

Effect of the Surface Treatment Agent on PPY/Sr-Ferrite Composites

Cunrui Zhang, Rui Zhang, Weifu Zhao, Xiaoming Wang, Guien Zhang

No. 33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi
Email: zcr19831616@163.com

Received: Mar. 24th, 2017; accepted: Apr. 7th, 2017; published: Apr. 12th, 2017

Abstract

The M-type Sr-ferrite powders were prepared by using sol-gel method. Powder samples were prepared at 850°C and different holding time. The phase, size and magnetic properties of the powder samples were characterized by using XRD, SEM and network analyzer. The result indicates that the products that were prepared at 850°C and 2 h were pure. The ppy/Sr-ferrite composites were obtained by *in-situ* polymerization method by different treatment agent. By testing the coercivity, magnetization and conductivity of the composites obtained by different treatment agents, The effect of treatment agent on the ppy/Sr-ferrite composites properties was given a detailed explanation.

Keywords

PPY, Surface Treatment Agent, Hysteresis Loop

表面处理剂对聚吡咯/铁氧体复合材料性能的影响

张存瑞, 张 锐, 赵维富, 王晓明, 张贵恩

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原
Email: zcr19831616@163.com

收稿日期: 2017年3月24日; 录用日期: 2017年4月7日; 发布日期: 2017年4月12日

摘 要

以溶胶-凝胶法制备M型锶铁氧体, 在850°C的煅烧温度, 不同保温时间的条件下制得粉末样品, 并对制备产物的物相、形貌和磁性能利用XRD、SEM等检测技术进行表征。实验结果证明: 在850°C煅烧, 2

文章引用: 张存瑞, 张锐, 赵维富, 王晓明, 张贵恩. 表面处理剂对聚吡咯/铁氧体复合材料性能的影响[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(2): 25-30. <https://doi.org/10.12677/amc.2017.52003>

h煅烧时间所得产物都为较纯的锶铁氧体。通过不同的表面处理剂将制得的钡铁氧体在聚吡咯的乳液中通过乳液聚合的方法合成了聚吡咯/铁氧体复合材料。通过对不同处理剂得到的复合材料的矫顽力、磁化强度和电导率的检测,得到表面处理剂对复合材料性能的影响规律。

关键词

聚吡咯, 表面处理剂, 磁滞回线

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, M 型磁铅石锶铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)以其在高密度垂直磁记录材料、微波吸收材料方面的巨大的应用价值,引起了人们的广泛研究兴趣[1] [2]。同时因为钡铁氧体低廉的价格,是其他稀土永磁材料所不能比拟的,目前也是磁性材料领域内的热点问题之一[3] [4] [5]。

导电高分子吸波材料主要是利用某些具有共轭主链结构的高分子聚合物通过化学或电化学方法与掺杂剂进行电荷转移作用来设计其导电结构,实现阻抗匹配和电磁损耗,从而吸收雷达波[6]。如聚苯胺,聚乙炔,聚吡咯,聚对亚苯,聚苯硫等都属于导电高分子吸波材料。单一导电高分子聚合物虽有较好的吸波特性,但其吸收频带比较窄。为了展宽吸收频带,通常需要加入添加剂。添加剂一般是磁损耗型的材料,加入后对导磁率没有明显影响,但是对提高吸收频率和展宽频带有明显效果。导电高聚物分为电子型、离子型和氧化还原型三大类,能够用于吸波材料的主要是电子型导电高聚物。这类材料具有如下特点: 1) 性能多样化; 2) 质轻,体密度在 $(1.21\sim 5.00) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间; 3) 可控性; 4) 具有良好的加工性,成膜性,成纤性; 5) 结构多样性; 6) 可与超微粒子复合形成金属络合物; 7) 掺杂/脱掺杂过程完全可逆。正是因为导电高聚物具有这么多特点,所以引起了人们的高度重视。法国 LanYent.OLmedo 等人研究的聚吡咯,聚苯胺,聚 3-辛基噻吩在 3 cm 波段内均有 8 dB 以上的吸收率。

钡铁氧体/导电高分子复合材料就兼具了铁氧体良好的阻抗匹配特性与导电高分子的介电损耗特性,既能使电磁波进入吸波体内,又能起到吸收电磁波的作用。

2. 实验

2.1. 锶铁氧体材料的制备

所用原料为硝酸钡($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$)、氨水和石墨烯等均为分析纯试剂。按 Fe/Ba 摩尔比为 11.5:1 称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,溶解到去离子水中。然后将柠檬酸加入到溶液中不停地搅拌使之完全溶解,柠檬酸的摩尔量为金属阳离子的摩尔量。然后用氨水溶液(含量 25%)将溶胶溶液 pH 值调节至 6.0,然后置在磁力搅拌器上,在 80℃ 温度下不停搅蒸发溶剂至粘稠状,停止搅拌继续加热使之发生自燃烧,形成蓬松的烟灰状粉末。然后将所得那样品于 850℃ 下煅烧,煅烧时间分别 2 h,最后得到锶铁氧体粉末样品。

