

• 研究论文 •

$\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /聚邻甲基苯胺复合物的制备和电磁性能

肖秋实 许青青 李良超* 仇海珍 陈海峰 许峰

(浙江师范大学物理化学研究所 化学系 金华 321004)

摘要 用化学沉淀法和原位聚合法分别制备了 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体纳米粒子和 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体/聚邻甲基苯胺复合微粒(ZMNF/POT). 通过现代测试技术表征了样品组成、结构、形貌和电-磁性能. 结果表明, POT 对 ZMNF 粒子具有较好的包覆作用; 复合物电导率与 POT 的含量成正比, 而磁性能与 ZMNF 粒子的含量相关; 在 1~15 MHz 频段内, POT 和 ZMNF/POT 复合物的介电损耗与其电导率表现出一致性; 复合物具有可观的磁损耗, 比磁介质型 ZMNF 的大, 且 ZMNF 含量为 31.74 wt% 的复合物的磁损耗最大, 有望作为屏蔽和吸收电磁波材料获得应用.

关键词 聚邻甲基苯胺; $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 电导率; 磁性能; 电磁损耗

Preparation and Electrical-magnetic Properties of $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /poly(*o*-toluidine) Composites

Xiao, Qiushi Xu, Qingqing Li, Liangchao* Qiu, Haizhen

Chen, Haifeng Xu, Feng

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and their poly(*o*-toluidine) composites (ZMNF/POT) were prepared by a chemical precipitation method and an *in situ* polymerization method, respectively. Their composition, structure, morphology, conductivity and magnetic properties were characterized by means of modern testing technology. The results showed that the ZMNF particles were covered well by the POT, the conductivity of composites were mainly attributed to the POT content, while their magnetic properties were related to the ZMNF content. In the range of 1~15 MHz, the dielectric loss and conductivity of the POT and ZMNF/POT composites had better consistency with their conductivity; the magnetic loss of the composites was quite considerable and superior to that of the magnetic type ZMNF, and reached the maximum when the content of ZMNF is 31.74 wt% in the composites. The composites are hoped to used as advancing microwave absorption and shielding materials.

Keywords poly(*o*-toluidine); $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; conductivity; magnetic properties; electro-magnetic loss

导电聚合物/铁氧体复合物是一类由电介质和磁介质组成的复合微粒, 它们除了兼具导电聚合物和铁氧体各自的特点外, 还表现出新的功能特性, 如损耗和衰减电磁波等, 这是由于存在磁极化和电极化之间的相互作用

用^[1~5]. 该类复合物已引起人们的广泛关注, 并有可能在传感器、隔离器、示波器、变压器和抗电磁干扰(EMI)等领域获得广泛的应用^[6~9].

锰锌铁氧体类软磁材料因其具有高磁导率、低矫顽

* E-mail: sky52@zjnu.cn

Received June 20, 2011; revised November 1, 2011; accepted December 14, 2011.

The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21071125) and the Science and Technology Key Project of Zhejiang Province (No. 2010C11053).

国家自然科学基金(No. 21071125)和浙江省科技计划重大专项(No. 2010C11053)资助项目.

力和低功率损耗等性能,常被用来制造高频变压器、感应器、记录磁头和噪声滤波器等^[10]。锰锌铁氧体的组成对其磁性能有较大的影响,本课题组^[11]研究了镍取代锰锌氧体($\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)的组成与磁性能的关系,结果表明镍取代量对样品的磁性能影响较大,其中 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的饱和磁化强度最大。

邻甲基苯胺是苯胺的衍生物,其聚合物的电性能与聚苯胺相似^[12,13];甲基在苯环上的取代能够降低聚苯胺链的刚性,减小分子链间作用力,提高溶解性,这对于改善母体材料的应用性能具有重要意义。

将具有磁功能特性的 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体和具有电功能特性、柔顺性的聚邻甲基苯胺以一定方式复合,期望获得电磁性能和加工性能优良的复合物。基于此设想,利用原位聚合的方法,将磁性的 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZMNF)纳米粒子分散在邻甲基苯胺(OT)中,在引发剂作用下,使吸附的邻甲基苯胺单体(OT)在磁性粒子表面发生聚合,形成外层导电聚合物(POT)包覆内层 ZMNF 磁性粒子的 ZMNF/POT 复合物。用现代测试技术表征了目标产物的结构、形貌和电磁性能,初步探讨了 ZMNF 和聚邻甲基苯胺的相对含量对 ZMNF/POT 复合物电导率、磁性能、介电损耗和磁损耗性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

