

漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料的 电磁性能及吸波机理研究

庞建峰¹ 李 琴² 翟建平² 邱 全¹ 谢兴勇¹ 马喜君^{1*}

(1.淮阴工学院化学工程学院,淮安 223003;2.南京大学环境学院,南京 210023)

摘 要 采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备了漂珠/钡铁氧体磁性粉体,并以此为核,再利用原位掺杂聚合法制备出兼具电性能和磁性能的漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料。通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、振动样品磁强计(VSM)和矢量网络分析仪(VNA)等表征手段,分析了该材料的微观形貌、结构、电磁性能及吸波性能。结果表明,制备的漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料表层呈珊瑚状结构,存在聚苯胺和钡铁氧体的特征衍射峰;复合材料的磁性能随聚苯胺掺杂量的增加而减弱,但吸波性能却随之增强;当吸波层厚度为1.2mm、频率为16.4GHz时,样品的吸收峰值可达-42.94dB。

关键词 钡铁氧体,聚苯胺,复合材料,电磁性能,吸波性能

Electromagnetism and microwave-absorption of cenosphere/barium ferrite/polyaniline

Pang Jianfeng¹ Li Qin² Zhai Jianping² Qiu Quan¹ Xie Xingyong¹ Ma Xijun¹

(1.Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003;

2.School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract The magnetic composites of cenosphere/barium ferrite were prepared by a sol-gel auto-combustion method. Then, the electromagnetic composite materials of cenosphere/barium ferrite/polyaniline were successfully synthesized using in-situ doping polymerization deposition technique. The morphology, structure, electromagnetic and microwave absorption properties of composite powders were characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer (VAN). The results showed that the composites had characteristic diffraction peaks of polyaniline and barium ferrite, and the cenospheres surfaces were covered with coral-like coating. In addition, the magnetic properties decreased with increasing the amount of polyaniline, while the microwave absorption properties were enhanced. The maximum microwave reflection loss reached -42.94dB at 16.4GHz with a sample thickness of 1.2mm.

Key words barium ferrite, polyaniline, composite, electromagnetic property, microwave absorption property

新型高效的吸波材料已成为世界各国民用电磁防护和军事隐身技术等领域的研究热点,目前其发展目标是实现“薄、轻、宽、强”等性能方面的要求。实际应用中多是把具有不同吸波特性的材料混合或复合得到新型吸波材料,通过多元组分的复合及叠加满足电磁参数的匹配调节,以期改善材料的吸波性能^[1-2]。近年来,将铁氧体等磁性材料与导电高分子等导电材料进行复合,如在磁性材料中引入聚苯

胺,已被证实是一种有效改善材料吸波性能的方法。将聚苯胺与铁氧体复合可得到聚苯胺/钡铁氧体、聚苯胺/钡铁氧体、聚苯胺/ Fe_3O_4 、聚苯胺-co-PPY/ Fe_3O_4 等^[3-7]复合材料,对其吸波性能进行测试表明,复合材料既具有导电高聚物优异的导电性,又具有无机磁性粒子独特的物化性能。通过调节材料的介电常数和磁导率,使电磁参数接近最佳匹配条件,可达到拓宽吸收频段、增加电磁波吸收的

基金项目:淮阴工学院自然科学基金项目(16HGZ001);淮安市科技计划项目(HAS2015008)

作者简介:庞建峰(1976-),女,博士,副教授,从事环境功能材料方面的教学与研究。

联系人:马喜君(1975-),男,博士,副教授,硕士生导师,从事环境功能材料方面的教学与研究。

目的。

本研究在前期工作的基础上^[8-9],采用原位掺杂聚合法在漂珠/钡铁氧体表面包覆聚苯胺,制备出漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料,对其微观形貌、晶体结构、静态磁性能及电磁性能进行表征,并研究了聚苯胺的掺杂对复合材料吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

漂珠,南京扬子石化电厂;AgNO₃、NH₃·H₂O、乙醇和苯胺(使用前进行减压蒸馏),均为分析纯,南京化学试剂有限公司;C₄H₄KNaO₆·4H₂O(分析纯),上海美兴化工有限公司;Ba(NO₃)₂(分析纯),广东光华化学厂有限公司;Fe(NO₃)₃·9H₂O(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;C₆H₈O₇·H₂O、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,分析纯),湖北武大有机硅新材有限公司;HNO₃、HCl,均为分析纯,国药集团化学试剂公司;(HN₄)₂S₂O₈,上海凌峰化学试剂有限公司;石蜡,南京化学试剂一厂;环氧树脂 E-44,济南树脂化工有限公司;超纯水(10L/H 超纯水系统),实验室自制。

