

原位聚合法制备聚吡咯-钴铜锌铁氧体复合材料 及其电磁性能^{*}

马瑞廷^{**} 王 晓 蒋 丹 赵海涛

(沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110159)

摘 要 采用自蔓延燃烧法和原位聚合法分别制备纳米 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体和聚吡咯 (PPy)- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料. 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 对材料的结构和形貌进行表征, 使用波导法和振动样品磁强计 (VSM) 研究了材料的介电性能、微波吸收性能和磁性能. 结果表明, 制得了纯相的尖晶石结构 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体, 少量 Cu^{2+} 离子替代了铁氧体八面体位置上的 Co^{2+} 离子, 使得材料的晶格常数减小; 2 种粉体粒子分散性较好, 它们的平均粒径分别约为 15 nm 和 50 nm; 在 5.0 ~ 20.0 GHz 频率范围内, PPy- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的反射损耗在 -16.25 dB 到 -20.27 dB 之间, 且在 18 GHz 处出现极大值 -20.27 dB, 带宽为 2.0 GHz (最强峰的半高宽), PPy- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的反射损耗明显大于铁氧体; PPy- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的饱和磁化强度 (M_s) 和剩余磁化强度 (M_r) 分别为 12.9 A/g 和 4.29 A/g, 小于 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的相应值, 但复合材料的矫顽力大于 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的, 为 38.96 kA/m.

关键词 复合材料, 铁氧体, 介电性能, 磁性能

随着电磁屏蔽技术的发展, 材料工作者越来越重视微波吸收材料的研究, 尖晶石型铁氧体具有良好的电磁、磁光、吸波及催化性能^[1-5], 将 Cr^{3+} , La^{3+} 和 Mn^{2+} 等离子掺杂到铁氧体中, 能够较好的改善铁氧体的性能^[6-8]. Xu 等^[6] 在纳米 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 中掺杂 La^{3+} 制备了 $\text{Ba}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 铁氧体, 发现铁氧体的晶格常数随着 La^{3+} 的增加而逐渐增大, 且介电性能和微波性能均明显提高. Sathishkumar 等^[7] 用共沉淀法合成了 Ni^{2+} 离子掺杂钴锌铁氧体, 研究了 Ni^{2+} 引入对钴锌铁氧体的晶格常数和介电常数的影响.

具有共轭双键的聚吡咯 (PPy) 具有合成方便、电导率较高、抗氧化性好等优点, 将聚吡咯与铁氧体复合在一起, 可以达到吸收互补、拓宽频带, 因而备受关注^[9-13]. Xiao 等^[9] 论述了掺杂磁性晶体的 PPy 复合物的发展历程, 对聚吡咯的合成方法、物理性能及应用前景进行了深入研究, 发现材料的电磁性能及微波吸收性能与磁性晶体的掺杂量有密切联系. 李良超等^[10] 制备了 PPy- $\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{1.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}_4$ 纳米复合物, 考察了 PPy

的含量对材料的电导率和饱和磁化强度的影响, 复合物的最大反射损耗为 -16.6 dB; Elsa 等^[11] 运用共离子效应, 成功合成了聚吡咯-铁氧体复合材料, 分析了形成的胶囊化结构的优异性能.

本文采用原位聚合法制备了 PPy- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料, 考察了 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的加入对 PPy- $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的介电损耗、反射损耗和磁性能的影响, 研究内容目前国内外鲜见报道.

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸铁, 硝酸锌, 硝酸钴, 硝酸铜, 柠檬酸, 吡咯 (经减压蒸馏后待用), 过硫酸铵 (APS), 油酸, 无水乙醇, 丙酮, 氨水, 以上药品均为分析纯.

