

铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物的制备及其性能研究

孙洁,王黎明*,沈勇,徐丽慧,邱雨,王沥莹
(上海工程技术大学服装学院,上海201620)

摘要:采用水热法制备了铜钴镍铁氧体粉末,并以原位聚合法制备了铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物,利用FESEM、XRD、FT-IR、TG和矢量网络分析仪对其结构和吸波性能进行研究。结果表明,经聚苯胺包覆后的铜钴镍铁氧体表面形貌由球形变为珊瑚状;利用盐酸掺杂后的聚苯胺有部分结晶,且铜钴镍铁氧体离子与聚苯胺分子之间存在化学键合作用;与聚苯胺相比,复合材料在2.0~18.0 GHz范围具有优异的吸波性能,在厚度为2.0 mm时,铜钴镍铁氧体质量分数为30%时的复合材料有最大反射损耗,达到-26.81 dB,-17 dB带宽大于5 GHz,且随着厚度的增加,反射损耗值会向低频方向移动。

关键词:铜钴镍铁氧体;聚苯胺;复合材料;电磁性能;反射损耗

中图分类号:O614.81

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0105-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.022

Preparation and properties of copper-cobalt-nickel ferrite/polyaniline composites

SUN Jie, WANG Li-ming*, SHEN Yong, XU Li-hui, QIU Yu, WANG Li-ying

(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Copper-cobalt-nickel ferrite powders are prepared through hydrothermal method and then copper-cobalt-nickel ferrite/polyaniline composites are prepared via in-situ polymerization. The structure and wave absorbing properties of the composites are investigated by means of FESEM, XRD, FT-IR, TG and Vector network analyzer. It is indicated that the surface morphology of copper-cobalt-nickel ferrite changes from spherical into coral after being coated with polyaniline. Polyaniline doped with hydrochloric acid has part of crystalline. There is a chemical bond interaction between copper-cobalt-nickel ferrite ion and polyaniline molecular. Compared with polyaniline, the composite material has excellent microwave absorbing properties in the range of 2.0 to 18.0 GHz. At a thickness of 2.0 mm, the composite material with a cobalt-nickel ferrite content of 30% has a maximum reflection loss of -26.81 dB. The -17 dB bandwidth is greater than 5 GHz. As the thickness of material increases, the reflection loss value will shift toward the low frequency direction.

Key words: CuCoNiFe₂O₄; polyaniline; composites; electromagnetic properties; reflection loss

微波吸收材料是一种能吸收微波、电磁能而反射与散射较小的材料^[1]。随着新型雷达、精密武器等先进技术的迅速发展,雷达隐身技术受到各界学者的高度重视^[2-3],而隐身技术的发展关键在于微波吸收材料的研究与发展。铁氧体作为一种吸波剂,在高频下有相对较高的磁导率、电阻率和矫顽力等,使得其在微波吸收领域得到广泛应用^[4-5],但铁氧体具有密度较大的缺点^[6]。聚苯胺(PANI)是一种具有共轭结构的导电高聚物^[7],具有独特的电化学和物理化学行为。虽然聚苯胺在电磁屏蔽和微波吸收方面具有一定的优势^[8-9],但在微波频率下,主要是介电损耗,不具有磁损耗,显然不能满足吸波材

料强吸收、宽频带的要求^[10]。因此要想获得比较理想的吸波性能,研究开发复合型吸波材料,拓宽吸波波段是未来发展的重要方向。

磁损耗型铁氧体与介电损耗型聚苯胺复合材料属于有机-无机复合材料^[11],具有一定的协同作用^[12-13],可通过调节材料的电磁参数,使其吸收率得到改善,从而提高综合性能。笔者主要采用水热法制备铜钴镍铁氧体和原位聚合法制备铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物,研究其结构和电磁特性,并通过调整两者的比例来调节样品的电磁参数,从而调节其反射损耗,最终得到综合性能较好的微波吸收剂。

收稿日期:2018-05-09;修回日期:2018-11-19

基金项目:国家自然科学基金(51703123);上海工程技术大学研究生创新项目(17KY0905)

作者简介:孙洁(1992-),女,硕士研究生,主要从事磁性材料的研究与应用,594736488@qq.com;王黎明(1963-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为纺织材料改性及功能纺织品,通讯联系人,wlm@sues.edu.cn。