2.2. 锶铁氧体/聚吡咯复合粉体的制备

向装有冷凝管,氮气出入口的 250 ml 三个三颈瓶中分别加入 100 ml 水,在三个三颈瓶分别加入十六

烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵, KH-570 质量为 1.5 g, 搅拌使之溶解后, 加入一定量的脱脂棉为模板合成的锶铁氧体, 搅拌混合均匀。通氮气保护, 超声分散 30 min, 按照吡咯与锶铁氧体的质量比为 15:1 加入单体吡咯, 搅拌吸附 1 h, 缓慢滴加引发剂过硫酸钾溶液(按吡咯/ $K_2S_2O_8 = 1:1$ 的摩尔比量取)引发聚合, 溶液变蓝黑色。在 $0^\circ\text{C}\sim 3^\circ\text{C}$ 下反应 24 h。反应 24 h 结束, 过滤, 依次用乙醇、丙酮、0.1 mol/l 盐酸溶液和蒸馏水洗涤; 滤饼在 60°C 真空干燥 24 h, 得到 PPY/ $SrFe_{12}O_{19}$ 复合材料。按照不同表面活性剂分别得到不同样品。

2.3. 性能测试

采用 XRD (XpertMPD, Cu 靶 $K\alpha_1$, $\lambda = 0.154056$ nm, 步长 0.02°) 及扫描电镜(SEM)对制备的样品进行形貌、微结构和物相组成分析。通过振动样品磁强计测试锶铁氧体吸波材料、锶铁氧体/聚吡咯复合吸波材料的磁滞回线。使用四探针法测试材料的电导率。

3. 结果与讨论

3.1. 钡铁氧体XRD表征

利用 XRD 研究不同煅烧时间对制备的钡铁氧体磁性材料的微结构以及相结构影响, 具体的各种制备的钡铁氧体样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由 XRD 的分析结果表明, 在不同的煅烧时间下样品均为纯的 $SrFe_{12}O_{19}$ 相, 还有微量的 Fe_2O_3 存在。从这看出在 850°C 煅烧不同时间都形成比较纯的 $SrFe_{12}O_{19}$ 相。

3.2. 锶铁氧体SEM表征

图 2 是在不同保温时间下制的锶铁氧体的 SEM 图片, 样品煅烧温度都为 850°C 。从图 2 可以看出, 所有制备的钡铁氧体样品约多为层片状, 这是由于自蔓延燃烧时样片按着空心柱状向上生长, 粉碎后多为小片状, 片层厚度大约在 3 μm , 由图 2 可以看出保温 1 小时, 样品粉末片状尺寸大约为 17.5 μm , 随着保温时间的增加片层尺寸变小, 在保温 3 小时, 样品片状尺寸减小为 7.6 μm 左右。

