

PANI 包覆单一铁氧体结构和吸波性能研究

李 貌, 方庆清, 王维娜, 熊为华, 周 军, 王胜男, 阎庆胜

(安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

摘要: 本文采用原位复合法制备了导电聚苯胺与铁氧体的复合颗粒, 并利用透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 等分析手段测量了复合颗粒的形貌、结构和性能。采用矢量网络分析仪在 0.5~20 GHz 频段内测试了材料的吸波性能。实验结果表明, 具有核/壳结构的导电聚苯胺复合材料具有较好的吸波性能。当掺入质量分数为 15% 的 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 时, 复合颗粒吸波性能最好, 其 -8 dB 带宽达 5 GHz, 最大损耗为 26.1 dB, 且面密度最小, 为 0.28 g/cm^2 。

关键词: 材料学; 吸波材料; 聚苯胺/铁氧体; 吸波性能; 核/壳结构

中图分类号: TM277 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2008)08-0740-5

Microstructure and microwave absorbing properties of PANI/ferrite composite materials

LI Mao, FANG Qingqing, WANG Weina, XIONG Weihua,

ZHOU Jun, WANG Shengnan, YAN Qingsheng

(School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract: PANI/ferrite composite particles were prepared by in-situ composite method. Transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) were used to observe and measure the morphology, microstructure and properties. The absorption properties were measured using a vector network analyzer in frequency rang of 0.5~20 GHz. The experiment results showed that the composites materials with core/shell structure exhibits excellent microwave absorbing properties. When 15wt% $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ was incorporated into PANI, the microwave absorbing properties of composite particles were the best. The peak value of absorption quantities was 26.1 dB and -8 dB bandwidth reached 5 GHz, and the area density was the least 0.28 g/cm^2 .

Key words: materials science; absorbing materials; PANI/ferrite; absorbing properties; core/shell structure

0 引言

铁氧体吸波材料在高频下有较高的磁导率和电阻率, 电磁波易进入且能快速衰减, 在微波吸收等领域具有广泛用途。但也存在工作频率窄、密度大等缺点, 通常要与其它吸收剂复合才能满足性能要求。聚苯胺由于电导率可调、质轻、化学性能稳定、易于制备、单体成本低等特点, 在电磁波吸收和微波屏蔽方面的应用引起了广泛关注^[1~7]。现代微波吸收材料正向着介电和磁性复合材料方向发展, 导电聚合物/铁氧体复合材料因兼具导电聚合物和铁氧体的优点, 可以裁剪材料的电磁参数、拓宽微波吸收频带、减小材料密度、改善吸收效率、提高综合性能、满足军事隐身和微波暗室等的要求^[8~10]。

本文采用氧化物法制备锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和锂锌铁氧体 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 颗粒, 采用溶胶-凝胶法制备钴铁氧体 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒, 然后采用原位复合技术, 将铁氧体纳米粒子用聚苯胺包覆, 形

基金项目: “光电信息获取与控制”教育部重点实验室基金; 安徽省高校“新型功能材料制备与物性”省级重点实验室基金

作者简介: 李貌 (1982-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 吸波材料

通信联系人: 方庆清, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 功能磁性材料与器件, E-mail: physfangqq@126.com

成具有核/壳结构的微粒，以期在吸波材料领域具有较好的应用前景。

1 材料的制备和测量

1.1 铁氧体粉体制备

1.1.1 氧化物法制备锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、锂锌铁氧体 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$

以碳酸锶 (SrCO_3 , 98% 的工业纯) 和氧化铁 (Fe_2O_3 , 99%) 为原料, 按 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 化学计量进行配料, 原料和水按 1:1 搅拌均匀后, 在行星式球磨机中球磨, 转速为 200 r/min。球磨 2 h 后经干燥、研碎、过筛, 将所得粉末在空气中 900°C 退火, 保温 5 h, 最后在空气中冷却至室温, 一次预烧料研磨后备用。

