

掺镍介孔碳/聚苯胺复合材料吸波性能研究

沈中元,王六定,赵景辉,吴宏景

(西北工业大学理学院应用物理系 陕西 西安 710072)

摘要:在制备出含镍介孔碳(OMC-Ni)和十二烷基苯磺酸钠(LAS)/HCl掺杂聚苯胺(PANI)复合物基础上,采用同轴传输线法测试了材料在2~18 GHz范围的电磁参数并获得其吸波性能。结果表明:提高介孔碳中镍掺杂量及改变复合物中PANI含量均能有效提高材料的反射损耗,且有效吸收带宽(≤ -10 dB)与材料匹配厚度密切相关,如OMC-Ni0.05/PANI厚度 $d=1.9$ mm时有效带宽为5.0 GHz(10.7~15.7 GHz)。

关键词:吸波材料;介孔碳;电磁性能

中图分类号:TB333 文献标识码:A

鉴于电子技术和军用隐身技术对高效吸波材料的迫切需求,人们深入地开展了新型吸波材料的理论和应用研究^[1-3]。由于耐候性差、密度大等一系列缺点,传统吸波材料的应用受到极大限制。然而,以有机高分子聚合物为代表的新型吸波材料因其厚度小、质量轻、吸收频带宽、吸波效率高等优点,已引起各国学者的普遍重视。除掺杂聚苯胺复合材料以电磁参数可调、合成工艺简单等特点成为吸波材料领域的研究热点外^[4-5],新型有序介孔碳(OMC)复合材料也以其独特的几何结构和电磁性能日益受到人们关注,如OMC/SiO₂^[6],OMC/ γ -Fe₂O₃^[7],OMC-TiO₂^[8]等。

本文着重研究LAS/HCl掺杂聚苯胺和含镍OMC复合材料的电磁参数与吸收性能,力求使其在2~18 GHz范围吸波性能更优、工艺简单、成本低廉,并有望成为其它类型吸波材料的有力竞争者。

1 实验部分

本文采用软模板法制备含镍介孔碳^[9-10]。分别加入苯酚、氢氧化钠和甲醛溶液混合并在75℃搅拌反应1.5 h得到碳先驱体甲阶酚醛树脂(Resol)。冷却至室温后用0.6 M HCl中和到pH

=7.0,并溶于一定量的乙醇中,记为A溶液。分别称取一定量嵌段共聚物F127和Ni(NO₃)₂·6H₂O,使苯酚/F127/Ni(NO₃)₂·6H₂O摩尔比依次为1:0.014:0.05,0.10,0.15混合。然后溶于乙醇中,在35℃搅拌形成均一、稳定的透明溶液,记为溶液B。将A溶液逐滴加至B溶液搅拌均匀,转移至培养皿中静置8~12 h,待溶剂挥干后于真空干燥箱中110℃恒温固化24 h。将样品在真空管式炉中N₂气氛焙烧,温度低于350℃时升温速率1℃/min,而在350~800℃范围内5℃/min,并分别在350℃和800℃恒温2 h。所制备的含镍介孔碳标记为OMC-Ni(M)(M=0.05,0.10,0.15是苯酚和镍盐的摩尔比)。

以OMC-Ni0.05/PANI制备为例。称取0.5 g的OMC-Ni(0.05),在乙醇中搅拌分散,按不同比例加入经减压蒸馏的苯胺单体并搅拌10 min。向上述溶液中加入摩尔比=1:1的LAS和HCl并搅拌均匀,再缓慢加入一定量的过硫酸铵(APS)进行氧化(恒温20℃),然后在0~5℃聚合24 h。将产物用蒸馏水和乙醇反复洗涤至滤液无色后,在40℃干燥,得到OMC-Ni/PANI复合物。根据产物质量计算出聚苯胺含量分别为36.2%、47.0%、68.5%、81.7%(质量分数)。固定聚苯胺质量分数为47%,分别制得OMC-

