrite/ polyaniline nanocomposite was prepared by *in-situ* polymerization method under the ultrasonic field. The structural characteristics, morphology and electromagnetic properties of the composites were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and HP8510 network analyzer, respectively. The results indicate that HCl doped polyaniline has some degree of crystallinity. There is some interaction between the Ni-Zn-La ferrite particles and polyaniline chains. The imaginary part of complex permittivity and dielectric loss tangent of the Ni-Zn-La ferrite/ polyaniline nanocomposite are higher than those of polyaniline. The real part of permittivity is less than polyaniline. The imaginary part of complex permeability and magnetic loss tangent of the Ni-Zn-La ferrite/ polyaniline nanocomposite are higher than those of polyaniline above 8.4GHz.

**Key words:** Ni-Zn-La ferrite; polyaniline; nanocomposite; electromagnetic property

微波吸收材料广泛应用于隐身技术,微波通信,环保科学等方面,可有效改善电磁环境,抑制电磁干扰、辐射、泄露,是国内外学者深入研究和开发的新型功能材料<sup>[1]</sup>,国内外学者已有不少相关研究报道<sup>[2-5]</sup>。导电高分子具有可分子设计、结构多样化、电磁参量可调、易复合加工和低密度等优点,因此是极有价值的轻质微波吸收和屏蔽材料。目前聚苯胺已成为最受关注的导电高分子品种之一<sup>[6-8]</sup>。具有尖晶石结构的 Ni-Zn 铁氧体由于具有高电阻率,在磁电子学高频领域一直有重要应用<sup>[9,10]</sup>,可用作防电磁波辐射设备及隐身材料中的吸波剂。稀土元素镧因具有特异的电磁性能常作为添加剂加在其他吸波材料中,用以调节吸波材料的吸收性能<sup>[11]</sup>。

电损耗型聚苯胺与磁损耗型纳米铁氧体复合能从理论上制备具有磁损耗与电损耗两种吸波功能的材料,加上纳米颗粒本身的吸波性能,从而能合成质轻、宽频等性能优异的吸波材料。因此,本工作用高分子凝胶法制备纳米 Ni-Zn-La 铁氧体,然后采用超声场下原位聚合法制备 Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺复合物,并对复合物的结构、形貌及电磁性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$ 的制备

采用高分子凝胶法制备  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  (简称为 NZLFO)<sup>[12]</sup>;分别取 10mL 0.1856mol/L 的

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液,并按计算的化学计量比称取一定量的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液加入到烧杯中,经搅拌和超声分散后形成均匀、稳定的溶液;在搅拌下将 2g 丙烯酰胺和 0.4g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入烧杯中后,放入 80℃ 恒温水浴锅中,加入少量  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (引发剂)使其慢慢成胶,然后放入干燥箱中 90℃ 烘干 12h。在 600℃ 下煅烧可制得  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  铁氧体。

### 1.2 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合材料的制备

采用超声场下原位聚合法制备  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4/\text{PANI}$  (简称为 NZLFO/PANI) 复合物。将 0.01mol 蒸馏提纯后的苯胺 (An) 和 0.1mol/L 盐酸 (HCl) 分别加入到 50mL 蒸馏水中,搅拌溶解后于 250mL 三口烧瓶中低速搅拌混合,边搅拌边加入适量的 NZLFO ( $w_{\text{NZLFO}} : w_{\text{An}} = 10$ ),待 An 和 NZLFO 在溶液介质中分散均匀后在超声环境中于冰水浴下 30min 内向混合液中滴加 0.1M 的过硫酸铵 (APS) 水溶液 50mL,低速搅拌的同时开超声反应 1h,关掉超声继续反应 5h。将分散液用过量丙酮沉淀,将析出的墨绿色物质用乙醇、丙酮和蒸馏水抽滤洗涤至无色后,在 60℃ 下进行真空干燥。用此方法制备出纯聚苯胺进行比较。