将 Li_2CO_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 三种粉体按 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 的摩尔比混合, 混合后的粉料放在玛瑙钵中研磨 2 h, 所得粉末在空气中 850°C~1 100°C 退火, 冷却至室温后放入瓶中备用。

1.1.2 溶胶—凝胶法制备钴铁氧体 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$

选用分析纯硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 将硝酸铁溶于去离子水中, 置于 60°C 水浴中至溶解; 将适量氨水缓慢滴加到上述溶液中, 边加边搅拌至沉淀出现, 过滤, 水洗至 pH=7 为止; 柠檬酸溶于去离子水中, 将上述溶液缓慢滴加到柠檬酸溶液中, 搅拌, 置于 60°C 水浴后, 依次加入硝酸锌、硝酸钴和乙二醇溶液, 将水浴温度调至 70°C 后直到形成溶胶; 所得溶胶分别在 70°C、90°C、110°C、130°C、150°C、180°C、200°C、240°C 下加热, 得到钴铁氧体预烧料。最后, 将预烧料置于马沸炉中 900°C 退火, 制得钴铁氧体粉末。

1.2 PANI/铁氧体复合材料的制备

文献[1]~[3]报道, 在聚苯胺包覆铁氧体复合材料中, 当掺入的铁氧体质量为复合材料总质量的 15% 时, 复合材料的综合吸波性能最好。为此, 取上面制备的三种铁氧体粉末各 1.74 g。在三口瓶中按一定比例依次加入蒸馏水、1.74 g 的 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 粉末、盐酸 (HCl) 和苯胺单体 (aniline), 同时使用电力搅拌器在加入蒸馏水时开始搅拌。将配好的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 HCl 混合溶液缓慢滴入上述混合液中, 反应 6 h 后, 分别用蒸馏水和丙酮抽滤, 直至取 10 mL BaCl_2 溶液观测不到白色沉淀为止。最后将产物干燥, 得 PANI/ $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 粉末记为样品 1#。在上述过程中加入相同质量的 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 得到 PANI/ $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉末记为样品 2#; 加入 1.74 g $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末得到 PANI/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末记为样品 3#。

1.3 性能测试与表征

采用 Agilent8510c 矢量网络分析仪测量样品的反射损耗随频率的变化。测试样品按如下方法制备: 将制得的粉末样品研磨后用石蜡作粘结剂按 2:1 均匀混合后, 涂于铝板的一面, 固化后待测。为避免表面粗糙对测试结果的影响, 测试前先将样品表面磨平。采用 MXP18AHF 转靶 X 射线衍射仪分析样品晶体结构; 采用傅里叶红外光谱仪测定 PANI/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合颗粒及 HCl-PANI 的 FT-IR 谱图; 利用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌。

2 实验结果及分析

2.1 样品结构及形貌

图 1 为盐酸掺杂态聚苯胺 (HCl-PANI) 和含量为 15wt% 的锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 在复合前后的颗粒透射电镜照片。如图 1 (a) 所示, 复合前盐酸掺杂态聚苯胺微观形貌呈空心链状, 直径在 30~40 nm; 如图 1 (b) 所示, 复合颗粒的形貌为六角形实心体, 其外部包裹着 HCl-PANI 聚合物, 整个粒子形成核/壳结构, 大小在 55~80 nm。由于铁氧体中元素的原子序数都较大^[5], 从而导致复合颗粒中的铁氧体颜色较深, 其外部包裹着的 HCl-PANI 聚合物颜色较浅。

图 2 分别是样品 a: $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 和 b: PANI/ $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 在常温下的 XRD 谱, 实验

