

聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备及电磁性能^{*}

马瑞廷^{1**} 周 莉² 赵海涛¹ 张 罡¹

(¹ 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110168)

(² 辽宁石油化工大学材料与化学学院 抚顺 113001)

摘 要 采用高分子凝胶法制备尖晶石型 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 原位聚合法制备纯聚苯胺和聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料. 使用傅立叶红外光谱 (FTIR)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)、X 射线衍射仪 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对复合材料进行了表征. FTIR 和 XRD 的结果表明样品为纯聚苯胺和聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. UV-Vis 光谱表明聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 苯环上的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 分别红移了 23 nm 和 5 nm. TEM 照片可知, 聚苯胺和聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粒子的平均粒径分别约为 50 nm 和 70 nm. 在 8.2 ~ 12.4 GHz 测试频率范围内, 聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 ε'' 数值在 9.2 ~ 12.3 之间, u'' 数值在 0.15 ~ 0.16 之间; 聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 介电损耗低于纯聚苯胺, 而磁损耗高于纯聚苯胺.

关键词 纳米材料, 聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 电磁性能

随着现代科技的迅猛发展, 尤其是电磁波对环境带来的危害和第 4 代“隐身”战机投入实战, 导致电磁兼容, 电磁屏蔽和微波吸收等技术越来越引起材料研究人员极大的关注^[1,2]. 传统的微波吸收材料主要包括金属和铁氧体等材料, 它们拥有好的机械性能和微波吸收性能, 而缺点是密度大, 易腐蚀^[3]. Abbas 等^[4]研究表明, 导电聚苯胺具有质量轻, 抗腐蚀性强, 环境稳定性好等特性, 但聚苯胺仅属于介电材料, 它的磁损耗几乎是零, 因此难于作为单一的微波吸收材料使用. 近年来, 导电聚苯胺与无机磁性纳米粒子形成的复合物, 因其不仅具有导电聚合物的导电性、柔韧性和机械加工性, 还具有无机纳米粒子的磁性能、机械强度和硬度, 因而被广泛应用在电磁屏蔽及微波吸收材料等领域, 在已成功合成的具有电磁功能的复合物^[5~9]中, 具有良好的磁性能和化学稳定性的钴锌铁氧体 ($\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) 与聚苯胺的复合材料尚鲜见报道. 本文采用原位聚合法制备了聚苯胺/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的纳米复合物, 并对其结构及电磁性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用聚丙烯酰胺凝胶法制备纳米 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$ -

Fe_2O_4 铁氧体^[10]. 在水溶液中采用原位聚合法制备聚苯胺 (PAN1)/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合物, 制备过程是将带有电动搅拌器的三口圆底烧瓶放入超声波清洗机中, 以保证整个聚合反应始终在超声波环境中进行. 在电动搅拌下, 将 0.93 g 苯胺单体 (分析纯) 和 1.63 g 十二烷基苯磺酸 (DBSA, 化学纯) 溶解在含有 50 mL 蒸馏水的烧瓶中, 然后将 0.1395 g $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体加入到上述溶液中, 电动搅拌 30 min. 用冰覆盖住烧瓶以确保聚合反应在 0℃ 下进行, 在 1 h 之内, 将过硫酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS], 先溶解在 50 mL 蒸馏水中作为氧化剂均匀地加入到上述溶液中, 继续反应 8 h. 最后, 将溶液用蒸馏水和丙酮过滤、洗涤 3 次, 直到滤液变得澄清为止, 以去除复合物剩余的 DBSA 和 APS. 为了对比, 采用上述过程制备纯的聚苯胺.

1.2 样品表征

物相分析在 Philips analytical X-ray Service Hot Line 上进行, 测试条件为铜靶, $\lambda = 0.15418$ nm, 电压 35 kV, 扫描速率 0.1 (°)/s, 范围 (2θ) 15° ~ 70°; Philips EM 420 透射电子显微镜测量粉体的形貌, 高压 100 kV; 美国 NICOLET 公司的傅立叶变换红外光谱仪 (AVATAR-360, FTIR) 分析产物的红外吸收峰; 紫外可见吸收光谱仪

* 2009-10-07 收稿, 2009-12-23 修稿; 辽宁省博士启动基金 (基金号 181987、4130203、5225103) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

mrt-1118@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09311

(TU1901, UV-Vis) 分析产物的紫外吸收峰. 采用波导法测量产物的电磁参数(ϵ' , ϵ'' , μ' , μ''), 测试频率为 8.2 ~ 12.4 GHz, 所使用的仪器为 HB8510B 矢量网络分析仪.

