

聚苯胺 /NiFe₂O₄ 纳米晶体复合体系的电磁性能研究

孙 杰^{1,2} 刘建华¹ 李松梅¹ 周欣楣¹

(1 北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100083)

(2 沈阳理工大学环境与化工学院,沈阳 110168)

摘 要 分别使用原位掺杂的方法和溶胶-凝胶自燃烧的方法制备了聚苯胺微管以及纳米 NiFe₂O₄ 晶体;并对聚苯胺微管以及聚苯胺 /NiFe₂O₄ 和石蜡的复相粉体在 8~12 GHz 频率范围进行了复介电常数和磁导率的测量。结果表明,聚苯胺微管在测试频率范围内为介电损耗材料,当纳米 NiFe₂O₄ 晶体加入到聚苯胺和石蜡的混合体系时,聚苯胺 /NiFe₂O₄ 和石蜡的复相粉体混合体系在测试频率范围内同时具有一定的介电损耗和磁损耗,并且其混合体系的微波吸收性能高于单独加入聚苯胺时的微波吸收性能。

关键词 聚苯胺, NiFe₂O₄, 纳米晶体, 电磁性能

Electromagnetic Property of Polyaniline Canaliculus/ NiFe₂O₄ Nanocrystalline

Sun Jie^{1,2} Liu Jianhua¹ Li Songmei¹ Zhou Xinmei¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

(2 School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110168)

Abstract Polyaniline canaliculus and nano-sized NiFe₂O₄ crystalline are prepared by using in-situ doping method and sol-gel auto-combustion method respectively. The electromagnetic properties of the compound, which consists of polyaniline canaliculus, nanosized NiFe₂O₄ crystalline and paraffine, are studied. It is shown that polyaniline is a dielectrical dissipation material in the microwave electromagnetic experiment. When doping nano-sized NiFe₂O₄ crystalline to polyaniline canaliculus, it is found that both of the dielectric loss and the magnetic loss exist in the measurement range, and the reflectivity of the compound is higher than that of polyaniline canaliculus system.

Key words Polyaniline canaliculus, NiFe₂O₄ nanocrystalline, Electromagnetic capability

1 引言

导电高聚物具有半导体和金属的特点,成为近年来发展起来的一种重要的功能材料,在很多领域具有潜在的应用价值,而且某些有机导电高分子聚合物有可能成为新型的微波吸收剂^[1]。国内外已相继开展了导电高聚物雷达吸波材料的研究,并已经取得了一定的进展^[2~4]。

导电高聚物是一种很有发展前途的新型高聚物

雷达吸波材料,属于电损耗型,因此改善和赋予导电高聚物的磁损耗是导电高聚物吸收剂实用化的关键。目前改善的方法有使导电高聚物纳米化、形貌管状化以及使导电高聚物智能化等方法,这为其实用化提供了很好的发展机遇^[5]。

随着现代科学技术的迅猛发展,电磁兼容、电磁屏蔽等技术变得越来越重要。对于微波吸收材料,“薄、轻、宽、强”,是一个重要的发展方向,要达到这

收稿日期:2004-09-03;修回日期:2005-03-04

基金项目:国防科学基金资助项目(99J12 2 1HK)

作者简介:孙杰,1971年出生,副教授,主要从事腐蚀与防护、隐身材料及耐高温表面涂层的性能与应用的研究

一目标,一般的方法是根据不同材料的损耗机理,对不同的吸收剂通过物理或者化学的方法进行复合,以使整个吸收体系同时具有介电损耗和磁损耗性能,同时又使密度控制在合理的范围内。

本文在制备聚苯胺微管导电高分子的基础上,通过加入一定的纳米 NiFe_2O_4 晶体,来达到调节电磁参数的目的,对二者的混合体系的电磁参数以及反射率进行了分析研究。

2 实验

2.1 聚苯胺微管的制备

根据文献 [6],采用原位掺杂的方法制备聚苯胺 (PAN I) 微管。其过程如下:把过硫酸铵 (APS) 溶解于定量的去离子水中,缓慢加入到摩尔分数比为 1:1 的苯胺与 - 奈磺酸 (NSA) 溶液中。在滴加完毕后,把整个体系置于 0~5 的环境中反应 24 h。反应完毕后在体系中可观察到有沉淀产生。将沉淀分别用去离子水、甲醇和乙醇洗涤数次。将产物置于真空干燥箱中室温下干燥 24 h 得到最终产物。得到的聚苯胺微管的扫描电镜照片如图 1 所示。从图 1 中看出,得到的产物为中空的聚苯胺微管。