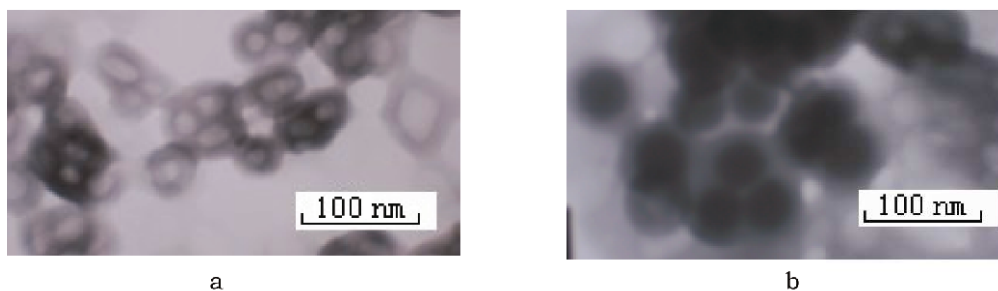


图1 样品的 TEM 照片: a—盐酸掺杂态聚苯胺; b—15wt% 锶铁氧体的复合颗粒
Fig.1 TEM of samples: a—HCl-PANI; b—15wt% SrFe₁₂O₁₉ compound particals

结果表明, 所制得样品 Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 粉末结构为尖晶石相晶体, 并利用 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸

$$D = 0.89\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

晶粒尺寸约为 60 nm。与图 2 (a) 相比, PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 复合颗粒除衍射峰高不同外, 其位置和相对强度也有所不同。因为多相混合物样品的衍射谱中会出现各个相的衍射峰, 图 2 (b) 中出现聚苯胺的特征衍射峰^[4], 在低角区域形成包络线, 其强度与混合物的相对含量有关。同时, 铁氧体的衍射峰比未包覆谱线聚苯胺的样品略有降低。

2.2 样品的 FT-IR 分析

图 3 给出样品 a: HCl-PANI 和 b: PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 的 FT-IR 谱图。从谱线图 3 (a) 可以看出, 在 1 116、1 235、1 290、1 496、1 592、798 cm⁻¹ 等处出现较强的吸收峰, 分别对应醌式结构 N=Q=N 模式振动、联苯结构 C—H 伸缩振动、苯醌的 C—N 伸缩振动、苯式结构 N—B—N 的骨架振动、对位取代苯 C—H 面外弯曲振动。由于 PANI 经 HCl 掺杂后, 分子链的共轭作用增大, 电子及电荷沿分子链的离域作用增强, 导致与本征态的 PANI 相比, 各个吸收峰均向低波数方向发生不同程度的数量位移^[6]。比较 PANI 与 PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 复合颗粒的 FT-IR 谱图可以发现, 两者基本相似, 不同之处为谱线图 3 (b) 中在 504 cm⁻¹ 和 618 cm⁻¹ 处出现 Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 的特征吸收峰, 并且 PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄ 复合颗粒的红外吸收峰向低波数方向均有不同程度的红移。这是由于在铁氧体和聚苯胺复合过程中, 铁氧体颗粒被聚苯胺分子链包覆, 它们之间产生的化学键合作用使聚合物分子链上的电子云密度下降, 影响与之结合的原子振动频率, 降低原子间的力常数, 从而导致复合物吸收峰的红移^[7]。

2.3 不同配方对吸波性能的影响

图 4 给出 PANI 掺杂 1.74 g 不同种类铁氧体的吸波曲线, 相关数据列在表 1 中, 由图 4 可以看出:

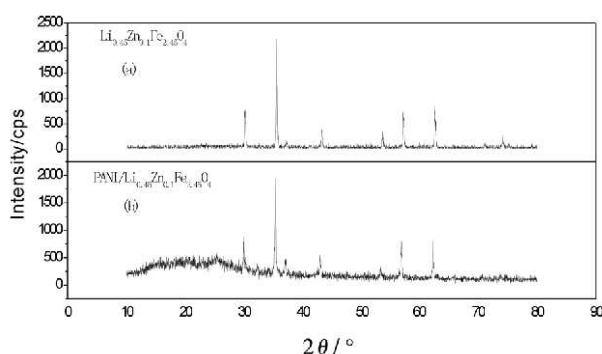


图 2 样品常温下 XRD 谱: a—Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄; b—PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄
Fig.2 XRD of samples: a—Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄; b—PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄

