

镍锌铁氧体/膨胀石墨/聚苯胺复合物的电磁损耗性能

陈瑶瑶 沈俊海 孔卫秋 李良超*

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

摘要: 用化学共沉淀法和原位乳液聚合法分别制备了镍锌铁氧体($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /膨胀石墨(NZF/EG)二元复合物及其聚苯胺(PANI)包覆的三元复合物(NZF/EG/PANI)。用现代测试技术表征了样品的组成、结构、形貌和电磁性能。结果表明, NZF 粒子较好地嵌入到 EG 的层间, PANI 对 NZF/EG 的包覆效果良好; 三元复合物的磁性能随磁性组分含量的减小而减弱, 而电导率与 EG 和 PANI 的导电性及其相对含量相关联; 复合物的电磁损耗性能优良, 其中三元复合物优于二元复合物。含 PANI 70wt% 的 NZF/EG/PANI 三元复合物, 制样厚度分别为 1.5、2.0 和 2.5 mm 时, 其反射损耗峰值(有效带宽)分别为 -19.99 dB(5.82 GHz), -20.33 dB (4.08 GHz) 和 -25.28 dB(3.67 GHz), 具有优良的电磁波吸收效果。

关键词: 镍锌铁氧体; 膨胀石墨; 聚苯胺; 复合物; 电磁性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0243-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.008

Preparation and Electromagnetic Loss Properties of Nickel-Zinc Ferrite/Expanded Graphite/Polyaniline Composites

CHEN Yao-Yao SHEN Jun-Hai KONG Wei-Qiu LI Liang-Chao*

(College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Nickel-Zinc Ferrite ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$), $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /expanded graphite binary composites (NZF/EG) and its ternary composites coated by Polyaniline (NZF/EG/PANI) were prepared by co-precipitation methods and *in situ* polymerization, respectively. The composition, structure, morphology and electromagnetic properties of the as-prepared samples were characterized by the modern testing technologies. The results showed that the NZF particles had been embed into the interlamination of EG, and NZF/EG particles had been well coated by PANI. The magnetic properties of ternary composites weaken with the decrease of magnetic component, while its electrical conductivities related to the natural characteristic and relative content of EG and PANI. In addition, it presented the excellent electrical and magnetic loss property, and its loss properties were better than those of binary composites. The minimum reflection loss values (corresponding available bandwidth) of the ternary composites with ω_{PANI} of 70wt% at thicknesses of 1.5, 2.0 and 2.5 mm reached -19.99 dB (5.82 GHz), -20.33 dB (4.08 GHz) and -25.28 dB (3.67 GHz), respectively, presenting the excellent absorbing effect on electromagnetic wave.

Key words: nickel-zinc ferrite; expanded graphite; polyaniline; composites; electromagnetic property

近年来, 由于吸波材料能将电磁波能量转换为热能及其它形式的能量, 且几乎无反射, 被广泛应用于人体安全防护、微波暗室消除设备以及波导或同

轴吸收元件等领域^[1-2], 而与之相关的研究也越来越受到重视^[3-4]。

按电磁波损耗机理, 吸收剂可分为电阻型、电介

收稿日期: 2014-07-10。收修改稿日期: 2014-10-15。

国家自然科学基金(No.21071125)和浙江省大学生科技创新计划(No.2014R404056)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sky52@zjnu.cn; 会员登记号: S06N6780M1401。

质型和磁介质型三类。电阻型吸收剂包括碳材料(石墨、碳纳米管、碳纤维和石墨烯等)、导电聚合物和碳化硅等,它们通过电子和电偶极子极化以及界面极化产生的电损耗和介电损耗来衰减电磁波,适合于在高频下使用,而在中低频段吸波效果较差;电介质型如钛酸钡、铁电陶瓷等,它们主要以介电损耗衰减电磁波,且有较大的吸收带宽,但由于成本高和密度大,其应用前景较小;磁介质型吸收剂,如铁氧体、金属微粉等,它们有较大的磁损耗角正切,可通过磁滞损耗、畴壁共振和自然共振来衰减电磁波,尽管该类材料对电磁波有较好的吸收能力和较大的吸收带宽,但由于密度大、热稳定性差以及低频段吸收效率低等而应用范围有限。吸波材料设计的关键是在减小电磁波反射的同时提供足够大的损耗,而界面反射与材料的阻抗关系很大。由于单一材料的表面阻抗与空气的阻抗相差太大,阻抗不匹配会引起较大的界面反射。因此,上述三类吸收剂单独使用有很大的局限性,很难同时满足阻抗匹配和强吸收的要求,因而需要对材料进行多元复合或结构设计,来调控其电磁参数,使之尽可能在满足阻抗匹配的前提下,利用不同媒质对不同频率电磁波的吸收,从而达到强吸收和宽频段的统一。综合考虑三类吸收剂的优缺点,许多研究小组在多组分复合技术、电磁参数调控及阻抗匹配等方面做了一些探索性的工作^[5-10],获得了一系列有较大应用前景的复合吸波材料。

相对于一般填料,膨胀石墨^[11-12]不仅保持了普通石墨良好的导电特性,且因其独特的蓬松网孔结构,可用作复合材料的导电介质并形成导电网络,使复合材料展现新的物理化学性能;铁氧体具有高磁晶各向异性场,可用作 X 波段的微波吸收剂;此外,将导电聚合物引入到复合物中,不仅能增强复合材料在高频段的介电损耗,而且有利于提高材料的透波性和拓宽其吸收频段。更重要的是,磁损耗性能优良的纳米相与聚合物复合还可以防止磁性纳米粒子团聚。因此,利用它们各自的优良性能及复合产生的协同效应可较大幅度地提高复合物的吸波性能,其应用前景十分广阔^[13-16]。

基于上述设想,本论文将磁损耗型的镍锌铁氧体($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)引入到导电组分 EG 的层间,制备出镍锌铁氧体/膨胀石墨 (NZF/EG) 二元复合物;通过介电损耗型聚苯胺(PANI)对其包覆,期望获得电磁损耗性能优良的镍锌铁氧体/膨胀石墨/聚苯胺 (NZF/EG/PANI) 三元复合吸收材料,同时对它们的组成、

结构、电磁性能和吸波性能做了比较详细的研究。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、苯胺(An)、过硫酸铵(APS)、十二烷基苯磺酸(DBSA)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯试剂,购于上海国药集团化学试剂有限公司。可膨胀石墨为化学纯,购于青岛百川石墨有限公司。除苯胺在使用前减压蒸馏纯化外,其余试剂均未作进一步处理。

1.2 样品的制备

1.2.1 EG 的制备

取适量可膨胀石墨在 700 °C 下处理 15 s,即制得 EG。

1.2.2 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 NZF/EG 二元复合物的制备

采用化学共沉淀法制备 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 0.9)。按 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的化学计量比称取一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解于适量蒸馏水中,缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液至混合溶液的 pH 值约为 10, 80 °C 搅拌反应 2 h;抽滤,用去离子水洗涤至滤液呈中性;固相物 60 °C 真空干燥至恒重,300 °C 烧结 2 h 得 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 0.9) 粉末。

