

# 一种电磁性复合材料的研究

张欣欣 齐暑华 钟晓兰 何征 邱华

(西北工业大学应用化学系,西安 710129)

**文 摘** 通过对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  化学镀 Ag, 提高其电导率, 从而获得电磁性能优异的复合材料。进行化学镀之前, 要对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行包括粗化、敏化和活化等预处理。测试结果表明:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面成功包覆一层 Ag, 厚度大约为 25 ~ 100 nm, Ag 含量达到 54.47%;  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电导率  $\sigma=347.15 \text{ S/cm}$ , 相比  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  升高了 9 个数量级, 饱和磁化强度  $M_s=29.8 \text{ emu/g}$ 。

**关键词**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 化学镀,  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 电磁性能

## An Electromagnetic Composite Material

Zhang Xinxin Qi Shuhua Zhong Xiaolan He Zheng Qiu Hua

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

**Abstract** To improve its conductivity,  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  was prepared by electroless plating of silver on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and in this way, we get composite material with excellent electromagnetic property. Before electroless plating,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  should be pretreated, which includes roughening, sensitization and activation. Results show that Ag was successfully coated on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , with a thickness of about 25 to 100 nm, and the mass weight of Ag is 54.47%. In addition, compared with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the conductivity of  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  is 347.15 S/cm, which has increased nine orders of magnitude. Furthermore, the saturation magnetization of  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  is 29.8 emu/g.

**Key words**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Electroless plating,  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Electromagnetic property

### 0 引言

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  因制备工艺简单、价格低廉、吸波性能好, 一直是人们研究的热点。但是其电导率不高, 因而限制了其在某些领域的应用。杨青林等<sup>[1]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与导电聚苯胺复合, 制得电磁性能优异的复合材料。李雪爱等<sup>[2]</sup>对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行化学镀 Co-B 合金, 制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co-B}$  具有良好的电磁损耗性能, 在 2.0 ~ 18 GHz 频段内是一种具有良好应用前景的吸波材料。谢文<sup>[3]</sup>对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行化学镀 Ag 及化学镀镍处理, 并探讨了反应条件对结果的影响, 结果表明, 制得的  $\text{Ag}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合粉体平均电阻率为  $3.18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\text{Ni}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合粉体平均电阻率为  $1.37 \Omega \cdot \text{cm}$ 。章新桥等<sup>[4]</sup>以硅烷偶联剂巯基丙基三甲氧基硅烷作为添加剂, 甲醛作为还原剂, 在  $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$  溶液中制备出具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  纳米复合粒子, 结果表明

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  核壳复合粒子粒径为 40 ~ 60 nm, Ag 壳层厚度为 10 ~ 15 nm, 体积电阻率为  $7.7573 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 饱和磁化强度为  $26.37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。

金属 Ag 的电导率高达  $8.78 \times 10^5 \text{ S/cm}$ , 如何将金属的电性能和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电性能结合起来, 是本文研究的重点。本文通过化学镀的方法在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面沉积一层金属 Ag, 制备镀银  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 结合了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  优良的磁性能和单质 Ag 优异的电性能, 从而获得兼有良好的电性能和磁性能的电复合材料, 并对制得的复合材料进行了测试和表征。

### 1 实验

#### 1.1 主要原料

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;  $\text{AgNO}_3$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醛溶液, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 氨水, 分析纯, 天

收稿日期: 2013-07-11

基金项目: 西北工业大学基础研究基金(JC20110230)

作者简介: 张欣欣, 1988 年出生, 硕士研究生, 主要从事电磁性复合材料的研究。E-mail: zhangxinxin\_dd@126.com

天津市富宇精细化工有限公司;浓硝酸、浓盐酸,分析纯,北京化工厂;敏化剂,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;活化剂,分析纯,上海精细化工材料研究所;去离子水,自制。

## 1.2 主要设备及仪器

SEM, VEGA 3 LMH, 捷克共和国 TESCAN 公司; TEM, JEOL 2010, 日本株式会社; EDS, INCA X-ACT; 英国牛津仪器公司; XRD, X'Pert MPD PRO, 荷兰 PANalytical 公司; 振动样品磁强计 (VSM), HH-15, 南京大学仪器厂; 四探针测试仪, SDY-4, 广州半导体材料研究所。

## 1.3 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备<sup>[5-6]</sup>

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 化学镀 Ag 的工艺流程为: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → 粗化 → 敏化 → 活化 → 化学镀 → 洗涤干燥。

