

# TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 介孔材料的制备和电磁特性

欧阳兆辉<sup>1,2</sup>, 伍林<sup>1</sup>, 易德莲<sup>1</sup>

(1. 武汉科技大学化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081;

2. 武汉青江化工股份有限公司, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子做磁性载体, 苯乙烯、正硅酸乙酯为原料, KH-570 为交联剂, 采用乳液聚合法制备了 PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球材料。以 PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球为核, 十二烷基磺酸钠和聚乙烯吡咯烷酮作模板剂, 钛酸丁酯做钛源, 制备得到多层介孔复合微粒 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。通过 XRD、SEM 对磁性复合微粒的结构进行了表征, 结果表明, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是具有核壳结构的中空介孔微粒。采用矢量网络分析仪测试了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的微波电磁参数, SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 对磁性微粒的电磁参数有明显的改善, 可较好的解决吸波涂层设计中的阻抗匹配问题。

**关键词:** 磁性介孔微球材料; 复介电常数; 复磁导率

中图分类号: O441

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0050-04

## Preparation and electromagnetic properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mesoporous microspheres

OUYANG Zhao-hui<sup>1,2</sup>, WU Lin<sup>1</sup>, YI De-lian<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Wuhan Qingjiang Chemical Industry Company Limited, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** The polystyrene-SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic microspheres are prepared by emulsion polymerization using nanoparticles NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as magnetic carrier, styrene and tetraethoxysilane as raw materials and KH-570 as cross-linking agent. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayer magnetic mesoporous microspheres material are prepared by sol-gel process with tetrabutyl titanate as raw material, PS-SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle as the core, SDS and PVP as templating agent. The crystal structure and surface morphology of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic mesoporous microspheres material are characterized by X-ray diffraction (XRD) and SEM. The results indicate that the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic mesoporous materials have hollow microspheres structure and super paramagnetic. The complex permittivity and permeability of composites which are made from SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayer magnetic mesoporous microspheres material separately embedded in paraffin matrix, are measured by vector network analyzer. Doping of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> can improve complex permittivity and permeability of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. It is obvious that this is an availability way to improve the impedance matching of absorbers.

**Key words:** magnetic mesoporous microspheres material; complex permittivity; complex permeability

微波吸收材料是一种重要的功能材料, 在军事技术、信息和环保科学领域获得广泛的应用和发展。具有吸收电磁波功能的材料成为近年研究和应用的热点<sup>[1-2]</sup>。近几十年来, 人们对磁介质吸收剂进行了详细研究, 包括其组元比例、粒径、形貌等因素对微波电磁参数的影响<sup>[3-5]</sup>。传统的铁氧体吸波材料具有较低的介电常数, 匹配特性较好, 但由于微波复磁导率不够高, 制备的涂层较厚; 以 TiO<sub>2</sub> 掺杂铁氧体制备的吸收剂微波复磁导率有较大的提高, 但由于介电常数的实部和虚部较大, 在吸波材料设计过程中很难匹配设计, 制备的涂层带宽和吸收率有待提高<sup>[6]</sup>。二氧化硅纳米粒子因其优异特性已经被广泛地用于吸波剂改性和改变材料的光、电性质。

笔者以 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子作磁性相, SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 作非磁性相, 制作三层的复合磁性微粒, 复合磁性微粒的微波复磁导率有较大提高, 适当地抑制其微波频率下复介电常数的实部和虚部, 减少涂层表面对入射电磁波的反射, 使入射电磁波尽可能多地进入涂层被吸收或衰减掉。

## 1 实验

### 1.1 原料与仪器

主要试剂与仪器: 苯乙烯 (St), 分析纯, 经减压蒸馏后使用; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、过硫酸铵 (APS)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、聚氧乙烯辛基酚醚 (OP-10)、硝酸铁、硝酸镍、尿素、钛酸丁酯、正硅酸

乙酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲硅烷(KH-570)均为分析纯。JJ-1型精密磁力电搅拌器;FA2104N型分析天平;KH2200DB型超声波清洗器;RE-52-86A型旋转蒸发器;DZF6050型真空干燥箱。

