

镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的 制备及其吸波性能研究

张梦萌 陈 昕 付晓雷

(东华理工大学化学生物与材料科学学院,南昌 330000)

摘 要 采用无钯化学镀法将镍薄层沉积到粉煤灰空心微珠表面,再利用原位聚合法制备了镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料。通过 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪和扫描电子显微镜对复合材料的结构和形貌进行了表征,利用矢量网络分析仪研究了复合材料的吸波性能。结果表明:镀镍粉煤灰空心微珠与聚吡咯复合后,吸收频带变宽,吸波性能得到改善;镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料最小反射损耗出现在 14.5GHz 处,为 -9.6dB,反射损耗小于 -5dB 的频带宽为 8.1GHz。

关键词 粉煤灰空心微珠,化学镀,聚吡咯,吸波性能

Preparation of nickel-coated fly ash cenosphere/polypyrrole composite and their wave absorption property

Zhang Mengmeng Chen Xin Fu Xiaolei

(School of Chemistry, Biology and Materials Science, East China University of Technology,
Nanchang 330000)

Abstract The thin nickel layer was deposited on the surface of fly-ash cenosphere particles by palladium-free electroless plating. Then nickel-coated fly ash cenosphere/polypyrrole composites were prepared by a in-situ polymerization method. The structure and morphology of the composites were characterized by X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The wave absorption properties of the composites were studied by a vector analyzer. The results shown that the composite of nickel-coated fly ash cenosphere and polypyrrole can widen the absorption band and improved the wave absorption properties. The materials had the minimum loss of -9.6dB at 14.5GHz, and the bandwidth less than -5dB was 8.1GHz.

Key words fly ash cenosphere, chemical plating, polypyrrole, wave absorption property

随着能源和电力工业的快速发展,粉煤灰废渣的排放量逐年增加,给生态环境带来了巨大的压力^[1-3]。目前粉煤灰的综合利用多集中在有用矿物的提取回收,初级建筑产品生产或是直接用于土壤改良、化肥生产等方面^[4-7]。与其他工业固体废弃物相比,粉煤灰的综合利用率较低。粉煤灰空心微珠是从粉煤灰中分选出的球形空心微粒,主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,具有质轻、耐腐蚀、耐高温等特点^[8]。利用粉煤灰制备吸波材料能够变废为宝,节约资源,减少浪费,促进经济发展^[9-11]。但是目前报道的粉煤灰吸波材料普遍存在吸波性能差、频带窄等缺点。粉煤灰空心微珠本身的吸波性能并不突出,但可利用粉煤灰空心微珠质轻、中空、化学稳定性好的特点,对其表面进行功能化修饰,将

包覆层材料的性质与粉煤灰空心微珠的特性相结合,得到具有吸波特性的新材料^[12-15]。

本研究采用无钯化学镀法在粉煤灰空心微珠表面镀覆镍薄层,然后以镀镍粉煤灰空心微珠为模板,利用原位聚合法制备了镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料,研究了复合材料的吸波特性,以期得到质优价廉的粉煤灰空心微珠基微波吸收材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柠檬酸钠、三氯化铁,均为分析纯,天津市百世化工有限公司;氯化亚锡、次磷酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸镍、硝酸银、乙酸钠、无水乙醇、氨水(纯度 25%~28%),均为分析纯,西

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ170428)

作者简介:张梦萌(1988-),女,博士,讲师,主要从事聚合物和材料研究工作。

陇化工股份有限公司;粉煤灰空心微珠,汇丰新材料有限公司;吡咯单体,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

集热式磁力搅拌器(DF-101S 型),央申科技仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),赛默飞世尔科技公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Powder 型),荷兰帕纳科有限公司;热重分析仪(TG, HS-TGA-101 型),上海和晟仪器科技有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulus8200 型),日立高新技术公司;矢量网络分析仪(HP8501B 型),美国惠普公司;真空干燥箱(HD-E804-30B 型),厦门海达精密仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 镀镍粉煤灰空心微珠的制备

(1) 表面除油粗化

将粉煤灰空心微珠置于质量分数 10% 的 NaOH 溶液中超声分散 0.5h,以除去粉煤灰空心微珠表面的油污,并使其表面变得粗糙。

(2) 敏化和活化处理

敏化:将粗化后的粉煤灰空心微珠加入到质量浓度 22.5g/L 的酸性氯化亚锡溶液中,超声 0.5h 后磁力搅拌,温度控制在 30~35℃。搅拌反应 0.5h,使粉煤灰空心微珠表面吸附一层二价锡化合物,过滤后用蒸馏水洗涤。