选取磁性能最好的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (见图 7A) 为原料,用化学共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{EG}$ 二元复合物(NZF/EG)。以制备 EG 质量分数(ω_{EG})为 0.1 的 NZF/EG 为例。将 0.010 0 g EG 加入到适量的无水乙醇中,超声处理 6 h 得 EG 分散液;按质量比称取 0.339 7 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.539 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.742 8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解于适量蒸馏水中,加入 EG 分散液搅拌至混合均匀,缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,持续搅拌至混合溶液的 pH 值约为 10, 80 °C 反应 2 h;抽滤,用去离子水洗涤至滤液呈中性;固相物 60 °C 真空干燥至恒重,300 °C 烧结 2 h,即得 $\omega_{\text{EG}}=0.1$ 的 NZF/EG 二元复合物。

同法制备出 $\omega_{\text{EG}}=0.3, 0.5, 0.7$ 和 0.9 的 NZF/EG 复合物。测试结果表明,在 ω_{EG} 不同的二元复合物中, $\omega_{\text{EG}}=0.1$ 的 NZF/EG 复合物电磁综合性能最佳,因此以其为原料制备三元复合物。(以下若未特殊指明,NZF/EG 均指 $\omega_{\text{EG}}=0.1$ 的二元复合物)。

1.2.3 NZF/EG/PANI 复合物的制备

采用原位聚合法制备 NZF/EG/PANI 复合物。

以制备 PANI 质量分数(ω_{PANI})为 0.1 的三元复合物为例。将 1 mL An (约 1 g) 加入到 9 g NZF/EG 和 60 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 DBSA 的混合物中, 搅拌使之分散均匀。将 2.45 g APS ($n_{\text{APS}}:n_{\text{An}}=1:1$)缓慢滴加到上述乳液中(滴加速度为每分钟 10 滴)。0 ℃搅拌 12 h。抽滤, 用去离子水和无水乙醇各洗涤数次, 固相物 60 ℃真空干燥至恒重, 即得 $\omega_{\text{PANI}}=0.1$ 的 NZF/EG/PANI 复合物。同法可制得 $\omega_{\text{PANI}}=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 的 NZF/EG/PANI 复合物。

1.3 样品表征

用 Philips-PW3040/60 型 X-射线衍射仪分析表征样品的物相结构; 用 EDTA 容量法测定 NZF 样品中 Ni²⁺(紫脲酸铵为指示剂)、Zn²⁺(二甲酚橙为指示剂)、Fe³⁺(磺基水杨酸为指示剂)。Hitachi S-4800 型电子扫描显微镜(SEM)和 JEOL-2010 型电子透射显微镜 (TEM) 观测样品的粒径分布和微观形貌; TGA/SDTA851 型热分析仪记录样品温度-质量变化关系; SDY-4 型四探针仪测试样品的导电性; E4991A

型阻抗/材料分析仪测定复合物的磁导率和介电常数; Lakeshore 7404 型振动样品磁强计检测试样的饱和磁化强度、矫顽力等电磁参数; 矢量网络分析仪 (Agilen N5230) 测定试样在 2~18 GHz 范围内的室温复介电常数和复磁导率 (被测试样的组成为 $m_{\text{石墨}}:m_{\text{样品}}=2:1$), 并根据传输线原理模拟计算样品的微波吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的组成和 X-射线衍射

通过化学方法获得 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 样品的组成如表 1 所示。从表中可以看出, 所有样品金属离子含量的测定值和理论值非常吻合, 表明制备样品的组成与理论值基本一致。

图 1 为制备样品的 XRD 图。图 1A 的曲线 g 可知, $2\theta=26.69^\circ, 43.90^\circ, 54.83^\circ$ 处为 EG 的特征峰; 曲线 a~f 中, $2\theta=18.22^\circ, 29.90^\circ, 35.07^\circ, 42.88^\circ, 53.12^\circ, 56.59^\circ$ 和 62.31° 的衍射峰, 与尖晶石型晶体的标准

表 1 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 样品的化学组成
Table 1 Chemical components of as-prepared Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ samples

Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄	Content / %			Composition
	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	
$x=0.1$	2.48(2.44)	24.18(24.48)	46.93(46.46)	Ni _{0.102} Zn _{0.889} Fe _{2.021} O _{4.021}
$x=0.3$	7.51(7.36)	18.92(19.15)	47.19(46.72)	Ni _{0.306} Zn _{0.691} Fe _{2.019} O _{4.024}
$x=0.5$	12.51(12.34)	13.56(13.75)	47.38(46.98)	Ni _{0.507} Zn _{0.493} Fe _{2.017} O _{4.026}
$x=0.7$	18.53(17.38)	8.19(8.30)	47.60(47.25)	Ni _{0.706} Zn _{0.296} Fe _{2.015} O _{4.024}
$x=0.9$	22.59(22.47)	2.59(2.78)	47.94(47.52)	Ni _{0.906} Zn _{0.093} Fe _{2.018} O _{4.025}

^aData in the brackets are theoretical values

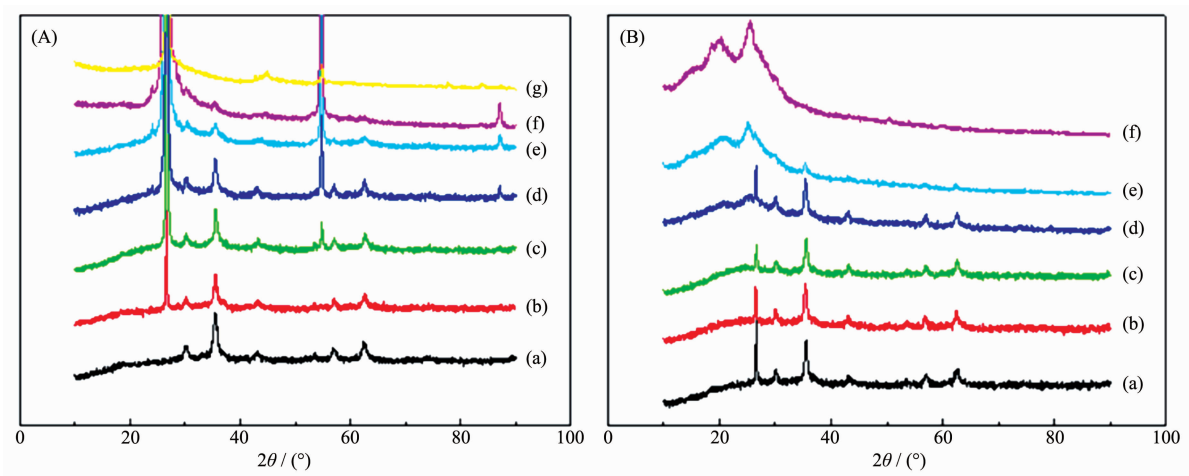


图 1 XRD 图: (A) NZF (a), $\omega_{\text{EG}}=0.1\sim0.9$ (b~f, 步长 0.2) 的 NZF/EG 复合物和 EG (g); (B) $\omega_{\text{PANI}}=0.1\sim0.9$ (a~e, 步长 0.2) 的 NZF/EG/PANI 复合物和 PANI (f)