1 实验

1.1 仪器与试剂

S-4800 场发射电镜,日本生产;Pert High Score plus 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产;TGA4000 型热失重分析仪,美国 PerKin Elmer 公司生产;Spectrum-two FT-IR 光谱仪,美国 PerKin Elmer 公司生产;Squid-VSM 型磁学测量系统(MPMS);PNA-N5244A 型矢量网络分析仪。

二水合物氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、聚乙二醇(PEG-400)、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。

1.2 试样的制备

1.2.1 铜钴镍铁氧体的制备

采用水热法制备铜钴镍铁氧体:称取适量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体和 PEG-400,调节 pH 至碱性,水热反应(180°C 、3 h),洗涤至中性,过滤、干燥、焙烘,制得铜钴镍铁氧体粉末。

1.2.2 铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物的制备

采用原位聚合法制备复合物:称取适量铜钴镍铁氧体和酒石酸钠,倒入 1 mol/L 的盐酸溶液中,超声分散 30 min;滴加 6 mL 苯胺和适量过硫酸铵的盐酸溶液,冰浴 24 h;洗涤后过滤,干燥,即可制备出不同质量分数的复合材料。

1.3 材料的测试及表征

1.3.1 场发射扫描电镜

利用日本 S-4800 型场发射扫描电镜观察样品的形貌,加速电压为 20 kV。

1.3.2 XRD 分析

物相分析采用 X'Pert High Score plus 型 X 射线粉末衍射分析仪,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度(2θ)范围为 $15 \sim 80^\circ$ 。

1.3.3 红外光谱分析

利用 Spectrum-two FT-IR 光谱仪对样品的特征吸收峰进行测定,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 热重分析

利用 TGA4000 型热失重分析仪对样品的热稳定性进行分析。

1.3.5 矢量网络分析

利用 PNA-N5244A 型矢量网络分析仪对样品在 2.0~18.0 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率进行测试,可得到样品复介电常数的实部(ϵ')

和虚部(ϵ'')以及复磁导率的实部(μ')和虚部(μ''),并计算材料的反射损耗(RL)值^[14]:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh[j(2\pi fd/c) \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}] \quad (1)$$

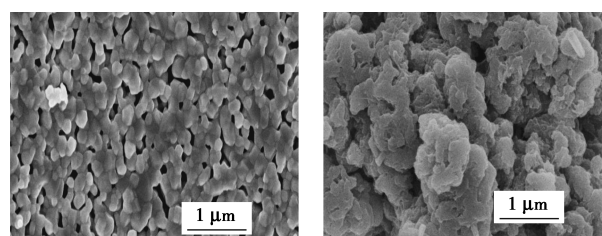
$$RL(\text{dB}) = 20 \lg |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (2)$$

其中: Z_{in} 是界面处的传输阻抗; f 是电磁波的频率; d 是材料的厚度; c 是光速; μ_r 是吸波材料的复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$); ϵ_r 是吸波材料的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)。

2 结果与分析

2.1 样品的形貌 (FESEM) 表征及分析

利用日本 S-4800 场发射扫描电镜对样品的形貌进行观察,结果如图 1 所示。



(a) 铜钴镍铁氧体粉末

(b) 铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物

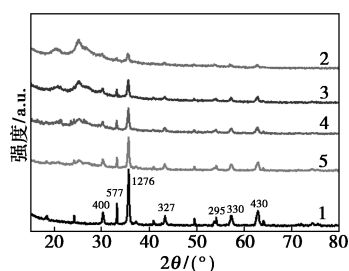
图 1 铜钴镍铁氧体和铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物的 FESEM

从图 1(a)中可以看出,制备的铜钴镍铁氧体粉末为球形,颗粒大小均匀,粒径在 $0.1 \sim 0.2\ \mu\text{m}$ 范围内,由于较高的表面能以及磁偶极子之间的相互作用,只有很小程度的团聚现象。从图 1(b)中可以看出,经聚苯胺包覆后,颗粒之间存在一定的团聚现象,这是由于盐酸的掺杂使得聚苯胺的极性增强,导致分子间力引起的少量团聚,颗粒由球状变为类似于珊瑚状的微观形态,说明铜钴镍铁氧体基本被聚苯胺完全包覆。