电子天平(BS200S-WEI),北京赛多利斯天平有限公司;pH 计(雷磁 PHS-3C 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;精密增力电动搅拌器(DW-1 型),金坛市医疗仪器厂;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海博讯医疗设备厂;箱式电阻炉(SX5-12 型),天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料的制备、表征及吸波性能测试

参照文献[8]制备漂珠/钡铁氧体复合材料,记为 S0。

参照文献[9]制备漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料。将一定量 S0 超声分散于 50mL 0.2mol/L HCl 溶液中,加入定量减压蒸馏的苯胺,待苯胺单体和 S0 分散均匀后加入 0.2mol/L (HN₄)₂S₂O₈ 溶液,置于冰水浴(0~5℃)中搅拌反应 8h。反应结束后抽滤,并用超纯水和乙醇反复洗涤所得产物,将其在 60℃下真空干燥 12h。依此制备出聚苯胺含量为 1%、2.5%、5%和 10%的复合粉体,分别标记为 P1、P2、P3 和 P4。前驱物溶液中不加样品 S0,同样反应条件下制备 HCl 掺杂的聚苯胺粉体,记为 P0。

采用 Hitachi 公司 S-3400NII 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌,加速电压为 30kV;利用 ARL 公司 X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)分析

样品的物相组成,Cu 靶 Kα 射线,步进扫描,扫描速率为 6°/min,扫描范围 2θ=10~80°;利用 Nicolet 公司 Nexus 870 型红外光谱仪(FT-IR)测定样品的红外光谱特性,KBr 压片,扫描范围为 400~4000cm⁻¹;采用美国 Lakeshore 公司 7304 型振动样品磁强计(VSM)测试样品的比饱和磁化强度(M_s)、比剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c),最大外加磁场强度为 10kOe。

将漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合粉体与环氧树脂 E-44 以质量比为 4:1 的比例混合均匀并装入模具压制成外径 7.0mm、内径 3.0mm、厚度 2.0mm 左右的同轴圆环样品。采用美国 Agilent 公司 E8363C 型矢量网络分析仪(VNA)测试样品的电磁参数(ε'、ε''、μ'、μ''),测试频率范围为 2.0~18.0GHz,再利用 Matlab 软件计算其反射损耗。计算公式如(1)、式(2)^[8]:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu \epsilon} \right]} \quad (2)$$

式中,RL 为反射损耗,dB;Z_{in}为输入波阻抗,Ω;Z₀为自由空间波阻抗,Ω;ε=ε'-jε''为复介电常数,ε'为实部,ε''为虚部;μ=μ'-jμ''为复磁导率,μ'为实部,μ''为虚部;f 为入射电磁波频率,Hz;c 为光速,取值 3×10⁸m/s;d 为吸波材料厚度,mm。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观形貌

图 1 为漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合粉体的 SEM 图。从图 1(a)可以看出漂珠表面有微小颗粒的沉积,且粒度大小不均,说明表层聚苯胺有一定程度的团聚。图 1(b)为其高倍放大图,可以发现聚苯胺呈珊瑚状结构,且生长出来的枝状直径大小不一。有研究表明^[10-11],珊瑚状结构的生长情况与漂珠表面钡铁氧体粒子的含量密切相关。若钡铁氧体粒子量较多,则珊瑚结构上枝状生长就会被抑制。主要原因在于,漂珠表面大量钡铁氧体粒子的存在使得体系中活性位点相对增多,不利于生成大分子量聚苯胺,聚苯胺分子链的结晶性和规整性被破坏,以此形成珊瑚枝状结构就不明显。基于此,可推断在漂珠/钡铁氧体存在的苯胺聚合反应体系中,漂珠表面的钡铁氧体粒子是聚苯胺生长的成核位点。聚合反应中,苯胺单体先在钡铁氧体粒子表面聚合,形成丝状聚苯胺在成核点处向各个方向生长,在随后的聚