收稿日期:2012-02-23

基金项目:国家自然科学基金(50771082,60776822)、西北工业大学研究生创业种子基金(Z2011011)。

作者简介:沈中元,1985年生,男,安徽阜阳人,硕士。Email:szysilence@mail.nwpu.edu.cn。

通讯作者:王六定,教授。Email:wangld@nwpu.edu.cn。

Ni0.05/PANI, OMC-Ni0.10/PANI 和 OMC-Ni0.15/PANI。

2 结果与讨论

2.1 显微分析

图1(a), (b) 和 (c) 所示分别为 OMC, OMC-Ni0.05 和 OMC-Ni0.15 的 TEM 图, 可看到大范围清晰、有序的条形阵列结构, 表明制备的

OMC 和 OMC-Ni0.05 具有良好的有序性^[11], 当 Ni 含量增至 0.15 时, OMC-Ni 的结构有序性被破坏表现为无序状态。由图 1(b) 和 (c) 中可见金属镍纳米颗粒嵌于介孔碳壁且均匀分散, 因而使材料具有一定的磁性。在经过 800 °C 及 N₂ 气氛保护下碳化后, 复合物中的 Ni²⁺ 被还原成金属镍纳米颗粒, 这可由图 2 中 OMC-Ni0.05 的大角 XRD 衍射谱图得到证明, 其中三个 (111)、(200)、(220) 衍射峰是 fcc 镍的典型衍射峰^[12]。

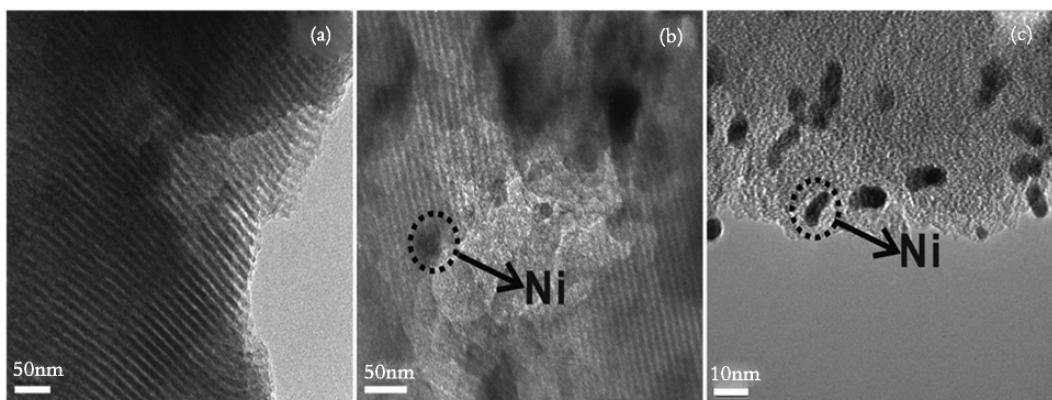


图 1: (a) OMC, (b) OMC-Ni0.05 与 (c) OMC-Ni0.15 的 TEM 图

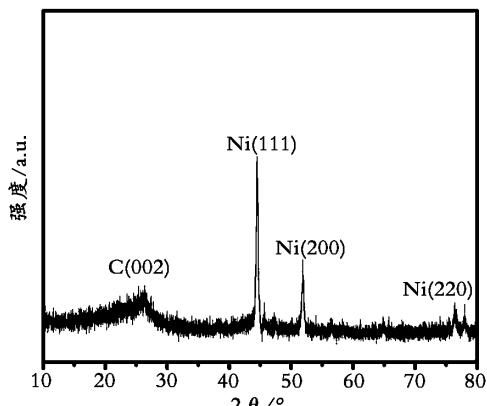


图 2 OMC-Ni0.05 大角 XRD 衍射谱

图 3 是 OMC-Ni/PANI 复合物的 SEM 图。由该图看出介孔碳呈无规则块状, 且大量、无规则颗粒状聚苯胺覆盖在含镍介孔碳上, 如图 3(d) 所示。在电磁场作用下, OMC-Ni/PANI 中多重界面 (OMC-OMC, OMC-PANI 和 PANI-PANI) 产生的极化与 PANI 的分子极化作用, 有望改善 OMC-Ni/PANI 的电磁参数及其微波吸收性能。

