

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.004

导电聚苯胺 / 钡铁氧体复合材料性能研究

王燕^{1,2}, 刘亚青^{1,2}

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 对采用柠檬酸溶胶-凝胶法和共沉淀法两种方法制备的钡铁氧体粒子进行了对比, 采用原位聚合的方法合成了聚苯胺 / 钡铁氧体复合材料。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、四探针测试仪、振动样品磁强计对产物的结构和性能进行了表征和测试。实验结果显示, 柠檬酸溶胶-凝胶法所制得的产物主要为钡铁氧体, 纯度较高。钡铁氧体结构主要为 M 型六角晶系片状结构, 平均粒径在 20~60 μm 。电磁测试结果显示, 钡铁氧体的比饱和磁化强度与矫顽力均随焙烧时间的延长呈上升趋势, 随着时间从 3 h 延长到 5 h, 比饱和磁化强度从 36.9 emu/g 增加到 44.9 emu/g, 矫顽力也从 5 198.0 Oe 增加到 5 339.1 Oe; 聚苯胺 / 钡铁氧体复合材料的电阻率随钡铁氧体含量的增加呈上升趋势。

关键词: 导电聚苯胺; 钡铁氧体; 电磁性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0015-05

Study on Properties of Conductive PANI / Barium Ferrites Composites

Wang Yan^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Barium ferrites prepared by sol-gel and co-precipitation method were compared, respectively. PANI / BaFe₁₂O₁₉ composites were synthesized by in-situ polymerization. The structure of the products was characterized by XRD and SEM, the electromagnetic properties were tested by vibrating sample magnetometer and four-point probe tester. The results show that the composition of the product is mainly layer hexagonal system flake barium ferrites, with higher purity. The average grain diameter is among 20~60 μm . The electromagnetic properties testing data show that the magnetization strength and coercive force of barium ferrite present rising trend with the calcinations time. When the sintering time prolongs from 3 h to 5 h, saturation magnetization strength and coercive force change from 36.9 emu/g and 5 198.0 Oe to 44.9 emu/g and 5 339.1 Oe, respectively. The electrical resistivity of the composite increases with the adding of barium ferrites particles.

Keywords: conductive PANI; barium ferrite; electromagnetic

导电聚苯胺 (PANI) / 磁性粒子复合材料具有独特的电磁性能, 应用前景广泛。作为一种非金属磁性材料, 钡铁氧体具有六方晶系结构, 被广泛应用于永磁材料、吸波材料以及磁记录材料等领域。PANI 复合材料具有密度较轻, 电磁参数可调以达到吸波性能最佳匹配等优点, 有利于吸波材料向宽、轻、薄、强方向发展。国内外的学者已经对 PANI / 磁性粒子复合材料展开了一系列的研究。S. H. Hosseini 等^[1] 合成了 PANI / MnFe₂O₄ 纳米复合材料并研究了其电磁性能和吸波性能。贾瑛等^[2] 研究了 PANI / 磁性 Fe₃O₄ 复合物的吸波性能。杨艳华等^[3] 合成了 PANI / 钡铁氧体复合物并对其结构进行了表征。钡铁氧体的制备方法有很多种, 目前最常见的有自蔓延燃烧法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热

法、化学自组装法等; 此外, 有些学者将上述方法进行组合使用, 制备出具有特殊结构和形貌的钡铁氧体粒子, 如可将溶胶-凝胶法和自蔓延燃烧法相结合^[4]、化学共沉淀法和溶胶-凝胶法并用等, 但是每种方法均有其优点和缺点。陈宏等^[5] 利用共沉淀法合成了 Ti, Mn, Cu 替代 Fe³⁺ 的 M-型钡铁氧体 BaFe₈(Ti_{0.5}Mn_{0.5}Cu)₂O₁₂, 并借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、振动样品磁强计 (VSM) 等分析表征手段对试样的结构和性能进行了表征和测试。结果发现, 当预烧温度为 500℃ 时形成的掺杂态钡铁氧体的形状呈现片状六角形, 并且磁性能良

