

兼具电磁性能的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的制备

费 鹏¹ 方 燕² 苏碧桃^{*1} 雷自强¹

(¹ 西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,

甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

(² 甘肃省分析测试中心, 兰州 730070)

摘要: 运用改进的溶胶凝胶-原位聚合法制备出了兼具电、磁性能的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料, 借助 TEM、XRD、FTIR、四探针电导率仪和 VSM(振动样品磁强计)等技术研究了复合材料的结构及其电磁性能。结果表明, 通过该法可以实现 ZnFe₂O₄ 与 PANI 的有机复合, 制得纳米尺寸的、ZnFe₂O₄ 与 PANI 相间以化学键结合的纳米复合材料; 复合材料兼具电、磁性能, 其导电率随 ZnFe₂O₄ 含量增加而降低, 饱和磁化强度随之而升高, 复合物的矫顽力在所研究的含量范围内均较纯 ZnFe₂O₄ 大, 且随 ZnFe₂O₄ 含量的增加呈先升高后降低的变化趋势。此外, 对 ZnFe₂O₄ 进行 HNO₃ 预处理可以有效改善复合材料的电磁性能。

关键词: ZnFe₂O₄; PANI; 纳米复合材料; 电磁性能; 制备

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1329-05

Preparation of PANI/ZnFe₂O₄ Nanocomposite Materials with Electromagnetic Property

FEI Peng¹ FANG Yan² SU Bi-Tao^{*1} LEI Zi-Qiang¹

(*Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China*)

(*Analysis and Research Center of Gansu Province, Lanzhou 730070, China*)

Abstract: PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite materials with electromagnetic property were prepared with an improved sol-gel and in-situ polymerization process and characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared (FTIR) spectra, four-probe electrometer and vibrating sample magnetometer (VSM). The results indicated that PANI/ZnFe₂O₄ materials were nanosized and there was some strong interaction between ZnFe₂O₄ and PANI in the composite material. The material possessed both conductivity and magnetism. The conductivity decreased and the saturated magnetization (Ms) increased with the increasing ZnFe₂O₄ content. The coercive force (Hc) was higher than that of pure ZnFe₂O₄ nanoparticles and increased firstly and then decreased with the increasing ZnFe₂O₄ content. Moreover, the electromagnetic property of the materials could be effectively improved by pre-treating ZnFe₂O₄ nanoparticles with nitric acid solution.

Key words: ZnFe₂O₄; PANI; nanocomposite material; electromagnetic property; preparation

由导电聚合物与无机磁性纳米粒子形成的兼具电磁性能的聚合物有机-无机复合材料因其不仅具有导电聚合物的导电性、柔韧性和机械加工性以及无机纳米粒子的磁性能、机械强度和硬度, 而且还会表现出两种组分间的协同作用, 从而受到人们的广泛关注^[1-2], 如 Özlem 课题组分别用电化学方法

和化学氧化聚合法制备了 PPy 包覆 Mn-Zn 铁氧体, 并研究了样品的磁滞回线和磁化系数^[3]; 万梅香等用化学氧化法合成了 PPy-Fe₃O₄ 复合物, 并研究了其电磁性能^[4]。

在众多导电高聚物中, 聚苯胺(PANI)因具有原料易得、合成简便、耐高温及抗氧化等众多优点而

收稿日期: 2011-01-17。收修改稿日期: 2011-03-07。

国家地区自然科学基金(No.20963008); 甘肃省自然科学基金(No.1010RJZA184); 甘肃省教育厅研究生导师基金(No.0901-02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sub0608@nwnu.edu.cn, sub0608@gmail.com, Tel: 13609385281

成为人们的研究热点,已在电极和传感器材料^[5]、电磁材料^[6]、充电电池^[7]以及金属防腐材料^[8]等领域获得了广泛的应用。

ZnFe₂O₄ 是一种重要的铁氧体磁性无机材料^[9-12]。对于铁氧体而言,磁性源于处于 A 位和 B 位上金属离子间的超交换作用^[12]。在正尖晶石型的 ZnFe₂O₄ 中,Zn²⁺全部位于四面体的 A 位,Fe³⁺全部位于八面体的 B 位,无法进行这种超交换作用^[13-14],但当 ZnFe₂O₄ 尺寸减小到纳米级时会存在某些结构缺陷,如部分 Fe³⁺占据 A 位,而部分 Zn²⁺则占据 B 位,使 ZnFe₂O₄ 因此而具有非正型的结构,即发生了 A、B 间的超交换作用,这样就使 ZnFe₂O₄ 因结构的改变而成为亚铁磁性材料^[12,15-16],因而具有了良好的磁性。