2.2 电磁参数分析

图 4(a) 是由同轴传输线反射法测定的 OMC-Ni/PANI 复介电常数虚部 (ϵ'') 随频率变化曲线。可以看出随 Ni 量增加, 所有的 ϵ'' 具有相似

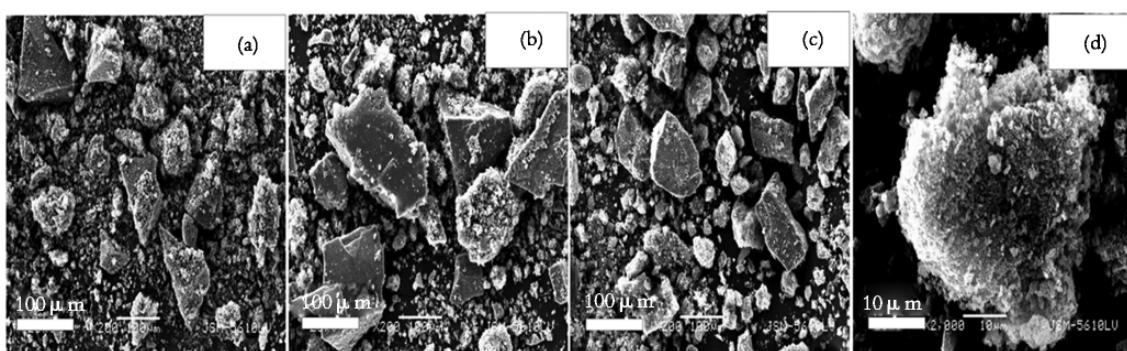


图 3 镍含量不同的介孔碳/聚苯胺复合材料 SEM 图

(a) OMC-Ni0.05/PANI; (b) OMC-Ni0.10/PANI; (c) OMC-Ni0.15/PANI; (d) 介孔碳表面覆盖的聚苯胺形貌

的变化规律。以 OMC-Ni0.15/PANI 为例,在 2~7 GHz 范围 ϵ'' 值从 8.4 下降到 4.4,且在 12.1 GHz 达到最大值 10.4 后波动性地下降。究其原因可能是在较低频段漏导损耗起主导作用,而在较高频段则是极化损耗起关键作用^[13]。苯胺单体在 OMC-Ni 孔内和外表面聚合形成的多重界面受电磁波照射会产生极化电荷,增强了体系的界面极化。OMC-Ni/PANI 各向异性体系内的分子极化与上述界面极化作用使 ϵ'' 在高频范围出现共振峰。

图 4(b) 是不同 Ni 含量 OMC-Ni/PANI 的复磁导率虚部 (μ'') 随频率变化曲线。可见在全频

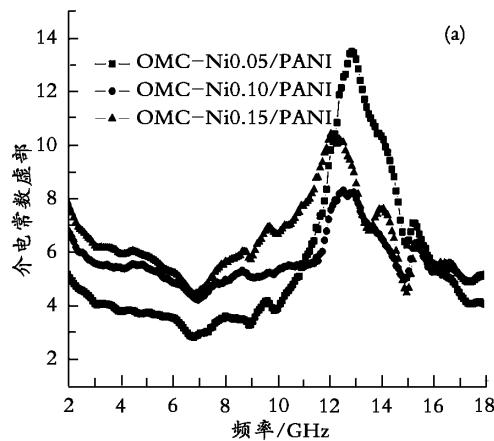


图 4 OMC-Ni/PANI 的复介电常数和复磁导率虚部随频率变化曲线

2.3 微波吸收性能分析

根据同轴传输线理论^[15]计算的 OMC-Ni/PANI 微波反射损耗曲线如图 5 所示。为分析 PANI 含量变化对 OMC-Ni/PANI 吸收性能的影响,计算 PANI 含量分别为 36.2%、47.0%,68.5%、81.7% (质量分数) 时 OMC-Ni0.05/PANI 的吸波性能。图 5(a) 是样品厚度 $d = 3$ mm 时的反射损耗 (RL) 曲线,可看出随 PANI 含量