邻甲基苯胺(OT),过硫酸铵(APS), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 氢氧化钠,浓盐酸和无水乙醇等都是分析纯试剂。所有药品均购于上海国药集团。

1.2 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZMNF)的制备

按 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ZMNF)的化学计量比准确称取一定质量的各种金属离子的硝酸盐和硫酸盐,溶于适量的蒸馏水,并不断搅拌使其完全溶解;随后,在 60 °C 下,向上述混合溶液中缓慢滴加 3 mol/L NaOH 溶液直至其 pH 值为 10~11,此时有大量棕黄色沉淀出现;升温至 80 °C 并持续搅拌 2 h。冷却至室温,将沉淀进行磁性分离,并用蒸馏水多次洗涤至上层清液呈中性,过滤。100 °C 保温 12 h 得到 ZMNF 铁氧体粉末。

1.3 聚邻甲基苯胺(POT)导电聚合物的制备

将 0.01 mol 邻甲基苯胺(OT)加入到 150 mL 浓度为 0.1 mol/L 的盐酸溶液中,搅拌 10 min,再缓慢滴加 50 mL 含有 2.28 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的盐酸溶液,25 °C 下聚合 10 h。过滤,分别用 0.1 mol/L 盐酸溶液和去离子水洗涤产物至滤液为无色,70 °C 下真空干燥至恒重,得到盐酸掺杂的聚邻甲基苯胺(POT)粉末。

1.4 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /聚邻甲基苯胺(ZMNF/POT)复合物的制备

往三支盛有 150 mL 浓度为 0.1 mol/L 盐酸溶液的三颈烧瓶中分别加入 0.005 mol 邻甲基苯胺(OT),并按照计量比(ZMNF 与 OT 的质量比为 1:9, 2:8, 3:7)加入相应量的 ZMNF 粉末,超声波分散 30 min,形成高度分散的混合溶液。然后将溶有 2.28 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (与 OT 单体摩尔比为 1:1)的 50 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液缓慢滴加到上述混合溶液中,室温搅拌反应 10 h,过滤。分别用 0.1 mol/L 盐酸溶液和去离子水洗涤产物至滤液为无色,70 °C 下真空干燥至恒重,得到 ZMNF 相对含量分别为 10%, 20% 和 30% 的 ZMNF/POT 纳米复合物。

1.5 样品的表征

用 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定样品的物相结构, Cu K α 辐射($\lambda=0.154056$ nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$;傅立叶红外光谱仪(FT-IR, KBr 压片,扫描范围 $400\sim4000$ cm^{-1})记录样品的红外光谱;用 TANA/SDTA 851 热分析仪测定聚合物和复合物的 TG 曲线(空气气氛,升温速率为 10 °C/min,室温~700 °C);用 JEOL-2010 透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌,操作电压 200 kV;用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌,操作电压为 50 kV;用四探针电导率仪测定样品的室温电导率;用 Lakeshore 7404 振动样品磁强计(VSM)测定样品在室温下的磁性能;用 4991A 阻抗/材料分析仪测定了样品在 1 MHz~1 GHz 范围内的介电损耗和磁损耗性能。用化学分析方法确定复合物中金属离子的含量,即用 EDTA 法分别测定铁(磺基水杨酸为指示剂)、锌(二甲酚橙为指示剂)、镍(铬黑 T 为指示剂)的含量,用过硫酸铵氧化分光光度法测定锰的含量。根据金属离子的含量可以推测出复合物中 $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的含量。

2 结果与讨论

2.1 化学组成和 XRD 分析

表 1 给出了样品中金属元素的化学分析结果。ZMNF/POT 复合物中 ZMNF 的含量分别为 11.28 wt%, 22.86 wt% 和 31.74 wt%,与理论值(10%, 20%, 30%)比较吻合。该结果说明用本文方法制备的复合物与预期结果相一致。

图 1 为 POT(a), ZMNF 相对含量不同的 ZMNF/POT 纳米复合物(b~d)和 ZMNF(e)的 X 射线衍射谱。图 1(a)中 $2\theta=25.4^\circ$ 处出现了一个较强的弥散峰,这是非晶态导电聚合物的共同特征。图 1(e)中 $2\theta=30.2^\circ$, 35.7° ,

表1 样品的化学组分(%)分析结果^a

Table 1 Chemical composition of samples (%)