在已合成的众多 PANI/无机磁性纳米粒子的研究中,ZnFe₂O₄ 与 PANI 所形成的兼具电磁性能的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料尚未见报道,故本文利用改进的溶胶凝胶-原位聚合法制备了一系列不同 ZnFe₂O₄ 含量的兼具电磁性能的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料。研究结果表明采用上述方法所制备的复合材料其电磁性能随无机-有机之间的复合比的改变而有规律地改变。此外,在复合前,用一定浓度的 HNO₃ 对磁性 ZnFe₂O₄ 纳米粒子进行预处理,可以提高 ZnFe₂O₄ 在介质中的分散性能,进而达到改善复合材料电磁性能的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O);硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O);柠檬酸(C₆H₈O₈·H₂O);氨水(NH₃);苯胺(An);过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈);盐酸(HCl);硝酸(HNO₃),所有试剂均为 A.R.试剂,水为二次蒸馏水。

JEM-1200EX 型透射分析电镜(日本电子光学公司);D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪(日本理学公司);FTS3000FX 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 DIGILAB 公司);KBr 压片;RTS-8 型四探针电导率测试仪(中国广州四探针科技),以 YP-2 型压片机压片(上海山岳科学仪器有限公司);7304 型振动样品磁强计(Lake Shore 公司);Nano ZS 型纳米粒度测定仪(英国)。

1.2 样品的制备

1.2.1 ZnFe₂O₄ 纳米粒子的制备

按 $n_{\text{Zn}^{2+}}:n_{\text{Fe}^{3+}}=1:2$ 的化学计量比称取一定量的

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于二次蒸馏水中,以金属离子与柠檬酸的物质的量比为 1:1 加入柠檬酸,磁力搅拌下用氨水调节 pH 值为 5 左右。在 75 °C 下缓慢形成溶胶,在 120 °C 下形成干凝胶。将干凝胶置于马弗炉中,在 400 °C 下煅烧 1 h,得到红棕色粉末,将其充分研磨,可得 ZnFe₂O₄ 纳米粒子。

ZnFe₂O₄ 纳米粒子的预处理:将一定量的由上述方法制得的 ZnFe₂O₄ 纳米粒子分散于一定浓度的 HNO₃ 溶液中机械搅拌 12 h,离心分离后,分散于二次水中,超声分散 30 min 备用。

1.2.2 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的制备

在一定量的 ZnFe₂O₄ 稳定悬浮液中加入 1 mL An,超声分散 30 min,形成悬浮液 A;将催化量的 (NH₄)₂S₂O₈ 溶于 1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液中,形成溶液 B。用滴液漏斗将 B 缓慢滴加到 A 中,在机械搅拌下反应 12 h。反应结束后抽滤,而后依次用盐酸溶液、无水乙醇和二次水洗涤产物至滤液为无色,80 °C 真空干燥 24 h,即可得到 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料。

采用上述方法,改变 ZnFe₂O₄ 稳定悬浮液的加入量制备出一系列不同 ZnFe₂O₄ 含量(0~43.54%)的纳米复合材料,分别记为 S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-6。复合材料中 ZnFe₂O₄ 含量通过重量法测定,即将 PANI/ZnFe₂O₄ 在 800 °C 下煅烧 2 h,使得 PANI 完全燃烧而除去,根据煅烧前后重量的变化计算其含量。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

图 1 (a) 为未经处理的 ZnFe₂O₄ 的 X 射线衍射图。谱线与 JCPDS 卡号为 22-1012 的标准图完全吻合,说明利用上述方法制备出的 ZnFe₂O₄ 微粒为单一的尖晶石结构;衍射峰发生明显的宽化现象。衍射峰的宽化与其纳米尺寸和结构的某些缺陷有关。根据 Scherrer 公式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ (k 取 0.89, λ 为 0.154 nm),由 $2\theta=35.16^\circ$ 处特征衍射峰的半峰宽可以计算出 ZnFe₂O₄ 粒子的平均粒径为 15.23 nm。图 1(b)为由硝酸处理过的 ZnFe₂O₄ 形成的 PANI/ZnFe₂O₄ 材料的 X 射线衍射图,该图中除有尖晶石型 ZnFe₂O₄ 的特征衍射峰外,还在低 2θ 范围出现了晶态聚苯胺的衍射峰,同样根据 Scherrer 公式可以计算出 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料中 ZnFe₂O₄ 粒子的平均粒径为 12.09 nm。另外,比较 ZnFe₂O₄ 和 PANI/ZnFe₂O₄ 衍射峰的 2θ 数据发现:PANI/ZnFe₂O₄ 中的 ZnFe₂O₄ 衍射