段内 μ'' 值几乎全部为负值,且与 ϵ'' 变化趋势相反,这可由 Shi 提出的等效电路模型^[14]解释为电容和电感相位超前或滞后 90°从而导致了 μ'' 与 ϵ'' 变化趋势相反的形成。 μ'' 负值的出现意味着磁能从吸收剂中辐射出去形成了辐射电磁场,而正值则表明入射电磁波被吸收。同时由麦克斯韦电磁理论可知吸收剂中的运动电荷会产生变化磁场并引发损耗电流。此外,高频情况下界面极化电荷振动始终滞后于电磁波的变化并与周围分子产生摩擦,消耗部分电磁能。所有这些都使入射电磁波在吸收剂中被转化成热能等其它能量形式而耗散掉,使材料对入射电磁波的吸收得到增强。

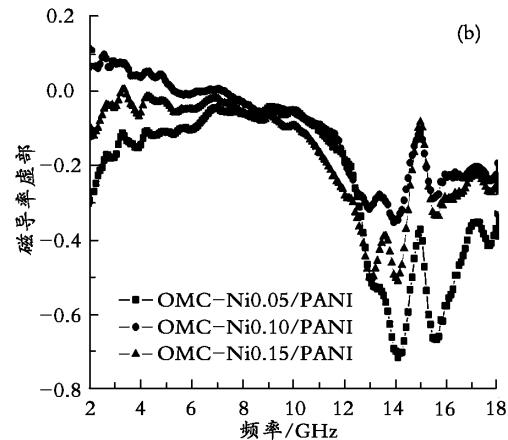
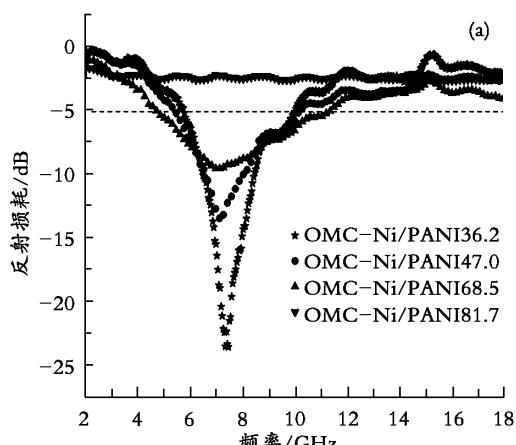
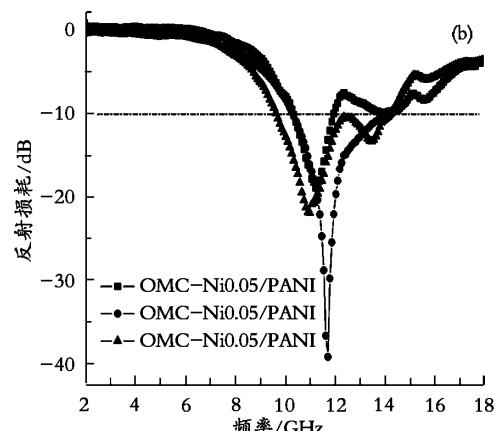


图 4 OMC-Ni/PANI 的复介电常数和复磁导率虚部随频率变化曲线

增加,反射损耗逐渐降低且曲线趋于平坦。当 PANI 含量为 36.2% 时,最大损耗 (RL_{max}) 达 -25 dB,且有效吸收带宽约为 2 GHz; 当其为 47% 时 RL_{max} 为 -12.7 dB,有效带宽约 1.3 GHz; 而当 PANI 含量为 81.7% 时在整个频段 RL 不超过 -5 dB。由此说明适当降低 PANI 含量有利于提高 OMC-Ni/PANI 在 2~18 GHz 范围内的吸收强度与吸收带宽。