2 结果与讨论

2.1 X-ray 分析

图 1(a) ~ (c) 分别为 PANI, PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的 X-ray 谱图. 对于图 1(a), $2\theta = 20.2^\circ$ 和 25.3° 处出现宽的衍射峰为结晶态 PANI 的特征衍射峰^[11]. 由图 1(b) 可以看出, 不仅 PANI 的特征衍射峰存在, 而且在 $2\theta = 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.0^\circ, 53.4^\circ, 57.1^\circ$ 和 62.5° 处出现的尖锐衍射峰, 与 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (图 1c) 的衍射峰位置完全相同, 分别对应着立方尖晶石型 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 (220), (311), (400), (422), (511) 和 (440) 晶面, 与立方尖晶石型 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的标准谱图 (JCPDS 卡号 22-1086) 一致, 这表明该样品是由 PANI 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 组成.

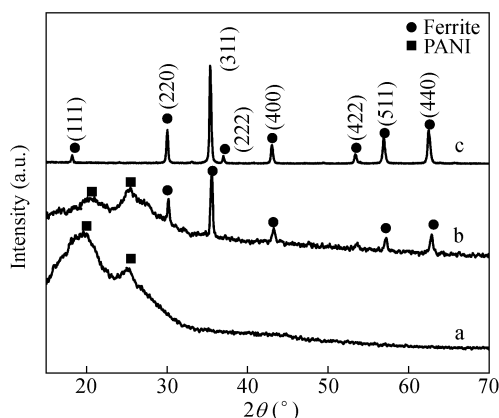


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the nanocomposites
a) PANI; b) PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; c) $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

2.2 TEM 分析

图 2(a), (b) 分别为 PANI 和 PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粒子的 TEM 照片. 由图 2 可以看出, 2 个试样的粒子接近于球形, 粒子平均直径约为 50 和 70 nm, 这是因为粉体的制备过程始终是在超声场下进行, 超声场产生的空化效应和冲击辐射可能为苯胺 (ANI) 单体聚合提供更多的活化中心, 在反应开始时就形成较多的反应中心, 从而细化了粒子, 而且超声波的作用导致了粒子没有明显的团聚现象.

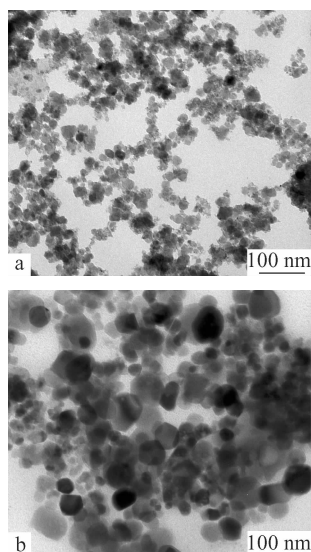


Fig. 2 TEM microphotographs of the nanocomposites
a) PANI; b) PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

2.3 FTIR 分析

图 3(a), 3(b) 分别为 PANI 和 PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的红外光谱图, 两个样品在波数为 1558 和 1463 cm^{-1} 处均显示了苯环和醌环的伸缩振动峰. 从图 3(a) 可以看到聚苯胺的红外特征峰出现在波数分别为 1558, 1463, 1296, 1236, 1116 和 794 cm^{-1} 处. 在 1558 和 1463 cm^{-1} 处的吸收峰分别为苯环和醌环的 C=C 双键的伸缩振动峰, 1236 cm^{-1} 的吸收峰为聚苯胺长链上 C—N 键的伸缩振动, 在 1116 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为 N=Q=N (Q 表示醌环) 的振动峰, 上述表明制备的样品为聚苯胺. 此外, 在 794 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上 1,4 双取代的 C—R 键伸缩振动峰, 在 3434 和 1296 cm^{-1} 处的吸收峰为聚苯胺中 N—H 键的伸缩振动^[12]. 在 1029 cm^{-1} 处的吸收峰为 S=O 双键的伸缩振动峰, 表明 DBSA 参与了反应^[13]. 由 PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (图 3b) 的红外光谱可以看出, 与纯 PANI 相比, PANI/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的苯环上的 N—H (1299 cm^{-1}) 和 C—N (1242 cm^{-1}) 及 N=Q=N 键 (1120 cm^{-1}) 向高频移动, 即发生了红移, 而且吸收峰的强度也变弱; 上述结果表明 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 与 PANI 长链间存在相互作用, 减弱了 N—H, C—N 和 N=Q=N 键的相互作用, 从而导致了上述吸收峰的红移. 此外, 在 506 cm^{-1} 处的吸收峰为尖晶石结构的 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 四面体位置上的 Fe—O 的特征伸缩振动峰^[14]. 这也表明样品由 PANI 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 组成.