## 1.2 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性介孔微粒的合成

### 1.2.1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶的合成

将 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 按摩尔比溶于一定量的去离子水中,搅拌混合均匀后,将所得混合物转移到高压釜中于 180~200℃ 反应 4 h,自然冷却,经固液分离、洗涤、干燥后即制得 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

### 1.2.2 PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性微球的合成

取一定量的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 加入到乙醇中,超声分散搅拌 30 min,加入计量的正硅酸乙酯无水乙醇混合液,用氨水调节体系的 pH。反应完毕后,过滤、洗涤、干燥得到 SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球。

在装有机械搅拌、回流冷凝管、氮气保护及温度计的四口瓶中加入去离子水、乳化剂 SDS 和 OP-10,水浴加热至 60℃,搅拌使其溶解。将 KH-570 和纳米 SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 加入到 St 单体中,超声 10 min 后加入乳化体系,并加入引发剂 APS,升温至 80℃ 并保温 1.5 h,再升至 90℃ 保温 0.5 h 后停止反应,破乳,用热水反复洗涤、干燥得到聚苯乙烯(PS)包覆 SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球杂化材料。

### 1.2.3 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性介孔微粒的制备

将 SDS 和 PVP 加入装有去离子水的四口烧瓶中,用盐酸调节 pH=2,在搅拌的情况下将钛酸四丁酯和无水乙醇的混合溶液缓慢滴入四口烧瓶,滴加完毕后,加入表面处理过的 PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,用氨水调节 pH,60℃ 陈化 24 h,用蒸馏水和无水乙醇洗涤、干燥得到 TiO<sub>2</sub>/PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球,在惰性气氛下于 500℃ 煅烧得到介孔磁性微粒。

## 1.3 表征

用 S-4800 型高分辨场发射扫描电镜观察样品的表面形貌;采用德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance X-ray Diffractometer 确定颗粒的晶态结构;吸波效能的测试是将样品加热充分搅拌均匀后压制成为内径为 3.0 mm,外径为 7.0 mm,高度为 2.0~4.0 mm 的同轴环试样,采用 Agilent8720ET 矢量网络分析仪测试其电磁参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磁性介孔微粒的形态与粒径

TiO<sub>2</sub>/PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球直接煅烧得到的

SEM 图如图 1 所示。由图 1 可见, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为圆形颗粒状,高分子磁性微球在高温下燃烧分解,产生大量的气体,受力不均匀,造成表面孔塌陷。首先用 DMF 溶解 TiO<sub>2</sub>/PS/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球中的有机物,然后于 500℃ 煅烧除去残余的有机物质,得到的磁性介孔材料 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为圆形颗粒状,如图 2 所示。由图 2 可知,其表面孔径均匀,没有出现塌陷的情况。

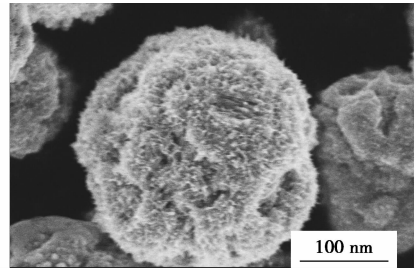


图 1 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图(直接煅烧)

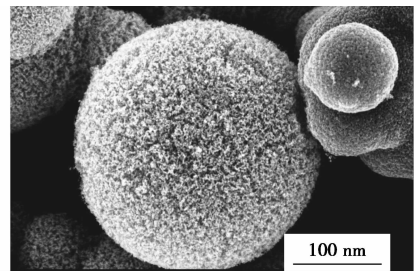


图 2 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图(先溶解,再煅烧)