Fig.1 XRD patterns: (A) NZF (a), NZF/EG with ω_{EG} of 0.1~0.9 (b~f, in step of 0.2) and EG (g); (B) NZF/EG/PANI composites with ω_{PANI} of 0.1~0.9 (a~e, in step of 0.2) and PANI (f)

谱图(JCPDS-ICDD)相一致,表明 NZF 具有尖晶石结构;比较曲线(b~f)发现,随着复合物中 ω_{EG} 的增加,EG 的衍射峰逐渐增强,而 NZF 的则相反。

图 1B 的曲线 f 表明, $2\theta=20.27^\circ, 25.39^\circ$ 处出现了 PANI 特征衍射峰。从曲线 a~e 中获悉,三元复合物均出现了 EG 和 NZF 的特征衍射峰。通过对比发现,三元复合物中 PANI 特征衍射峰的强度与其质量分数成正相关性。

2.2 形貌分析

图 2 是 EG、NZF、NZF/EG 和 NZF/EG/PANI 复合物的 SEM 图。图 2a 证实 EG 呈片层堆积;图 2b 中, NZF 呈棒状,且有较弱的团聚;图 2c 表明,球形的 NZF 颗粒不均匀地镶嵌在 EG 表面和片层之间;从图 2d 获悉 PANI 是由准球形粒子形成的聚集体;图 2e 和 2f 表明 PANI 对 NZF/EG 的包覆较好,呈现出明显的核-壳结构。

图 3 是 NZF、NZF/EG 和 NZF/EG/PANI 复合物的 TEM。从图中观察到, NZF(图 3a)为比较均一的棒状粒子,尺寸为 15~25 nm,有一定程度的团聚; NZF 粒子较好地分散在 EG 的表面和片层间(图 3b),复合物中 NZF 粒子的平均尺寸比纯 NZF 的要小,这可

能是由于 EG 的层间距限制了 NZF 晶粒生长的缘故。图 3c 和 3d 表明 NZF/EG/PANI 复合物呈棒状,长数微米,球形的 PANI 粒子堆积在 NZF/EG 的表面或层间,其颗粒尺寸与 SEM 的结果基本一致。

2.3 热失重

图 4 为样品的热失重曲线。由图 4A(a)可知, NZF 的热稳定性比较好,热失重约 8%;EG 在 830 $^\circ\text{C}$ 的残留物不足 10%;NZF/EG 复合物在分解速率最大处对应的分解温度比纯 EG 的小,说明 NZF 的加入降低了 EG 的热稳定性,这可能是 NZF 的嵌入,削弱了石墨的层间相互作用,即 NZF 与 EG 之间的弱相互作用(NZF 中金属离子的 3d 孤电子对与 EG 的 π 反键轨道之间的作用)小于石墨的层间相互作用; $\omega_{\text{EG}}=0.5$ 的 NZF/EG 复合物的残余质量约为 54.73%,略高于理论值 50%,说明 EG 的分解不完全。

从图 4B(a)观察到,三元复合物有 3 个失重台阶,第一阶段低于 230 $^\circ\text{C}$,主要是吸附水、乙醇等小分子的脱附失重;第二阶段在 230~630 $^\circ\text{C}$ 之间,对应于聚苯胺的分解失重;第三阶段发生在 630~780 $^\circ\text{C}$ 之间,主要是 EG 的分解失重,残留物接近 50%,略低于理论值,可能是苯胺未完全聚合生成了低聚物,