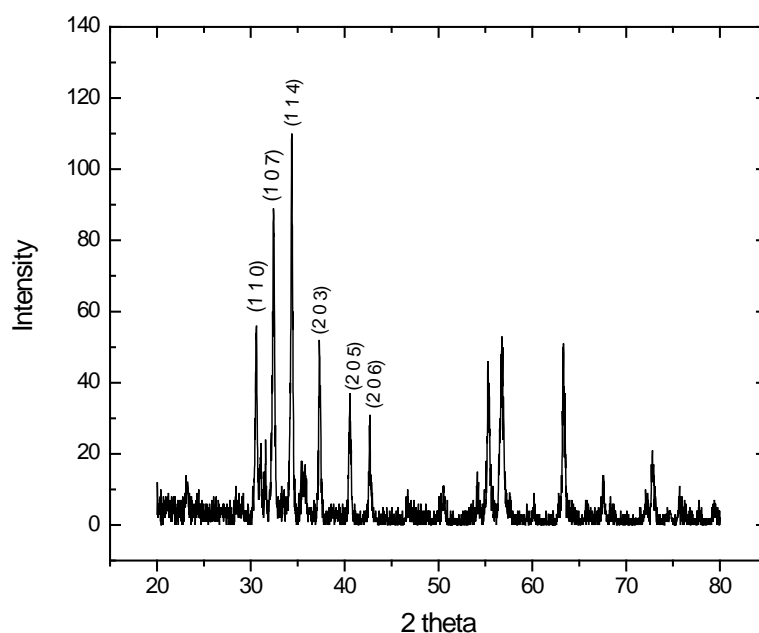


Figure 1. XRD patterns of ferrite
图 1. 铁氧体 XRD 图

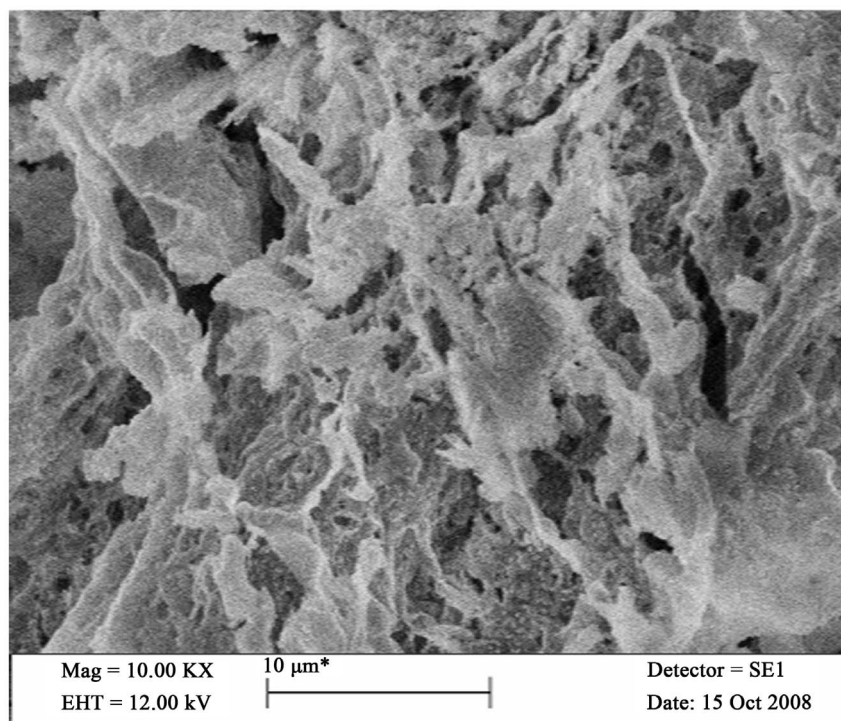


Figure 2. SEM images of barium ferrite samples obtained at calcining temperature of 850°C
图 2. 经过 850°C 高温锻烧得到的锶铁氧体的电镜照片

3.3. 复合材料磁性分析

不同表面活性剂合成的聚吡咯/锶铁氧体复合材料的磁性是通过振动样品磁强计测定的。在磁场作用下，聚吡咯/锶铁氧体复合材料表现出完整的磁滞回线。结果如表 1 所示。由表 1 可知，十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂合成的复合材料的矫顽力、剩余磁化强度和饱和磁化强度要高于使用其余的两种表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基氯化铵)，这是因为十二烷基苯磺酸钠是一种阴离子表面活性剂，它的亲水基是带负电荷的，而铁氧体(金属氧化物)表面是带正电的阳离子表面活性剂亲水基团可与之形成较强烈的相互作用，形成一个紧密的单分子吸附层，导致表面疏水。而十六烷基三甲基溴化铵和十六烷基三甲基氯化铵是阳离子表面活性剂，它的亲水基是带负电荷的，这样导致表面活性剂和铁氧体的结合比较起阴离子表面活性剂要弱一些，导致复合材料单位体积的铁氧体含量减少，导致复合材料的矫顽力降低，而 KH-570 是一种硅烷偶联剂，在同一个硅原子上含有两种性质不同的活性基因，一种是硅官能的反应性基团 $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ ，它能与无机物的表面发生化学反应，生成 Si-O-Si 键。另一种是碳官能的反应基团 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ，它能与有机聚合物发生反应，从而使两种性质差异很大的材料得到很好的粘接，同样导致复合材料单位体积的铁氧体含量要比阴离子表面活性剂高，复合材料的矫顽力要高于阴离子表面活性剂合成材料的矫顽力。同时我们发现，使用硅烷偶联剂作为表面处理剂所合成的材料的饱和磁化强度和剩余磁化强度要比使用表面活性剂作为表面处理剂所合成的材料的高 400% 左右，这说明反应型表面活性剂对表面进行处理要比物理表面处理对样品磁滞效应的保留作用要大很多。关于这方面实验结论的具体解释还有待于进一步研究。