1.2 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的制备

用自蔓延燃烧法制备 $\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体. 将 3.51 g 柠檬酸溶解在 15 mL 蒸馏水中, 将溶液在恒温磁力搅拌器搅拌 15 min, 超声波清洗器中振荡 15 min. 按照化学计量比 0.7:0.1:

^{*} 2014-01-23 收稿, 2014-03-12 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51303108) 和沈阳市重点实验室建设基金 (基金号 141125) 资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: mrt-1118@163.com

0.2:2.0 分别量取 14 mL、0.1856 mol·L⁻¹ Co(NO₃)₂, 4 mL、0.0928 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂, 8 mL、0.0928 mol·L⁻¹ Zn(NO₃)₂ 和 10 mL、0.7424 mol·L⁻¹ Fe(NO₃)₃ 溶液,将配好的金属离子溶液缓慢的加入到柠檬酸溶液中,超声振荡 15 min,再恒温磁力搅拌 15 min,向溶液中缓慢滴加氨水,溶液 pH 值达到 7,将装有溶液的烧杯放在调温加热套中加热,蒸发水分至溶液体积为原体积的 1/3 时,将其转移到坩埚中,继续蒸发溶液至出现自蔓延燃烧现象.燃烧结束,干锅内呈现膨胀疏松的粉状物,将其 700 ℃ 灼烧 3 h,得到 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}-Fe₂O₄ 铁氧体粉体,采用相同方法制备了 Co_{0.8}-Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体粉体.

1.3 聚吡咯-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的制备

原位聚合法制备含 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 质量分数为 10% 的 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 纳米复合材料.称取 0.2972 g Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体,放入到含有 2.76 mL 吡咯和 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,将三口烧瓶固定到超声波清洗器(TCX-500W 型,济宁天宇超声机械设备有限公司)中电动搅拌 50 min 后,加入 5 mL 油酸为表面活性剂,继续搅拌 1 h,同时加入冰块覆盖整个三口烧瓶,当温度降到 0 ℃ 左右时,用恒压滴液漏斗向乳液中加入 100 mL 0.3987 mol·L⁻¹ 的过硫酸铵溶液,1 h 内滴加完毕.继续搅拌 8 h 使聚合反应充分,整个过程在超声场下进行.加入 200 mL 丙酮,静置 12 h 后抽滤,用无水乙醇、蒸馏水清洗 3 遍,至滤液透明.滤饼 60 ℃ 真空干燥 3 h,制得 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 纳米复合材料.

1.4 表征

采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析产物的物相(CuKα 辐射,靶电压,40 kV,靶电流,100 mA,步长 0.02(°)/min,扫描速度 7(°)/min);使用 Philips EM 420 透射电子显微镜观测粒子的形貌,高压 100 kV;在 5~20 GHz 频率范围内,使用矢量网络分析仪(E5071C)测量产物的介电常数和反射率;使用 VSM-220 振动样品磁强计测量产物饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c)(施加的最大磁场为 0.19 kA/m).

2 结果与讨论

2.1 复合材料的晶型结构和形貌

图 1 为 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a)、Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b) 和 Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (c) 的

XRD 图谱.由图 1 可以看出,谱线 c 在 $2\theta = 18.1^\circ, 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.0^\circ, 53.4^\circ, 57.1^\circ, 62.5^\circ$ 出现了尖锐的衍射峰,分别对应着立方尖晶石的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,与 XRD 标准卡片(JCPDS 22-1086)相一致,未发现其它衍射峰,表明所得粉体为纯相的尖晶石型 Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体.由图 1 中谱线 b 可以看出,随着铜离子的引入,(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面的位置向右移动,根据晶格常数计算公式^[14];

$$\alpha = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2\sin\theta}$$

式中 h 、 k 和 l 为最强峰(311)的晶面指数.计算得出,Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的晶格常数为 $\alpha = 0.8410$ nm,Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的晶格常数为 $\alpha = 0.8364$ nm,由于少量 Cu²⁺ 替代了八面体位置上的 Co²⁺,使得产物的晶格常数减小.这是因为晶格常数 α 值依赖于晶格中二价阳离子的有效半径,Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的分子式可以写成 (Zn_{0.2}²⁺-Fe_{1-x}³⁺)[Co_{0.8}²⁺Fe_{1+x}³⁺]O₄,其中 Zn²⁺ 占据尖晶石结构中四面体 A 位置,Co²⁺ 占据八面体 B 位置,而 Fe³⁺ 占据 A 位置和 B 位置^[15].由于 Co²⁺、Cu²⁺ 离子的有效半径分别为 0.0745 nm 和 0.0730 nm,所以,Cu²⁺ 取代 Co²⁺ 后铁氧体的晶格常数减小.