峰发生了位移,如 ZnFe₂O₄ 中 35.16° 处的特征衍射峰在 PANI/ZnFe₂O₄ 中移动到了 35.38° 处。以上结果表明,由前述方法制得的材料是由 PANI 和 ZnFe₂O₄ 复合而成,且两组分间有一定的强相互作用^[2]。

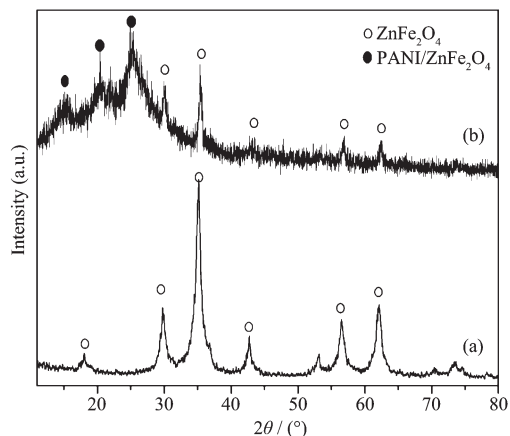


图 1 ZnFe₂O₄ (a)和 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of untreated ZnFe₂O₄ (a) and PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite material (b)

2.2 样品的微观形貌分析

图 2 为酸处理前(a)、后(b)ZnFe₂O₄ 粒子以及 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料(c)的透射电镜(TEM)图片。

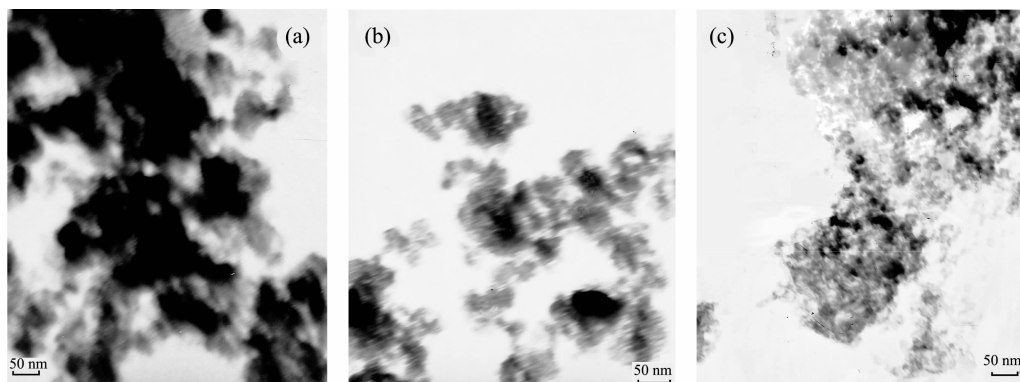


图 2 ZnFe₂O₄ 纳米粒子酸处理前(a)、后(b)及 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料(c)的 TEM

Fig.2 TEM images of (a) untreated and (b) treated ZnFe₂O₄ and (c) PANI/ZnFe₂O₄

2.3 样品的红外光谱分析

图 3 为样品 S-0(酸掺杂的 PANI) (a)和 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合物(b)的 IR 光谱。在掺杂态 PANI 的 IR 谱中,3 454 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于 N-H 伸缩振动,1 570.6 和 1 482.6 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应于醌式环及苯环的 C=C 伸缩振动,1 306.4 cm⁻¹ 处的吸收峰为 PANI 骨架的 C-N 振动引起的,1 247.7 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 C-N 键的伸缩振动引起的,这是掺杂态聚苯胺的特征峰,1 130.2 cm⁻¹ 处宽而强的吸收峰对应于由质子化过程引起的 C-H