Sample	Zn	Mn	Ni	Fe	Chemical composition
1	16.38 (16.51)	4.57 (4.62)	4.83 (4.94)	47.14 (47.00)	Zn _{0.4} Mn _{0.2} Ni _{0.2} Fe ₂ O ₄
2	1.76 (1.65)	0.51 (0.46)	0.53 (0.49)	5.28 (4.70)	ZMNF of 11.28% (10%)
3	3.64 (3.30)	1.03 (0.92)	1.06 (0.98)	10.70 (9.40)	ZMNF of 22.86% (20%)
4	5.21 (4.95)	1.46 (1.39)	1.52 (1.47)	14.87 (14.10)	ZMNF of 31.74% (30%)

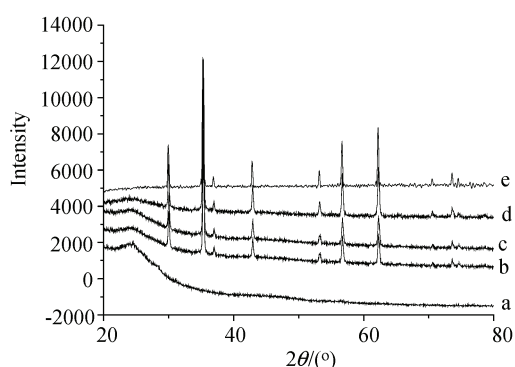
^a 括号中的数据为理论值.

图1 POT (a), ZMNF 含量为 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d)的 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF (e)的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of POT (a), ZMNF/POT nanocomposites with ZMNF content of 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d) and ZMNF (e)

37.3°, 43.3°, 53.7°, 57.3°和 62.9°处出现的衍射峰, 与锌镍铁氧体(JCPDS 52-0278)和锌锰铁氧体(JCPDS 74-2400)的标准谱图相一致, 分别与(1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1)和(4 4 0)晶面对应, 证明制备的 ZMNF 样品为单一的尖晶石相结构. 从图 1(b~d)中可以看出, 随着复合物 ZMNF 相对含量的增加, POT 的弥散峰强度逐渐减弱, 而 ZMNF 的特征衍射峰则逐渐增强, 这与复合物中两种组分的相对含量有关.

2.2 红外光谱

图 2 是 POT, ZMNF/POT 复合物和 ZMNF 的 FT-IR 图谱. 图 2(a)中, 位于 1591 cm⁻¹ 和 1494 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应于掺杂态 POT 的醌环和苯环上 C=C 的伸缩振动^[14], 1261 cm⁻¹ 对应于与醌环相连的 >C=N— 的伸缩振动, 1213 cm⁻¹ 对应于与苯环相连的 >C—N— 的伸缩振动, 876 和 811 cm⁻¹ 则是苯环上 1, 2, 4 位取代苯胺的特征吸收峰^[12~15]. 3378 cm⁻¹ 附近的宽吸收带归因于 N—H 的伸缩振动, 1112 cm⁻¹ 处的吸收峰被认为是盐酸掺杂质子化聚邻甲苯胺中 B—N⁺H—Cl, Q=N⁺H—Cl 和 N=Q=N (B, Q 分别代表苯环和醌环)结构单元上 C—H 的平面弯曲振动^[16]. 此外, 在 2920 cm⁻¹ 处有一吸

收峰对应于甲基的 C—H 伸缩振动. 从图 2(e)观察到位于 600~580 cm⁻¹ 的吸收峰, 归因于四面体位的伸缩振动^[17], 而位于 425~405 cm⁻¹ 处的吸收峰则归因于八面体位的伸缩振动^[18]. 复合物 ZMNF/POT(图 2b~2d)的吸收图谱与纯 POT 的相似, 随着复合物中 ZMNF 含量的增加, POT 的吸收峰强度逐步减弱, 而 ZMNF 的特征吸收逐渐增强, 且四面体位的振动峰向低波数方向移动, 这可能是由于高分子链与铁氧体粒子之间的相互作用减弱了 M—O 键的力常数, 导致吸收峰红移. 此外, ZMNF/POT 复合物中与苯环相连的 C—N 伸缩振动吸收峰也红移了 6 cm⁻¹(从 1261 到 1255 cm⁻¹), 这可能是由于 POT 与 ZMNF 之间形成了 σ-π 配键. 一方面 POT 的 π 分子轨道与金属离子的空 d 轨道叠加成键, 其中由 POT 提供 π 和 n 电子形成 σ 配键; 另一方面金属离子充满电子的 d 轨道和 POT 的 π* 轨道叠加成键, 由金属离子提供 d 电子形成 π 键, σ-π 配键的作用导致成键轨道能量增加, 反键轨道能量降低, 两者之间的能差减小, 发生振动所需要的能量也减小, 因而吸收峰向低波数方向移动. 根据其吸收特征, 推测其聚合单元的结构模式由苯式和醌式结构交替而成.