### 1.3 表征

物相分析用 PW-3040 型衍射仪,范围 20~80°。用 EM 420 透射电子显微镜观察铁氧体粉体的形貌,高压 100kV。采用 S-3400N 型扫描电镜观察复合粉体的形貌,加速电压 25kV。用 HB8510 矢量网络分析仪对试样在 8.2~12.4GHz 频率范围的复介电常数和复磁导率进行测量。复介电常数的表达式为  $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ ,复磁导率的表达式为  $\mu = \mu' - j\mu''$ 。介电损耗角正切值为  $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ,磁损耗角正切值为  $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相结构与微观形貌分析

图 1 为铁氧体、铁氧体/聚苯胺和聚苯胺的 XRD 谱图。从图 1(a)中可以看到谱线呈现出一定锐峰,分别对应着 (220), (311), (222), (400), (333) 和 (440) 晶面的衍射角,可以确认有立方晶系尖晶石结构的 NZLFO 晶相生成。从图 1(b)中可以看出,聚苯胺在  $2\theta = 24.98^\circ$  处出现宽衍射峰,这表明 HCl 掺杂后的聚苯胺是部分结晶的。图 1(c)表明铁氧体/聚苯胺复合粉中既存在 NZLFO 的特征衍射峰,又存在聚苯胺的宽衍射峰。与纯 NZLFO 相比,复合粉中衍射峰的相对强度减弱,这表明聚苯胺包覆层对 NZLFO 铁氧体

的结晶度有一定的影响。

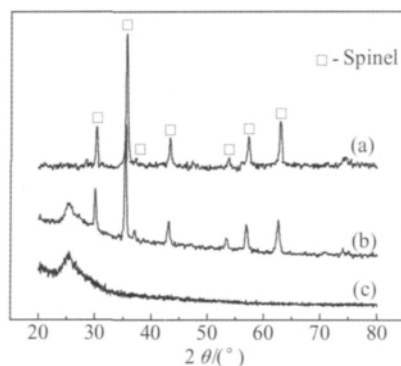


图 1 铁氧体(a)、铁氧体/聚苯胺(b)和聚苯胺(c)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NZLFO(a), NZLFO/PANI (b) and PANI (c)

600℃ 煅烧的 NZLFO 铁氧体的透射电镜照片如图 2 所示。可以看到, NZLFO 铁氧体粉呈球形结构,均匀分散,粒径为 30~60nm。图 3 为铁氧体/聚苯胺复合粉的扫描电镜照片。从图中可以看到,复合粉呈球形结构,粒径较小。

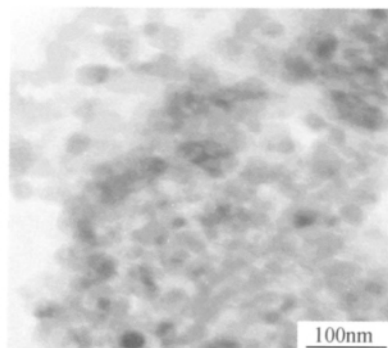


图 2 铁氧体透射电镜照片

Fig. 2 TEM micrograph of NZLFO

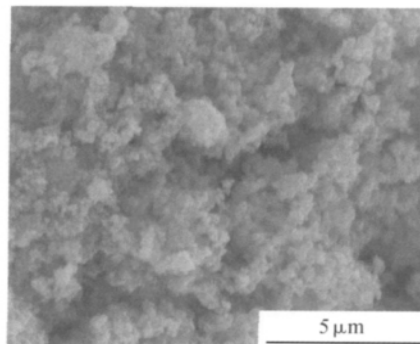


图 3 铁氧体/聚苯胺复合粉的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM micrograph of NZLFO/PANI composite

### 2.2 紫外-可见光谱分析

图 4 为聚苯胺和 Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺复合粉的紫外光谱图。可以看出, PANI 紫外光谱中在

327nm 和 628nm 处出现两个强吸收峰。其中,327nm 峰归属于 PANI 分子链上苯环的  $\pi-\pi^*$  跃迁,而 628nm 峰来自 PANI 链上苯环向醌环的转化<sup>[13]</sup>。NZLFO/PANI 复合粉的紫外光谱中的吸收峰出现在 332nm,较 PANI 的吸收峰发生了一定的红移。上述结果表明,在 NZLFO 与 PANI 分子链之间可能存在相互作用。这种作用既包括静电作用,也包括铁氧体表面的氧原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<sup>[14]</sup>。