图 1 聚苯胺微管的 SEM 形貌

Fig 1 SEM micrograph of polyaniline canaliculus

2.2 纳米晶体 NiFe_2O_4 的制备

使用溶胶-凝胶自燃烧的方法制备纳米 NiFe_2O_4 晶体。按金属离子的化学计量比来配制溶液,即按照摩尔分数比为 $\text{Ni}:\text{Fe}=1:2$ 的配比称量配置溶液。使用柠檬酸为络合剂,柠檬酸与总金属离子的摩尔分数比为 1:1。在实验中,金属离子与柠檬酸都使用去离子水配制成溶液。

加热柠檬酸溶液至 80 并保温,电磁搅拌。将配好的金属离子溶液加入到柠檬酸溶液中,电磁搅拌 1 h。在将金属离子溶液加入到柠檬酸溶液之后,使用氨水溶液调节 pH 值,缓慢滴加,当溶液 pH 值达到中性

时,停止滴加,蒸发水分。在水分蒸发完后继续保持温度使凝胶发生自燃烧反应,得到纳米尖晶石型 NiFe_2O_4 氧化物。通过 Scherer 公式计算,其粒径为 27 nm。

2.3 微波电磁性能测试

使用波导法分别对聚苯胺微管以及聚苯胺 / NiFe_2O_4 和石蜡的复相粉体在 8~12 GHz 进行复介电常数和磁导率测量。将聚苯胺微管以及聚苯胺 / NiFe_2O_4 材料各按 50% 的质量分数均匀分散到熔融的石蜡中,其中聚苯胺 / NiFe_2O_4 材料的质量分数比为 1:1。在熔融状态下进行电磁搅拌以使其混合均匀。把截面为 10.16 mm × 22.86 mm 的试样放入具有相同尺寸的波导中。所有实验电磁参数测量均在北京环境特性研究所电磁缩比散射实验室进行。实验采用反射-传输网络参数法进行材料复介电常数与磁导率测量。以 HP8510B 矢量网络分析仪为基础构成的高性能材料参数测量系统。

3 结果与讨论

3.1 聚苯胺 / 纳米 NiFe_2O_4 的电磁性能

图 2、图 3 分别为聚苯胺及聚苯胺 / 纳米 NiFe_2O_4 质量分数比为 2:1 时的介电和磁损耗图谱。

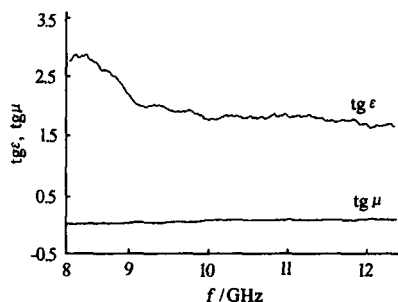


图 2 聚苯胺的介电损耗与磁损耗曲线

Fig 2 $\text{tg } \epsilon$ and $\text{tg } \mu$ curves of PANI-NSA

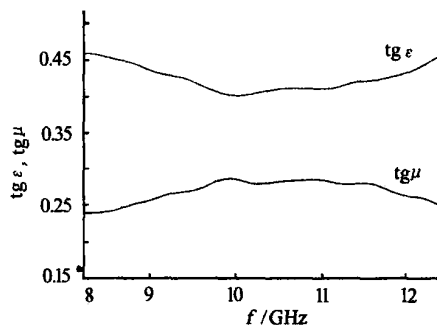


图 3 聚苯胺 / 纳米 NiFe_2O_4 晶体的介电与磁损耗曲线

Fig 3 $\text{tg } \epsilon$ and $\text{tg } \mu$ curves of three materials

从图 2和图 3的比较可以看出,单纯的聚苯胺有较大的介电损耗和微小的磁损耗。当添加了纳米 NiFe_2O_4 后,混合体系的介电损耗与纯聚苯胺相比明显降低,但是其磁损耗与纯聚苯胺相比明显增大。

介电材料具有较大的介电损耗、微小的磁损耗,与亚铁磁性铁氧体材料复合后,这样体系就具有两种损耗的特点,从而具有比较好的匹配性能以及良好的衰减能力。在测试条件下,铁氧体产生损耗的主要机制一般是由共振和弛豫引起的剩余损耗^[7]。由于吸收剂颗粒处于纳米尺度,因此其损耗机制还有纳米特异性的因素存在。一般来说,由于晶粒尺寸较小,表面和界面的原子数目较多,缺陷浓度增大,材料的电子能谱不形成能带,而是分裂成分立的量子化能级,这些能级间的跃迁可以吸收和发射光子,表现出良好的微波吸收性能^[8]。

