

镍铁氧体/聚苯胺复合材料的制备及其性能

赵海涛, 张 罡, 马瑞廷, 李喜坤

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘 要: 采用超声场下原位聚合法制备镍铁氧体/聚苯胺复合材料, 并采用 X 射线衍射仪(XRD)和 HP8510 网络分析仪研究其结构和电磁性能。结果表明: 十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂后的聚苯胺是部分结晶的, 镍铁氧体与聚苯胺分子链之间存在某些相互作用; 与聚苯胺相比, 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的介电损耗角正切值 $\tan\delta_e$ 与磁损耗角正切值 $\tan\delta_m$ 都增大; 镍铁氧体含量为 5%和 15%(质量分数)的复合材料分别具有最大的 $\tan\delta_e$ 值和最大的 $\tan\delta_m$ 值; 镍铁氧体含量为 15%的试样在 8~18 GHz 范围内综合吸波性能最好, 具有最大衰减 -23.4 dB, -8 dB 带宽为 5.73 GHz。

关键词: 镍铁氧体; 聚苯胺; 电磁性能; 反射损耗

中图分类号: TB332; TM25

文献标志码: A

Preparation and properties of nickel ferrite-polyaniline composites

ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting, LI Xi-kun

(School of Materials Science and Engineering, Shenyangligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The nickel ferrite/ polyaniline composites were prepared by in-situ polymerization method under the ultrasonic field. The structural characteristics and electromagnetic properties of the composites were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and HP8510 network analyzer, respectively. The results indicate that DBSA doped polyaniline has some degree of crystallinity. There is some interaction between the nickel ferrite particles and the polyaniline chains. The dielectric loss tangent $\tan\delta_e$ and magnetic $\tan\delta_m$ loss tangent of the nickel ferrite/polyaniline composites are higher than those of polyaniline. The composites with ferrite content of 5% and 15% (mass fraction) have the maximum $\tan\delta_e$ and $\tan\delta_m$ values, respectively. The composite with ferrite content of 15% shows better electromagnetic wave absorbing property with minimum reflection loss of -23.4 dB, and the bandwidth of -8 dB is 5.73 GHz.

Key words: nickel ferrite; polyaniline; electromagnetic properties; reflection loss

NiFe₂O₄ 是一种重要的铁氧体, 它具有较高的饱和磁化强度、矫顽力和较高的居里温度、优良的化学稳定性和耐腐蚀性, 已被广泛地应用在高频磁记录、微波器件和电磁隐身等领域^[1-2]。

导电高分子与无机雷达吸波材料相比, 具有可分子设计、结构多样化、电磁参量可调、易复合加工和低密度等优点, 因此是极有价值的轻质微波吸收和屏蔽材料。目前, 聚苯胺已成为最受关注的导电高分子

品种之一^[3-4]。聚苯胺对电磁波的吸收主要是通过电损耗来达到的, 难以取得满意的效果, 为此, 应该寻求实现聚苯胺高导电性或者兼具电磁功能的有效途径。将各种功能性材料复合是研制新型材料的一种有效方式。复合材料能够兼具各组分优点, 甚至得到与各组分迥异的性能^[5-7]。

磁损耗型纳米铁氧体与电损耗型介电材料复合能从理论上制备具有磁损耗与电损耗两种吸波功能的材

料, 加上纳米颗粒本身的吸波性能, 从而能合成质轻和宽频等性能优异的吸波材料。目前, 制备聚苯胺复合材料的方法有自组合法、界面聚合法和原位聚合法^[8-11]等。本文作者首次采用超声场下原位聚合法制备镍铁氧体/聚苯胺复合物, 研究其结构和电磁性能, 并通过调整和选用适当的镍铁氧体/聚苯胺质量比可使样品的电磁参数(ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'')得到调节, 最终达到调节反射损耗 R , 从而得到性能优良的微波吸收剂。

1 实验

1.1 试样制备

1.1.1 NiFe_2O_4 的制备

采用高分子凝胶法制备 NiFe_2O_4 ^[12] 分别取 10 mL 0.185 6 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 并按化学计量比称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入到烧杯中, 经搅拌和超声分散后形成均匀、稳定的溶液; 在搅拌下将 2 g 丙烯酰胺和 0.4 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺加入烧杯中后, 放入 80 °C 恒温水浴锅中, 加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (引发剂) 使其慢慢成胶, 在水浴中保温 1 h, 然后放入干燥箱中于 90 °C 烘 12 h, 并在 600 °C 下煅烧可制得纳米 NiFe_2O_4 铁氧体。