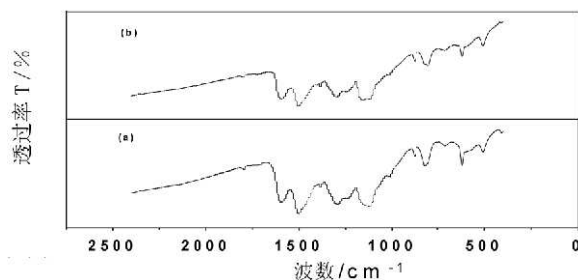


图 3 样品的 FT-IR 谱图: a—HCl-PANI; b—PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄
Fig.3 FT-IR of samples: a—HCl-PANI; b—PANI/Li_{0.45}Zn_{0.1}Fe_{2.45}O₄

1) 对于样品 1#, 即 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 含量为 15wt% 的 PANI/ $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 复合颗粒, 其吸波曲线的主峰位于 23.2 GHz 处, 最大损耗为 26.1 dB; 其 -5 dB 带宽几乎覆盖频率高于 7.09 GHz 的区域, -8 dB 带宽为 5 GHz 左右。

2) 对于样品 2#, 即 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 含量为 15wt% 的 PANI/ $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合颗粒, 其吸波曲线的主峰位于 15.6 GHz 处, 最大损耗为 36.2 dB, 与 1# 相比, 其主峰峰位向低频偏移了 7.2 GHz, 且最大损耗量也较样品 1# 多 10 dB; 其 -5 dB 带宽与样品 1# 几乎相同, -8 dB 带宽较样品 1# 要窄, 为 3.6 GHz 左右。

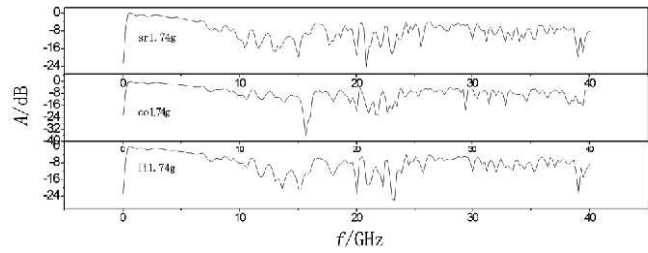


图 4 PANI 掺杂 1.74 g 不同种类铁氧体的吸波曲线

Fig.4 Microwave absorption curves of PANI blended by 1.74 g ferrites

表 1 掺杂 1.74 g 铁氧体复合聚苯胺的微波吸收特性参数

Tab.1 Microwave absorption properties of PANI blended by 1.74 g ferrites

样品	吸收峰值/dB	峰值点/GHz	带宽/GHz		厚度/mm	面密度/(g/cm ²)
			-8dB	-5dB		
1#	26.1	23.2	5.0	33.0	2.98	0.28
2#	36.2	15.6	3.6	33.0	3.02	0.29
3#	24.2	20.8	5.0	13.3	3.06	0.33

3) 对于样品 3#, 即 锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 含量为 15wt% 的 PANI/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合颗粒, 其吸波曲线的主峰位于 20.8 GHz 处, 最大损耗为 24.2 dB, 其 -5dB 带宽覆盖 7.1~20.3 GHz 区域, -8 dB 带宽几乎覆盖 9.5~16.1 GHz 的区域。

聚苯胺/铁氧体复合材料的损耗机理应来自于聚苯胺的介电损耗和铁氧体的磁损耗两部分。磁损耗主要来自铁氧体的自然共振吸收。聚苯胺的介电损耗主要是由于在 HCl 掺杂态聚苯胺的制备过程中, HCl 作为质子酸使聚苯胺形成聚半醌自由基阳离子^[8], 即极化子晶格。某些氮原子被质子化, 由质子携带的正电荷被离域到邻近的芳环上, 发生了苯环至醌环的电子云转移, 出现新的苯环和醌环结构^[9]。氮原子所带的正电荷通过共轭效应分散到苯环和氮原子上, 使得每个苯环的化学环境乃至电荷分布等同, 形成一个大的共轭体系, 从而有利于电子转移。在电磁波的作用下, 介质内部发生极化, 其极化强度矢量落后于电场一个角度, 从而导致电场同相的电流产生, 即电磁场的振荡在材料内部导电网络形成涡流, 使电能转化为热能而损耗掉^[10]。传导电流引起电磁场损耗的这部分能量正是复合样品中所含有 HCl 掺杂聚苯胺所吸收的能量。认为聚苯胺的介电损耗和铁氧体的磁损耗是复合聚苯胺能量损耗的主要来源。