(a) OMC-Ni0.05 与不同质量分数 PANI 复合后的反射损耗曲线



(b) PANI 质量分数为 47% 时,不同镍含量的 OMC-Ni/PANI 反射损耗曲线

图 5 微波发射损耗曲线

图5(b)是固定PANI(47%)而仅改变镍含量的一系列样品($d=2\text{ mm}$)RL曲线。显然,曲线出现多个吸收峰,且随Ni量增加,有效吸收带加宽。OMC-Ni0.05/PANI,OMC-Ni0.10/PANI和OMC-Ni0.15/PANI的有效吸收带宽与吸收峰值分别为1.6 GHz, -18.7 dB; 3.8 GHz, -39 dB; 4.7 GHz, -22 dB。

又进一步研究匹配厚度对吸收性能的影响。以OMC-Ni0.05/PANI(PANI质量分数为47%)为例计算厚度在1.7~3.0 mm范围RL随频率变化关系曲线。如图6所示,随d增大,有效带宽及峰值强度先增后减,且峰位向低频移动。如d分别等于1.7 mm, 1.8 mm, 1.9 mm, 有效带宽依次为4.6 GHz(12.0~16.6 GHz), 4.8 GHz(11.3~16.1 GHz), 5.0 GHz(10.7~15.7 GHz)。由此可见,OMC-Ni0.05/PANI厚度为1.9 mm时,有效带宽最大。

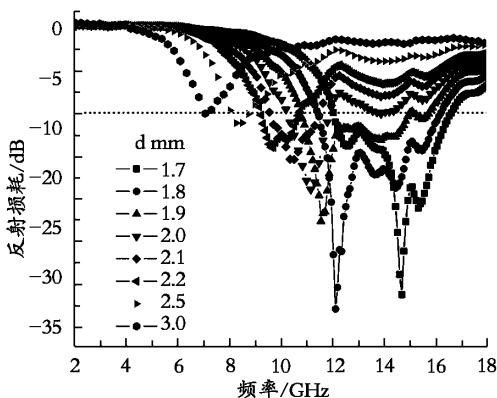


图6 匹配厚度 d 在1.7~3.0 mm时
OMC-Ni0.05/PANI的反射损耗曲线

3 结论

以化学氧化原位聚合法制备出了OMC-Ni/PANI复合材料,并对其微观形貌、结构特征以及电磁参数和微波吸收性能进行了表征,并得到如下结论:(1)提高介孔碳中镍掺杂量及调整OMC-Ni/PANI中PANI含量均能改善其吸收性能;(2)OMC-Ni与PANI复合能大幅度提高电磁波的反射损耗和有效吸收带宽;(3)在1.7~3.0 mm范围调整匹配厚度,可实现OMC-Ni/PANI在不同频段内对电磁波有效吸收。

参考文献:

- [1] Abbas S M , Dixit A K , Chatterjee R , et al. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-polymer composites [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2007, 309: 20~24.
- [2] Maeda T , Sugimoto S , Kagotani T , et al. Effect of the soft/hard exchange interaction on natural resonance frequency and electromagnetic wave absorption of the rare earth-iron-boron compounds [J]. J. Magn. Magn. Mater., 2004, 281: 195~205.
- [3] Jing L N , Wang G Q , Duan Y P , et al. Synthesis and electromagnetic characteristics of the flake-shaped barium titanate powder [J]. J. Alloys Compd., 2009, 475: 862~868.
- [4] 毛卫民,方鲲,吴其晔,等.导电聚苯胺/羰基铁粉复合吸波材料[J].复合材料学报,2005,22(1): 11~14.
- [5] 唐欣,赵斌元,胡克鳌.聚苯胺/钡铁氧体复合材料制备及电磁性能研究[J].兵器材料科学与工程,2006,29(5): 45~47.
- [6] Zhou J H , He J P , Li G X , et al. Direct incorporation of magnetic constituents within ordered mesoporous carbon-silica nanocomposites for highly efficient electromagnetic wave absorbers [J]. J. Phys. Chem. C, 2010, 114: 7611~7617.
- [7] Zhou J H , He J P , Wang T , et al. Design of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications [J]. J. Alloys Compd., 2011, 509: 8211~8214.
- [8] Wang T , He J Q , Zhou J H , et al. Microwave absorption properties and infrared emissivities of ordered mesoporous C-TiO₂ nanocomposites with crystalline framework [J]. J. Solid State Chem., 2010, 183: 2797~2804.
- [9] Yao J Y , Li L X , Song H H , et al. Synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbons from F127/[Ni(H₂O)₆](NO₃)₂/resorcinol-formaldehyde composites [J]. Carbon, 2009, 47: 436~444.
- [10] Meng Y , Gu D , Zhang F Q , et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 7053~7059.
- [11] Zhang T M , Zhao D L , Yin L , et al. Synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles confined in highly ordered mesoporous carbons [J]. J. Alloys Compd., 2010, 508: 147~151.
- [12] Sunny V , Kumar D S , Yoshida Y , et al. Synthesis and properties of highly stable nickel/carbon core/