1.1.2 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的制备

采用超声场下原位聚合法制备镍铁氧体/聚苯胺的复合物 将 0.01 mol 蒸馏提纯后的苯胺(AN)和 0.015 mol 十二烷基苯磺酸(DBSA)分别加入到 50 mL 蒸馏水中, 搅拌溶解后于 250 mL 三口烧瓶中低速搅拌混合, 边搅拌边加入适量 NiFe_2O_4 , 待 AN 和 NiFe_2O_4 在溶液介质中分散均匀后, 在超声环境中于冰水浴下 30 min 内向混合液中滴加 0.1 mol/L 的过硫酸铵(APS)水溶液 50 mL, 低速搅拌的同时开超声反应 1 h, 关掉超声继续反应 5 h。将分散液用过量丙酮沉淀, 将析出的墨绿色物质用乙醇、丙酮和蒸馏水抽滤洗涤至无色后, 在 60 °C 下进行真空干燥。用此方法分别制备出 NiFe_2O_4 含量为 5%、10%、15% 和 20% 的样品, 样品编号为 NP5、NP10、NP15 和 NP20。

1.2 试样的表征

试样的物相分析采用 PW-3040 型衍射仪(荷兰 PANALYTICAL B.V 公司生产), 范围 $(2\theta) 10^\circ \sim 70^\circ$ 。用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测试样品的 Uv-Vis 吸收图谱。用 HP8510 矢量网络分析仪对试样在 8.2~12.4 GHz 频率范围的复介电常数和复磁导率进行测量。复介电常

数的表达式为 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, 复磁导率的表达式为 $\mu = \mu' - j\mu''$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 所示为聚苯胺和镍铁氧体含量不同的镍铁氧体/聚苯胺复合粉(NP5~NP20)的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, 聚苯胺在 20.02° 和 24.98° 处出现较宽的衍射峰, 这表明 DBSA 掺杂后的聚苯胺是部分结晶的。这是由于 DBSA 烷基支链的存在阻挡聚苯胺链的无规则团聚, 使聚苯胺链的伸展度增加, 从而有利于分子的有序排列, 表现出一定的结晶性。复合粉中存在镍铁氧体的特征衍射峰, 分别对应(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。此外, 随着镍铁氧体含量的增加, 复合粉中聚苯胺的衍射峰的相对强度减弱, 这表明镍铁氧体纳米粒子对聚苯胺的结晶度有一定的影响。

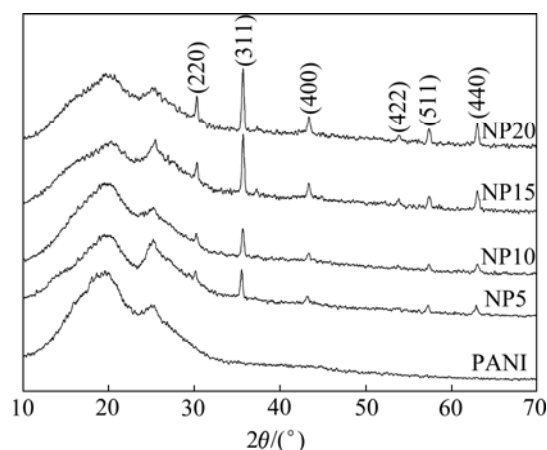


图 1 聚苯胺和镍铁氧体/聚苯胺复合粉的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of PANI and NiFe_2O_4 /PANI composite powders

2.2 样品的紫外光谱

图 2 所示为聚苯胺和镍铁氧体含量不同的镍铁氧体/聚苯胺复合粉(NP5~NP20)的紫外光谱。由图 2 可看出, PANI 紫外光谱中在 326 和 625 nm 处出现两个强吸收峰。其中, 326 nm 峰归属于 PANI 分子链上苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而 625 nm 峰来自 PANI 链上苯环向醌环的转化^[13]。镍铁氧体/聚苯胺复合粉的紫外光谱中的 326 nm 吸收峰较 PANI 的吸收峰分别发生了一定的红移。红移量随镍铁氧体含量的增加而增大。NP20 样品中的 326 nm 吸收峰红移至 335 nm。上述结果表明: 在镍铁氧体与 PANI 分子链之间可能存在相互作用。

这种作用既包括静电作用, 也包括铁氧体表面的氧原子与聚苯胺分子链形成的氢键作用。当然, 也可能存在聚苯胺分子链间的氢键作用。这些作用可确保铁氧体颗粒被聚苯胺包覆^[14]。