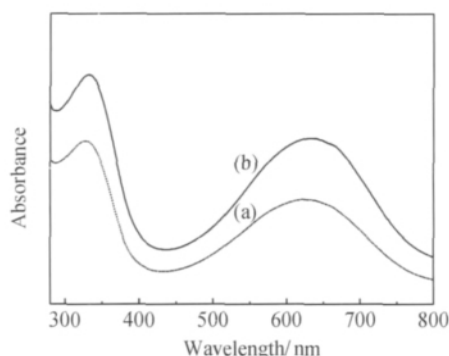


图4 聚苯胺(a)和铁氧体/聚苯胺复合粉(b)的 UV-vis 谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of PANI (a) and NZLFO/PANI composite powders (b)

### 2.3 电磁性能分析

图 5 为聚苯胺和 Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺复合粉的复介电常数和介电损耗角正切值随频率变化曲线。由图 5(a)可以看出,在整个 X 波段,PANI 的复介电常数的实部  $\epsilon'$  值大于 NZLFO/PANI 复合材料的  $\epsilon'$  值。PANI 的  $\epsilon'$  值随频率的增加而降低,呈现出比较好的频率特性,这有利于实现阻抗匹配,展宽频带。NZLFO/PANI 复合材料的  $\epsilon'$  值呈现出波动性。由图 5(b)可以看出,NZLFO/PANI 复合材料的复介电常数的虚部  $\epsilon''$  值远高于聚苯胺,其  $\epsilon''$  值在 8.2 GHz 处具有最大值 270.96。在整个 X 波段,纯 PANI 的  $\epsilon''$  的平均值为 80.25。

从图 5(c)中可以看出,PANI 的介电损耗角正切  $\tan\delta_e$  值在整个 X 波段范围内变化不大,平均值为 1.35。PANI 的介电损耗主要是由材料的极化现象引起的,包括定向极化和界面极化,其中定向极化起主要作用<sup>[15]</sup>。盐酸掺杂的 PANI 中存在许多正负电荷的偶极,这些偶极的定向极化增加了材料的介电损耗。在 8.2~12.4GHz 频率范围内,NZLFO/PANI 的  $\tan\delta_e$  值较大,在 10.8GHz 处具有最大值 21.97。NZLFO/PANI 复合材料的介电损耗不仅来自于聚苯胺,同时也有铁氧体的贡献。铁氧体的电性能主要是由于界面极化和本征电偶极子极化引起的。本征电偶极子极化

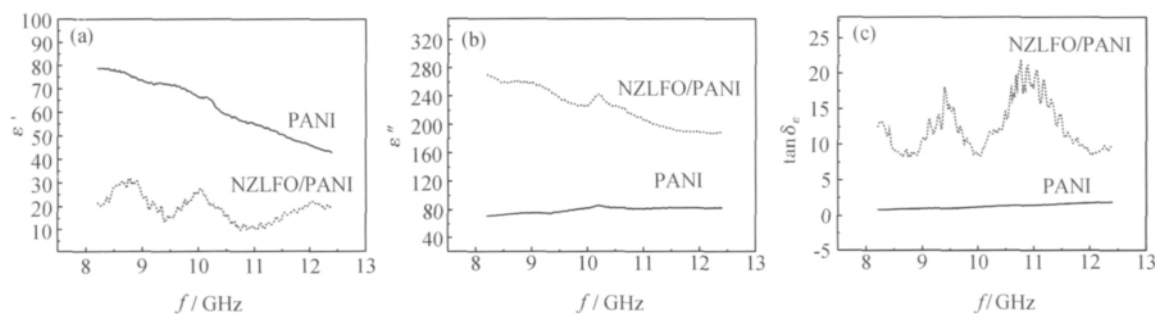


图5 聚苯胺和铁氧体/聚苯胺复合粉的复介电常数和介电损耗角正切值随频率变化曲线

Fig. 5 Complex permittivity and dielectric loss tangent versus frequency for PANI and NZLFO/PANI