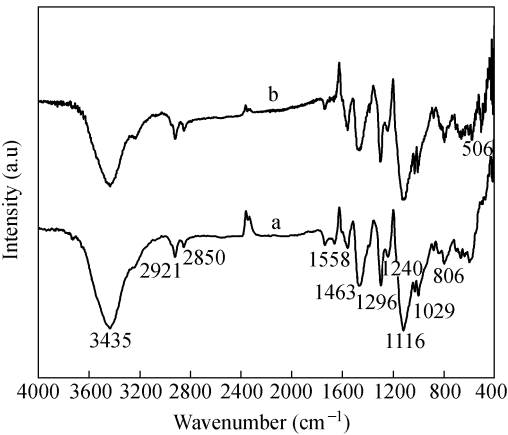


Fig. 3 FTIR spectrum of the nanocomposites
a) PANI; b) PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为 PANI 和 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的紫外可见吸收光谱. 从图 4(a)可以观察到在 335 nm 和 623 nm 有 2 个吸收峰,为聚苯胺的特征吸收峰. 在 335 nm 处的吸收峰是苯环的 π (成键轨道)- π^* (反键轨道)的电子跃迁吸收,在 623 nm 处的吸收峰是 n(非键轨道)- π^* (反键轨道)的电子跃迁吸收^[15, 16]. 从图 4(b)可以观察到 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 苯环上的 π (成键轨道)- π^* (反键轨道)和 n(非键轨道)- π^* (反键轨道)分别红移了 23 和 5 nm,可能是因为 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 和 PANI 之间发生了 σ - π 共轭,从而减弱了苯环上 π^* (反键轨道)的能量,同时也减弱了苯环和醌环上 π - π^* 电子跃迁的能量,因此导致了复合物紫外可见吸收峰的红移.

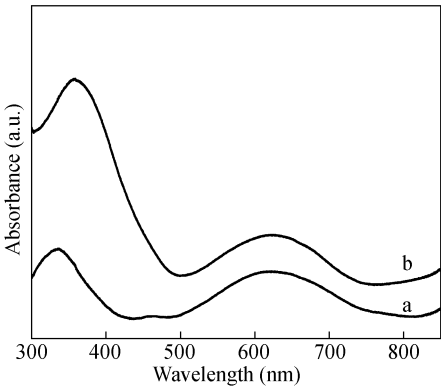


Fig. 4 UV-Vis spectra of the nanocomposites
a) PANI; b) PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

2.5 电磁性能

图 5 为 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, PANI 和 PANI/

Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄的介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')随测试频率变化曲线. 从图中可以看出,在测试频率范围内,Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ' 数值在 3.8 ~ 3.9 之间,纯 PANI 的 ϵ' 数值在 18.6 ~ 19.8 之间, PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ' 数值在 17.8 ~ 18.9 之间;Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ'' 数值在 0.6 ~ 0.7 之间,纯 PANI 的 ϵ'' 数值在 12.0 ~ 15.7 之间, PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ'' 数值在 9.2 ~ 12.3 之间. PANI 的介电性能主要是有材料的极化现象引起的,包括诱导极化和弛豫极化,其中诱导极化起决定作用^[4]. PANI 被十二烷基苯磺酸质子化后,材料结构中存在许多正负电荷的偶极,这些偶极的定向极化增多了材料的介电损耗.

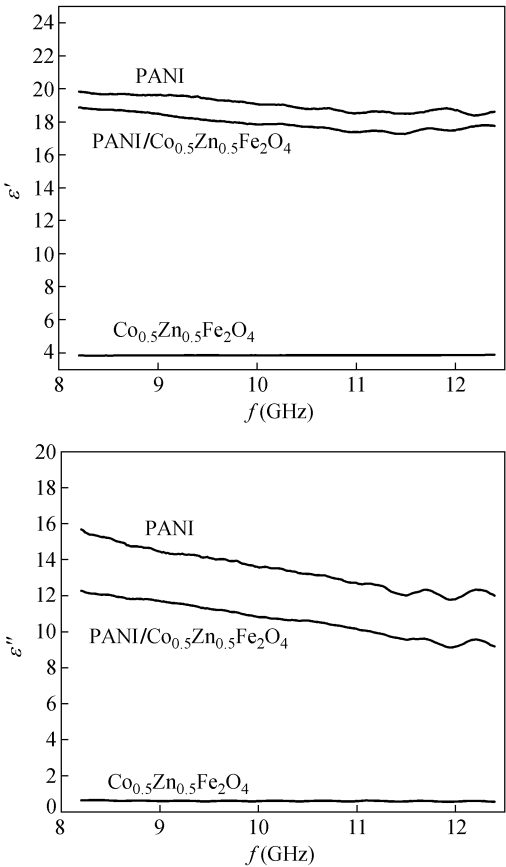


Fig. 5 Real part (ϵ') and imaginary part (ϵ'') of permittivity of the Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, PANI and PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