由图 2(a)、(b)可看出,利用上述的溶胶-凝胶法制得的 ZnFe₂O₄ 为纳米粒子;用一定浓度的硝酸对磁性 ZnFe₂O₄ 进行预处理可以改善其分散性,且 ZnFe₂O₄ 磁性粒子的尺寸有所减小。这是由于适当浓度的 HNO₃ 溶液不仅可以除去 ZnFe₂O₄ 表面的难溶性杂质,而且可以使其部分溶解。根据同离子吸附效应^[17],溶解产生的 Zn²⁺和 Fe³⁺会被 ZnFe₂O₄ 纳米粒子优先吸附,进而在 ZnFe₂O₄ 粒子表面形成阳离子壳,这样由于同性电荷的排斥作用有效防止了磁性 ZnFe₂O₄ 纳米颗粒的团聚,使其在介质中得以均匀分散。此即为形成均匀分散的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的前提。对于表面阳离子壳的形成也可以由处理前后 ZnFe₂O₄ 纳米颗粒的 ζ 电位的变化来证实,处理后的 ZnFe₂O₄ 纳米颗粒的表面 ζ 电位值为 22.0 eV,而处理前仅为 11.87 eV。

由图 2 (c) 可知,利用上述方法制得的 PANI/ZnFe₂O₄ 为纳米尺寸材料;无机粒子在 PANI 中均匀分散,没有明显的团聚现象;未发现有关相分离现象发生且相间界面较为模糊,表明相间存在着强的相互作用,即 Fe³⁺←PANI 的存在使得 ZnFe₂O₄ 和 PANI 相间的兼容性得到了增强^[18-19]。

面内弯曲振动,这被认为是导电聚苯胺的特征峰,807.3 cm⁻¹ 对应于 C-H 面外弯曲振动。这与文献^[20]报道的掺杂态 PANI 的红外数据是一致的。对比 a, b 两条谱线可知,PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料具有类似于 PANI 的 IR 光谱,只是其吸收峰发生了不同程度的红移。如 1 247.7 cm⁻¹ 处及以上的吸收峰大约红移了 10 cm⁻¹,而其以下的则大约红移了 20 cm⁻¹。这可能是因为 ZnFe₂O₄ 中的过渡金属离子的价轨道分别与 PANI 分子链上的 N 原子形成了 M←Nσ 配键,与 PANI 中的 π 和 π* 轨道形成了 σ-π 配键,这

两种作用的结果使聚合物分子链上的电子云密度发生变化,降低了原子间的力常数,从而使复合物中 PANI 特征吸收峰发生了不同程度的红移^[20-21]。

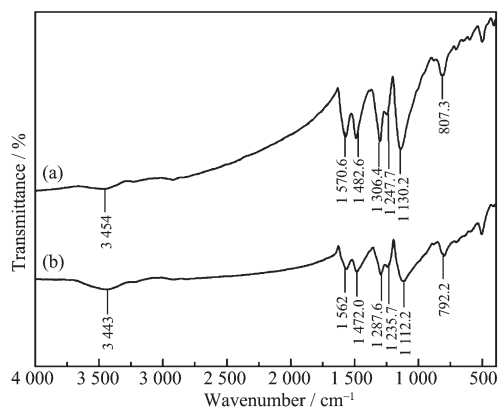


图 3 PANI(a)和 PANI/ZnFe₂O₄ (b)的 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectra of PANI (a) and PANI/ZnFe₂O₄ (b)

以上结果证明了在上述的实验条件下苯胺单体 An 在 ZnFe₂O₄ 纳米粒子表面成功地实现了原位聚合,得到相间以化学键结合的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料。

2.4 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料的电性能

表 1 给出了一系列不同 ZnFe₂O₄ 含量的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的电导率(σ)。由该表可清楚地看出复合材料的电导率随绝缘粒子 ZnFe₂O₄ 含量的增加而减小。质子酸的掺杂可以使 PANI 分子内及分子间的构象更利于电荷的离域化,从而使其电导率提高,发生 PANI 由绝缘体到导体的转变^[22]。但绝缘 ZnFe₂O₄ 纳米粒子的引入会削弱这种有效掺杂^[23],同时复合材料中 ZnFe₂O₄ 与 PANI 之间的键合作用也降低了 PANI 分子链间的相互作用,使电荷的有

表 1 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的电导率

Table 1 Conductivity of PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite materials with different content

Samples	$w_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} / \%$	$\sigma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})^a$	$\sigma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})^b$
S-0	0	6.25	6.25
S-1	5.23	5.83	4.21
S-2	10.61	5.26	3.81
S-3	16.52	4.31	3.33
S-4	25.32	2.78	2.63
S-5	32.58	2.56	2.17
S-6	43.54	1.51	1.35

^a PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite materials synthesized by treated ZnFe₂O₄ nanoparticles; ^b PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite materials synthesized by untreated ZnFe₂O₄ nanoparticles.