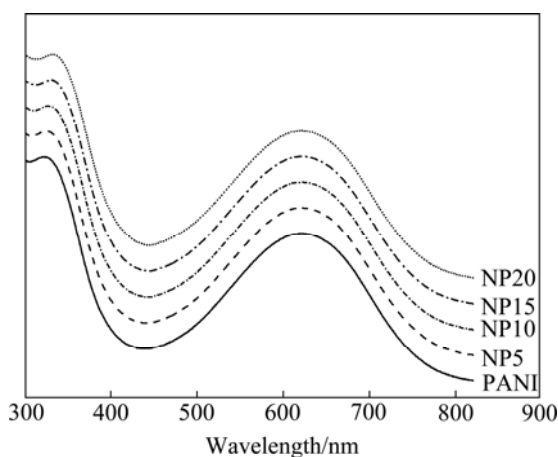


图 2 聚苯胺和镍铁氧体/聚苯胺复合粉的 UV-vis 谱

Fig.2 UV-vis spectra of PANI and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ composite powders

2.3 样品的电磁性能

聚苯胺和镍铁氧体含量不同的镍铁氧体/聚苯胺复合物(NP5~NP20)的介电损耗角正切($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗角正切($\tan\delta_m = \mu''/\mu'$)与频率的关系曲线如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, 与纯聚苯胺相比, 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的介电损耗角正切值增大。这是因为在聚苯胺中复合少量镍铁氧体, 增强了不同介质之间的界面极化。试样 NP5 介电损耗最大, 其 $\tan\delta_e$ 在 8.4 GHz 处达到最大值 1.088。由图 3(b)可以看出, 聚苯胺的磁损耗角正切 $\tan\delta_m$ 值接近 0, 说明聚苯胺不具有磁损耗特性。镍铁氧体/导电聚苯胺复合材料的磁损耗角正切值 $\tan\delta_m$ 大于聚苯胺的。其中, 试样 NP15 的 $\tan\delta_m$ 具有最大值 0.27, 磁损耗最大。

2.4 样品的微波吸收性能

图 4 所示为聚苯胺和镍铁氧体含量不同的镍铁氧体/聚苯胺复合材料的频率 f 与反射损耗的关系曲线。纯聚苯胺属于电损耗型材料, 虽然具有一定的反射率缩减效应, 但在吸收涂层较薄的情况下, 不会对电磁波吸收太多, -5 dB 带宽只有 2.48 GHz。而镍铁氧体和聚苯胺的复合形成了强吸收的介电损耗型、磁损耗型相结合的吸波材料, 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的吸波性能较纯聚苯胺有了很大提高。试样 NP5~NP20 的最大损耗都在 -10 dB 以上, -5 dB 带宽都超过了 4.3 GHz。但复合材料的吸波性能并不是随

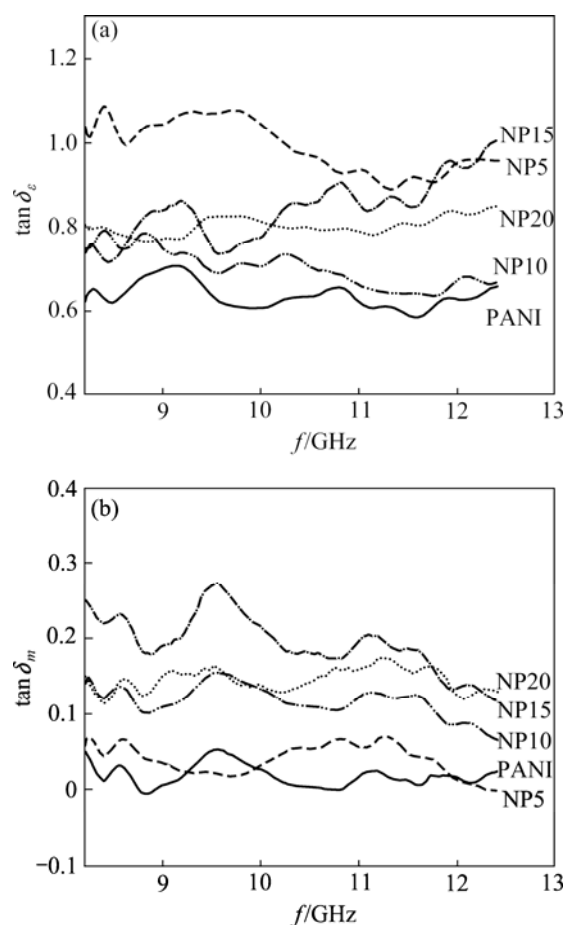


图 3 聚苯胺和镍铁氧体/聚苯胺复合材料的介电损耗角正切和磁损耗角正切曲线

Fig.3 Dielectric loss and magnetic loss tangent of PANI and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ composites