3.2 聚苯胺/ NiFe_2O_4 纳米晶体的微波吸收性能

图 4为聚苯胺/ NiFe_2O_4 纳米晶体的混合体系在不同厚度时的反射率曲线。从图 4中可以看出,当厚度增加时,其最大反射率峰值向低频移动。在厚度为 0.5 mm 没有出现吸收峰值,当涂层的厚度达到 1 mm 时,出现了吸收峰值。在厚度超过 1 mm 后,涂层的最大反射率随着厚度的增加变化不明显。

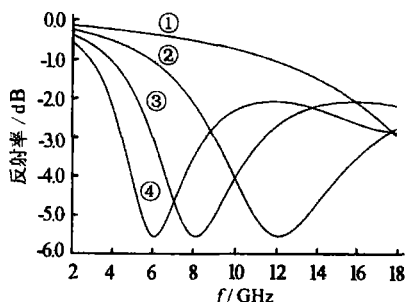


图 4 聚苯胺/ NiFe_2O_4 的反射率曲线

Fig 4 Reflectivity curves of PANI-NSA/ NiFe_2O_4

0.5 mm; 1 mm; 1.5 mm; 2 mm.

图 5为聚苯胺、聚苯胺/ NiFe_2O_4 纳米晶体在不同厚度时反射率的最大值。

从图 5可以看出,单纯的聚苯胺作为吸收剂使用时,虽然具有一定的反射率缩减效应,但在不同厚度时的最大反射率偏低。当聚苯胺与 NiFe_2O_4 纳米晶体共混时,可以明显的看出,其反射率缩减效应明显,其最大反射率在不同厚度都明显高于单独的聚苯胺。这个现象说明不同的吸收剂通过一定方式的

复配和设计,可以起到明显的缩减反射率的效果。

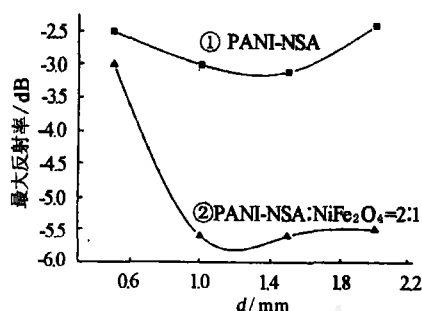


图 5 聚苯胺及聚苯胺/ NiFe_2O_4 的反射率最大值

Fig 5 Maximal Reflection values of PANI-NSA and PANI-NSA/ NiFe_2O_4 for different thickness

4 结论

聚苯胺微管有较大的介电损耗和较小的磁损耗,为介电损耗材料。聚苯胺/ NiFe_2O_4 复相粉体混合体系在测试范围内同时具有明显的介电损耗与磁损耗。当聚苯胺/ NiFe_2O_4 纳米晶体的混合体系厚度增加时,其最大反射率峰值向低频移动。聚苯胺/ NiFe_2O_4 纳米晶体的混合体系反射率的值在不同厚度都高于单独的聚苯胺吸收剂材料。

参考文献

- 1 万梅香. 导电聚合物隐身材料的研究现状及发展机遇. 隐身技术, 1999; (3): 10 ~ 15
- 2 万梅香,李素珍,李军朝等. 新型导电聚合物微波吸收剂的研究. 宇航材料工艺, 1989; (4/5): 28 ~ 32, 73
- 3 田永辉,林薇薇,南军义. 手征导电聚苯胺. 高分子通报, 1997; (2): 37 ~ 42, 49
- 4 马利,汤琪. 导电高分子材料聚苯胺的研究进展. 重庆大学学报, 2002; 25 (2): 124 ~ 127
- 5 Nguyen M T, Kasai P, Miller J L. Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers. *Micromolecules*, 1994; 27: 3 625 ~ 3 671
- 6 He Huang, Wan Meixiang. In situ doping polymerization of polyaniline microtubules in the presence of naphthalenesulfonic acid. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999; 37: 151 ~ 157
- 7 张海军,姚熹,张良莹等. X、U 铁氧体的溶胶-凝胶合成及微波性能研究. *功能材料*, 2003; 34 (1): 39 ~ 40, 43
- 8 范薇,李熙,吕宝顺等. 镍铁氧体纳米晶材料的制备与微波吸收性能的研究. *磁性材料与器件*, 1998; 29 (2): 38 ~ 42

(编辑 吴坚)