联系人: 刘亚青, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子及其复合材料的研究

收稿日期: 2015-09-15

好,矫顽力可达 3 580 Oe。Mu Guohong 等^[6]采用溶胶-凝胶法,以球状聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为模板合成了棒状钡铁氧体,测试表征结果显示颗粒直径和长度分别为 60 nm 和 300 nm,饱和磁化强度和剩磁分别为 57.5 emu/g 和 31.8 emu/g,且由于颗粒形状的各向异性,其矫顽力高达 5 350 Oe。刘颖等^[7]采用溶胶-凝胶工艺制备了单磁畴 M 型六角钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)粉末,并表征了产物的结构,测试了钡铁氧体粉末的性能,讨论了温度等工艺条件对钡铁氧体粉末微观结构和性能的影响。黄海清等^[8]采用柠檬酸溶胶-凝胶法分析燃烧后样品的热分解过程,并对蜂窝状钡铁氧体空心微球的微观结构和磁性进行了表征和测试。结果显示,可以得到具有介孔和大孔复杂微观结构的蜂窝状钡铁氧体空心微球,粒度约 20 μm ,其矫顽力为 4 998.0 Oe,比饱和磁化强度为 53.4 emu/g,剩余磁化强度为 31.5 emu/g。

从目前的研究来看,钡铁氧体的每一种制备方法均具有明显的优缺点,因此笔者采用共沉淀法和溶胶-凝胶法分别制备了钡铁氧体粉末,并进行了结构表征和性能测试,将两种方法进行综合对比,最终选择溶胶-凝胶法进行进一步系统性的研究。采用原位复合法制备了 PANI/钡铁氧体复合材料,研究了其电性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯胺:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

硝酸钡 [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$]:分析纯,天津市化学试剂三厂;

硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]:分析纯,天津市光复精细化工研究所;

聚乙二醇(PEG):分析纯,分子量 6 000,天津市博迪化工有限公司;

柠檬酸:分析纯,天津市南开化工厂;

浓氨水:分析纯,国药集团;

过硫酸铵:分析纯,天津市申泰化学试剂厂;

十二烷基苯磺酸:分析纯,天津市长鑫商贸有限公司。

1.2 主要仪器及设备

水浴锅:HH-S4 型,巩义市英峪予华仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6050 型,巩义市英峪予华仪器厂;

马弗炉: SX2-8-10 型,天津天有利科技有限公

司;

SEM: SU-1500 型,日本日立制作所;

VSM: 74044 型,美国 Lake Shore 公司;

四探针测试仪: SB1201 型,上海乾峰电子仪器有限公司;

XRD 仪: D/MAX-RA 型,日本理学公司。

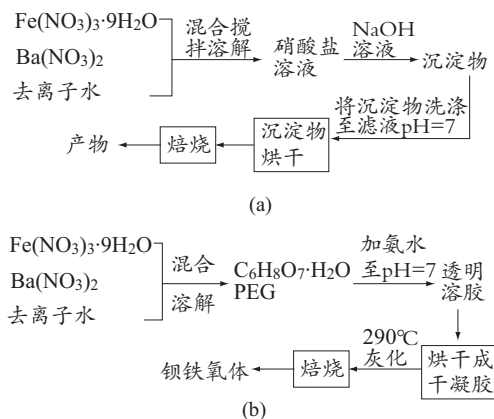
1.3 试样制备

(1) 共沉淀法制备钡铁氧体纳米粒子。

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 原料按一定比例溶于水,在搅拌的情况下,倒入氢氧化钠溶液中,进行共沉淀。将沉淀物洗涤至滤液 pH=7,烘干后放入预先设定好温度的马弗炉中预烧 30 min,再以一定的升温速率,升温至设定温度焙烧一定时间,经室温冷却后得到相应的产物,其制备工艺流程图如图 1a 所示,研磨得到最终产物为褐色粉末,备用。

(2) 溶胶-凝胶法制备钡铁氧体纳米粒子。

按照比例称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量去离子水中,并加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 PEG,溶解后溶液为棕色,在不断的搅拌下用氨水将溶液 pH 值调至中性,将水浴升温至 80℃,继续搅拌一定时间后得到黄绿色透明溶胶。将溶胶进行烘干得到干凝胶,250℃灰化,研磨后放入马弗炉中于设定温度下先预烧一定时间,升温至设定温度焙烧一定时间,室温冷却后得到相应的产物,研磨,备用,其制备工艺流程图如图 1b 所示。



a—共沉淀法; b—溶胶-凝胶法

图1 钡铁氧体粒子的合成流程图

(3) PANI/钡铁氧体纳米复合材料的合成。

将上述步骤中所制备的钡铁氧体粒子和十二烷基苯磺酸混合分散在一定浓度的盐酸溶液中,搅拌 30 min,形成咖啡色的悬浮液,分散均匀后,然后加入苯胺单体,使用前减压蒸馏,继续按设定转速搅