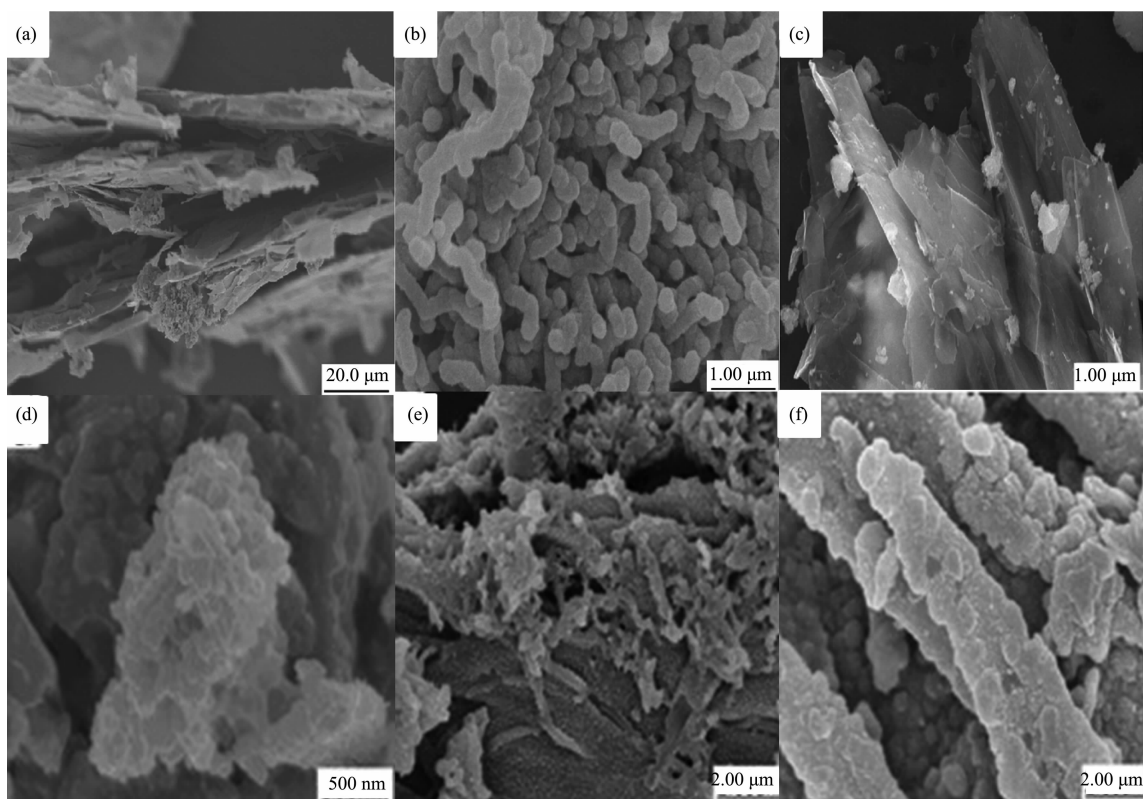
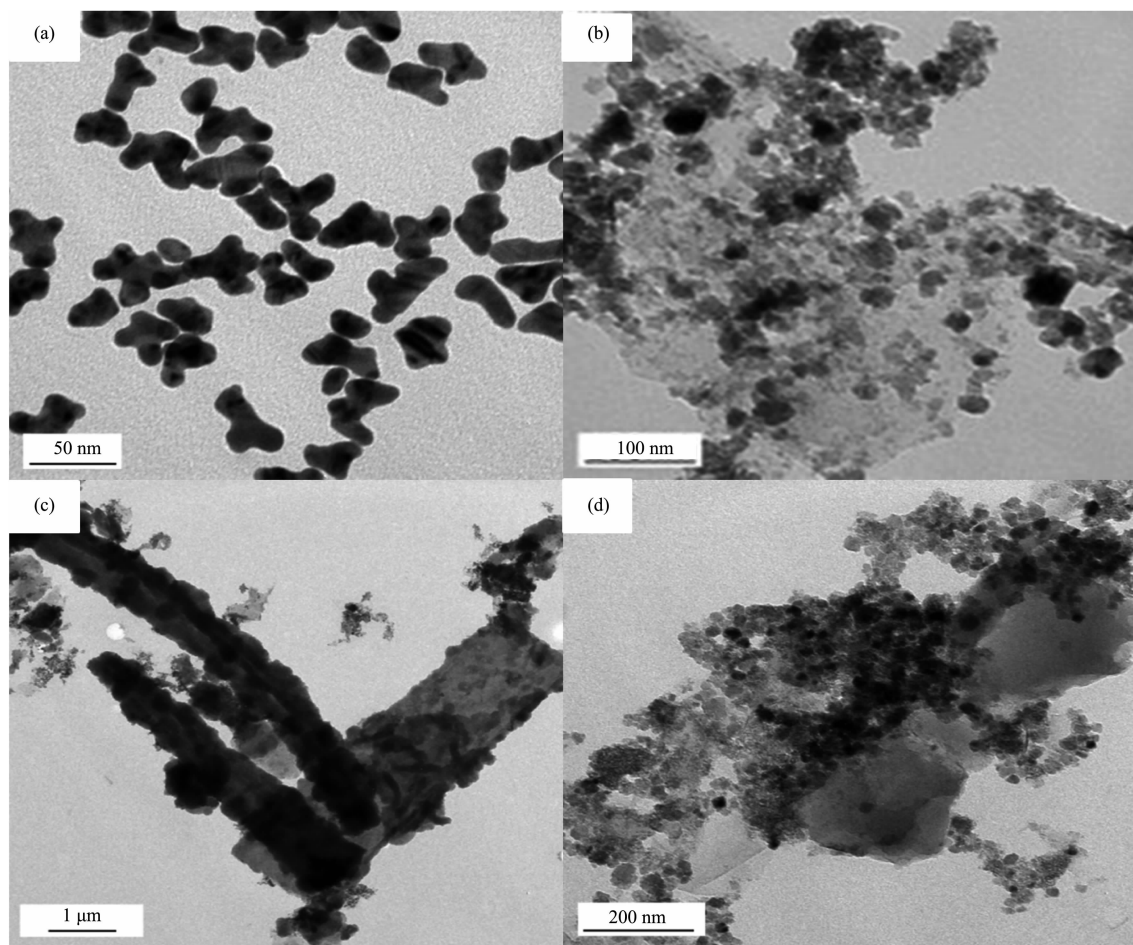
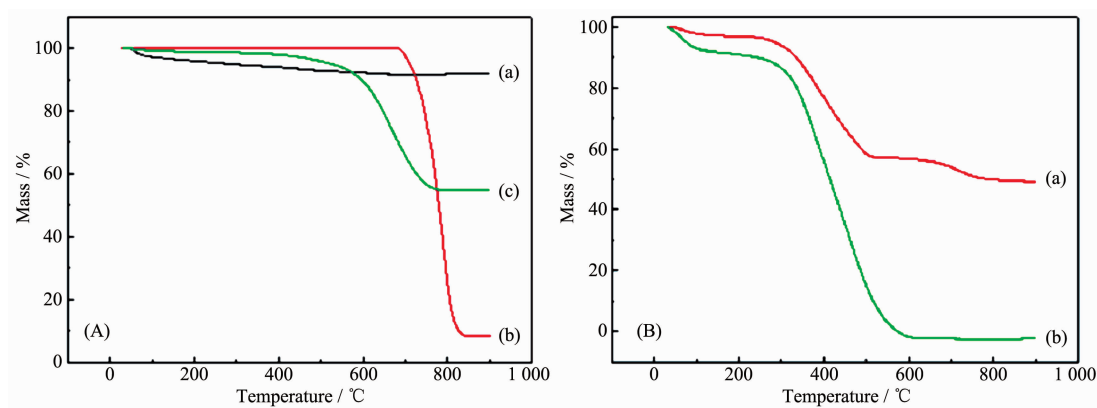


图 2 EG (a)、NZF (b)、NZF/EG (c)、PANI (d)和 NZF/EG/PANI($\omega_{\text{PANI}}=0.3$)复合物(e, f)的 SEM

Fig.2 SEM images of EG (a), NZF (b), NZF/EG (c), PANI (d) and NZF/EG/PANI composite with $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ (e, f)

图 3 NZF (a)、NZF/EG (b)和 $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ 的 NZF/EG/PANI 复合物(c, d)的 TEMFig.3 TEM images of NZF(a), NZF/EG (b), NZF/EG/PANI composites with $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ (c, d)图 4 热失重曲线: (A) NZF (a), EG (b), $\omega_{\text{EG}}=0.5$ 的 NZF/EG 复合物 (c); (B) $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ 的 NZF/EG/PANI 复合物 (a)和 PANI (b)Fig.4 TG curves: (A) NZF (a), EG (b), NZF/EG composite with $\omega_{\text{EG}}=0.5$ (c); (B) NZF/EG/PANI composites with $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ (a) and PANI (b)

以致被洗涤损失掉。纯 PANI 起始分解温度为 130 °C,热稳定性比复合物稍差,说明 NZF/EG 复合物提高了 PANI 的热稳定性,这可能是由于聚苯胺分子链与 NZF/EG 之间存在一些弱相互作用所致。

2.4 电导率

图 5 为 NZF/EG(A)和 NZF/EG/PANI 复合物(B)的电导率(σ)。由图 5A 获悉,NZF/EG 的 σ 与 ω_{EG} 成正比,因为二元复合物中 EG 为有效导电组分,而