合过程中部分丝状聚苯胺相互作用和重叠,因而产生三维结构的珊瑚状微观形态。

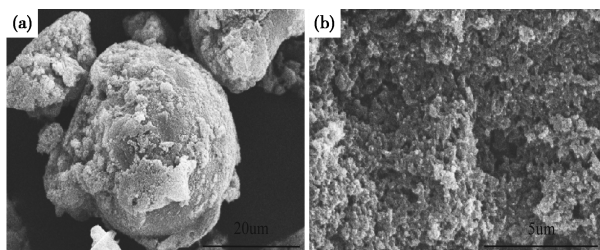


图 1 漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合粉体(a)及其高倍放大(b)的 SEM 图

2.2 红外光谱分析

图 2(a)为样品 P0 和 S0 的 FT-IR 谱图。可以看出聚苯胺在 1623.9cm^{-1} 和 1521.6cm^{-1} 处的吸收峰分别对应醌环和苯环的 C=C 双键伸缩振动峰, 1359.1cm^{-1} 处的吸收峰为聚苯胺中 N—H 键的伸缩振动峰, 1264.3cm^{-1} 处的吸收峰为聚苯胺长链上 C—N 键的伸缩振动峰, 1190.5cm^{-1} 处出现的强吸收峰为 N=Q=N(Q 表示醌环)的伸缩振动峰, 在 844.6cm^{-1} 处的吸收峰为苯环上对位取代苯 C—H 键面外弯曲振动峰。对 S0 而言, 在 432.7 、 539.6 和 579.6cm^{-1} 处 3 个峰形完整的吸收峰为钡铁氧体的特征峰^[12-13]。图 2(b)为样品 P1、P2、P3 和 P4 的红外光谱图。可看到漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合粉体 FT-IR 谱图中同时含有钡铁氧体和聚苯胺的特征峰, 吸收峰位置与钡铁氧体和聚苯胺基本一致, 且随聚苯胺量的增加其峰形越来越类似聚苯胺的峰形。与 P0 的 FT-IR 图谱对比, P1、P2、P3 和 P4 4 个样品的特征吸收峰均向低波数方向移动。以 P4 为例来说明: 与聚苯胺对应的 6 个吸收峰分别移至 1555.1 、 1475.1 、 1292.7 、 1237.0 、 1104.2 和 793.3cm^{-1} 处, 而钡铁氧体的 3 个吸收峰则分别从 432.7 、 539.6 和 579.6cm^{-1} 移至 442.3 、 572.7 和 614.2cm^{-1} 高波数处, 这与文献[14]报道的结果相似。吸收峰发生不同程度偏移的原因可能是钡铁氧体和聚苯胺在复合过程中, 钡铁氧体粒子被聚苯胺

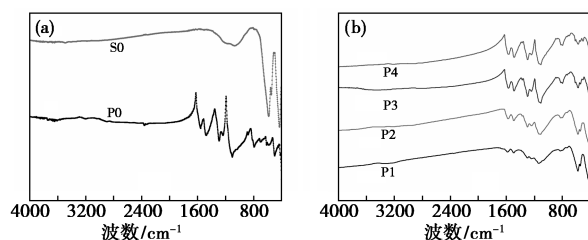


图 2 样品的 FT-IR 图谱
[(a)P0 和 S0; (b)P1、P2、P3 和 P4]

分子链包覆或者钡铁氧体粒子嵌入聚苯胺分子链中, 两者之间的键合作用使聚苯胺分子链上的电子云密度和力学常数发生变化, 从而使复合粉体的吸收峰位置发生偏移。

2.3 复合材料的 XRD 分析

图 3 为 P0、S0、P1、P2、P3 和 P4 的 XRD 谱图。由图 3(a)可以看出, 掺杂态聚苯胺在 $2\theta = 20.5^\circ$ 和 25.3° 两处存在较宽的衍射峰, 前者代表平行于聚合物分子链的晶面, 后者代表垂直于聚合物分子链的晶面, 表明 HCl 掺杂后聚苯胺分子链的结晶性和有序性得到提高; S0 的 XRD 谱线在 $2\theta = 30.34^\circ$ 、 32.16° 、 34.12° 、 37.06° 、 40.34° 、 42.44° 、 50.22° 、 55.02° 、 56.54° 、 63.04° 和 72.54° 处均出现尖锐的钡铁氧体特征峰, 峰位置与标准谱图 JCPDS 卡号 43-0002 基本吻合, 表明粉体中存在钡铁氧体的晶相物质。图 3(b)为不同聚苯胺掺量的 XRD 图谱。可以发现, 4 条谱线中同时包含掺杂聚苯胺和钡铁氧体的特征衍射峰, 聚苯胺掺量对衍射峰强度影响较小, 随着聚苯胺量的增加, 粉体中钡铁氧体所有晶面的衍射峰相对强度逐渐降低, 而聚苯胺的衍射峰强度则有所增强, 这可归因于聚苯胺在钡铁氧体表面进行了一定程度的包覆。对比样品的 XRD 谱图可知, 除衍射峰强度不同外, 对应于聚苯胺和钡铁氧体的衍射峰位置和相对强度非常相似^[11]。