拌 0.5 h, 移入冰水浴中继续搅拌 0.5 h, 用滴液漏斗滴加设定量的过硫酸铵溶液, 随着过硫酸铵的不断加入, 反应体系的颜色由咖啡色依次变为金黄色、蓝绿色和墨绿色, 待过硫酸铵溶液滴加完后, 继续搅拌反应 8 h, 停止反应, 分别用水和丙酮洗涤的方式对反应产物进行后处理, 最后于 60℃ 下烘干。

1.4 性能测试

试样的结构用 XRD 仪表征;

表面形貌用 SEM 进行观察并拍照;

试样的磁性能和电阻率分别用 VSM 和四探针测试仪测试。

2 结果与讨论

2.1 铁氧体制备方法的对比

图 2 为分别采用溶胶-凝胶法和共沉淀法制得的钡铁氧体粉末的 XRD 谱图。从图 2 可看出, 溶胶-凝胶法所制备的产物衍射峰杂峰较少且峰形十分尖锐, 更加接近于标准谱图。谱图中 $2\theta=30.16^\circ$, 32.02° , 33.94° , 36.94° , 40.14° , 54.95° , 56.44° 和 62.92° 出现的峰为六角晶系 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰, 分别对应的晶面是 (110), (107), (114), (203), (205), (217), (2011) 和 (220)。共沉淀法制得的产物中杂峰较多, 存在较多的其它铁氧体晶体。实验结果表明, 溶胶-凝胶法所合成的钡铁氧体纯度更高。虽然共沉淀法具有合成操作方便, 可连续生产等优点, 但在实验过程中形成的沉淀呈胶状难以进行过滤和洗涤等后处理, 因此会导致试样中杂质较多, 而溶胶-凝胶法则比较易于实现纯化, 产物粒径较小。

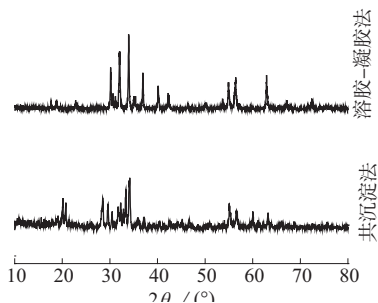
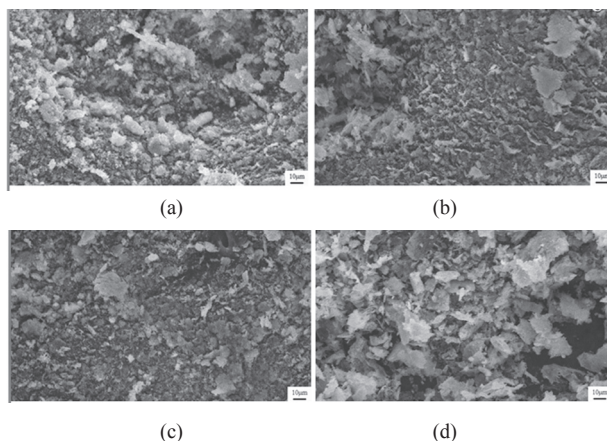


图 2 不同制备方法所制得的钡铁氧体的 XRD 谱图

2.2 钡铁氧体粒子的形貌分析

图 3 为 850℃ 焙烧不同时间所得到的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 SEM 照片。图 3a 显示钡铁氧体的形貌存在一些棒状结构, 图 3b, 图 3c, 图 3d 的 SEM 照片则可以观察到样品主要呈片状, 甚至且可以看到六角形片状结构, 样品的粒径在 20 ~ 60 μm , 制备出的钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品为微米级。这主要是由于晶核形成后, 有足够的时间以晶核为中心形成晶体, 从而得

到了片状结构。由于钡铁氧体沿六角形 c 轴方向的磁性会使粒子按静磁相互作用最大的方向吸引, 因此也会存在沿六角形粒子 c 轴方向的链式团聚。



a—2 h; b—3 h; c—4 h; d—5 h

图 3 不同焙烧时间所制得 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末的 SEM 照片

2.3 钡铁氧体的磁性能分析

(1) 焙烧不同时间的钡铁氧体的磁性能分析。

图 4 为焙烧温度 850℃ 时不同焙烧时间所制得的钡铁氧体粒子的磁滞回线图。从图 4 可以看出, 所有粒子的磁滞回线较宽, 呈现出硬磁材料的曲线特征。采用柠檬酸溶胶-凝胶法工艺, 经过焙烧制备的钡铁氧体为片状 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉体, 这可由 XRD 表征结果和 SEM 照片进一步验证, 片状 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料为典型的硬磁材料, 因此产物的磁滞回线整体显示出明显的硬磁材料的特征。