活化:将敏化后的粉煤灰空心微珠加入到新配制的质量浓度 10g/L 的银氨溶液中并超声 0.5h,之后将反应体系置于磁力搅拌器,温度控制在 25~30℃,搅拌反应 0.5h,活化之后过滤,用蒸馏水洗涤并干燥。

(3) 无钎化学镀法施镀

在 200mL 烧杯中,加入活化处理的粉煤灰空心微珠,再加入硫酸镍(质量浓度 25~35g/L)+柠檬酸钠(质量浓度 15g/L)+醋酸钠(质量浓度 15g/L)的混合溶液 60mL,超声分散 0.5h 后加热到 70℃,在磁力搅拌下缓慢滴加还原剂次磷酸钠(质量浓度 25g/L)溶液 20mL,用氨水溶液调节 pH=9~10,于 70℃ 反应 1h,过滤、洗涤、干燥,备用。

1.2.2 镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的制备

将 1g 镀镍粉煤灰空心微珠,0.4g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到 250mL 三口烧瓶中,再加入 90mL 蒸馏水作为溶剂,超声分散 0.5h,然后向混合物中加入 1mL (14.4mmol) 吡咯单体,在 0℃ 搅拌 20min,之后在冰浴条件下将 20mL 三氯化铁溶液

(含 6g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)滴加至上述混合溶液中进行氧化聚合反应,在 0℃ 继续反应 6h,抽滤反应产物并用乙醇和去离子水洗涤数次,于 60℃ 真空干燥 12h,得到镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪分析材料的物相结构;采用傅里叶变换红外光谱仪分析材料的红外光谱;采用热重分析仪分析材料的热稳定性能;采用扫描电子显微镜分析材料的微观形貌;采用矢量网络分析仪分析材料的吸波性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的 XRD 谱图。由图看出:粉煤灰空心微珠在衍射角 $2\theta = 26.50^\circ$ 处出现特征衍射峰,表明粉煤灰空心微珠中结晶相主要为莫来石和石英,其中以莫来石为主;在 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 之间出现宽的凸起,表明存在较多的硅铝玻璃相。粉煤灰空心微珠镀镍后,原结晶相与玻璃相特征峰仍然存在,另外在 $2\theta = 44.70^\circ$ 处出现了 Ni 的特征衍射峰,但峰型较宽,说明沉积到粉煤灰空心微珠表面的镍薄层结晶性较差。从镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的 XRD 谱图看出,镀镍粉煤灰空心微珠与聚吡咯复合后,相应的结晶峰强度变弱,且 Ni 的特征峰消失,这可能是由于聚吡咯包覆在镀镍粉煤灰空心微珠的表面,聚吡咯与镀镍粉煤灰空心微珠间存在强烈的相互作用导致的。

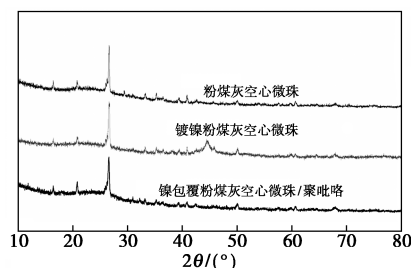


图 1 粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的 FT-IR 谱图。由图可知: 3400cm^{-1} 处出现的吸收峰为粉煤灰空心微珠表面羟基的伸缩振动; $1000 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为粉煤灰空心微珠羟基的弯曲振动吸收峰。镀镍粉煤灰空心微珠是用金属包

覆的,其FT-IR谱图与粉煤灰空心微珠基本相同。从镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的FT-IR谱图可知:1549 cm^{-1} 处为C—C的伸缩振动;1170 cm^{-1} 处为吡咯环C—H的面内弯曲振动;1041 cm^{-1} 处为N—H的面内弯曲振动;786 cm^{-1} 处为吡咯环C—H的面外弯曲振动,这表明聚吡咯与镀镍粉煤灰空心微珠成功复合。

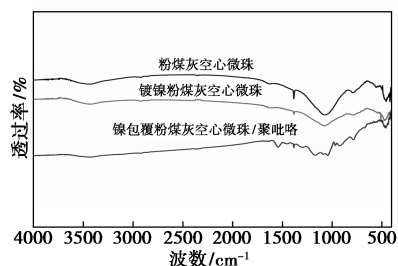


图2 粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的FT-IR谱图

2.3 TG分析

图3为粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的TG曲线图。由图看出:粉煤灰空心微珠在650 $^{\circ}\text{C}$ 之前几乎不分解,800 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率大于95%,说明粉煤灰空心微珠的热稳定性很高。在25~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,镀镍粉煤灰空心微珠的降解温度均高于粉煤灰空心微珠,表明在粉煤灰空心微珠表面镀镍可以提高其热稳定性。与粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠相比,镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的热稳定性大幅度降低,其TG曲线在300 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始快速下降,对应于聚吡咯中高分子链的降解,800 $^{\circ}\text{C}$ 时复合材料的残炭率为84%。