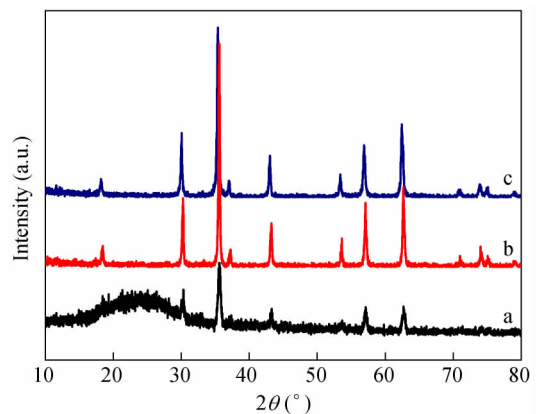


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}-Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a), Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b) and Co_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (c)

由图中 1 谱线 a 可以看出,在 $2\theta = 23^\circ$ 附近出现了弥散的宽衍射峰,与 PPy 的特征峰相吻合,同时出现尖晶石型的特征衍射峰,且其衍射峰强度比纯 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体的衍射峰强度减弱,这表明所得产物是 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄

复合材料。

图 2(a)和 2(b)分别为 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}-Fe₂O₄ 复合材料和 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体 TEM 照片,由图 2 可见,2 种粉体粒子分散性较好,平均粒径分别约为 50 nm 和 15 nm。

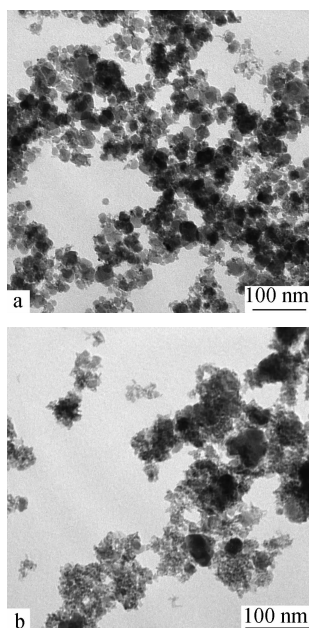


Fig. 2 TEM photographs of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b)

2.2 红外光谱分析

图 3 为 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) 和 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b) 的红外光谱图。由图 3 谱线 b 可以看出,在约为 576 cm⁻¹ 处有 1 个明显的吸收峰,其为 Fe—O 键的特征伸缩振动峰,是铁氧体四面体的特征振动吸收^[16]。谱图中 3436、1641、1106 cm⁻¹ 处的吸收峰对应着试样吸收空气

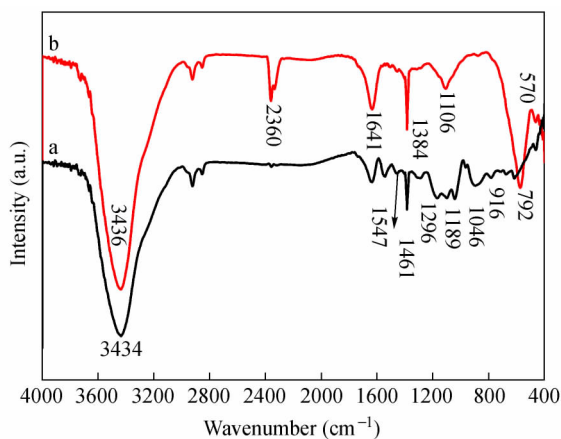


Fig. 3 FTIR spectra of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b)