3.4. 复合材料的电导率分析

不同表面活性剂合成的聚吡咯/锶铁氧体复合材料的电性能结果表 2 所示。

Table 1. The Magnetic data of composite materials synthesized by different surfactants**表 1.** 不同表面活性剂合成的复合材料磁性数据

表面活性剂种类	矫顽力(Oe)	剩余磁化强度(emu/g)	饱和磁化强度(emu/g)
十二烷基苯磺酸钠	6764.8	0.1648	0.011
十六烷基三甲基溴化铵	6451.5	0.07435	0.055
十六烷基三甲基氯化铵	6570.4	0.1545	0.0918
KH-570	6600.6	0.9455	0.5532

Table 2. Electrical conductivity data of composites synthesized by different surfactants**表 2.** 不同表面活性剂合成的复合材料电导率数据

样品	表面活性剂种类	电导率(S·cm ⁻¹)
1	十二烷基苯磺酸钠	5.65
2	十六烷基三甲基溴化铵	5.45
3	十六烷基三甲基氯化铵	5.59
4	KH-570	4.28

由表 2 我们可知, 使用表面活性剂合成的复合材料的电导率高于使用硅烷偶联剂 KH-570 所复合的复合材料, 这是因为 KH-570 为反应型表面处理剂, 使用它作为表面处理剂, 不会对复合材料的电荷分布产生影响, 甚至它存在于有机和无机物之间, 对复合材料的电荷转移起到抑制作用, 而表面活性剂作为表面处理剂对影响导电聚合物共轭效应的影响要小很多, 同时表面活性剂也可以作为一种掺杂物, 更有利于材料电荷的转移, 所以使用表面活性剂合成的复合材料的电导率高于使用硅烷偶联剂 KH-570 所复合的复合材料。同时我们发现阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂对复合材料的电导率的差别不大, 使用阴离子表面活性剂合成的复合材料的电导率高于使用阳离子表面活性剂所得到的复合材料, 这是因为阴离子表面活性剂的亲水基是带负电荷的, 而铁氧体(金属氧化物)表面是带正电的阳离子表面活性剂亲水基团可与之形成较强烈的相互作用, 形成一个紧密的单分子吸附层, 导致表面疏水, 更有利于原位聚合反应的进行。所以合成材料的相对密度较大, 导致材料的宏观电导率增大。

4. 结论

- 1) 采用溶胶-凝胶法制备出锆铁氧体材料, 在 850℃煅烧, 保温不同时间所得产物都为较纯的 SrFe₁₂O₁₉ 铁氧体, 片层厚度为 3.0 μm, 并且随着保温时间的增加铁氧体粉末片层尺寸在变小, 当保温时间为 1 小时, 片层尺寸为 17.6 μm 左右, 当保温时间增加为 3 小时时, 片层尺寸降为 7.5 μm。
- 2) 阴离子表面活性剂对锆铁氧体/聚吡咯复合材料的磁性影响较低。
- 3) 阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂对锆铁氧体/聚吡咯复合材料的电导率的差别不大, 使用阴离子表面活性剂合成的复合材料的电导率高于使用阳离子表面活性剂所得到的复合材料。

参考文献 (References)

- [1] Qi, X.S., Zhong, W., Deng, C.Y., *et al.* (2013) Large-Scale Synthesis, Electromagnetic and Enhanced Microwave Absorption Properties of Low Helicity Carbon Nanotubes/Fe Nanoparticles Hybrid. *Materials Letters*, **107**, 374-377.
- [2] Zhao, B., Wang, Q.L. and Zhang, C.R. (2013) Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Microwave Absorbers Containing Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄ Micro-Belts and Nickel-Coated Carbon Fibers. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **345**, 249-254.
- [3] Wang, Y., Li, Liu, H., *et al.* (2008) Magnetic Properties and Microstructure of La-Substituted BaCr-Ferrite Powders.

Materials Letters, **62**, 2060.

- [4] Jing, H.Y., Ding, X., Li, M., *et al.* (2014) Process Optimization and Magnetic Properties of M-Type Barium Ferrite. *Journal of Tianjin University: Science and Technology*, **47**, 641-646. (In Chinese)
- [5] Zlatkov, B.S., Nikolic, M.V., Aleksic, O., *et al.* (2009) A Study of Magneto-Crystalline Alignment in Sintered Barium Hexaferrite Fabricated by Powder Injection Molding. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **32**, 330.
- [6] Bregar, V.B. (2004) Advantages of Ferromagnetic Nano-Particle Composites in Microwave Absorbers. *IEEE Transactions on Magnetics*, **40**, 1679.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org