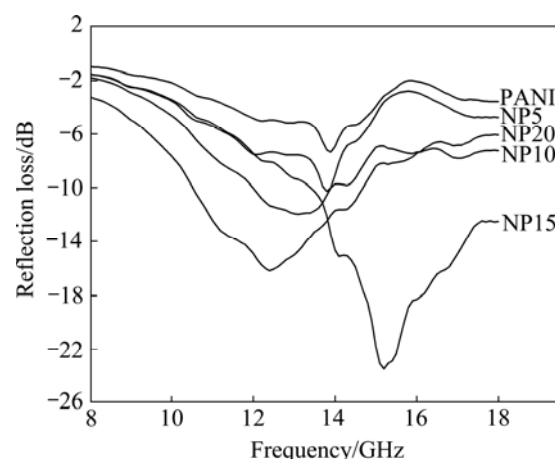


图 4 聚苯胺和镍铁氧体/聚苯胺复合材料的反射损耗曲线

Fig.4 Reflection loss curves of PANI and composites with different mass fractions of NiFe_2O_4

镍铁氧体含量的增加而增大。从图 4 中可以看出, 样品 NP15 在 8~18 GHz 范围内的综合吸波性能最好, 具

有最大衰减-23.4 dB, -8 dB 带宽为 5.73 GHz。这说明镍铁氧体含量达到一定值时, 复合材料才具有较高的反射损耗。可见, 介电损耗型材料聚苯胺与磁损耗型材料镍铁氧体进行复合, 通过设计各组分含量和调节电磁参数, 可将电损耗特性、磁损耗特性有效结合, 从而改善单一吸收剂在要求轻质条件下吸波性能差的缺点。

2.5 聚合机理

图 5 所示为聚苯胺在纳米铁氧体表面的聚合机制。在酸性条件下, 铁氧体表面带有正电荷^[15]。为平衡铁氧体表面的正电荷, 一定数量的阴离子团(如 DBSA⁻)可吸附在铁氧体的表面。另外, 在酸性条件下, 苯胺单体可转变为苯胺阳离子。因此, 铁氧体表面吸附的阴离子和苯胺阳离子之间可产生静电作用。由于静电作用, 吸附在铁氧体表面的苯胺单体随后被过硫酸铵氧化而发生聚合反应, 最终形成壳-核结构的复合粒子。壳是聚苯胺, 核是铁氧体纳米颗粒。

紫外光谱结果表明: 铁氧体粒子与聚苯胺链之间存在相互作用。在酸性条件下, 占据铁氧体内四面体位和八面体位的氧原子被暴露在外面, 氧原子与质子化的聚苯胺链之间可以产生氢键。此外, 在复合粒子内部, 聚苯胺链之间也可以产生氢键。这些作用可确保铁氧体粒子被聚苯胺链包覆以提高复合粒子的稳定性^[16]。

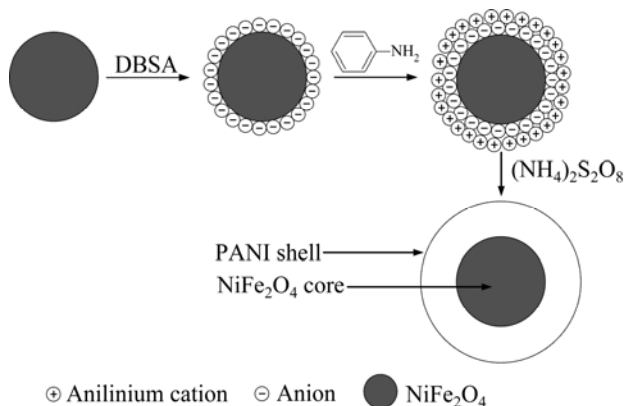


图 5 镍铁氧体/聚苯胺复合材料的聚合机制

Fig.5 Formation mechanism of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ composite