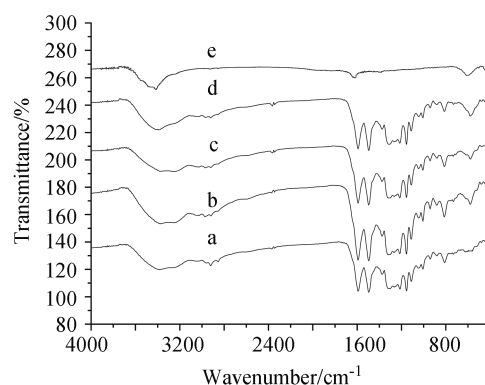


图2 POT (a), ZMNF 含量为 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d)的 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF (e)的 FT-IR 图谱

Figure 2 FT-IR spectra of POT (a), ZMNF/POT composites with ZMNF content of 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d) and ZMNF (e)

2.3 热失重

图 3 是 POT 和 ZMNF/POT 复合物的 TGA 曲线. 图 3(a)中, POT 出现了两个较为明显的失重区间, 第一个位于 50~240 °C, 对应于样品中吸附水的脱除和 POT 表面酸的挥发以及单体的逸出; 第二个位于 240~630 °C, 其中 240~300 °C 区间的失重对应于低分子量 POT 的链分解和掺杂酸的部分脱除, 而 300~630 °C 则对应于高分子量 POT 的大规模降解, 与文献^[19]的结果相吻合. ZMNF/POT 复合物的失重曲线(图 3b)

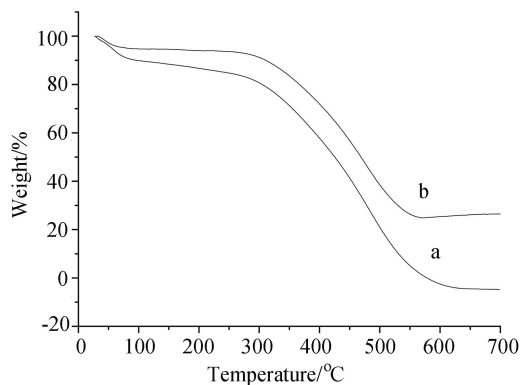


图3 POT (a)和ZMNF含量为22.86 wt%的ZMNF/POT复合物(b)的TGA曲线

Figure 3 TGA-curves of POT (a) and ZMNF/POT composite with ZMNF content of 22.86 wt % (b)

与POT的相似,但ZMNF/POT复合物中聚合物的分解温度(260 °C)比纯聚合物的(240 °C)高,这可能是因为生成复合物的过程中,POT链上的 π 电子与ZMNF中的金属离子形成了配位键,由于 σ - π 键相互作用,使得复合物的热稳定性增强;同时,ZMNF/POT的最终残余量(主要是ZMNF)大约为23 wt%,与化学分析结果(22.86 wt%)相吻合,也与理论值(20 wt%)基本一致.引起差别的原因可能是ZMNF的加入使得POT聚合度降低,在洗涤过程中损失了部分低聚物.此外,ZMNF/POT的最终分解温度(560 °C)比POT的(630 °C)

低,这可能是因为POT包覆ZMNF的同时,影响了自身的聚合度,使得高分子共轭链变短,导致最终分解温度降低.

2.4 形貌

图4和图5分别是POT (a)、ZMNF/POT复合物(b)和ZMNF (c)的SEM和TEM照片.如图4(a)所示,POT为分布比较均匀的球形粒子,其尺寸在100~150 nm范围内;而观其TEM图5(a),可以发现POT表面没有附着细小颗粒,颜色较浅,而中间颜色较深的阴影部分可能是很多细小颗粒的聚集体,由于高分子链的重叠和缠绕,导致形成连续状.图4(b)所示复合物粒子也呈球形,其大小在150~200 nm之间,且团聚现象比POT更严重;从图5(b)中看出,深色的ZMNF粒子被浅色的POT链所包覆,形成了较好的核-壳结构.图4(c)表明ZMNF基本上为球形粒子,尺寸约为30~40 nm;结合图5(c),可以发现样品有一定程度的团聚,这与磁性纳米粒子的表面能和磁性较大有关.