主要源于电子的跃迁。在尖晶石结构的铁氧体中,氧离子按立方紧密堆积排列,金属离子则分布在氧离子的间隙中,间隙分为四面体位(A 位)和八面体位(B 位)。在 Ni-Zn 铁氧体中,由于  $\text{Ni}^{2+}$  有强烈趋势占据 B 位, $\text{Zn}^{2+}$  占据 A 位,而  $\text{Fe}^{3+}$  分布于 B 位和 A 位之间,因此,阳离子的分布情况为  $(\text{Zn}_x^{2+}, \text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Ni}_{1-x}^{2+}, \text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ ,其中,()代表 A 位、[]代表 B 位。Ni-Zn 铁氧体掺杂 La 元素后, $\text{La}^{3+}$  将优先进入 B 位取代  $\text{Fe}^{3+}$ ,这样会有更多的  $\text{Fe}^{3+}$  变为  $\text{Fe}^{2+}$ ,而  $\text{Fe}^{2+}$  比  $\text{Fe}^{3+}$  更容易极化,随着  $\text{Fe}^{2+}$  量不断增加,界面极化会增大。

图 6 是聚苯胺和 Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺复合粉的复磁导率和磁损耗角正切值随频率变化曲线。从图 6(a)中可以看出,在 8.2~9.9GHz 和 10.9~11.5GHz 频率范围内,NZLFO/PANI 复合粉的  $\mu'$  值高于 PANI,其在 9.1GHz 处具有最大值 0.26。图 6(b)结果表明,在 8.4~12.4GHz 的频率范围内,NZLFO/PANI 复合粉的  $\mu''$  值高于 PANI,其值在 0.03~0.08 之间。图 6(c)中可以看出,在 8.4~12.4GHz 的频率范围内,NZLFO/PANI 复合粉的磁损耗角正切值  $\tan\delta_m$  高于 PANI。铁氧体属于磁损耗材料,磁性元素  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间的交换使尖晶石型铁

氧体出现亚铁磁性。此外, Ni-Zn 铁氧体掺杂 La 元素后,  $\text{La}^{3+}$  将优先进入 B 位取代  $\text{Fe}^{3+}$ 。 $\text{La}^{3+}$  进入到铁氧

体尖晶石结构中, 其 4f-3d 电子耦合改善了铁氧体的磁晶各向异性, 从而提高了铁氧体的磁损耗<sup>[16]</sup>。

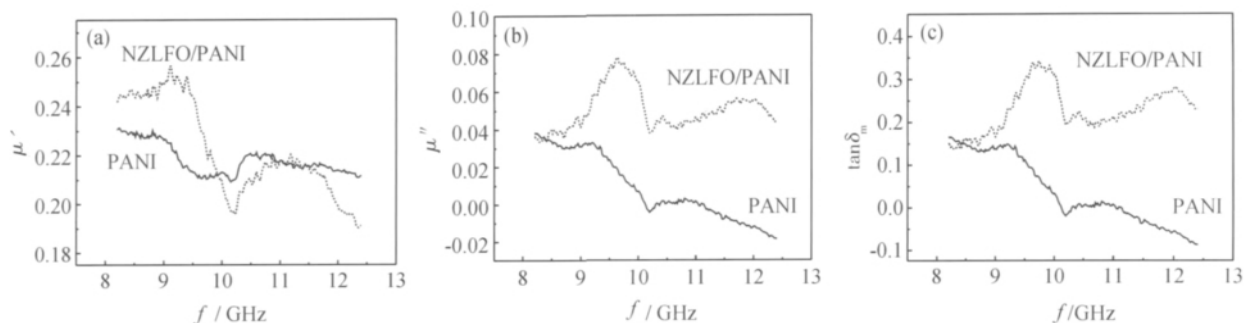


图 6 聚苯胺和铁氧体/聚苯胺复合粉的复磁导率和磁损耗角正切值随频率变化曲线

Fig. 6 Complex permeability and magnetic loss tangent versus frequency for PANI and NZLFO/PANI