效离域降低,这样就阻碍了 PANI 分子链上和分子链间载流子的传输^[24]。因此随着绝缘粒子 ZnFe₂O₄ 含量的增加复合材料的电导率会随之降低。

2.5 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的磁性能

表 2 为经由硝酸处理的 ZnFe₂O₄ 纳米粒子形成的一系列不同 ZnFe₂O₄ 含量复合材料的磁性能数据。从表中可以发现,在所研究的含量范围内(5.23%~43.54%),复合材料的饱和磁化强度(M_s)随 ZnFe₂O₄ 含量的增加而增加,但均低于纯 ZnFe₂O₄;而材料的矫顽力(H_c)却均大于纯 ZnFe₂O₄ 的,且随 ZnFe₂O₄ 含量的增加呈现先增加,到 10.61%左右时达最大,之后随着含量的继续增加而减小的趋势。一般来说,复合材料的磁性能会受到磁性 ZnFe₂O₄ 粒子以及非磁性 PANI 对其包覆的双重影响。

表 2 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料的磁性能

Table 2 Magnetic properties of PANI/ZnFe₂O₄ nanocomposite materials

Samples	$w_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} / \%$	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe
S-1	5.23	0.07	73.40
S-2	10.61	0.17	97.18
S-3	16.52	0.36	77.62
S-4	25.32	1.62	62.53
S-5	32.58	2.37	53.21
S-6	43.54	3.55	48.93
ZnFe ₂ O ₄	100	11.35	32.08

复合材料的磁性能来源于磁性 ZnFe₂O₄ 纳米粒子,因而复合材料的饱和磁化强度自然与磁性物质在复合材料中的质量分数有关^[26],即磁性 ZnFe₂O₄ 纳米粒子含量越高,复合材料的饱和磁化强度也越大(但均低于纯 ZnFe₂O₄)。在本实验中复合材料的矫顽力均大于纯 ZnFe₂O₄,这是由于复合材料中聚合物对铁氧体颗粒包覆以及二者之间的化学键合作用改变了铁氧体颗粒的表面性质和微观结构^[20,27-28];另外,由于 PANI 的包裹作用可以有效阻止 ZnFe₂O₄ 纳米粒子形成大的团聚体,因此,在一定程度上,聚合物 PANI 对磁性 ZnFe₂O₄ 的包覆越有效,磁性粒子在 PANI 中的分散越均匀,相间的相互作用也越强,其矫顽力(H_c)也会越大,在本实验中,由未处理的 ZnFe₂O₄ 制备的含量为 43.54%的 PANI/ZnFe₂O₄ 复合材料的矫顽力仅有 19.71 Oe,该值远小于由处理后的 ZnFe₂O₄ 制备的同含量复合材料的矫顽力(48.93 Oe),这正是由于上述原因造成的;但当 ZnFe₂O₄ 含量太大时,PANI 的这种包裹作用又会减

弱,即达不到有效包裹的作用,这样,有机-无机间的相互作用力会相应减弱,导致矫顽力下降;而当 ZnFe₂O₄ 含量过小时,由于形成的 PANI 包裹层过厚,产生了强的屏蔽作用,因而材料的矫顽力也会降低。

由此可见,用一定浓度的 HNO₃ 对 ZnFe₂O₄ 进行预处理,可以使其粒径减小、表面离子化,这不仅可以改善其在 PANI 中的分散性能,而且可以增强复合材料中 ZnFe₂O₄ 与 PANI 相间的相互作用,从根本上改善其性能。

3 结 论

(1) 利用改进的溶胶凝胶-原位聚合法成功制备了一系列不同 ZnFe₂O₄ 含量、相间以化学键结合的、兼具电-磁性能的 PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合材料。