3 结论

1) DBSA 掺杂后的聚苯胺是部分结晶的。复合粉中存在镍铁氧体的特征衍射峰。镍铁氧体与聚苯胺分子链之间可能存在某些相互作用。

2) 聚苯胺与磁损耗型材料镍铁氧体按照不同质量比进行复合时, 镍铁氧体/聚苯胺复合材料比聚苯胺的介电损耗角正切 $\tan\delta_e$ 与磁损耗角正切 $\tan\delta_m$ 都大, 试样 NP5 的 $\tan\delta_e$ 最大, 试样 NP15 的 $\tan\delta_m$ 最大。试样 NP15 在 8~18 GHz 范围内综合吸波性能最好, 具有最大衰减-23.4 dB, -8 dB 带宽为 5.73 GHz。

REFERENCES

- [1] GEORGE M, JOHN A M, NAIR S S, JOY P A. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302: 190-195.
- [2] SEYYED EBRAHIMI S A, AZADMANJIRI J. Evaluation of NiFe_2O_4 ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 802-804.
- [3] WU K H, TING T H, WANG G P, HO W D. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 483-488.
- [4] 王 鹏, 王庆昭, 王 剑, 邱光磊, 范俊峰, 周持兴. 聚苯胺/蒙脱土纳米复合材料的制备及吸波性能研究[J]. 高分子学报, 2006, 9: 1100-1105.
WANG Peng, WANG Qing-zhao, WANG Jian, QIU Guang-lei, FAN Jun-feng, ZHOU Chi-xing. Preparation and microwave absorbing properties of polyaniline/montmorillonite nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006, 9: 1100-1105.
- [5] JIANG J, LI L C, ZHU M L. Polyaniline/magnetic ferrite nanocomposites obtained by in situ polymerization[J]. Reactive & Functional Polymers, 2008, 68: 57-62.
- [6] APHESTEGUY J C, BERCOFF P G, JACOBO S E. Preparation of magnetic and conductive Ni-Gd ferrite-polyaniline composite[J]. Physica B, 2007, 398: 200-203.
- [7] 薛向欣, 刘 欣, 张 瑜. 泡沫铝基多孔金属复合材料吸波性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1755-1760.
XUE Xiang-xin, LIU Xin, ZHANG Yu. Electromagnetic wave absorption properties of aluminum foams-based porous metal composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1755-1760.
- [8] REDDY K R, LEE K P, GOPALAN A I. Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe_3O_4 /polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 320: 49-56.
- [9] 佟永纯, 胡常林, 王清云, 白 洁, 雷自强, 苏碧桃. 界面聚合法制备 PANI/ TiO_2 纳米复合纤维材料[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(2): 415-418.
TONG Yong-chun, HU Chang-lin, WANG Qing-yun, BAI Jie,

- LEI Zi-qiang, SU Bi-tao. Preparation of PANI/TiO₂ composite nanofiber materials by interfacial polymerization[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(2): 415–418.
- [10] WANG Z Z, BI H, LIU J, SUN T. Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite[J]. Journal of Magnesium and Magnetic Materials, 2008, 320: 2132–2139.
- [11] 龚荣洲, 官建国, 袁润章. 原位复合聚苯胺/钛酸钡纳米粒子表征[J]. 材料工程, 2000, 9: 28–30.
- GONG Rong-zhou, GUAN Jian-guo, YUAN Run-zhang. Characterization of in situ synthesizing polyaniline/barium titanate nanocomposite[J]. Materials Engineering, 2000, 9: 28–30.
- [12] 马瑞廷, 田彦文, 毕韶丹, 张春丽. 纳米晶镍铁氧体的制备及电磁性能研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2007, 28(6): 847–850.
- MA Rui-ting, TIAN Yan-wen, BI Shao-dan, ZHANG Chun-li. Preparation and electromagnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2007, 28(6): 847–850.
- [13] LI L C, JIANG J, XU F. Synthesis and ferromagnetic properties of novel Sm-substituted LiNi ferrite-polyaniline nanocomposite[J]. Materials Letters, 2007, 61: 1091–1096.
- [14] 李元勋, 刘颖力, 张怀武. 聚苯胺钡铁氧体纳米复合材料的制备、表征及性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(3): 640–644.
- LI Yuan-xun, LIU Ying-li, ZHANG Huai-wu. Preparation, characterization and properties of polyaniline-barium ferrite nanocomposite[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(3): 640–644.
- [15] LI L C, JIANG J, XU F. Novel polyaniline/LiNi_{0.5}La_{0.02}Fe_{1.98}O₄ nanocomposites prepared via an in situ polymerization[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 2221–2227.
- [16] JIANG J, LI L C, XU F. In situ synthesis and characterization of LiNi_{0.5}La_{0.08}Fe_{1.92}O₄-polyaniline core-shell nanocomposites[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68: 1656–1662.

(编辑 李艳红)