### 2.2 磁性微粒晶体结构分析

利用 X 射线衍射法鉴别样品的晶体结构,样品的 XRD 谱图如图 3 所示。

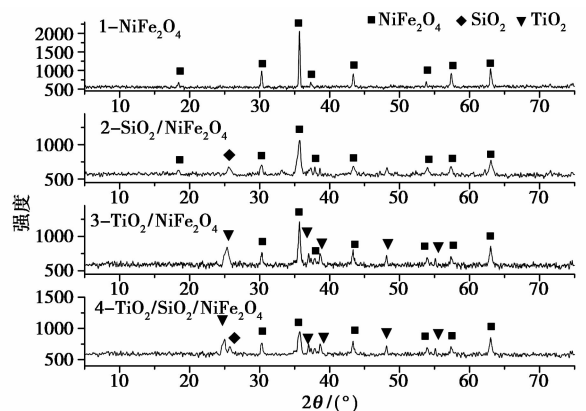


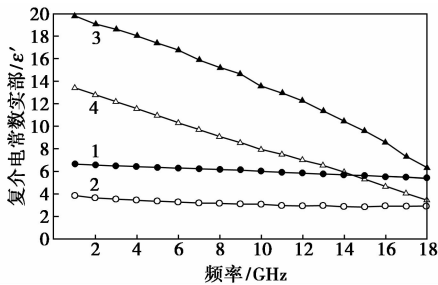
图 3 样品的 XRD 图谱

图 3 中,谱线 1 是样品 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图,没有出现 NiO、FeO、Ni(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 等峰,表明所制备的样品为比较纯的铁酸镍相,为较完整的

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型尖晶石结构,属于立方心晶系;谱线 2 中 25° 出现了 1 个非常小的馒头峰,说明包覆在 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表面的 SiO<sub>2</sub> 没有形成完整的 SiO<sub>2</sub> 的晶粒,是一种无定形结构;谱线 3 和 4 中没有出现金红石型二氧化钛的衍射峰,说明 TiO<sub>2</sub> 是锐钛结构。

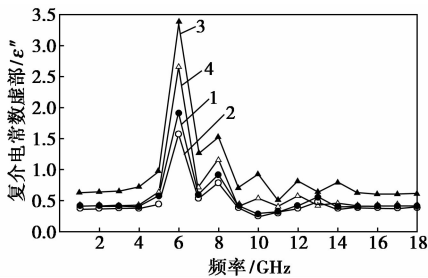
### 2.3 SiO<sub>2</sub> 膜对磁性微粒电磁参数的影响

样品的复介电常数变化图如图 4、图 5 所示。从图 4 和图 5 可知,包覆 SiO<sub>2</sub> 后的复介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  与包覆前相比均有一定程度的下降。由于 SiO<sub>2</sub> 在磁性微粉表面形成致密均匀的 SiO<sub>2</sub> 绝缘薄膜,各个粒子被薄膜隔离开来,减少了粒子作为电偶极子的极化强度,表现为介电常数实部降低<sup>[7]</sup>。同时绝缘薄膜阻断了磁性微粒形成的导电网络,对其导电机理进行分析认为是通过隧道效应或电子发射形成,与包覆前相比降低了整个网络的电导率。由  $\epsilon'' = \sigma/\omega$  可知,网络电导率减小表现为其介电常数虚部降低<sup>[8]</sup>。



1—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3—TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4—TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 4 样品的  $\epsilon'$ - $f$  曲线

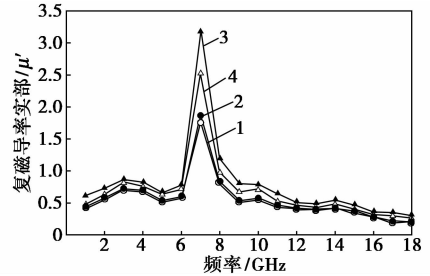


1—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3—TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4—TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 5 样品的  $\epsilon''$ - $f$  曲线