2.5 磁性能

图6是ZMNF和ZMNF/POT复合物的室温磁滞回线,样品的 M_s 和 H_c 数据列于表2.如表2所示,ZMNF的饱和磁化强度最大,复合物的饱和磁化强度随着ZMNF含量的增加而增大.Wan等^[20]研究表明,复合物的磁性主要来源于磁性纳米颗粒.由于聚合物是非磁性物质,随着复合物中磁性粒子含量的增加,复合物的饱

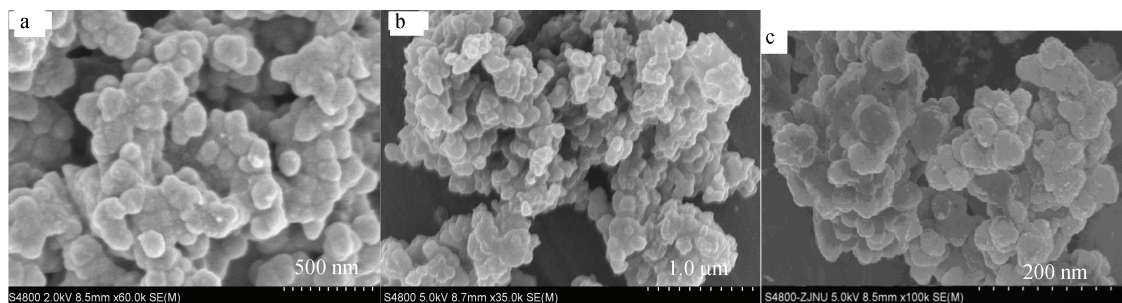


图4 POT (a),ZMNF含量为22.86 wt%的ZMNF/POT复合物(b)和ZMNF (c)的SEM显微镜照片

Figure 4 SEM images of POT (a), ZMNF/POT composite with ZMNF content of 22.86 wt% (b) and ZMNF (c)

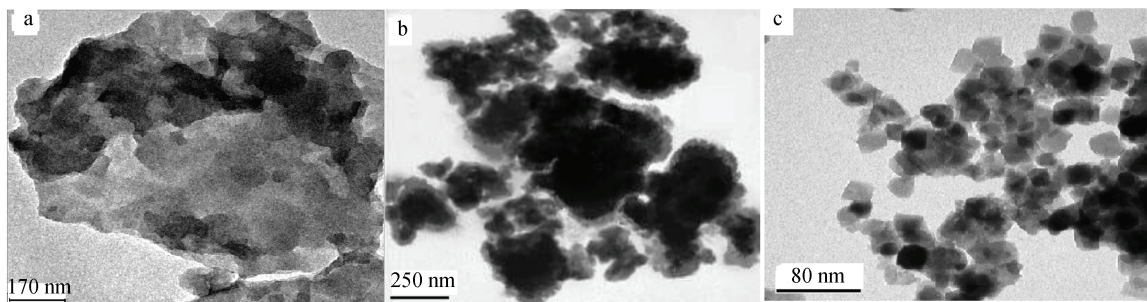


图5 POT (a),ZMNF含量为22.86 wt%的POT/ZMNF复合物(b)和ZMNF (c)的TEM照片

Figure 5 TEM images of POT (a), POT/ZMNF composite with ZMNF content of 22.86 wt% (b) and ZMNF (c)

和磁化强度也会相应增加, 实验结果与之相符. 从表 2 中还可以看出, 样品的矫顽力很小(6~8 Oe), 这可能基于以下两方面原因: 其一, ZMNF 和复合物的粒径都很小, 接近磁性粒子的超顺磁临界尺寸; 其二, 复合物的磁晶各向异性随 POT 含量的增加而减小, 而表面各向异性则增大, 两种因素的综合结果导致其矫顽力变化不大.