从图中还可以看出,纯 PANI 的 ϵ' 和 ϵ'' 均明显的高于 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄,这是因为导电性较差的粒子 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的引入会削弱质子酸的有效掺杂,同时也会减弱 PANI 分子链间的相互作用,限制电荷的有效离域,这样就阻碍了 PANI 分子链上和分子链间载流子的传输^[7],因此

PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 复合物的介电性能降低. 文献^[17]报道的 PANI, 在 8.6 ~ 12.0 GHz 的频率范围内介电常数 ϵ' 数值在 7.5 ~ 8.5 之间, 介电常数 ϵ'' 在 1.5 ~ 2.0 之间, 本文制备的 PANI 和 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ' 和 ϵ'' 明显高很多, 表现出良好的介电性能.

图 6 为 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, PANI 和 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 复数磁导率实部(μ')和虚部(μ'')和随测试频率变化曲线. 从图中可以看出, 在测试频率范围内, PANI 的 μ' 和 μ'' 分别约为 1 和 0, 这表明

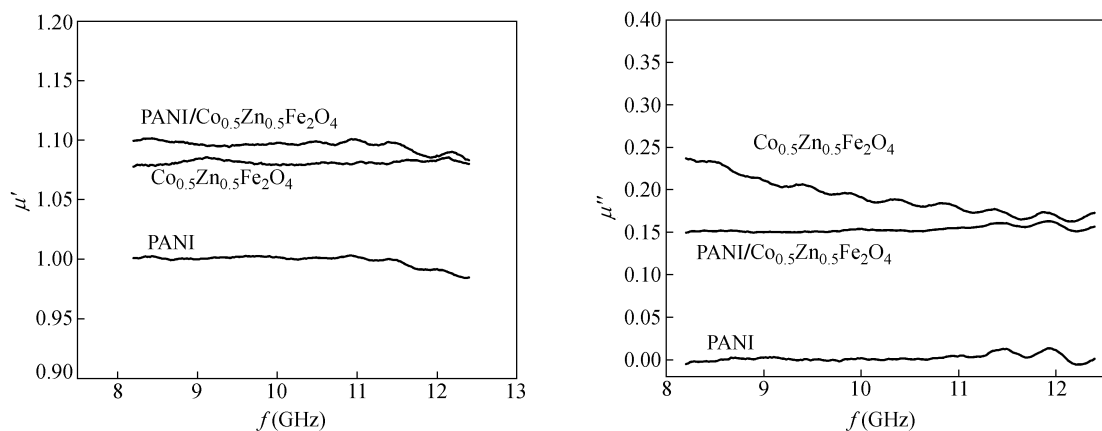


Fig. 6 Real part (μ') and imaginary part (μ'') of permittivity of the Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, PANI and PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

3 结 论

采用原位聚合法进行了聚苯胺/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 纳米复合材料的制备研究, 并考查了复合材料的电磁性能. X-ray 物相分析表明复合材料由聚苯胺和 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 组成; TEM 结果可知, 聚苯胺和聚苯胺/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 粒子的平均粒径分别约为 50 和 70 nm; 与纯聚苯胺相比, 聚苯

PANI 为单一的介电材料, 不具有磁损耗; Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 和 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 μ' 和 μ'' 数值相近, 均高于纯的 PANI, 很明显这是加入了 Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 所导致的. 尖晶石型铁氧体具有复杂的立方晶格, 在 (Zn²⁺Fe³⁺)[C_{0.5}²⁺Fe³⁺]_{0.5}O₄ 铁氧体中, Zn²⁺ 和 Fe³⁺ 占据四面体位置, 而 Co²⁺ 和 Fe³⁺ 占据八面体位置, 由于 Zn²⁺ 和 Co²⁺ 之间的超交换作用, 使尖晶石型铁氧体出现亚铁磁性^[18], 因此 PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 复合物表现出较好的磁损耗.

胺/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的苯环上的 π - π^* 和 n- π^* 电子跃迁吸收分别红移了 23 和 5 nm; 在测试频率范围内, 聚苯胺/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 具有介电损耗 (ϵ'') 和磁损耗 (μ''), 聚苯胺/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的 ϵ'' 数值在 9.2 ~ 12.3 之间, μ'' 数值在 0.15 ~ 0.16 之间, 制备的纳米复合材料在微波吸收和微波屏蔽方面具有潜在的应用价值.