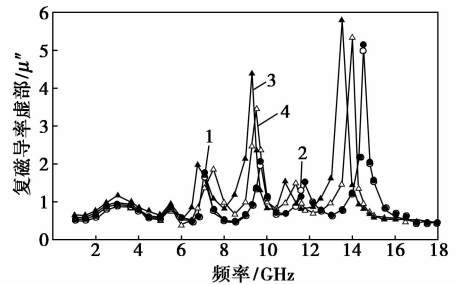
样品复磁导率实部和虚部的变化图如图 6 和图 7 所示。从图 6、图 7 可知, SiO<sub>2</sub> 改性对磁性微粒磁导率的影响较小。磁性颗粒在微波频段的磁损耗机制主要是涡流损耗和铁磁共振,由于纳米磁性颗粒的粒径小于趋肤深度,涡流损耗很小,纳米磁性颗粒的微波磁损耗主要源于铁磁共振。虽然 SiO<sub>2</sub> 对

纳米磁性颗粒的微波介电性能产生了显著影响,并未改变其在 1~18 GHz 频段内的磁损耗机制,由于添加的 SiO<sub>2</sub> 的量有限,磁性微粒表面形成的 SiO<sub>2</sub> 膜较薄,对有效磁性组分含量影响较小。根据有效媒质近似理论,当磁性微粒的磁导率  $\mu_m$ 、磁性微粒的体积  $V_m$  在处理前后变化不大时,对混合媒质等效磁导率的影响就比较小<sup>[9-10]</sup>。



1—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3—TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4—TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 6 样品的  $\mu'$ - $f$  曲线



1—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 2—SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3—TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4—TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 7 样品的  $\mu''$ - $f$  曲线

### 2.4 TiO<sub>2</sub> 膜对磁性微粒电磁参数的影响

TiO<sub>2</sub> 处理前后样品的电磁参数分别如图 4~图 7 所示。在图 4 中, TiO<sub>2</sub> 对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相对复介电常数的实部  $\epsilon'$  影响明显。在低频区域, 相对复介电常数的实部升高, 随着测试频率的增大, 相对复介电常数的实部逐渐降低。从图 5 中可以看出, 在低频率, 复合材料的复介电常数虚部明显地超过了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。含 TiO<sub>2</sub> 复合微球在低频下的介质损耗因数变化比较大, 反映了复合体系中存在界面空隙并产生界面极化, 引起的界面损耗对低频下的介质损耗因数的影响。复合微球含非金属相 TiO<sub>2</sub> 的样品, 由于在 N<sub>2</sub> 气保护下烧结, 表面含有大量的氧空位缺陷, 暴露在粒子表面上的主要是一些金属 Ti<sup>4+</sup>, 这些缺陷在禁带中形成的杂质能级会被激发而产生自由载流子, 使材料表面光伏效应的增强大大高于由于杂质能级的存在而导致的光伏效应的降低。禁

带中缺陷能级被激发所产生的载流子在外加电场的作用下,其表面产生的空间电荷会重新分布形成空间电荷极化,使其在接近静态条件下的低频介电常数远大于常规材料的介电常数<sup>[11]</sup>。虽然含TiO<sub>2</sub>复合微球的介孔表面可引入适量的空气,有助于降低复合微球的介电常数,但影响较小。因此,复合材料表现的复介电常数虚部明显大于铁氧体。

TiO<sub>2</sub>的加入对NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相对复磁导率实部和虚部也有明显的影响。在频率约7 GHz处,复磁导率实部谱线上都存在一个波峰。随着频率的逐渐升高,复磁导率实部逐渐减小。复磁导率虚部是研究微波损耗的一个关键参数,表征了材料的磁损耗能力,要改善铁氧体的微波损耗能力,提高复磁导率虚部的数值和移动复磁导率虚部波峰的频率位置是最有效和最直接的方法。复磁导率虚部数值和波峰频率位置来源于铁氧体的铁磁共振作用,铁磁共振发生频率位置由材料的各向异性场的大小决定。各向异性场来源于晶格内各向异性常数和饱和磁化强度的共同作用,TiO<sub>2</sub>的加入影响了铁氧体的内部晶格结构,改变了铁氧体的各向异性常数<sup>[5]</sup>。样品的复磁导率虚部谱图如图7所示,添TiO<sub>2</sub>后,复合材料的复磁导率虚部波峰位置的频率发生了显著的改变,复磁导率虚部的数值也优于铁氧体。