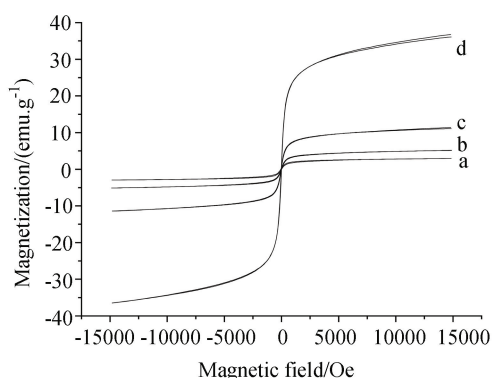


图 6 ZMNF 含量为 11.28 wt% (a), 22.86 wt% (b), 31.74 wt% (c) 的 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF (d) 的室温磁滞回线

Figure 6 Hysteresis loops of ZMNF/POT composites with ZMNF content of 11.28 wt% (a), 22.86 wt% (b), 31.74 wt% (c) and ZMNF (d)

表 2 ZMNF 及 ZMNF/POT 复合物的饱和磁化强度和矫顽力
Table 2 The values of M_s and H_c for ZMNF and ZMNF/POT composites

样品组成	饱和磁化强度 (M_s)/(emu·g ⁻¹)	矫顽力 (H_c)/Oe
ZMNF	36.631	7.2079
ZMNF/POT (11.28 wt%)	2.9442	7.5568
ZMNF/POT (22.86 wt%)	5.1424	5.9033
ZMNF/POT (31.74 wt%)	11.398	6.6873

2.6 电导率

表 3 是 POT 和 ZMNF/POT 复合物的电导率. 从表 3 可以看出, POT 的电导率最大, 随着铁氧化物含量的增加, 复合物电导率逐渐减小, 这与 Deng 等^[21,22]报道的导电纳米复合物的电导率随着体系中非导电组分含量的增加而降低的事实相符. 一方面由于铁氧化物几乎是绝缘性物质, 复合物的导电性主要来源于导电高分子, 而复合物中的金属氧化物降低了质子酸的掺杂度^[23], 使得大 π 体系的导电通道被部分截断, 导致导电聚合物分子链的连续性、规整性以及共轭程度降低; 另一方面 POT 与 ZMNF 之间可能形成了 σ - π 配键, 使得聚合物分子内的共轭 π 电子密度降低.

表 3 POT 及 ZMNF/POT 复合物的电导率(S/cm)

Table 3 The values of conductivity for POT and ZMNF/POT composites

样品名称	POT	ZMNF/POT (11.28 wt%)	ZMNF/POT (22.86 wt%)	ZMNF/POT (31.74 wt%)
电导率	1.2×10^{-3}	7.9×10^{-4}	3.7×10^{-4}	3.0×10^{-5}

2.7 电磁损耗性能

复合物对电磁波的损耗由其产生的磁损耗和介电损耗所决定. 磁损耗 $\tan \delta_m = \mu''/\mu'$, 复磁导率实部 μ' 表示交变场中磁介质内储藏的能量密度, 虚部 μ'' 则表示交变场中磁介质对外磁场能量的消耗. 介电损耗 $\tan \delta_e = \epsilon''/\epsilon'$, 复介电常数实部 ϵ' 代表储存电荷或储存能量的能力, 与静态场中相对介电常数相同; 虚部 ϵ'' 代表对能量的损耗, 相当于在电容器上并联一个等效电阻. 一种优良的电磁波吸收剂应该在有较大 ϵ' 和 μ' 的基础上, ϵ'' 和 μ'' 尽可能的大.

2.7.1 磁损耗

图 7 是 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF 的磁损耗角正切值($\tan \delta_m$)随频率变化曲线. 从图(A)可以看出, 在 $1.0 \times 10^6 < f < 1.5 \times 10^7$ 频率范围内, 复合物的 $\tan \delta_m$ 比 ZMNF 的大, 且随着频率的增大而急剧下降; 在相同频率下, 复合物的 $\tan \delta_m$ 随着 ZMNF 含量的增加而增大. 这可能是因为 ZMNF 磁性粒子被 POT 包覆后, POT 与

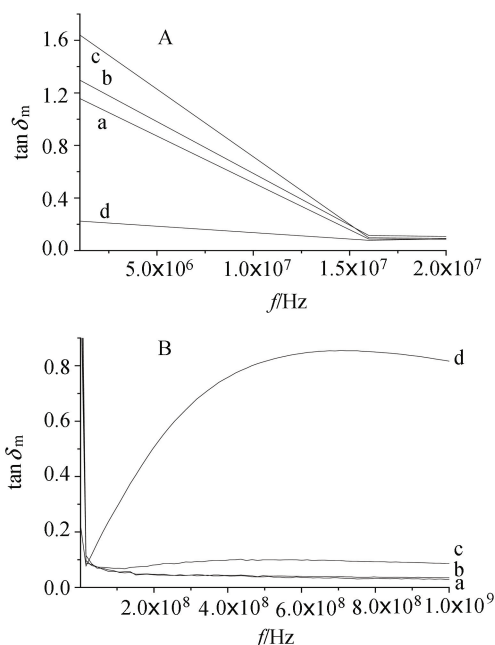


图 7 ZMNF 含量为 11.28 wt% (a), 22.86 wt% (b), 31.74 wt% (c) 的 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF (d) 的 $\tan \delta_m$ 随频率变化的曲线