中的微量水分子而形成—OH 键的拉伸、震动、变形模式^[17]。由谱线 a 可以看出 3434 cm⁻¹ 对应 N—H 伸缩振动吸收峰,1296、1046 和 1189 cm⁻¹ 对应 C—H 面内变形振动吸收,916 cm⁻¹ 和 792 cm⁻¹ 对应于 C—H 面外弯曲振动吸收,1547 cm⁻¹ 和 1461 cm⁻¹ 分别对应于 PPy 环的反对称和对称伸缩振动吸收峰^[18],表明样品为 PPy;同时铁氧体红外图谱的伸缩振动峰在谱线 a 中也能一一对应,表明合成了 PPy-铁氧体复合材料,这与 XRD 的结果是一致的。

2.3 材料的介电损耗和反射率

PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) 和 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b) 的介电损耗角正切 $\tan\delta (= \epsilon''/\epsilon')$ 随测试频率的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可见,在测试频率范围内,PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 和 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的介电损耗角正切分别在 0.73 ~ 1.37 之间和 0.15 ~ 0.56 之间,复合材料的介电损耗角正切显著增大,这是因为聚吡咯是介电损耗型材料,在 Py 被氧化成 PPy 时,其主链形成极化子,在电磁场的作用下,极化子在聚合物分子中位置可以定向移动,由于电磁场的震荡,在球形铁氧体表面的 PPy 中的电流形成涡流,电能转化为热能而损耗掉^[19],所以聚吡咯的引入使得铁氧体的介电损耗明显提高。

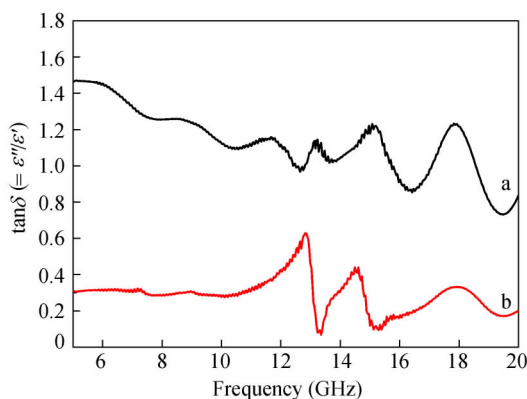


Fig. 4 Dielectric loss curves of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b)

PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) 和 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b) 的反射损耗随测试频率的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可见,Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体的反射率数值在 -8.40 dB 到 -9.95 dB 之间,PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的反射损耗的数值在 -16.25 dB 到 -20.27 dB 之间,且在 18 GHz 附近出现极大值 -20.27 dB,明显大于铁氧体的

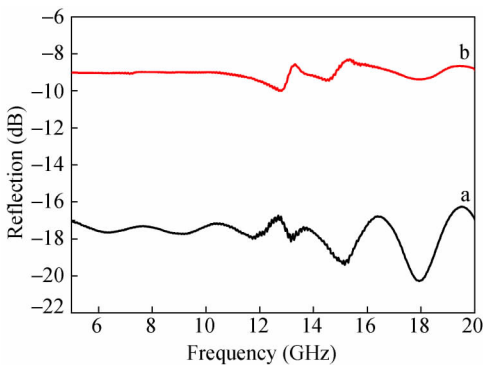


Fig. 5 Reflection loss curves of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b)

反射损耗.铁氧体的磁损耗主要取决于畴壁共振和自旋共振对复磁导率的影响,其中自旋共振起主要作用^[9];PPy为介电损耗型吸波材料,它的微波吸收性能可以用局部的束缚电荷导致强的极化作用和界面弛豫来解释^[20],PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}-Fe₂O₄复合材料的微波吸收性能是PPy的极化取向、弛豫效应产生的介电损耗和Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}-

Fe₂O₄铁氧体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损耗之和,导致其反射损耗明显增大.