TiO<sub>2</sub>掺杂铁氧体制备的吸收剂的微波复磁导率有较大的提高,但其介电常数增加也较大,在吸波材料设计过程中不利于匹配设计。SiO<sub>2</sub>因其优异特性已经被广泛地用于吸波剂改性和改变材料的光、电性质。从图4~图7可以看出,利用SiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>共同改性铁氧体,提高了磁导率实部,同时磁导率波峰位置发生了明显的变化;介电常数虽然提高,但其提高的幅度得到抑制,低于TiO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的介电常数,利于吸波材料设计和难匹。

### 3 结论

SiO<sub>2</sub>改性的铁氧体纳米磁粉与未改性纳米磁粉相比,非晶SiO<sub>2</sub>界面层对电子的散射及隔离作用降低了样品的微波复介电常数,可改善磁性吸收剂在吸波性能优化设计方面的阻抗失配问题。

TiO<sub>2</sub>改性铁氧体纳米磁粉后,材料的复磁导率虚部发生了显著的改变,复磁导率虚部的数值都优于铁氧体。TiO<sub>2</sub>的加入改善了铁氧体的磁损耗能力,但复介电常数增加较大,不利于吸波剂的阻抗匹配设计。

利用SiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>共同改性铁氧体,提高了磁导率实部,同时磁导率波峰位置发生了明显的变化。介电常数提高的幅度得到抑制,有利于吸波材料设计和难匹。

### 参考文献

- [1] Lee K S, Yun Y C, Jeong I B, *et al.* Microwave absorbing properties of flaky Fe-Si-Al alloy powder-rubber composites [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 534/536: 1465 - 1468.
- [2] Dang Z M, Fan L Z. Study on dielectric behavior of a three-phase CF/(PVDF + BaTiO<sub>3</sub>) composite [J]. *Chemical Physics*, 2003, 369: 95 - 100.
- [3] Maksimenko S A, Slepyan G Y, Kalosha V P, *et al.* Size and shape effects in electromagnetic response of quantum dots and quantum dot arrays [J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, B82: 215 - 217.
- [4] Zhou P H, Deng L J, Xie J L, *et al.* Nanocrystalline structure and particle size effect on the microwave permeability of Fe Ni powders prepared by mechanical alloying [J]. *J Magnet Magnet Mater*, 2005, 292: 325.
- [5] Yasushi. High permeability and low loss NiFe composite material for high frequency applications [J]. *IEEE Trans Magnet*, 2008, 44 (9): 2100 - 2005.
- [6] Qiu J X, Gu M Y. Magnetic nanocomposite thin films of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2005, (252): 889 - 893.
- [7] 庞永强,程海峰,唐耿平. 掺杂SiO<sub>2</sub>对FeCo纳米晶磁粉电磁性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2009, 23(6): 652 - 655.
- [8] Wu M Z, Zhang Y D, Hui S, *et al.* Microwave properties of Co<sub>50</sub>/(SiO<sub>2</sub>)<sub>50</sub> nanoparticle [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (23): 4404.
- [9] 黄祥卉,陈振华. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>纳米复合体的制备及其磁性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1901 - 1905.
- [10] 谢建良,梁波浪,邓龙江. 二氧化硅包覆片状金属磁性微粉电磁特性分析[J]. *功能材料*, 2008, 39(1): 41 - 44.
- [11] 阮圣平,董玮,吴凤清. 高介电常数TiO<sub>2</sub>纳米晶的表面态研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(30): 484 - 487. ■

### 高芳烃柴油加氢技术开始攻关

近日,高芳烃含量催化柴油加氢转化技术开发与工业应用项目在广州石化正式启动。

该项目是广州石化、抚顺石油化工研究院、洛阳石化工

程公司联合承担的中石化“十条龙”科技攻关项目。该项目将依托广州石化加氢二(A)装置,开发催化柴油加氢转化生产高附加值芳烃和/或高辛烷值汽油组分成套技术。