Figure 7 Frequency dependence of $\tan \delta_m$ of the ZMNF/POT composites with ZMNF content of 11.28 wt% (a), 22.86 wt% (b), 31.74 wt% (c) and ZMNF (d)

ZMNF 之间存在的相互作用,使 ZMNF 的磁滞损耗、涡流效应以及磁后效损耗等发生改变,进而影响了复磁导率 μ (μ' 和 μ'')的大小,导致复合物在此频段表现出比 ZMNF 更好的磁损耗效果。

在频率 $1.5 \times 10^7 < f < 1.0 \times 10^9$ 范围内(如图 7B),ZMNF 的 $\tan \delta_m$ 比复合物的大得多,且随着频率的增大,先急剧上升而后缓慢下降;而 ZMNF/POT 复合物的 $\tan \delta_m$ 随频率变化比较平缓,且随 ZMNF 含量的增加而缓慢增大。这说明在高频段 ZMNF 具有大磁滞损耗、涡流效应以及磁后效损耗。

2.7.2 介电损耗

图 8 是 POT (a), ZMNF/POT 复合物(b~d)和 ZMNF (e)的电损耗角正切值($\tan \delta_e$)随频率变化曲线。从图 8(A)可以看出,在 $1.0 \times 10^6 < f < 1.5 \times 10^7$ 低频范围内, POT 的 $\tan \delta_e$ 值最大,而 ZMNF 的最小;复合物样品的 $\tan \delta_e$ 随着 POT 含量的增加而增大,且随频率增大而减小。这是因为 POT 是导电聚合物,聚合物链上束缚电荷(极化子和双极化子)的电偶极极化作用导致其具有良好的介电损耗性能;ZMNF 是准绝缘体,其复介电常数的实部很小,而虚部接近于 0。从图 8(B)中获悉,在 $1.5 \times 10^7 < f < 1.0 \times 10^9$ 高频范围内,各物质的 $\tan \delta_e$ 都较小,且随着频率的增加而缓慢下降。POT 在高频段的 $\tan \delta_e$ 最小,

说明其在该频段产生的电偶极极化作用较小。对于复合物,由于组分之间的协同作用,使得其介电损耗性能比 POT 好;且随复合物中 POT 含量的增加而增大,这主要与 POT 的固有电偶极子的极化作用以及 POT 与 ZMNF 间的界面作用及弛豫效应有关。

在复合物形成的过程中,由于 ZMNF 纳米粒子与 POT 两相间存在一定的界面作用,并伴随有弛豫现象,当复合物中组分的比例适中时, POT 链能很好的包覆在磁性粒子的周围,两相之间产生较强的界面极化作用,聚合物中的载流子(如孤子或极化子)在聚合物分子链内运动会使其介电常数 ϵ (ϵ' 和 ϵ'')发生改变;载流子在链间因量子隧道效应而发生跳跃^[24]也可能使其值发生变化。

因此,通过改变复合物中 ZMNF 或 POT 的相对含量,有望达到调控其介电损耗和磁损耗性能的目的。

3 结论

用化学原位聚合法制备了 ZMNF/POT 纳米复合物。POT 对 ZMNF 粒子形成了较好的包覆,且两者之间存在一定的相互作用;复合物的饱和磁化强度随 ZMNF 含量的增加而增大,导电率和介电常数与 POT 的含量相关;在低频率范围,由于组分间的协同作用,复合物比其组分物质 ZMNF 具有更优良的磁损耗性能,有望作为屏蔽和吸收电磁波材料获得应用。