REFERENCES

- Limura S, Kato T, Hyodo T. J Magn Magn Mater, 2007, 312(1): 181 ~ 186
- Xie J L, Han M G, Chen L. J Magn Magn Mater, 2007, 314(1): 37 ~ 42
- Phang S W, Hino T, Abdullah M H, Kuramoto N. Mater Chem Phys, 2007, 104: 327 ~ 335
- Abbas S M, Kixit A K, Chatterjee R, Goel T C. Mater Sci Eng B, 2005, 123: 167 ~ 171
- Li B W, Shen Y, Yue Z X, Nan C W. J Magn Magn Mater, 2007, 313: 322 ~ 328
- Hsieh T H, Ho K S, Huang C H, Wang Y Z, Chen Z L. Synth Met, 2006, 156: 1355 ~ 1361
- Su Bitao(苏碧桃), Zuo Xianwei(左显维), Hu Changlin(胡常林), Lei Ziqiang(雷自强). Journal of Physics Chemistry(物理化学学报), 2008, 24(10): 1932 ~ 1936
- Phang S W, Tadokoro M, Watanabe J, Kuramoto N. Curr Appl Phys, 2008, 8(3-4): 391 ~ 394
- Cao Huiqun(曹慧群), Li Shangjiao(李上娇), Hu Huiyuan(胡惠媛), Liu Jianhong(刘剑洪). Journal of Shenzhen University Science and Engineering(深圳大学学报理工版), 2008, 25(1): 35 ~ 38

10 Ma R T, Tian Y W, Zhao H T, Zhang G, Zhao H. J Mater Sci Technol, 2008, 24(4): 628 ~ 632

11 Han Y G, Kusunose T, Sekino T. Synth Met, 2008, 159(1-2): 123 ~ 131

12 Li L C, Jiang J, Xu F. Mater Lett, 2007, 61: 1091 ~ 1096

13 Li X G, Huang M R, Zeng J F, Zhu M F. Colloids and Surf A: Physicochem Engineer Aspects, 2004, 248: 111 ~ 120

14 Birajadar D S, Devatwal U N, Jadhav K M. J Mater Sci, 2002, 37: 1443 ~ 1448

15 Zhang Guirong(张贵荣), Zhang Aijian(张爱健), Wang Huan(王欢), Liu Xiuli(刘秀丽), Lu Jiaxing(陆嘉星). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (1): 41 ~ 47

16 Yavuz A G, Uygun A, Bhethanabotla V R. Carbohydr Polym, 2009, 75: 448 ~ 453

17 Abbas S M, Chandra M, Verma A, Chatterjee R, Goel T C. Composites: Part A, 2006, 37: 2148 ~ 2154

18 Peng C H, Hwang C C, Wan J, Tsai J S, Chen S Y. Mater Sci Eng B, 2005, 117(1): 27 ~ 36

PREPARATION AND ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF
POLYANILINE/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ NANOCOMPODITES

MA Ruiting¹, ZHOU Li², ZHAO Haitao¹, ZHANG Gang¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168)

(² School of Materials & Chemistry, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001)

Abstract Spinel Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite was synthesized by polyacrylamide gel method with acrylamide as monomer and *N,N'*-methylenediacrylamide as lattice agent. Polyaniline (PANI) and PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposites were prepared by *in situ* polymerization in aqueous solution. The nanocomposites were characterized using Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), Ultraviolet-Visible spectrometer (UV-Vis), X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscope (TEM). The results of FTIR and XRD confirmed the formation of PANI and PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposites. The UV-Vis spectrometer study showed that the absorption peaks of PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composite had a red shift of 23 and 5 nm, respectively, as compared with those of PANI. The average particle sizes of PANI and PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ were estimated to be about 70 and 90 nm by TEM, respectively. The complex permittivity ($\epsilon' - j\epsilon''$) and the complex permeability ($\mu' - j\mu''$) of the nanocomposites were measured in X-band (8.2 ~ 12.4 GHz). The results showed that PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ had both electric loss (ϵ'') and magnetic loss (μ''). The ϵ'' values of PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ were from 9.2 to 12.3, and the μ'' values of PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ were from 0.15 to 0.16 within 8.2 ~ 12.4 GHz. The ϵ'' values of PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ were lower than that of pure PANI, whereas the μ'' values of PANI/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ were higher than that of pure PANI.

Keywords Nanomaterials, Polyaniline/Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, Electromagnetic properties