2.2 聚苯胺包覆铜钴镍铁氧体的晶型分析(XRD)

利用 Pert High Score plus 型的 X 射线衍射仪对样品的晶型进行分析,结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,谱线 1 在低衍射角 $2\theta = 20.574, 25.225^\circ$ 处出现强度较弱、峰形较宽的衍射峰,说明盐酸掺杂的聚苯胺具有一定的结晶度,但结晶度较低。与本征态的聚苯胺相比,由于盐酸的掺杂使得分子链的极性得到增强、分子链重排,从而使有序性增加,但是由于分子链上苯环的存在,导致有序的结晶结构并不完善。谱线 2~谱线 5 在 $2\theta = 30.33, 33.22, 35.67, 43.39, 54.10, 57.46, 62.85^\circ$ 处分别出现较强的衍射峰,分别对应于(400)、(577)、



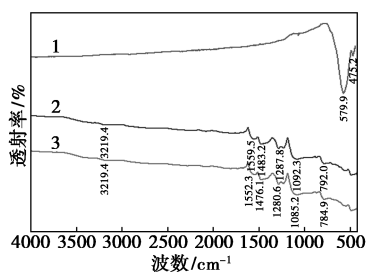
1—聚苯胺;2— w (铜钴镍铁氧体)=10%;
3— w (铜钴镍铁氧体)=20%;4— w (铜钴镍铁氧体)=30%;
5— w (铜钴镍铁氧体)=40%

图2 样品的XRD曲线

(1 276)、(327)、(295)、(330)和(430)晶面。经比较谱线2~谱线5发现,复合材料中铜钴镍铁氧体的衍射峰除了峰高不同外,衍射峰位置和相对强度基本相似,随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,复合材料的衍射峰的强度逐渐增强,而聚苯胺的衍射峰强度逐渐减弱,表明铜钴镍铁氧体在一定程度上被聚苯胺包覆,并且对聚苯胺的结晶度有一定的影响。

2.3 样品的红外光谱分析

利用 Spectrum-two FT-IR 光谱仪对样品的特征吸收峰进行测试,结果如图3所示。振动吸收峰的归属如表1所示。



1—铜钴镍铁氧体;2—聚苯胺;3—铜钴镍铁氧体/聚苯胺复合物

图3 样品的红外光谱

表1 红外光谱图(FT-IR)的归属表

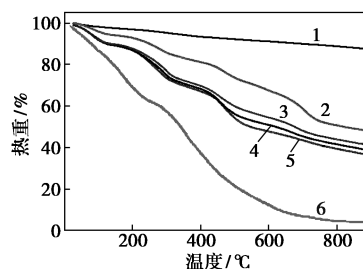
振动波数/cm ⁻¹	归属
3219.4	N—H 伸缩振动
1559.5	醌环的骨架振动
1483.2	苯环的骨架振动
1287.8	苯醌的 C—N 伸缩振动
1092.3	联苯的 C—H 伸缩振动
792.0	苯环上 C—H 键的面外弯曲振动
579.9	金属离子与氧间的伸缩振动
475.2	金属离子与氧间的伸缩振动

由图3及表1可以看出,谱线1和谱线2分别

对应铜钴镍铁氧体和聚苯胺的特征吸收峰。谱线3中既有铜钴镍铁氧体的特征吸收峰,也有聚苯胺的特征吸收峰,说明铜钴镍铁氧体被聚苯胺包覆。但与谱线2相比,复合物的吸收峰除了3 219.4 cm⁻¹波长处的 N—H 键伸缩振动不变外,其余的吸收峰位置发生了微小的红移现象。这与聚苯胺包覆铁氧体的红外光谱相似^[15]。发生红移的原因是由于磁性材料在聚合过程中与聚苯胺之间存在静电或者化学键合作用。

2.4 热重分析

利用 TGA4000 型热失重分析仪对样品的热稳定性进行分析,结果如图4所示。



1—铜钴镍铁氧体;2— w (铜钴镍铁氧体)=10%;
3— w (铜钴镍铁氧体)=20%;4— w (铜钴镍铁氧体)=30%;
5— w (铜钴镍铁氧体)=40%;6—聚苯胺