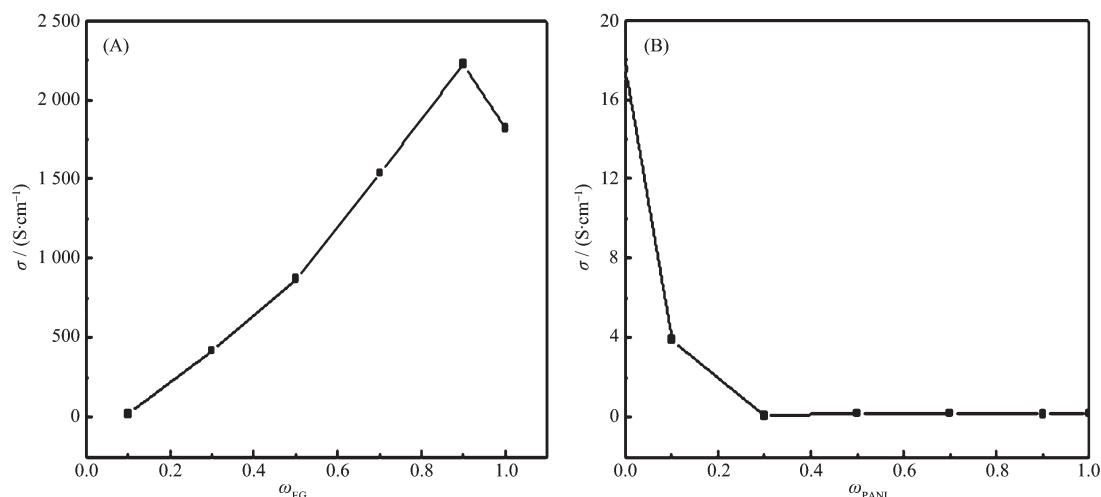


图 5 NZF/EG(A)和 NZF/EG/PANI(B)复合物的电导率

Fig.5 Conductivity patterns of NZF/EG (A) and NZF/EG/PANI composites (B)

NZF 几乎没有导电性。当 $\omega_{\text{EG}}=0.9$ 时二元复合物的 σ 达到最大值,且高于纯 EG。这可能是因为高温煅烧过程中 NZF 的晶格间隙中渗入了少量的碳,根据渗碳理论^[17],渗碳的 NZF 由绝缘体向导体过渡,且在 EG 层间起到了桥联作用,使 EG 片层之间的电荷传输显著增强。此外,渗碳 NZF 的价带可能位于 EG 的导带和空带之间,使 EG 的禁带减小,导致其电导率增加^[7]。

从图 5B 可看出,三元复合物的 σ 随着 ω_{PANI} 增加呈下降趋势。NZF/EG($\omega_{\text{PANI}}=0$)的 σ 约为 $18 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而 PANI 的数量级为 10^{-1} 左右。随着 ω_{PANI} 的增大,三元复合物的 σ 下降,当 $\omega_{\text{PANI}}=0.3$,其 σ 达到最低值;随着 ω_{PANI} 的进一步增大,三元复合物的 σ 几乎不变。这与 σ 的逾渗现象正好相反(称为反逾渗), $\omega_{\text{PANI}}=0.3$ 即为反逾渗值。也就是说,对于 $\omega_{\text{PANI}}<0.3$ 的三元复合物,PANI 对 σ 的影响较大,起到了稀释作用;当 $\omega_{\text{PANI}}>0.3$,三元复合物中 PANI 形成了较好的导电

网络体系,且不受 PANI 相对含量的影响,故其 σ 与纯 PANI 的基本相当。

2.5 磁性能

图 6 为样品的磁滞回线,样品的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)随组成的变化如图 7 所示。

从图 7A 可以看出,随着 Ni^{2+} 含量 x 的增大, M_s 先增加后降低。由占位规律^[18]可知,铁氧体饱和分子磁矩等于 B 位离子的总磁矩与 A 位离子的总磁矩之差。在 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中, Ni^{2+} 的浓度较小时,占据 A 位的趋势强于 B 位,将部分 A 位的 Fe^{3+} 挤占到 B 位,使 A 位磁矩下降,B 位磁矩增加,导致 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的饱和磁矩增大,因此, M_s 会随 x 增加而增大。当 $x>0.7$,部分 Ni^{2+} 会进入 B 位,形成一种中间型尖晶石结构^[19],使 B 位磁矩减小, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 M_s 也随之下降。而样品的 H_c 则随 x 增加总体上呈增大的趋势,这与样品的磁晶各向异性和晶格缺陷有关。

如图 7B 所示,随着 ω_{EG} 的增大,NZF/EG 复合物

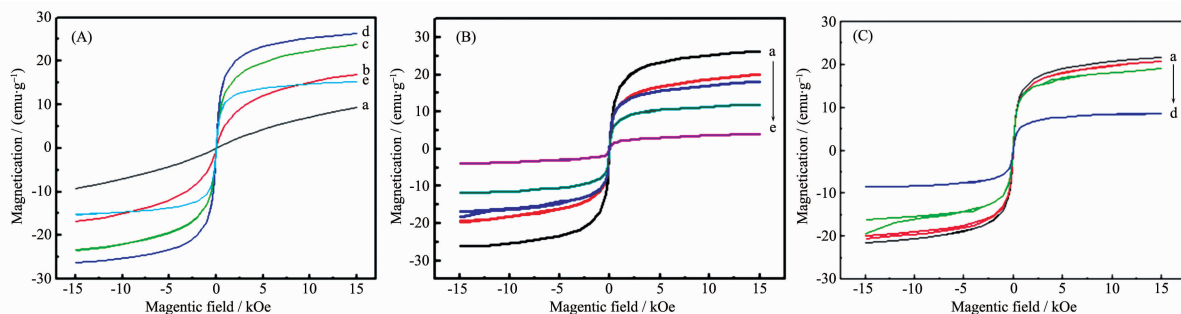
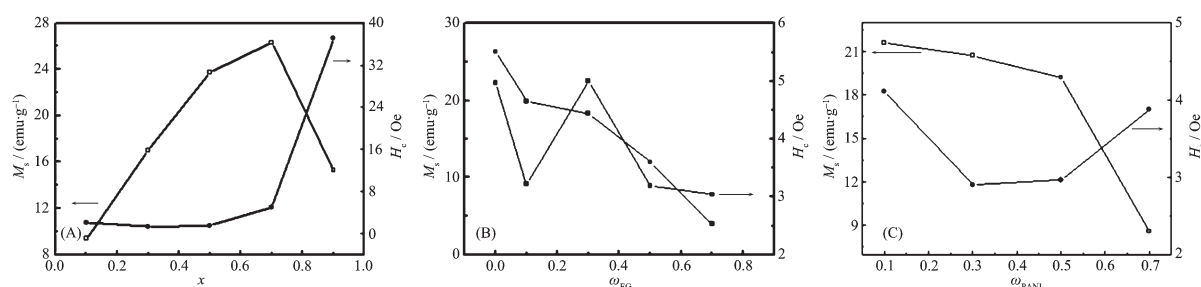


图 6 磁滞回线谱: (A) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.1$ (a)~0.9 (e), 步长为 0.2); (B) $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) 和 NZF/EG 复合物($\omega_{\text{EG}}=0.1$ (b)~0.7 (e), 步长为 0.2); (C) NZF/EG/PANI 复合物($\omega_{\text{PANI}}=0.1$ (a)~0.7 (d), 步长为 0.2)

Fig.6 Hysteresis loop patterns: (A) $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $x=0.1$ (a)~0.9 (e), in step of 0.2; (B) $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) and NZF/EG composite with $\omega_{\text{EG}}=0.1$ (b)~0.7 (e), in step of 0.2; (C) NZF/EG/PANI composites with $\omega_{\text{PANI}}=0.1$ (a)~0.7 (d), in step of 0.2