References

- Burke, N. A. D.; Stover, H. D. H.; Dawson, F. P. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4752.
 - Zhang, X.-Y.; Chen, Y.-J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *270*, 203.
 - Kadam, S. L.; Kanamadi, C. M.; Patankar, K. K. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 215.
 - Fetisov, Y. K.; Bush, A. A.; Kamentsev, K. E. *Solid State Commun.* **2004**, *132*, 319.
 - Peng, C.-H.; Wang, H.-W.; Kan, S.-W. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *284*, 113.
 - Shin, K. H.; Inoue, M.; Arie, K. I. *Smart Mater. Struct.* **2000**, *9*, 357.
 - Pieto, J. L.; Arora, C.; Lopez, E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7099.
 - Michelena, M. D.; Montero, F.; Sanchez, P. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242*, 1160.
 - Ryu, J.; Priya, S.; Uchino, K. *J. Electroceram.* **2002**, *8*, 107.
 - Nagamatsu, J.; Nakagawa, N.; Muranka, T.; Zenitani, Y.; Akimitsu, J. *Nature* **2001**, *410*, 63.
 - Qiu, H.-Z.; Li, L.-C.; Xu, F.; Liu, H.; Wang, Y.-P. *Chin. J. Nonferrous Met.* **2008**, *18*, 1100 (in Chinese).
- (仇海珍, 李良超, 徐烽, 刘徽, 王育萍, 中国有色金属学

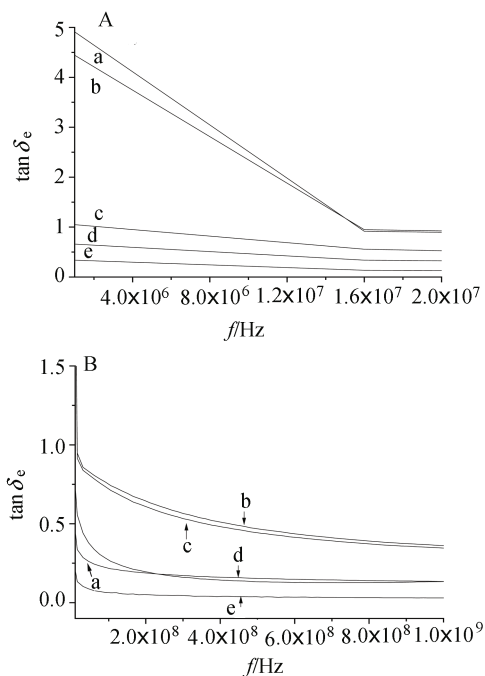


图 8 POT (a), ZMNF 含量为 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d) 的 ZMNF/POT 复合物和 ZMNF (e) 的 $\tan \delta_e$ 和频率的关系

Figure 8 Frequency dependence of $\tan \delta_e$ of POT (a), ZMNF/POT composites with ZMNF content of 11.28 wt% (b), 22.86 wt% (c), 31.74 wt% (d) and ZMNF (e)

- 报, **2008**, 18, 1100.)
- 12 Wang, L.-X.; Wang, F.-S. *Acta Polym. Sinica* **1989**, (3), 264 (in Chinese).
(王利祥, 王佛松, 高分子学报, **1989**, (3), 264.)
- 13 Kilmartin, P. A.; Wright, G. A. *Synth. Met.* **1999**, 104, 145.
- 14 Tang, J.-S.; Jing, X.-B.; Wang, B.-C. *Synth. Met.* **1988**, 24, 231.
- 15 Sun, D.-H.; Ding, J.-Q.; Zhang, Z.-P. *China Plastics Industry* **1999**, 127, 3 (in Chinese).
(孙东豪, 丁进青, 张展屏, 塑料工业, **1999**, 127, 3.)
- 16 Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Macdiarmid, A. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, 50, 12496.
- 17 Waldron, R. D. *Phys. Rev.* **1955**, 99, 1727.
- 18 Hafner, S. R. *Z. Kristallogr.* **1961**, 115, 331.
- 19 Angeopoulos, M.; Ray, A.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. *J. Synth. Met.* **1987**, 21, 21.
- 20 Wan, M.-X.; Li, J.-C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 2799.
- 21 Deng, J.-G.; He, C.-L.; Peng, Y.-X. *Synth. Met.* **2003**, 139, 295.
- 22 Deng, J.-G.; Ding, X.-B.; Zhang, W.-C. *Polymer* **2002**, 43, 2179.
- 23 Yang, Q.-L.; Z, J.; Song, Y.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24, 2290 (in Chinese).
(杨青林, 翟锦, 宋延林, 高等学校化学学报, **2003**, 24, 2290.)
- 24 Qian, R.-Y.; Ye, C. *Polym. Bull.* **1991**, 2, 65 (in Chinese).
(钱人元, 叶成, 高分子通报, **1991**, 2, 65.)

(A1106202 Lu, Y.)