图4 样品的TG曲线

图4中谱线1基本为一条直线,说明经过高温煅烧后其稳定性很好。谱线6在50~230℃之间主要是产物中所含水分的蒸发;230~710℃之间分解速度加快,失重较多,剩余质量小于10%。谱线2~谱线5的分解温度可大致分为2个阶段:在50~100℃之间的失重主要是产物中所含水分的蒸发;210~710℃之间的失重是由于聚苯胺的分解和在制备复合物过程中掺杂了酸和一些不稳定的有机小分子的分解造成。在此温度范围内,复合物的失重与聚苯胺相比明显减少,说明铜钴镍铁氧体的加入使聚苯胺的热稳定性增大。从谱线2~谱线5可以看出,随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,其失重减小,说明铁氧体颗粒与聚苯胺分子之间存在一定的化学键合作用。

2.5 电磁性能分析

微波吸收的主要原因是阻抗匹配和电磁衰减,评价吸波材料电磁性能的基本参数主要是复介电常数和复磁导率^[16]。利用 PNA-N5244A 型矢量网络分析仪对样品在2.0~18.0 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率进行测试,结果如图5所示。

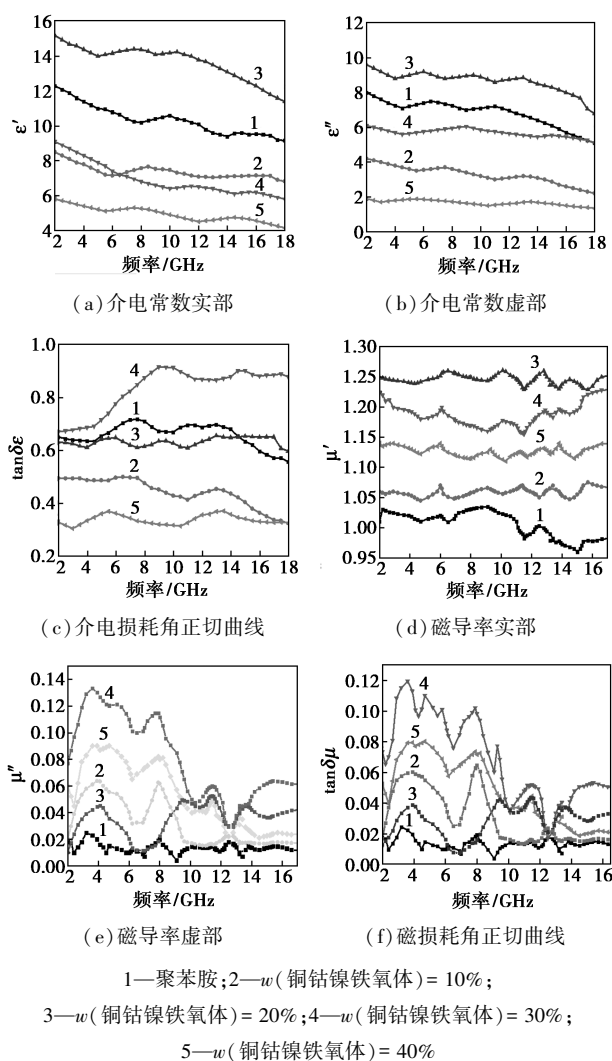


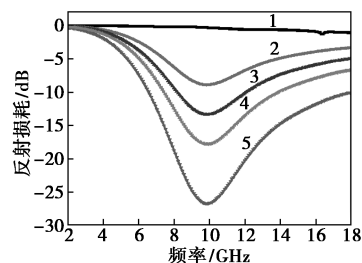
图 5 样品的复介电常数和磁导率的测试曲线

由图 5(a)中可以看出,样品的 ϵ' 值随频率的增加而逐渐减小,当铜钴镍铁氧体的质量分数为 20% 时 ϵ' 值减少的最多,随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加, ϵ' 值由 10% 的 8.5 先增加到 20% 的 15.1 后又下降到 40% 的 5.9,这是由于随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加降低了盐酸的比例,从而使得复合粒子的极化能力比聚苯胺有所下降。由图 5(b)中可以看出, ϵ'' 值随着频率的增加波动很小,但均有下降的趋势。一方面是因为在聚合过程中,聚苯胺分子共轭结构遭到破坏引起导电性下降;另一方面是因为随着磁性材料质量分数的增加,不能完全被包覆,从而使界面极化减小造成的。由于复介电常数的实部 (ϵ') 与虚部 (ϵ'') 随频率均有所下降,表现出良好的频散效应,所以有利于展宽吸收频带。图 5(c) 与图 5(a)、图 5(b) 的曲线趋势相似,也是随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,介电损耗角正切 ($\tan \delta\epsilon$) 先增大后减小,其中质量分数为 30% 的样品的 $\tan \delta\epsilon$