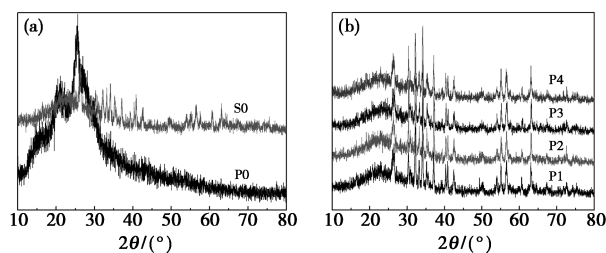


图 3 样品的 XRD 谱图
[(a)P0 和 S0; (b)P1、P2、P3 和 P4]

2.4 复合材料的静态磁性能分析

对样品 P1、P2、P3 和 P4 的磁性能进行测试, 结果列于表 1 中, 所得磁滞回线如图 4 所示。可看到 4 个样品的磁滞回线形状相似, 具有硬磁材料的特性, 包围内部面积较大, 表明复合粉体具有较强的储存磁能的能力。随着聚苯胺掺杂量的增加, 磁滞回线的内部面积逐渐减小, 复合粉体储存磁能的能力随之降低。样品 P1 的 M_s 、 M_r 及 H_c 的值分别为 16.0 、 10.5emu/g 和 4726Oe , 当粉体中聚苯胺掺杂量增至 10% 时 (P4), 其相应磁性能数值降低至 11.7 、 7.4emu/g 和 4132Oe 。主要原因在于, 漂珠

和聚苯胺均为非磁性物质,复合粉体在室温下呈现的铁磁性能主要来源于钡铁氧体,因此其磁滞回线的形状和单相钡铁氧体非常相似^[15]。复合粉体磁性能参数随聚苯胺含量的增加而降低,可能是由于钡铁氧体粒子和聚苯胺之间的双偶极子相互作用导致其磁性能改变。

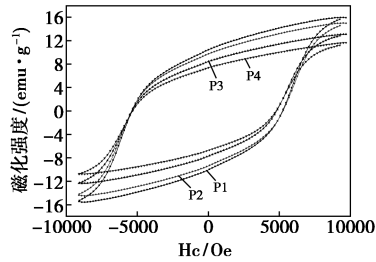


图 4 样品 P1、P2、P3 和 P4 的磁滞回线

表 1 样品 P1、P2、P3 和 P4 的磁性能参数

样品	比饱和磁化强度 $M_s/$ ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	比剩余磁化强度 $M_r/(\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	矫顽力 H_c/Oe
P1	16.0	10.5	4726
P2	14.9	9.8	4527
P3	13.1	8.5	4329
P4	11.7	7.4	4132

2.5 复合材料的动态电磁性能分析

图 5 为 P1、P2、P3 和 P4 的 ϵ 和 μ 随频率变化的曲线。由图 5(a) 可看出,在测试频段内,复合粉体介电常数的实部随频率增加呈无规则变化,但在 14.6GHz 处均出现明显的储能峰。由图 5(b),样品 P2、P3 和 P4 的虚部随粉体中聚苯胺量的增加而增加。4 条曲线在 3.0GHz 和 15.3GHz 两处均出现明显的损耗峰,损耗峰值分别为 0.41 和 0.45(P4)。主要原因在于,聚苯胺属于介电损耗型材料,当其经 HCl 掺杂后会形成极化子,使得分子链的极性大大增强,在外加电磁场的作用下分子链的取向极化也随之增大,并且由于钡铁氧体粒子和聚苯胺分子之间的键合作用形成了大量界面,增加了不同介质间的界面极化,从而使复合粉体的虚部远高于漂珠/钡铁氧体。由此可知,聚苯胺的引入及掺杂量对复合粉体的储能及介电损耗性能均有显著影响。

由图 5(c) 可以看出,复磁导率实部随频率的增加总体呈下降趋势,其值随聚苯胺掺杂量的增加变化不明显。图 5(d) 表明,4 个样品的复磁导率虚部随频率增加总体呈先下降后上升的趋势,且随聚苯胺掺杂量的增加其值有所降低。复合粉体的磁性能主要来自钡铁氧体,在外加电磁场作用下,钡铁氧体