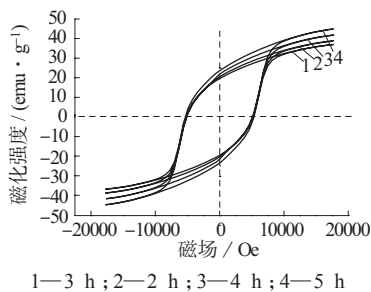


图 4 不同焙烧时间所得钡铁氧体的磁滞回线图

(2) 焙烧时间对矫顽力的影响。

图 5 为不同焙烧时间下所得产物的矫顽力变化趋势图。由图 5 可以看出, 随着焙烧时间的延长, 矫顽力呈现出增加的趋势。当焙烧时间由 3 h 变化至 5 h 时, 粒子的矫顽力由 5198.0 Oe 增加至 5339.1 Oe, 在 3 h 以内焙烧时, 产物的矫顽力随焙烧时间的延长而增大, 继续延长焙烧时间, 矫顽力略有下降, 但是下降幅度较小。随焙烧时间的继续延长, 合成的 M 型钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 发生着充分的铁氧体

之间的反应和晶型转变,使得所形成的晶形更加趋于完美,粒子尺寸增大,晶粒更加均匀,因此使得产物矫顽力上升。

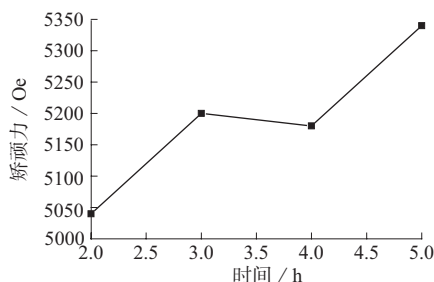


图5 焙烧时间对产物矫顽力的影响

(3) 焙烧时间对磁化强度的影响。

图6为不同焙烧时间对产物比饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)的影响。由图6可以看出,在2~3 h以内焙烧时,产物的 M_s 和 M_r 随焙烧时间的延长略有下降。当焙烧3 h以后,继续延长焙烧时间, M_s 和 M_r 随焙烧时间的延长而增大。随时间从3 h延长到5 h, M_s 由36.9 emu/g增加至44.9 emu/g, M_r 则由19.6 emu/g上升至23.5 emu/g。据 Stoner-Wohlfarth 模型可知, M_r/M_s 的数值越接近0.5,性能越优异。通过测试结果计算可知,当焙烧时间为4 h时, $M_r/M_s = 0.516$,最接近M型钡铁氧体材料的磁性能的理论值,但又略大于理论值,这主要是由于粒子表面效应和粒径不均匀等原因引起的。

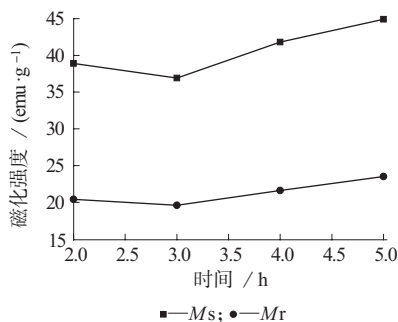


图6 焙烧时间对产物 M_s 和 M_r 的影响(850℃)

2.4 PANI/钡铁氧体复合材料的电性能

不同钡铁氧体含量对PANI/钡铁氧体复合材料体积电阻率的影响如图7所示。从图7可以看出,随着复合材料中钡铁氧体含量的增加,电阻率呈上升趋势,当其质量分数超过10%时,电阻率增加速度减缓。荆洪阳等^[9]研究指出,铁氧体的引入使复合材料的导电性下降,主要是由于非导电性的铁氧体降低了PANI的掺杂程度。程国娥等^[10]也得出相似的结论,指出Fe可以与PANI分子结构中的N

形成配位键,导致PANI的掺杂程度降低。因此,钡铁氧体的引入增加了PANI的电阻,减弱了其导电性,主要是因为非导电性的钡铁氧体粒子会影响导电PANI的连续性,另一方面导电PANI与钡铁氧体中的金属离子间易形成 $\sigma-\pi$ 键,降低了分子链上共轭 π 键电子密度降低,最终导致导电性下降。