(2) 测试结果表明,PANI/ZnFe₂O₄ 纳米复合物的电磁性能与 ZnFe₂O₄ 纳米粒子的尺寸、含量及其在聚合物中的存在环境等因素有关。

(3) 对磁性无机 ZnFe₂O₄ 纳米粒子酸处理不仅可以使其尺寸有所减小,更重要的是能够有效增强相间相互作用,从而提高复合材料的电磁性能。

综上所述,利用上述改进的制备方法,可以提高复合材料的电磁性能,并且通过改变复合材料中有机、无机成份的复合比可以达到调控复合材料电磁性能的目的。

参考文献:

- [1] CAO Yuan(曹渊), TAO Chang-Yuan(陶长元), DU Jun(杜军), et al. *Polym. Bull.(Gaofenzi Tongbao)*, **2007**,**1**(1):28-32
- [2] LI Liang-Chao(李良超), WANG YU-Ping(王育萍), TONG Guo-Xiu(童国秀), et al. *Scientia Sin. Chim. (Zhongguo Kexue Huaxue)*, **2010**,**40**(10):1515-1524
- [3] Özlem Y, Manoj K R, Matt A, et al. *Synth. Met.*, **2005**,**151**(3):211-217
- [4] Liu J, Wan M X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**,**38**(15):2734-2739
- [5] DENG Mei-Gen(邓梅根), YANG Bang-Chao(杨邦朝), HU Yong-Da(胡永达), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**(12):1127-1130
- [6] Mäkelä T, Pienimäa S, Taka T, et al. *Synth. Met.*, **1997**,**85**(1/2/3):1335-1336
- [7] Bernasik A, Haberk J, Włodarczyk-Miskiewicz J, et al. *Synth. Met.*, **2005**,**155**(3):516-522
- [8] Naseer A, Alan G M. *Synth. Met.*, **1996**,**78**(2):103-110
- [9] XU Bo(徐波), WANG Shu-Lin(王树林), LI Sheng-Juan(李生娟), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2010**,**41**(11):1929-1935
- [10] YAN Xin(阎鑫), HU Xiao-Ling(胡小玲), YUE Hong(岳红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(7):693-696
- [11] ZHANG Yan-Qing(张晏清), ZHANG Xiong(张雄). *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**24**(4):504-507
- [12] LU Sheng(陆胜), LIU Zhong-E(刘仲娥). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**,**33**(6):665-668
- [13] Stewart S J, Figueroa S J A, Sturla M B, et al. *Physica B*, **2007**,**389**(1):155-158
- [14] XIAO Mi(肖谧), GUO Xiu-Ying(郭秀盈), WANG Hong-Ru(王洪儒), et al. *Piezoelectr. Acoustoopt. (Yadian Yu Shengguang)*, **2004**,**26**(6):478-481
- [15] JIAO Zheng(焦正), LI Min-Qiang(李民强), BIAN Li-Feng(边历峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(5):631-635
- [16] Shenoy S D, Joy P A, Anantharaman M R. *J. Magn. Mater.*, **2004**,**269**(2):217-226
- [17] Chen A H, Wang H Q, Li X Y. *Synth. Met.*, **2004**,**145**(2/3):153-157
- [18] WANG Mao-Gong(王茂功), LIU Qin-Hua(刘勤华), ZHONG Shun-He(钟顺和), et al. *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2007**(3):201-206
- [19] WANG Mao-Gong(王茂功), ZHONG Shun-He(钟顺和). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**,**22**(1):148-152
- [20] JIANG Jing(蒋静), LI Liang-Chao(李良超), XU Feng(徐烽), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(1):53-58
- [21] Deng J G, Ding X B, Zhang W C, et al. *Polymer*, **2002**,**43**(8):2179-2184
- [22] TANG Jin-Song(唐劲松), ZHAN Rui-Yun(詹瑞云), NI Shao-Ru(倪少儒), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **1989**,**2**(2):140-145
- [23] YANG Qing-Lin(杨青林), SONG Yan-Lin(宋延林), WAN Mei-Xiang(万梅香), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(6):1105-1109
- [24] LIN Xian-Jie(林宪杰), XU Long-Jun(徐龙君). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1996**,**12**(2):152-155
- [25] Liu J, Wan M X. *J. Polym. Sci. A*, **2000**,**38**(15):2734-2739
- [26] Wan M X, Li W G. *J. Polym. Sci. A*, **1997**,**35**(11):2129-2136
- [27] Li Y b, Yi R, Yan A G, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**(8):1319-1324
- [28] Kang Y Q, Cao M S, Shi X L, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2007**,**201**(16/17):7201-7206