首先对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行预处理, 包括粗化、敏化、活化, 其中粗化是用 10% 的 HNO<sub>3</sub> 溶液处理。

化学镀过程为: 取一定量的 AgNO<sub>3</sub> 配成溶液, 加氨水配成银氨溶液, 不断搅拌下加入 1 g 处理好的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 再加入一定量的无水乙醇, 水浴 50℃ 条件下超声分散, 之后缓慢滴加一定量的甲醛溶液, 反应 20 min, 抽滤水洗, 之后 60℃ 下真空干燥 24 h。

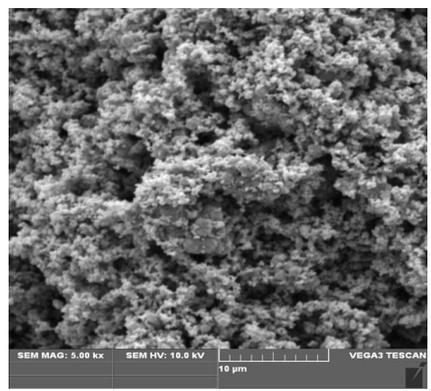
## 1.4 性能测试与表征

采用 VEGA 3 LMH 型高真空钨灯丝扫描电镜和 JEOL 2010 型透射电镜对样品的微观形貌进行表征; 通过扫描电镜附带的牛津 INCA X-ACT 型 X 射线能谱仪对样品成分进行分析; X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪对样品的晶格形貌进行表征; 通过 HH-15 振动样品磁强计对样品的磁性能进行表征; 采用 SDY-4 型四探针测试仪测试各试样的电导率。

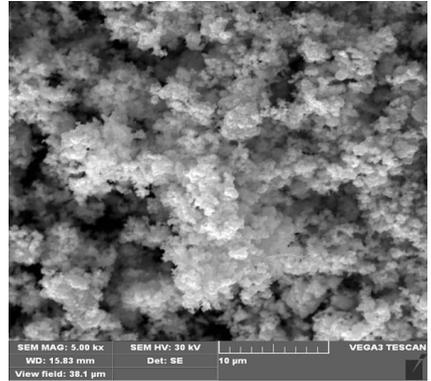
## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

通过对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行扫描电镜观察。从图 1 可以观察到, 纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒的表面不平整且粗糙, 化学镀之后表面则显得较为光滑圆钝, 间隙减小, 且颜色变得光亮, 说明化学镀处理后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微粒表面有外来物附着沉积。沉积过程能否进行与被覆表面的催化能力有关, 接近代理理论, 催化活性与固体表面活性中心的数量有关, 活性中心一般即表面缺陷, 如台阶、边缘、纽结、坪台、位错等某些配位不饱和的表面原子或原子基团, 这些部位便于吸附外来物质<sup>[7]</sup>。本文在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 预处理过程中, 活化处理是为了形成活性中心, 因此化学镀反应过程中还原生成的 Ag 首先沉积到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒表面的活性中心部位, 之后在 Ag 的自催化作用下开始自催化沉积, 最终形成密实的镀层。表面 Ag 粒子的存在, 有利于提高 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的电性能。



(a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



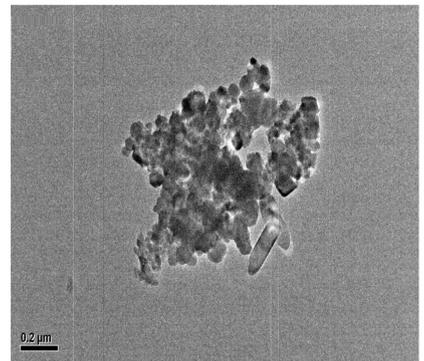
(b) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图

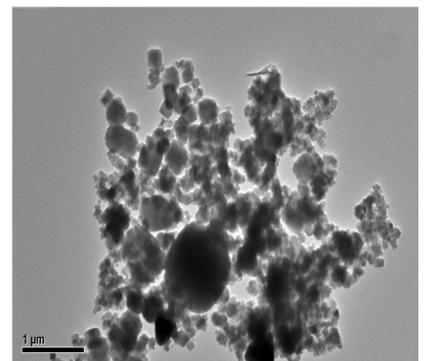
Fig. 1 SEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 2.2 TEM 分析