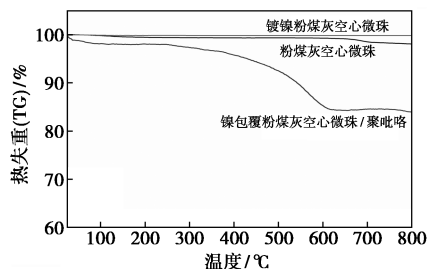


图3 粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的TG曲线图

2.4 SEM分析

图4为粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的SEM图。由图看出,粉煤灰空心微珠表面比较光滑,呈规整的球形,有部分团聚现象,部分粉煤灰空心微珠表面黏附了一些小颗粒[见图4(a)]。从图4(b)可以

清楚地观察到粉煤灰空心微珠表面均匀沉积了一层絮状物,说明通过无钎化学镀法可成功地将镍金属薄层镀覆到粉煤灰空心微珠表面。与镀镍粉煤灰空心微珠相比,粉煤灰空心微珠表面变得更加粗糙,其表面包覆了一层无规则粒状聚合物[见图4(c)],进一步表明吡咯单体已经在镀镍粉煤灰空心微珠表面成功聚合。

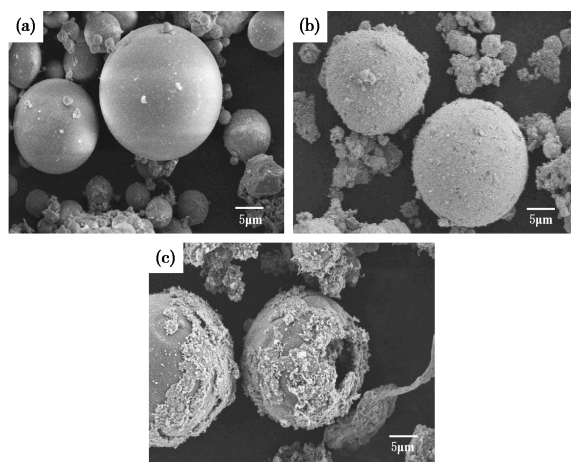


图4 粉煤灰空心微珠(a)、镀镍粉煤灰空心微珠(b)及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料(c)的SEM图

2.5 吸波性能研究

图5为粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的反射损耗图。反射损耗通常为负值,用于评价材料吸波性能的优劣,其绝对值越大,表明材料的微波吸收性能越好。由图可以看出,在5~18GHz范围内,粉煤灰空心微珠的反射损耗均位于-4dB~0之间,表明粉煤灰空心微珠对电磁波能量的损耗作用较弱。粉煤灰空心微珠表面镀镍后,其吸波性能有了一定变化,但是提高幅度很小,这与镀覆到粉煤灰空心微珠表面的金属镍含量较少有一定关系。而镀镍粉煤灰空心微珠与聚吡咯复合之后,复合材料反射损耗有了较大提高,其吸收频带变宽且高频率下的吸波性能提高幅度更大,复合材料的最小反射损耗出现在14.5GHz处,为-9.6dB,反射损耗小于-5dB的频带宽为8.1GHz(反射损耗小于-5dB的高频与低频之差为8.1GHz)。金属镍是较好的磁性金属,聚吡咯具有较大的介电损耗,粉煤灰空心微珠具有质轻的特点,镀镍粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料可将三者的损耗作用有效组合,增强对电磁波能量的损耗能力,拓宽有效吸收频段。因此与粉煤灰空心微珠相比,镀镍粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的吸波性能有了明显提高。

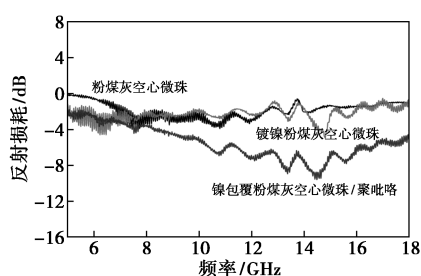


图 5 粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠及镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的反射损耗图