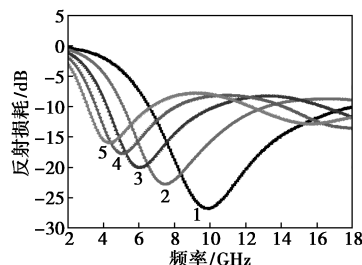
值最大,达到 0.92。图 5(c) 中曲线 1 和曲线 2 的介电损耗角正切随频率增加发生一定程度的减小;曲线 3、4 和 5 的介电损耗角正切随频率的增加而有增大趋势。这是由于铜钴镍铁氧体的加入,引起聚苯胺分子链之间的变化和界面极化的变化。从图 5(d)、图 5(e) 中可以看出,磁导率的实部 (μ') 和虚部 (μ'') 在 2.0~16.0 GHz 频率范围内波动不大。聚苯胺的磁导率实部 (μ') 值在 1.0 左右,虚部 (μ'') 在 0.01 附近,说明盐酸掺杂的聚苯胺为非磁性材料。随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,磁导率的实部 (μ') 和虚部 (μ'') 值先增加后减小。这是因为铜钴镍铁氧体质量分数的增加,相互作用增强,导致复合过程中磁化弛豫作用不同。图 5(f) 的磁损耗角正切 ($\tan \delta\mu$) 与磁导率曲线的变化趋势基本相同,其中铜钴镍铁氧体质量分数为 30% 时的复合材料的磁损耗角正切 ($\tan \delta\mu$) 最大,达到 0.12,说明其磁损耗最大。

2.6 微波吸收性能

利用 PNA-N5244A 型矢量网络分析仪对样品在 2.0~18.0 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率进行测试,结果如图 6 所示。



(a) 聚苯胺和不同质量分数复合材料的反射损耗曲线



(b) 质量分数为 30% 时不同厚度的反射损耗曲线

图 6 样品的反射损耗曲线

聚苯胺本身属于介电损耗型材料,由图 6(a) 中曲线 1 可以看出,在一定情况下其对电磁波的吸收基本为 0。而经过铜钴镍铁氧体与其复合后,形成

了磁损耗型和介电损耗型相结合的吸波材料,使其吸波性能得到显著的提高。曲线 2、3、4 和 5 对应试样的最大反射损耗分别为-8.95、-26.81、-13.5 dB 和-17.92 dB。由图 6(a)的最大反射损耗值可知,随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,其最大反射损耗由 10%的-8.95 dB 增加到 30%的-26.81 dB 后又减小到 40%的-17.92 dB,说明复合材料的吸波性能并不是随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加而增大。从图 6(a)中可以看出,铜钴镍铁氧体质量分数为 30%时的复合材料在 2~18 GHz 频率范围内的综合吸波性能最好,且-17 dB 带宽大于 5 GHz。由此可见,铜钴镍铁氧体与聚苯胺复合可以通过调节各组质量分数和电磁参数,将介电损耗与磁损耗相结合,从而改善单一材料吸波性能差的缺点。从图 6(b)中可以看出,随着材料厚度的加大,其反射损耗值向低频率方向移动。根据式(1)和式(2)可知,在 ϵ_r 和 μ_r 不变的情况下,频率与厚度成反比,但由于 ϵ_r 和 μ_r 并非定值,所以此关系不是严格成立的。另外,从图 6(b)中可以看出,当厚度为 2.0 mm 时,样品与其他厚度相比,其吸波性能最好,达到-26.81 dB。