### 3 结论

(1) HCl 掺杂后的聚苯胺是部分结晶的。Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>La<sub>0.05</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 铁氧体粉呈球形结构, 均匀分散, 粒径为 30~60nm。聚苯胺包覆层对 Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>La<sub>0.05</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> 铁氧体的结晶度有一定的影响。

(2) 在铁氧体与聚苯胺分子链之间可能存在相互作用。这种作用既包括静电作用, 也包括铁氧体表面的氧原子与聚苯胺分子链形成的氢键作用。

(3) 与聚苯胺相比, Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料的复介电常数的实部  $\epsilon'$  值减小、虚部  $\epsilon''$  值增大、介电损耗角正切值  $\tan\delta_\epsilon$  增大。在 8.4~12.4GHz 的频率范围内, Ni-Zn-La 铁氧体/聚苯胺纳米复合材料的复磁导率的虚部  $\mu''$  值和磁损耗角正切值  $\tan\delta_m$  均高于聚苯胺。

#### 参考文献

- [1] 云月厚, 刘永林, 张伟. 化学共沉淀法制备的纳米 Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> 铁氧体微波吸收特性研究[J]. 材料工程, 2008, (3): 58-62.
- [2] 徐坚, 熊惟皓, 曾爱香, 等. 稀土元素在磁性吸波材料中的应用研究进展[J]. 稀土, 2004, 25(6): 68-73.
- [3] 阮圣平, 吴凤清, 吴永伟, 等. 钕铁氧体纳米复合材料的制备及其微波吸收性能[J]. 物理化学学报, 2003, 19(3): 275-277.
- [4] MESHARAMA M R, NAWAL K A, BHAROTI, et al. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271(2-3): 207-214.
- [5] 毛卫民, 方鲲, 吴其晔, 等. 导电聚苯胺/羰基铁粉复合吸波材料[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 11-14.
- [6] PHANG S W, HINO T, ABDULLAH M H, et al. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104(2-3): 327-335.
- [7] WU K H, TING T H, WANG G P, et al. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 483-488.
- [8] 王鹏, 王庆昭, 王剑, 等. 聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料的制备及吸波性能研究[J]. 高分子学报, 2006, (9): 1100-1105.
- [9] WU K H, TING T H, LIU C I, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bamboo charcoal core-shell nanocomposites[J]. Compos Sci Technol, 2008, 68(1): 132-139.
- [10] 王九经, 郁黎明, 曹世勋, 等. 镍锌铁氧体薄膜的显微结构和低温磁性[J]. 功能材料, 2005, 36(12): 1855-1858.
- [11] 谢伟, 程海峰, 唐耿平, 等. 稀土吸波材料的吸波机理与研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 291-293.
- [12] ZHAO H T, ZHANG G, MA R T. Synthesis and electromagnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with lanthanum[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2010, 8(3): 101-105.
- [13] LI L C, JIANG J, XU F. Synthesis and ferrimagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite[J]. Materials Letters, 2007, 61(4-5): 1091-1096.
- [14] 李元勋, 刘颖力, 张怀武. 聚苯胺钕铁氧体纳米复合材料的制备、表征及性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(3): 640-644.
- [15] ABBAS S M, DIXIT A K, CHATTERJEE R, et al. Complex permittivity and microwave absorption properties of BaTiO<sub>3</sub>-polyaniline composite[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 123: 167-171.
- [16] JIANG J, AI L H, LI L C. Synthesis and characterization of polyaniline-based nanocomposites containing magnetic Li-Ni-La ferrite[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(34-36): 1733-1736.

基金项目: 辽宁省教育厅资助项目(1810362); 辽宁省自然科学基金资助项目(20082046)

收稿日期: 2010-12-13; 修订日期: 2011-07-02

作者简介: 徐兴文(1972-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事功能材料研究, 联系地址: 辽宁省沈阳市浑南新区南屏中路 6 号 沈阳理工大学材料学院(110159), E-mail: zht95711@163.com