粒子会发生畴壁位移和磁畴转化,引起畴壁共振和自然共振而产生磁损耗,但由于聚苯胺为非磁性物质,将其包覆在磁性钡铁氧体粒子表面会改变复合粉体的微波场性质,从而使漂珠/钡铁氧体/聚苯胺粉体的磁损耗有所降低。

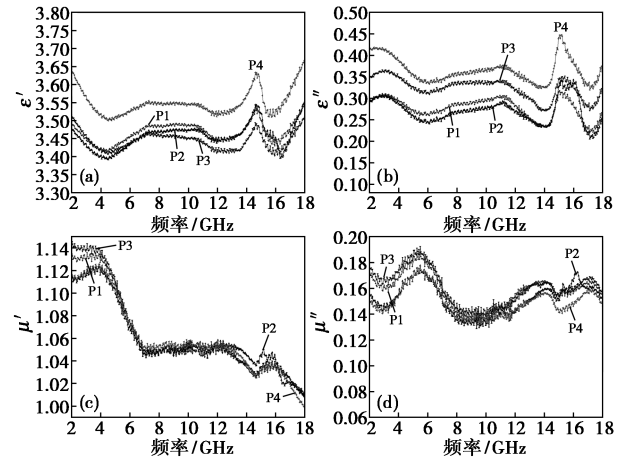


图 5 样品电磁参数与频率的关系曲线

[(a)样品复介电常数的实部;(b)样品复介电常数的虚部;
(c)样品复磁导率的实部;(d)样品复磁导率的虚部]

2.6 吸波性能

图 6 为 P1、P2、P3 和 P4 在不同厚度时的反射损耗曲线,表 2 列出了样品的最低 RL、对应匹配厚度(d_m)、匹配频率(f_m)以及 -15dB 吸收带宽等吸波性能参数。由图 6 和表 2 可以看出,P1、P2、P3 和 P4 对电磁波反射损耗的最小值分别为 -30.92、-32.75、-37.55 和 -42.94dB,随着粉体中聚苯胺量的增加其吸波性能逐渐增强,远高于样品 S0 的反射损耗最小值 -26.62dB。相应的 -15dB 带宽分别为 3.2、4.1、4.6 和 5.8GHz,P4 的吸收频段最宽。P1 和 P2 的匹配厚度均为 1.5mm,P3 和 P4 的匹配厚

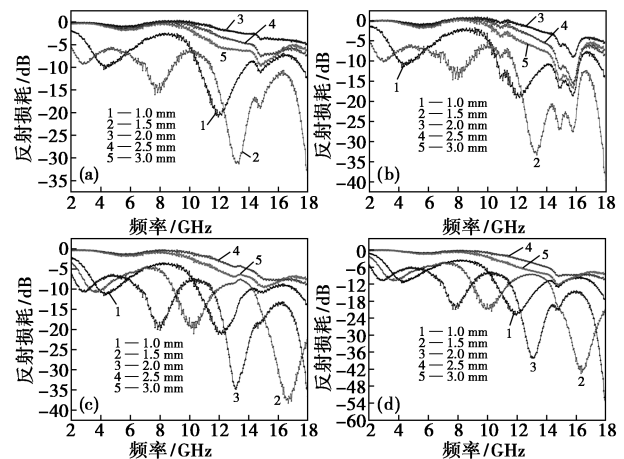


图 6 样品在不同厚度下的反射损耗曲线

[(a)P1;(b)P2;(c)P3;(d)P4]

表 2 复合材料的微波吸收性能

样品	f_m/GHz	d_m/mm	最低 RL/dB	吸收带宽 ^① / GHz
P1	13.2	1.5	-30.92	3.2
P2	13.3	1.5	-32.75	4.1
P3	16.7	1.2	-37.55	4.6
P4	16.4	1.2	-42.94	5.8
S0	13.0	1.5	-26.62	0.8

注:① $RL \leq -15\text{dB}$ 。

度均降低为 1.2mm,匹配厚度变薄。匹配频率均出现在高频位置,由此可知制备的复合粉体均具有良好的微波吸收性能。相对而言,样品 P3 和 P4 的吸收性能更佳,不仅反射损耗峰值低、厚度薄、-15dB 吸收频段宽,且当吸波层厚度为 1.2mm 和 1.5mm 时,吸收曲线上均出现多个明显的吸收峰,这表明复合材料的电磁参数得到了较好的调节,其特征波阻抗与自由空间波阻抗达到了较好的匹配。