3 结论

(1) 采用水热法和原位聚合法分别制备了铜钴镍铁氧体及其复合物。FESEM 显示,铜钴镍铁氧体与聚苯胺复合后其表面形貌由球形变成了珊瑚状。XRD 图谱发现,与纯聚苯胺相比,盐酸掺杂的聚苯胺有部分结晶。随着铜钴镍铁氧体质量分数的增加,复合材料的衍射峰强度逐渐增强,聚苯胺的衍射峰强度逐渐减弱,与单一材料的红外谱图相比,复合材料红外谱图中同时出现了两者的特征吸收峰。TG 曲线说明,复合材料的热稳定性与聚苯胺相比有显著的提高。

(2) 铜钴镍铁氧体与聚苯胺按照不同质量分数复合后,其吸收频带变宽。总体上来说,其磁导率先增加后减小。当铜钴镍铁氧体质量分数为 30%时,复合材料的介电损耗角正切和磁损耗角正切最大,分别为 0.92 和 0.12。与聚苯胺相比,在 2.0~18.0 GHz 频率范围内的复合材料有着优异的吸波性能。厚度为 2.0 mm、质量分数为 30%时,最大反射损耗为-26.81 dB,-17 dB 带宽大于 5 GHz。随着材料厚度的加大其反射损耗值发生红移现象。

参考文献

[1] Hosseini H, Mahdavi H. Nanocomposite based on epoxy and MWC-

NTs modified with NiFe₂O₄ nanoparticles as efficient microwave absorbing material[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2018, 32(4): e4294.

[2] Feng Y, Zhu W, Huang L. Development and assumption on radar stealth technology of surface combat ships[J]. Ship Electronic Engineering, 2018, 38(2): 5-8.

[3] Rao G A, Mahulika S P. Integrated review of stealth technology and its role in airpower[J]. Aeronautical Journal, 2016, 106(1066): 629-642.

[4] Wu M, Zhang H, Yao X, et al. Microwave characterization of ferrite particles[J]. Journal of Physics Appl Phys, 2001, 34(6): 889-895.

[5] Wang K, Wan G, Wang G, et al. The construction of carbon-coated Fe₃O₄ yolk-shell nanocomposites based on volume shrinkage from the release of oxygen anions for wide-band electromagnetic wave absorption[J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 511: 307-317.

[6] Ooi S, Morimoto S, Sanada M. Performance evaluation of a high power density PMASynRM with ferrite magnets[C]//Energy Conversion Congress and Exposition. IEEE, 2011: 1308-1315.

[7] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: A new concept in conducting polymers[J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1): 285-290.

[8] Dhawan S K, Singh N, Rodrigues D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2003, 4(2): 105-113.

[9] Zuo Y, Yao Z, Lin H, et al. Coralliform Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄/polyaniline nanocomposites: Facile synthesis and enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 746: 496-502.

[10] Ali N N, Atassi Y, Salloum A, et al. Comparative study of microwave absorption characteristics of (Polyaniline/NiZn ferrite) nanocomposites with different ferrite percentages[J]. Materials Chemistry & Physics, 2018, 211: 79-87.

[11] Rui-Ting, Huai-Yu, Shang, et al. Dielectric, magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline-Co_{0.7}Cr_{0.1}Zn_{0.2}Fe₂O₄ composites[J]. Rare Metals(English), 2017, 36(2): 118-122.

[12] Luo J, Zuo Y, Shen P, et al. Excellent microwave absorption properties by tuned electromagnetic parameters in polyaniline-coated Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{11.9}Ni_{0.1}O₁₉/reduced graphene oxide nanocomposites[J]. Rsc Advances, 2017, 7(58): 36433-36443.

[13] 王花花, 罗璐, 李小瑞, 等. 聚苯胺/四氧化三铁吸波材料的制备与性能[J]. 精细化工, 2017, 34(9): 988-995.

[14] Findlay M W, Rennert R C, Sorkin M, et al. Controlled synthesis and microwave absorption properties of Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄/PANI composite via an in-situ polymerization process[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2015, 377(377): 52-58.

[15] Ting T H, Yu R P, Jau Y N. Synthesis and microwave absorption characteristics of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2-40 GHz[J]. Materials Chemistry & Physics, 2011, 126(1): 364-368.

[16] 赵海涛. 纳米镍铁氧体及其复合材料的制备及电磁微波吸收性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009. ■