3 结论

综上所述, 可以得到以下结论:

1) 采用氧化物法和溶胶-凝胶法分别制备锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、锂锌铁氧体 $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 颗粒和钴铁氧体 $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒, 运用原位复合法合成出具有核/壳结构的 HCl-PANI 聚合物/铁氧体的复合颗粒, 颗粒大小在 55~80 nm 范围内。

2) 比较聚苯胺包覆的含量同为复合物 15wt% 的三种铁氧体样品发现, PANI/ $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ 复合颗粒吸波性能最好, 其 -8 dB 带宽达 5 GHz, 最大损耗为 26.1 dB, 且面密度最小, 为 0.28 g/cm², 具有一定的应用价值。

3) 研究认为聚苯胺的介电损耗和铁氧体的磁损耗是复合聚苯胺—铁氧体微波吸收体能量损耗的主要来源。

[参考文献] (References)

- [1] SKOTHEIM T, ELSENBAUMER R, REYNOLDS J, et al. Handbook of conducting polymers(Second Edition) [M]. New York: Marce Dekker, 1997.
- [2] NALWA H. Handbook of organic conductive molecules and polymers(Four Volumes)[M]. New York: John Wiley & Son, 1997.
- [3] CHANDRASEKHAR P. Conducting polymers: fundamentals and applications a practical approach[M]. Netherland: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [4] 唐欣, 赵斌元, 胡克鳌. 聚苯胺—钡铁氧体复合材料制备及电磁性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(5): 45~46.
TANG X, ZHAO B Y, HU K A. Study on the synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-barium ferrite composites[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(5): 45~48. (in Chinese)
- [5] 刘少琼, 于黄中, 黄河, 等. TiO₂ 纳米微粒对聚苯胺性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 161~163.
LIU S Q, YU H Z, HUANG H, et al. Inflect of TiO₂ nanoparticles on the properties of PANI[J]. Chemical Journal of Chinese Unirersities, 2002, 23(1): 161~163. (in Chinese)
- [6] 曾幸荣. 导电性聚苯胺的化学法合成、结构、掺杂性能及锌—聚苯胺二次电池的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1989.
ZENG X R. Studies on chemical synthesis, structure and doped properties of electric PANI[D]. Guangzhou: South China University of Science & Technology, 1989. (in Chinese)
- [7] 李良超, 蒋静, 徐烽, 等. 聚苯胺—镧掺杂 LiNi 铁氧体纳米复合物的合成和磁性能研究[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2006, 29(4): 425~429.
LI L C, JIANG J, XU F, et al. Studies on synthesis and magnetic properties of La-doped LiNi ferrite polyaniline namocomposite[J]. Journal of Zhejiang Normal University (Natural Sciences), 2006, 29(4): 425~429. (in Chinese)
- [8] MESHARAMA M, AGRAWALA N. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271: 207~214.
- [9] 王利祥, 王佛松, 童速玲, 等. 导电聚合物—聚苯胺的研究与进展[J]. 应用化学, 1990, 7(6): 1~8.
WANG L X, WANG F S. Progress in polyaniline as a nevel conducting polymer[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1990, 7(6): 1~8. (in Chinese)
- [10] 何显运, 张兴华, 童速玲, 等. 炭黑/掺杂聚苯胺复合材料的吸波特性[J]. 广东工业大学学报, 2003, 20(1): 16~19.
HE X Y, ZHANG X H, TONG S L, et al. Studies on microwave absorption properties of conductive composites filled with Hybridized Hydrochloride polyaniline/carbon Black[J]. Journal of Guangdong Industry University, 2003, 20(1): 16~19. (in Chinese)