图 7 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (A)、NZF/EG(B)和 NZF/EG/PANI 复合物(C)的 M_s 和 H_c 随组成变化Fig.7 Composition dependence of M_s and H_c for $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (A), NZF/EG (B) and NZF/EG/PANI composites (C)

的 M_s 逐渐减小。这是由于非磁性的 EG 对母体 NZF 的磁性起到了稀释作用^[20]; 而 H_c 则随 ω_{EG} 的增大呈先增大后减小, 当 $\omega_{EG} = 0.3$ 时, 二元复合物的 H_c 最大。这可能与复合物表面各向异性场、晶粒尺寸以及界面相互作用等因素有关。

由图 7C 可知, NZF/EG/PANI 复合物的 M_s 随着 ω_{PANI} 的增加而减小。同样, 非磁性的 PANI 包覆在 NZF/EG 的表面, 降低了磁性粒子之间的相互作用。从图还可获悉, 随着 ω_{PANI} 的增加, NZF/EG/PANI 复合物的矫顽力变化不大, 且比二元复合物略小。可能的原因是, 一方面, PANI 和 NZF/EG 的界面作用会减小三元复合物粒子的表面各向异性; 另一方面, PANI 与 NZF/EG 之间可能存在的电荷转移, 改变了复合物表面的电荷密度, 影响体系的电子自旋机制, 使复合物中的 NZF 粒子的畴壁移动阻力减弱。

2.6 电磁损耗性能

2.6.1 磁损耗性能

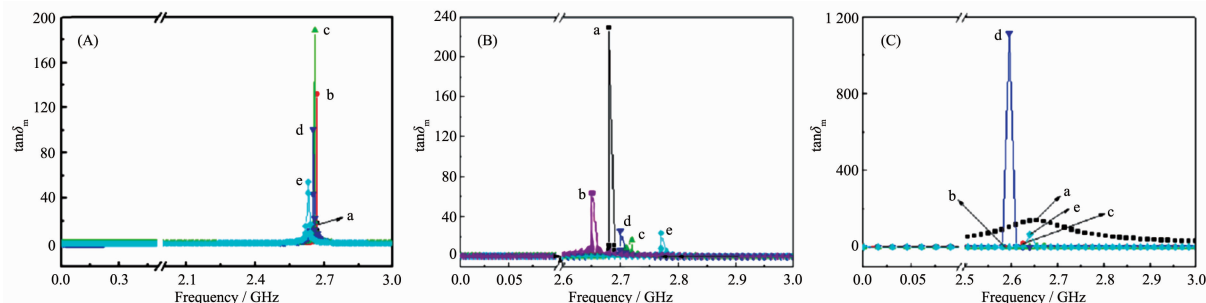
复合物对电磁波的损耗由其产生的磁损耗和介电损耗所决定。磁损耗 $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ (δ_m 表示磁损耗角), 复磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 分别表示交变场中磁介质储藏的能量密度和对外磁场能量的消耗, 其损耗功率正比于 μ'' , 而这种损耗是由于磁感应强度 B

落后于外磁场引起的。介电损耗 $\tan\delta_e = \varepsilon''/\varepsilon'$ (δ_e 表示介电损耗角), 复介电常数实部 ε' 代表电介质储存电荷或储存能量的能力, 与静态场中相对介电常数相同; 虚部 ε'' 代表对能量的损耗, 相当于在电容器上并联一个等效电阻。一个优良的电磁波吸收剂应是在有较大 ε' 和 μ'' 的基础上, ε'' 和 μ'' 尽可能的大。

从图 8A 可以看出, 在 2.6~2.7 GHz 范围, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 具有较好的磁损耗性能, 其中 $x=0.5$ (曲线 c) 的样品 $\tan\delta_m$ 值最大, 即 $n_{Ni}:n_{Zn}=1:1$ 时, 铁氧体具有最大的磁损耗性能。而 $n_{Ni}:n_{Zn}=3:7$ 与 $7:3$ 时, 也有可观的磁损耗。

由图 8B 可知, 随着 EG 含量的增加, NZF/EG 复合物在 1.0~3.0 GHz 频段的磁损耗性能呈先减小后增大再减小的变化, 且 $\omega_{EG}=0.1$ (a) 的 $\tan\delta_m$ 值最大, 这可能与 NZF 的磁损耗以及 NZF 和 EG 的界面相互作用相关联。

从图 8C 获悉, 在 2.0~3.0 GHz 范围内, NZF/EG/PANI 复合物的磁损耗性能较好, 且高于二元复合物。随着 PANI 含量的增加, 复合物的磁损耗峰值也呈现先减小后增加再减小的变化。这是因为 PANI 的加入促进了各组分之间的界面作用和弛豫效应, 有利于 NZF 的磁矩 M 偏离易磁化方向及产生拉摩

图 8 磁损耗图谱: (A) $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.1$ (a)~ 0.9 (e), 步长 0.2); (B) NZF/EG 复合物($\omega_{EG}=0.1$ (a)~ 0.9 (e), 步长 0.2); (C) NZF/EG/PANI 复合物($\omega_{PANI}=0.1$ (a)~ 0.9 (e), 步长 0.2)Fig.8 Frequency dependence of $\tan\delta_m$: (A) $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ with $x=0.1$ (a)~ 0.9 (e), in step of 0.2; (B) NZF/EG composite with $\omega_{EG}=0.1$ (a)~ 0.9 (e), in step of 0.2; (C) NZF/EG/PANI composites with $\omega_{PANI}=0.1$ (a)~ 0.9 (e), in step of 0.2

尔右旋进动,当交变场的频率等于磁矩 M 进动的固有频率时,三元复合物大量吸收高频交变场提供的能量, M 实现强迫振动,产生了共振现象。当 $\omega_{\text{EG}}=0.7$ 时,由于磁性粒子的自然共振、畴壁共振和自旋转动及各组分之间的界面作用和弛豫效应的协同效应达到最佳,复合物具有最高的 $\tan\delta_m$ 值(即磁损耗性能最佳)

2.6.2 介电损耗性能

图 9 是 NZF/EG(A)和 NZF/EG/PANI 复合物(B)的介电损耗性能图谱。由图 9A 可知,NZF/EG 复合物在 1.0~3.0 GHz 范围具有较好的介电损耗性能,且当 $\omega_{\text{EG}}=0.1$ 的样品介电损耗性能最好。NZF/EG 复合物的介电损耗与其在高频段(射频区域以及微波区域)的电偶极子极化及界面极化有关,主要来自于 EG 的局部束缚电荷(极子和偶极子)产生的极化作用和弛豫效应以及 EG 与 NZF 之间的界面极化,是 ε' 和 ε'' 综合作用;至于 $\omega_{\text{EG}}=0.1$ 的 NZF/EG 样品具有最好的介电损耗性能,可能与样品中 EG 的局部束缚电荷产生的极化作用和弛豫效应以及 EG 与 NZF 之间的界面极化相关联,即是 ε' 和 ε'' 综合作用所得结果,这可从表 2 中 NZF/EG 样品的介电损耗最大值对应的 ε' 和 ε'' 值得到解释。 $\varepsilon'/\varepsilon''$ 的比值越大,极化作用和弛豫效应越大,其介电损耗 $\tan\delta_e$ 也越大。