2.4 磁性能

PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) 和 Co_{0.7}Cu_{0.1}-Zn_{0.2}Fe₂O₄(b) 铁氧体的磁滞回线如图 6 所示.从图 6 中可以得到材料的饱和磁化强度 M_s 、剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 等磁性参数如表 1 所示.从表 1 可见,Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体的 M_s 、 M_r 均远远大于 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的,但 H_c 却小于 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的.这是因为在 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 中磁性能主要是 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄磁性粒子在发挥作用,而 PPy 的引入,使得磁性粒子成为不连续相,从而使其磁性能减弱.而对于矫顽力来说,获得最大矫顽力的理想条件即材料粒子均为单畴的,由于铁氧体被聚吡咯包覆后,形成了较多的单畴粒子,从而使得复合物的矫顽力比 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的大.

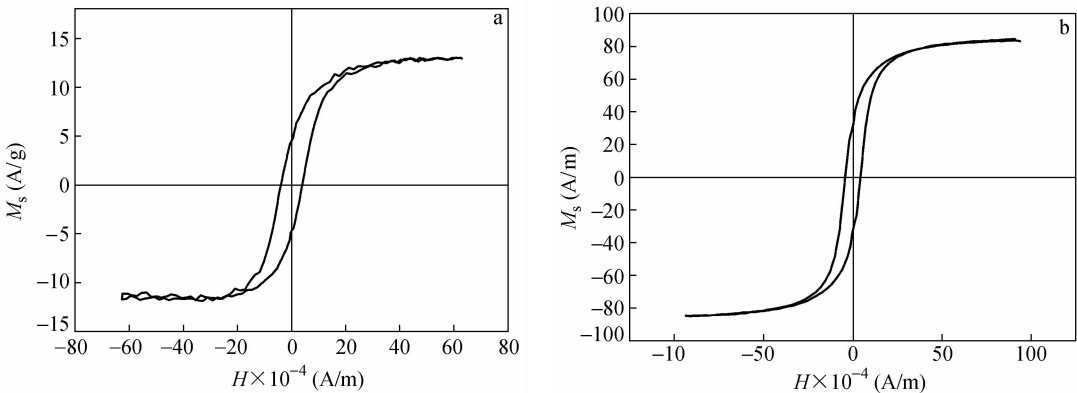


Fig. 6 Hysteresis loops of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (b)

Table 1 Magnetic parameters of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ (a) and Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄

Magnetic parameters of the sample	PPy-Co _{0.7} Cu _{0.1} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	Co _{0.7} Cu _{0.1} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄
M_s (A/g)	12.9	836.0
M_r (A/g)	4.29	333.5
H_c (kA/m)	38.96	361.6

3 结论

制备了纯相的 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体和 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 复合材料,2 种材料粒径分布较均匀,平均粒径分别约为 15 nm 和 50 nm.

复合材料 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的介电损

耗和反射损耗均高于单纯的 Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体的,在外加电场作用下,复合材料 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 的 M_s 、 M_r 均低于 Co_{0.7}Cu_{0.1}-Zn_{0.2}Fe₂O₄ 铁氧体的,但 H_c 却高于 PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄铁氧体的.