3 结论

利用无钼化学镀法制备了镍包覆粉煤灰空心微珠,以其为模板,利用原位聚合法制备了镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料。XRD、FT-IR、TG、SEM 分析表明,吡咯单体在镀镍粉煤灰空心微珠表面成功聚合。吸波性能分析表明,与粉煤灰空心微珠、镀镍粉煤灰空心微珠相比,镀镍粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的反射损耗有较大提高,吸收频带变宽,高频吸波性能提高幅度更大。镍包覆粉煤灰空心微珠/聚吡咯复合材料的最小反射损耗为-9.6dB,反射损耗小于-5dB 的频带宽为 8.1GHz。

参考文献

- [1] 宿宇,方华峰.我国粉煤灰相关政策研究[J].洁净煤技术,2016,22(4):52-55.
- [2] Soto-Pérez L, Hwang S. Mix design and pollution control potential of pervious concrete with non-compliant waste fly ash [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 176: 112-118.
- [3] 武成利,陈晨,田梦琦,等.燃煤电厂粉煤灰中汞的稳定性研究[J].环境污染与防治,2016,38(6):20-23.

- [4] Jala S, Goyal D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production-a review[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(9): 1136-1147.
- [5] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2010, 36(3): 327-363.
- [6] 蒋训雄.高铝粉煤灰提取氧化铝技术现状与发展趋势[J].有色金属工程,2017,7(1):30-35.
- [7] 张帆,韩奉奇,李稳,等.热压烧结制备粉煤灰建筑陶瓷的工艺研究[J].硅酸盐通报,2018,37(4):311-315.
- [8] 李云凯,王勇,高勇,等.粉煤灰空心微珠性能的测试研究[J].硅酸盐学报,2002,30(5):664-668.
- [9] 毛倩瑾,于彩霞,葛凯勇,等.粉煤灰空心微珠的改性及其吸波特性和[J].清华大学学报:自然科学版,2005,45(12):1672-1675.
- [10] 黄煜钱,钱觉时,张建业.高铁粉煤灰建筑吸波材料研究[J].煤炭学报,2010,35(1):135-139.
- [11] Nam I W, Lee H K. Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 651-661.
- [12] 左锦中,江静华,马爱斌,等.粉煤灰空心微珠的 Co-Ni-P 化学镀及镀层的吸波性能[J].材料保护,2011,44(4):15-18.
- [13] Che R, Wang C, Ni Y, et al. Preparation and microwave absorbing properties of the core-nanoshell composite absorbers with the magnetic fly-ash hollow cenosphere as core[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23: 74-77.
- [14] Li Q, Pang J, 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.
- [15] Varshney S, Ohlan A, Jain V K, et al. In situ synthesis of polypyrrole- γ -Fe₂O₃-fly ash nanocomposites for protection against EMI pollution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(37): 14282-14290.

收稿日期:2019-01-07

修稿日期:2020-02-16

(上接第 80 页)

- [10] Sire L, Raman an S, Ismail H, et al. thermal characterization of Al₂O₃ and ZnO reinforced silicone rubber as thermal pads for heat dissipation purposes[J]. Thermochimica Acta, 2005, 430(1-2): 155-165.
- [11] 周远翔,郭绍伟,聂琼,等.纳米氧化铝对硅橡胶空间电荷特性的影响[J].高电压技术,2010,36(7):1605-1611.
- [12] 刘顾,汪刘应,程建良,等.碳纳米管吸波材料研究进展[J].材料工程,2015,43(1):104-112.
- [13] Gou Y J, Liu Z I, Zhang M, et al. Effects of multiwalled carbon nanotubes addition on thermal properties of thermal grease [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 74: 358-367.
- [14] 班国东,刘朝辉,丁逸栋,等.羰基铁粉/纳米铁粉复合吸波涂层的频散特性[J].后勤工程学院学报,2016,32(3):58-61.
- [15] 谷建宇,马晨,周必成.活性炭/磁性金属微波吸收剂的制备和

吸波性能研究[J].微波学报,2014,6(2):602-604.

- [16] 贺莲花,张美杰,王晓阳.耐火材料导热系数的不同测试方法对比[J].耐火与石灰,2016,41(4):52-53.
- [17] Yu W, Xie H, Yin L, et al. Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: synergetic effects of graphene and alumina[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 91: 76-82.
- [18] Hemmat Esfe M, Saedodin S, Mahian O, et al. Thermal conductivity of Al₂O₃/water nanofluids[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 117: 675.
- [19] 邓佳丽,张洪迪,范同祥,等.电子封装用金刚石/铜复合材料界面与导热模型的研究进展[J].材料导报,2016,30(3):19-28.
- [20] 贾琨,王东红,李克训,等.石墨烯复合吸波材料的研究进展及未来发展方向[J].材料导报,2019,33(5):805-811.

收稿日期:2019-02-19