图 2 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的透射电镜图。



(a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



(b) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

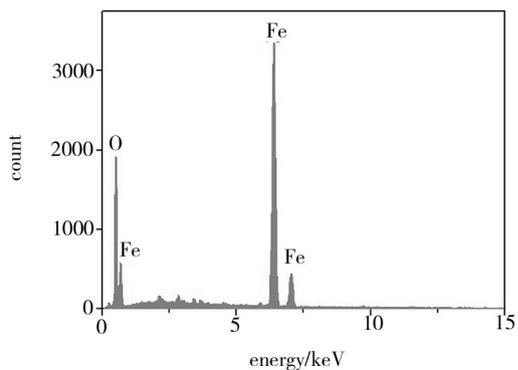
图 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

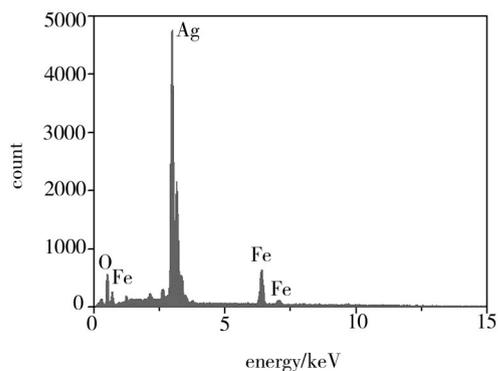
可以观察到,纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径较小,约 50 ~ 100 nm,  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的粒径明显增大,约 150 ~ 250 nm,从而可以估算出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面 Ag 层的厚度 25 ~ 100 nm。表面的 Ag 层结构,有利于  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  与聚合物复合时在聚合物基体中形成导电通路。同时也证实了上述 SEM 的结论。

### 2.3 EDS 分析

通过元素分析,我们可知  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  中各组分及含量,从而进一步了解  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆 Ag 的情况。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 EDS 图和各元素含量分别见图 3。未化学镀之前,图 3(a) 纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe 的质量分数为 56.24%。化学镀 Ag 后,图 3(b) 中出现了 Ag 和 Fe 的特征峰,复合材料主要成分是 Ag、O 和 Fe,其中 Ag 的质量分数为 54.47%,Fe 则下降到 6.94%,证实大部分的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面已经被 Ag 包覆,即形成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag 的核-壳结构,进一步印证了 SEM 和 TEM 的结果。



(a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



(b)  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 EDS 图

Fig. 3 EDS image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

### 2.4 XRD 分析

通过 XRD 分析,我们可以观察  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶态结构。结果如图 4 所示。图 4 中曲线①可以明显看到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (533) 晶面衍射峰。曲线②

为  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图,除具有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的全部晶面衍射峰以外,还发现了典型的 Ag 的 (111)、(200)、(220) 以及 (311) 晶面的衍射峰,与文献[4,8]报道一致。此外,还可以看到图 4 中曲线②对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的所有的衍射峰强度都明显降低,进一步说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面已经被单质 Ag 包覆起来,表面 Ag 粒子的存在降低了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰强度。

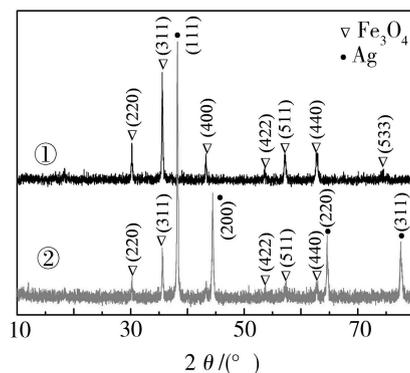


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图

Fig. 4 XRD curve of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

①- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ②- $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

### 2.5 磁性能分析

为表征  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性能,可通过 VSM 测试得到其磁滞回线,结果如图 5 所示。可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是软磁性铁氧体,具有较高的饱和磁化强度  $M_s$ 。化学镀 Ag 后,饱和磁化强度由  $M_s = 81.205 \text{ emu/g}$  下降到  $29.8 \text{ emu/g}$ ,这主要是因为 Ag 是非磁性材料,将磁性材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与之复合之后,会降低  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性能。

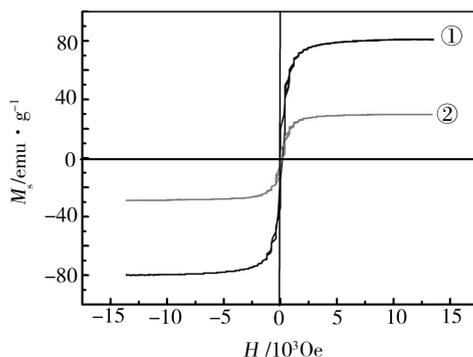


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 VSM 图

Fig. 5 VSM curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

①- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ②- $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