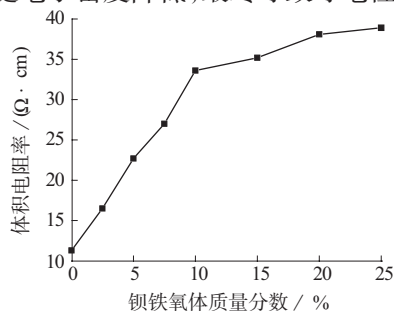


图7 钡铁氧体含量对PANI/钡铁氧体复合材料体积电阻率的影响

3 结论

- (1) 溶胶-凝胶法制备的钡铁氧体的纯度更高。
- (2) 钡铁氧体的磁性能随着焙烧时间的延长总体上呈增加趋势。
- (3) 磁性钡铁氧体粒子的引入显著增加了PANI的电阻率,降低了PANI的导电性能。

参考文献

- [1] Hosseini S H, Mohseni S H, Asadnia A, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline / MnFe₂O₄ nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 509(14):4682-4687.
- [2] 贾瑛,李志鹏,张凌,等. Fe₃O₄/聚苯胺纳米复合材料的吸波性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(5):33-37.
Jia Ying, Li Zhipeng, Zhang Ling, et al. Study on absorption wave property of Fe₃O₄/polyaniline nano-composite material[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2009, 7(5):33-37.
- [3] 杨艳华,罗驹华,郑锐林,等. 聚苯胺/磁性纳米复合材料的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2009, 37(6):1-4.
Yang Yanhua, Luo Juhua, Zheng Ruilin, et al. Preparation and application of polyaniline / magnetic nano-composites[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(6):1-4.
- [4] 闫梨,黄英,王艳丽,等. 焙烧对溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备的钡铁氧体粉体相成分与磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件, 2007(8):37-40.
Yan Li, Huang Ying, Wang Yanli, et al. Influence of roasting on the phase composition and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles prepared by Sol-Gel self-propagation high-temperature synthesis[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2007(8):37-40.
- [5] 陈宏,李凯,郭亚军,等. 共沉淀法制备M-型钡铁氧体[J]. 信息

- 记录材料,2007,8(4):49-52.
- Chen Hong, Li Kai, Guo Yajun, et al. Synthesis and characteristic of substituted barium ferrite by coprecipitation method[J]. Information Recording Materials, 2007, 8(4):49-52.
- [6] Mu Guohong, Pan Xifeng, Chen Na, et al. Preparation and magnetic properties of barium hexaferrite nanorods[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(6):1 369-1 375.
- [7] 刘颖,王敬平,胡敏,等.溶胶-凝胶法制备单磁畴M型六角钡铁氧体及磁性[J].应用化学,2007,24(10):1 182-1 186.
- Liu Ying, Wang Jingping, Hu Min, et al. Synthesis and magnetic properties of single magnetic domain hexagonal Barium Ferrite via Sol-Gel technique[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(10):1 182-1 186.
- [8] 黄海清,熊国宣,郑淑芳.蜂窝状钡铁氧体空心微球的制备与表征[J].材料科学与工程学报,2009,27(5):724-727.
- Huang Haiqing, Xiong Guoxuan, Zheng Shufang. Preparation and characterization honeycomb barium ferrites hollow microspheres[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2009, 27(5):724-727.
- [9] 荆洪阳,丁笑,李敏,等.M型钡铁氧体的工艺优化与磁性能[J].天津大学学报:自然科学与工程技术版,2014,47(7):641-646.
- Jing Hongyang, Ding Xiao, Li Min, et al. Process optimization and magnetic properties of M-type barium ferrites[J]. Journal of Tianjin University: Science and Technology, 2014, 47(7):641-646.
- [10] Deng Jianguo, He Chuanlan, Peng Yuxing, et al. Magnetic and conductive Fe_3O_4 -polyaniline nanoparticles with core-shell structure[J]. Synthetic Metals, 2003, 139:295-301.
- [11] 程国娥,黄开勋,柯汉忠.导电、导磁聚苯胺纳米复合物的合成与表征[J].地球科学——中国地质大学学报,2004,29(1):65-68.
- Cheng Guoe, Huang Kaixun, Ke Hanzhong. Preparation and characterization of conductive and magnetic PANI nano-Composite[J]. Earth Science——Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(1):65-68.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2014 年底共 42 卷 302 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2014 年底

共 23 卷 103 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>