REFERENCES

- 1 Thomassin J M, Jérôme C, Pardoën T, Bailly C, Huynen I, Detrembleur C. *Mater Sci Eng A*, 2013, 74 (7) : 211 ~ 232
- 2 Girgis E, Wahsh M M, Othman A G, Bandhu L, Rao K V. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6 (1) : 1 ~ 8
- 3 Vincent G H, Anton G, Chen Y J, Soack D Y. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321 : 2035 ~ 2047
- 4 Singh N, Agarwal A, Sanghi S, Khasa S. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324 (16) : 2506 ~ 2511
- 5 Rani R, Sharma S K, Pirotta K R, Knobel M, Thakur S, Singh M. *Ceram Int*, 2012, 38 (3) : 2389 ~ 2394
- 6 Xu J J, Yang C M, Zou H F, Song Y H, Gao G M, An B C, Gan S C. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321 (19) : 3231 ~ 3235
- 7 Sathishkumar G, Venkataraju C, Sivakumar K. *Mater Sci Appl*, 2010, 1 : 19 ~ 24
- 8 Ayyappan S, John P, Baldev R. *Chem Phys*, 2009, 15 : 712 ~ 717
- 9 Xiao H M, Fu S Y. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16 : 2097 ~ 2112
- 10 Li Liangchao(李良超), Hao Bin(郝斌), Xiang Chen(向晨), Tong Guoxiu(童国秀), Chen Keyu(陈柯宇). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2010, 68 (6) : 583 ~ 589
- 11 Roh J S, Chi Y S, Kang T J, Nam S W. *Text Res J*, 2008, 78 (9) : 825 ~ 835
- 12 Elsa E S, Ramiro R, Silvia E. *Phys B: Condensed Matter*, 2008, 320 (1) : 257 ~ 260
- 13 Basiruddin S K, Saha A, Pradhan N, Jana N R. *J Phys Chem C*, 2010, 114 (25) : 11009 ~ 11017
- 14 Hwang C C, Tsai J S, Huang T H. *Mater Chem Phys*, 2005, 93 (2-3) : 330 ~ 336
- 15 Kim C K, Lee J H, Katoh S, Murakami R, Yoshimura M. *Mater Res Bull*, 2001, 36 : 2241 ~ 2250
- 16 Kong Sifang(孔丝纺), Wen Xiufang(文秀芳), Pi Pihui(皮丕辉), Cheng Jiang(程江), Yang Zhuoru(杨卓如). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (2) : 168 ~ 173
- 17 Srivastava M, Singh J, Yashpal M, Gupta D K, Mishra R K, Tripathi S, Ojha A K. *Carbohydr Polym*, 2012, 89 (3) : 821 ~ 829
- 18 Zhang X T, Zhang J, Liu Z F, Robinson C. *Chem Commun*, 2004, 10 : 1852 ~ 1853
- 19 Wang Y, Huang Y, Wang Q, He Q, Chen L. *Appl Surf Sci*, 2012, 259 : 486 ~ 493
- 20 Stafström S, Bredas J L, Epstein A J, Woo H S, Tanner D B, Huang W S. *Phys Rev Lett*, 1987, 59 (13) : 1464 ~ 1469

Electromagnetic Properties of Polypyrrol-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ Nanocomposites Prepared by *in situ* Polymerization

Rui-ting Ma*, Xiao Wang, Dan Jiang, Hai-tao Zhao

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110159)

Abstract The nanocrystalline Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrites and the polypyrrol (PPy)-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanocomposites were prepared by self-propagating combustion method and an *in situ* polymerization method, respectively. The structure and morphology of the synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), and the dielectric, microwave absorbing and magnetic capability of the two materials were studied by wave-guide method and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. The results show that the pure spinel Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrites are obtained and a small amount Co²⁺ ions of the octahedron ferrites are replaced by Cu²⁺ ions, which results in the reduce of lattice constant of the Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrites. The two powders both have good dispersity and the average size of the two kinds of particles is about 15 nm and 50 nm, respectively. In the measuring frequency range of 5.0 ~ 20.0 GHz, the reflection loss of PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ composites is between -16.25 and -20.27 dB, and the reflection loss maximum value is about -20.27 dB at 18.0 GHz with a bandwidth of 2.0 GHz (full frequency width at about a half of the peak response), which is obviously higher than that of the Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrites. The saturation magnetization (M_s) and remanent magnetization (M_r) of the PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ composites are 1.29 emu/g and 0.429 emu/g, respectively, which are smaller than those of the Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrite. But the coercive force (H_c) of the PPy-Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ composites, which is 38.96 kA/m, is greater than that of the Co_{0.7}Cu_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ ferrite.

Keywords Composites, Ferrite, Dielectric properties, Magnetic properties

* Corresponding author: Rui-ting Ma, E-mail: mrt-1118@163.com