### 2.6 电性能分析

采用四探针法测试  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电性能,结果如表 1 所示。作为磁性材料, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电性能较差,电导率只有  $6.89 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ,而经过化学镀 Ag 之后, $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料的电导率可以达到  $347.15 \text{ S/cm}$ ,提高了 9 个数量级,复合材料的电导率更偏

向接近于 Ag 的电导率,可以进一步说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面成功包覆一层 Ag 单质。

表 1 各样品的电导率值

Tab. 1 Conductivity values of the samples S/cm

样品	电导率 $\sigma$ 值
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$6.89 \times 10^{-7}$
Ag	$8.78 \times 10^5$
Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	347.15

### 3 结论

通过对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行化学镀 Ag,以期制备出电磁性能优异的复合材料。结果表明:

(1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面成功包覆一层金属 Ag,其厚度大约为 25 ~ 100 nm,质量分数达到 54.47% ;

(2) Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的饱和磁化强度  $M_s = 29.8 \text{ emu/g}$ ,电导率  $\sigma = 347.15 \text{ S/cm}$ ,是一种很好的电磁复合材料。

### 参考文献

[1] 杨青林,宋延林,万梅香,等. 导电聚苯胺与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米颗粒复合物的合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2002,23(6):1105-1109

[2] 李雪爱,韩喜江,徐平. 化学镀 Co-B 合金对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸波性能的影响[J]. 功能材料,2007,38: 3018-3021

[3] 谢文. 无机粉体的化学镀膜技术研究[D]. 华中科技大学硕士学位论文. 2011

[4] 章桥新,杨丽宁,张佳明,等. 磁性核壳 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag 纳米复合粒子的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2007,35(8):987-990

[5] 黄八零,罗逸,李平. Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合粉末的制备研究[J]. 材料保护,2006,39(9):22-24

[6] 张海燕,曹晓国. 一种复合导电填料-镀银 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉及其制备方法[P]. 200710026693. 1,2007

[7] 曲敬信,汪泓宏. 表面工程手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998:183

[8] 曹晓国,张海燕. Ag 包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合粉体的制备及其性能研究[J]. 功能材料,2007,38(10):1655-1657

(编辑 任涛)



FB-THC  
Taihangchina

陕西太航阻火聚合物有限公司

## 五、特种胶黏剂产品目录

(续 2013 年第 5 期)

### 13、碳布、碳纤维及制品浸渍与粘接胶,同样可用于芳纶制品

浸渍胶有 7 种,TH-1、TH-3、TH-5、TH-7、TH-9、TH-11、THJ-19。

粘接胶有 7 种(主要用于碳制品、芳纶制品与钢及金属的粘接)有 TH-2、TH-4、TH-6、TH-8、TH-10、TH-12、THJ-19。

浸渍胶(单号)与顺序对应的双号粘接胶配套使用。

以上的粘接胶粘钢的室温剪切强度都在 30 ~ 35 MPa,对碳布的粘接剪切强度,室温都在 25 ~ 30 MPa 左右,160℃,5 ~ 10 MPa 左右。也有 200℃,10 MPa 的,250℃,10 MPa 的和 300℃,10 MPa 左右的。

这些胶都经过大量的实际应用。2011 年粘接碳布同步环达 400 万件左右,使用寿命可达 23 ~ 30 万次,超过国外同类产品。

以上所有产品不含卤素和阻燃添加剂,不含重金属。具有刚柔相济的综合性能,且柔性可调,甲、乙二组分的比例可调。是在酚醛-环氧-橡胶三元体系的研究中得到的优化配方。也可用于金属、复合材料、陶瓷等的自粘或互粘。

大都含有无毒溶剂,需阶梯升温高温固化。大量用胶,需有安全防火设施。

存放期一年,置于阴凉通风干燥处。用后密闭。

以上产品与众不同,处处闪烁着五千年来中华民族的智慧结晶——道法自然;件件产品透露出当代哲学的最高境界——自然辩证法。

使用以上产品,可感悟哲理,启发创新原动力!

地址:西安市电子二路中段国晟大厦 4010 号 邮编:710065

电话/传真:029-88758316 网址:www.taihangchina.com 邮箱:shanxth@126.com