- shell nanostructures [J]. Carbon 2010 , 48: 1643 – 1651.
- [13] Hu J J , Duan Y P , Zhang J , et al. γ -MnO₂/polyaniline composites: Preparation , characterization , and applications in microwave absorption [J]. Physica B 2011 , 406: 1950 – 1955.
- [14] Shi X L , Cao M S , Yuan J , et al. Dual nonlinear dielectric resonance and nesting microwave absorption peaks of hollow cobalt nanochains composites with negative permeability [J]. Appl. Phys. Lett , 2009 , 95: 163108.
- [15] Maeda T , Sugimoto S , Kagotani T , et al. Effect of the soft/hard exchange interaction on natural resonance frequency and electromagnetic wave absorption of the rare earth-iron-boron compounds [J]. J. Magn. Magn. Mater , 2004 , 281: 195.

Study of Microwave Absorption Properties of Nickel-doped Ordered Mesoporous Carbon/Polyaniline Composite

SHEN Zhong-yuan , WANG Liu-ding ZHAO Jing-hui ,WU Hong-jing

(Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

Abstract: Nickel-contained ordered mesoporous carbons (OMC-Ni) and HCl/LAS-doped polyaniline (PANI) composites were fabricated , and the microwave absorption properties of the composite were investigated via transmission line theory in the range of 2 – 18GHz. It is found that both the increase of Ni loading contents in OMC and the change of PANI content in OMC-Ni/PA-NI can improve the absorption properties obviously. Meanwhile ,the effective absorption is closely related with the matching thickness in the case that the effective bandwidth (≤ -10 dB) of OMC-Ni0.05/PANI is 5.0GHz (10.7 – 15.7 GHz) when d is 1.9mm.

Keywords: Absorption materials; Mesoporous carbon; Properties

(编辑: 张迎元)

(上接第 58 页)

Hydrothermal Synthesis , Characterization and Magnetic Studies of Cryolite-type Fluoride K₃VF₆

HE Li-jie¹ ZHANG Dong² , FENG Shou-hua³ , CHEN Gang² ZOU Bo²

(1. Yingkou University Zone , Yingkou 115000 China;

2. College of Physics/State Key Laboratory of Superhard Materials , Jilin University , Changchun 130012 , China;

3. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry , College of chemistry , Jilin University , Changchun 130012 , China)

Abstract: Cryolite-type fluoride K₃VF₆ was successfully synthesized under mild hydrothermal condition. The structure of the compound was determined by means of powder X-ray diffraction analysis. K₃VF₆ has a tetragonal cryolite-type structure with lattice parameter $a = 13.570 \text{ \AA}$ $b = 13.570 \text{ \AA}$ $c = 8.671 \text{ \AA}$. The compound was further characterized by using scanning electron microscopy , thermogravimetric , differential thermal analysis. The variable temperature magnetic susceptibility of the compound was characterized and the result showed that the magnetic ordering was related to the crystallographic features and isolated magnetic unit with the temperature decreasing.

Keywords: Hydrothermal; Fluoride; Cryolite-type; Magnetic property

(编辑: 张迎元)