由图 9B 观察到 NZF/EG/PANI 复合物的介电损耗性能比 NZF/EG 的弱得多,与电导率的变化基本

表 2 NZF/EG 样品的 ε' 和 ε''

Table 2 ε' and ε'' of NZF/EG samples

NZF/EG	$\tan\delta_e$	ε'	ε''
$\omega_{\text{EG}}=0.1$	924	3.16	284.21
$\omega_{\text{EG}}=0.3$	265	4.12	396.91
$\omega_{\text{EG}}=0.5$	271	5.25	417.39
$\omega_{\text{EG}}=0.7$	1.23	5.74	292.10
$\omega_{\text{EG}}=0.9$	0.86	6.32	257.20

相似,但在相对较高频率范围内(1.0~3.0 GHz),具有相对较大的介电损耗,即 $\tan\delta_e$ 在 1.95、2.26 和 2.96 GHz 处出现特征峰值,2.11 与 2.52 GHz 出现特征谷值。在三元复合物中,随着 PANI 相对含量的增加,高导电性 EG 的相对含量下降,导致电导率和介电损耗大幅下降;由于 PANI 的包覆,增加了界面极化和多重散射,使得介电损耗增加;此外,NZF/EG 微粒在一定程度上破坏了 PANI 大分子的共轭结构,使其导电性下降,因而介电损耗性能也有所下降。几种因素的综合影响,导致三元复合物的介电损耗性能小于二元复合物,而 $\omega_{\text{PANI}}=0.7$ 的三元复合物在该系列复合物中具有最大的介电损耗峰值。

2.7 吸波性能

图 10 为 NZF/EG 复合物($\omega_{\text{EG}}=0.1$) (A) 和 NZF/EG/PANI 复合物($\omega_{\text{PANI}}=0.7$) (B)在不同制样厚度下的反射损耗图谱。本文定义反射损耗小于 -10 dB 的频率宽为有效带宽。

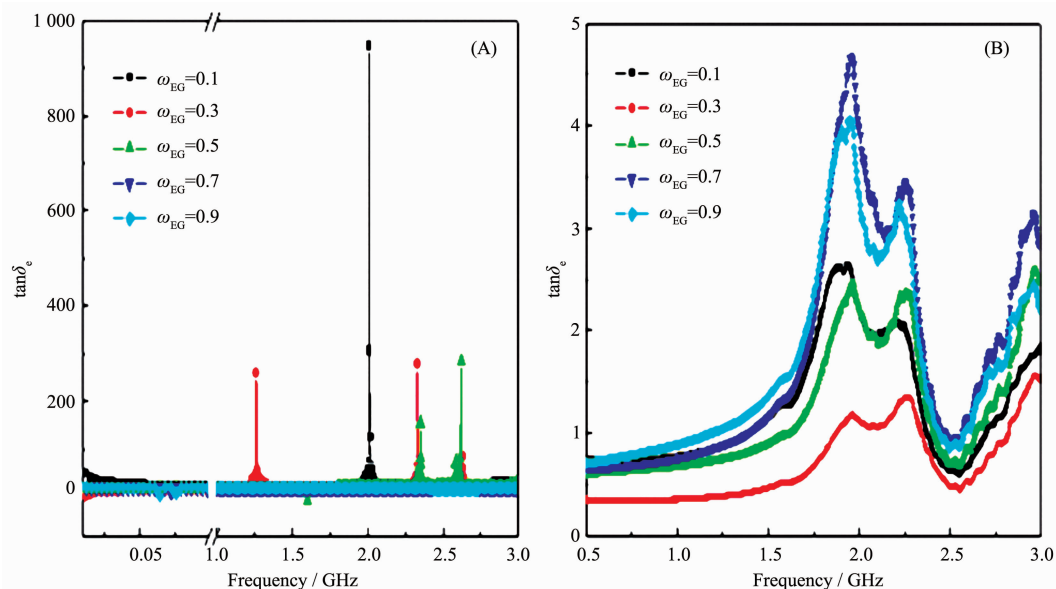


图 9 介电损耗性能图谱: (A) NZF/EG 复合物($\omega_{\text{EG}}=0.1\sim 0.9$, 步长 0.2); (B) NZF/EG/PANI 复合物($\omega_{\text{PANI}}=0.1\sim 0.9$, 步长 0.2)
Fig.9 Frequency dependence of $\tan\delta_e$: (A) NZF/EG composite with $\omega_{\text{EG}}=0.1\sim 0.9$, in step of 0.2; (B) NZF/EG/PANI composites with $\omega_{\text{PANI}}=0.1\sim 0.9$, in step of 0.2

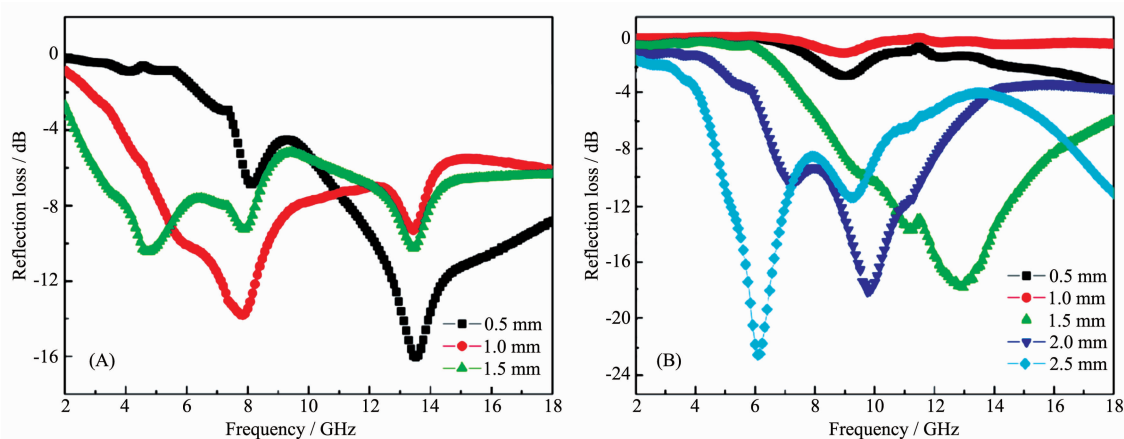


图 10 $\omega_{EG}=0.1$ 的 NZF/EG(A)和 $\omega_{PANI}=0.7$ 的 NZF/EG/PANI 复合物(B)的反射损耗随厚度变化

Fig.10 Thicknesses dependence of reection loss for NZF/EG composite with $\omega_{EG}=0.1$ (A) and NZF/EG/ PANI composites with $\omega_{PANI}=0.7$ (B)