2.7 吸波机理分析

漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料具有良好的吸波性能,主要原因在于以下几方面:(1)漂珠/钡铁氧体表面包覆聚苯胺后,在测试频段内其 ϵ'' 和 μ'' 均高于未包覆之前的粉体;即增加了复合粉体的介电损耗和磁损耗;(2)漂珠的中空结构及球壁层、聚苯胺外层可看作是多层非磁性层^[16],根据磁回路模型理论,非磁性层产生退磁场的同时会阻断材料磁性组分间的相互联系,这种方式改变了复合粉体的电磁参数和反射损耗,且漂珠的中空结构也有利于材料的微波损耗;(3)制备的复合粉体具有核-壳-壳的多层结构,即漂珠为内核,钡铁氧体为中间层,聚苯胺为外层,这种多层结构改善了材料中层与层间电磁波的阻抗匹配关系,当电磁波入射到材料表面时,将依次通过聚苯胺层、钡铁氧体中间层、漂珠球壁,最后进入漂珠内部,由于层与层间多次反射、折射和衍射使得不同层间的电磁阻抗匹配发生改变,尤其对样品 P3 和 P4 而言,不仅在同类型样品中吸波性能更好,且厚度薄、有效吸收带宽高,多层结构对材料阻抗匹配关系的调节有效提高了其吸波性能;(4)材料的多层结构增加了电磁波的传播历程,大部分能量被多次吸收衰减,只有小部分能量返回自由空间,电磁波传播历程的延长大大增强了复合材料的电磁波损耗。

3 结论

采用原位聚合法在漂珠/钡铁氧体表面包覆聚

苯胺,制备出具有多层结构的漂珠/钡铁氧体/聚苯胺磁性复合材料。SEM 结果表明,表层聚苯胺具有珊瑚状结构,枝状直径大小不一。XRD 分析表明,粉体中存在聚苯胺和钡铁氧体的特征衍射峰,且随聚苯胺掺杂量的增加,钡铁氧体晶面的衍射峰强度降低,而聚苯胺的衍射峰强度有所增强。VSM 结果表明,复合粉体具有较强的储存磁能的能力,随着聚苯胺掺杂量的增加其储存磁能的能力逐渐降低。根据 VNA 测试的动态电磁参数并结合 Matlab 软件分析了复合材料的吸波性能,结果表明,其吸波能力随聚苯胺掺杂量的增加而增强,匹配厚度随之降低,当吸波层厚度为 1.2mm、频率为 16.4GHz 时吸收峰值为 -42.94dB,反射损耗小于 -15dB 的吸收带宽为 5.8GHz。聚苯胺的掺杂量、漂珠的中空结构、复合粉体的多层结构及层间的界面效应均对材料的吸波性能有贡献。该复合材料有望在微波吸收、电磁屏蔽、导电填料等领域有很好的应用价值。

参考文献

- [1] 景红霞,李巧玲,叶云,等.羰基铁/钛酸钡复合材料的制备及吸波性能[J].材料工程,2015,43(7):38-42.
- [2] 刘渊,刘祥萱,王煊军.铁氧体基核壳结构复合吸波材料研究进展[J].材料工程,2014,42(7):98-106.
- [3] 冯辉霞,王果,陈姣,等.聚苯胺/钡铁氧体电磁复合材料的制备及其性能[J].化工进展,2015,34(9):3374-3378.
- [4] Yan S F, Xie Y, Liu J M, et al. Preparation of Nd-doped manganese-zinc-ferrite/polyaniline composite materials[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(3): 225-230.
- [5] Ting T H, Jau Y N, Yu R P. Microwave absorbing properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with various polyaniline contents [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 3184-3190.
- [6] Zhu Y F, Zhang L, Natsuki T, et al. Synthesis of hollow poly(aniline-co-pyrrole)-Fe₃O₄ composite nanospheres and their microwave absorption behavior [J]. Synthetic Metals, 2012, 162(3/4): 337-343.
- [7] Belaabed B, Wojkiewicz J L, Lamouri S, et al. Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/magnetite fillers with improved microwave absorption properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527(12): 137-144.
- [8] Li Q, Pang J F, Wang B, et al. Preparation, characterization and microwave absorption properties of barium-ferrite-coated fly-ash cenospheres [J]. Advanced Powder Technology, 2013, 24(1): 288-294.
- [9] 庞建峰,李建.漂珠/钡铁氧体/聚苯胺复合材料的制备及吸波性能研究[J].电子元件与材料,2012,31(3):40-44.

(下转第 84 页)