由图 10A 可知,在 2~18 GHz 频率范围内,3 个样品均在 8 和 14 GHz 附近出现了峰值,且厚度为 0.5 mm 时在 13.52 GHz 处达 -16.06 dB;NZF/EG 复合物的微波吸收性能取决于其磁损耗和介电损耗性能。在较薄的涂层厚度下,样品具有更好的吸波性能,这有利于与其它材料复合,制成多层涂料应用于吸收和衰减电磁波。

由图 10B 可知,当制样厚度分别为 1.5、2.0 和 2.5 mm 时,样品的反射损耗峰值(对应的共振频率)分别为 -19.99 dB(12.96 GHz)、-20.33 dB(9.76 GHz)和 -25.28 dB(6.08 GHz),有效带宽分别为 5.82、4.08 和 3.67 GHz;即样品的反射损耗峰值随厚度的增加而增大,而相应的共振频率则随样品厚度的增加而减小,这可能是因为 PANI 不仅是优良的吸波材料,同时也是较好的透波剂,PANI 对 NZF/EG 包覆提高了材料对电磁波的透射性,减少了界面反射,使进入到材料内部的电磁波更容易被 NZF/EG 和 PANI 吸收,故材料的厚度越大,PANI 越多,吸波效果会越好。由图还获悉,2.5 mm 的 NZF/EG/PANI 三元复合物试样在超过 18 GHz 的高频段仍有低于 -10 dB 的反射损耗,且有继续减小的趋势,意味着其在超过 18 GHz 的频段也将具有良好的吸波性能。由于被测试样中电磁波吸收剂的有效含量仅占 1/3,增大被测试样中吸收剂的有效含量,其电磁波吸收效果会更好。

众所周知,NZF 属于磁损耗介质,而 EG 和 PANI 属于介电损耗介质。三元复合物在高频段的电磁损耗性能主要来源于 PANI 及 EG 的介电损耗和 NZF 的磁损耗以及组分之间的界面相互作用及其协

同效应^[21-23];同时铁氧体中金属离子空的价轨道与 PANI 和 EG 的非定域 π 电子之间的相互作用、金属离子的 d 电子与 PANI 和 EG 中部分原子的非定域反键轨道之间的相互作用也可能会提高复合材料的电磁损耗性能。

随着样品厚度的增加,复合物反射损耗峰值对应的共振频率向低频率方向移动,共振频率与样品厚度的关系满足 $f=c/(2\pi\mu_r''d)^{[24]}$,随着样品厚度的增加,样品中吸波组分的相对含量未变,即样品的相对磁导率虚部 μ_r'' 的变化不大,故共振频率随厚度增加而减小就不难理解了。因此,可以通过改变样品厚度来调控其反射损耗及共振频率。

3 结 论

采用化学共沉淀法制备了 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 和 NZF/EG 复合物,并以 NZF/EG 为原料通过原位乳液聚合法制备了具有核-壳结构的 NZF/EG/PANI 复合物。实验结果表明复合物不是各组分的简单混合,其组分之间存在一定的相互作用。 $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ 的磁性能是同系列化合物中最好的;二元复合物中, $\omega_{EG}=0.9$ 和 0.1 的 NZF/EG 复合物具有最好的电导率和最强的电磁损耗性能;NZF/EG/PANI 复合物的反射损耗大于 NZF/EG 复合物,对于 $\omega_{PANI}=0.7$ 的三元复合物,当制样厚度分别为 1.5、2.0 和 2.5 mm 时,其反射损耗峰值(共振频率)分别为 -19.99 dB(12.96 GHz)、-20.33 dB(9.76 GHz)和 -25.28 dB(6.08 GHz),有效带宽分别为 4.64、2.80 和 2.25 GHz。因此,作为高频段微波吸波材料,NZF/EG/PANI 复合物有较好的潜在应用前景。

参考文献:

- [1] TAO Xi-Cai(陶西才). *Saf. EMC*(安全与电磁兼容), **2003**(1): 42
- [2] Shen J H, Chen K Y, Li L C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **615**(3):488-495
- [3] TANG En-Ling(唐恩凌), WANG Chong(王崇). *Winged Missiles J.*(飞航导弹), **2009**(3):57-60
- [4] LIU Xiang-Xuan(刘祥萱), CHEN Xin(陈鑫), WANG Xuan-Jun(王煊军), et al. *Surf. Technol.*(表面技术), **2013**,**4**(42): 104-109
- [5] Chen K Y, Xiang C, Li L C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(13):6449-6455
- [6] YU Mei(于美), LIU Peng-Rui(刘鹏瑞), LIU Jian-Hua(刘建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(9):1743-1747
- [7] Li L C, Chen K Y, Liu H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**557**: 11-17
- [8] XIANG Jun(向军), ZHANG Xiong-Hui(张雄辉), YE Qin(叶芹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(4):845-852
- [9] WANG Xing(王杏), GUAN Rong-Feng(关荣锋), TIAN Da-Lei(田大垒). *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2008**,**36**(1): 12-14
- [10] KONG Yong(孔泳), XU Juan(许娟), QIN Ya-Li(秦亚莉), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(23):2767-2772
- [11] CHEN Hai-Feng(陈海峰), MA Ge(马歌), LI Liang-Chao(李良超). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3): 479-485
- [12] Zhong Y L, Swager T M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(43): 17896-17899
- [13] LIANG Min(梁敏). *Chem. Eng. Equip.*(化学工程与装备), **2013**(2):122-125
- [14] JIA Ying(贾瑛), LI Zhi-Peng(李志鹏), ZHANG Ling(张凌), et al. *Chem. Propellants Polym. Mater.*(化学推进剂与高分子材料), **2009**,**7**(5):33-37
- [15] Ma G, Hao B, Li L C, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2014**,**6**:298-303
- [16] LI Juan-Bi(李涓碧), WU Xue(吴雪), LI Liang-Chao(李良超), et al. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学:化学), **2014**, **44**(3):309-319
- [17] McLachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1990**,**73**:2187-2203
- [18] Wan M X, Li J C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1998**,**36**(15):2799-2805
- [19] XIA De-Gui(夏德贵), LU Bai-Song(陆柏松), WANG Hong-Kui(王洪奎). *Soft Magnetic Ferrite Manufacture Theory and Technology*(软磁铁氧体制造原理与技术). Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, **2010**.
- [20] Kwon H J, Shin J Y, Oh J H. *J. Appl. Phys.*, **1994**,**75**(10): 6109-6111
- [21] Chevalier A, Le F M. *J. Appl. Phys.*, **2001**,**90**(7):3462-3465
- [22] Zuo F, Angelopoulos M, MacDiarmid A G, et al. *Phys. Rev. B*, **1989**,**39**:3570-3578
- [23] XU Feng(许峰), XIANG Chen(向晨), LI Liang-Chao(李良超), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**34**(10):2254-2261
- [24] Xu P, Han X J, Jiang J J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(34):12603