复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第33卷 第4期 4月 2016年
Vol. 33 No. 4 April 2016

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150914.001

聚苯胺纳米纤维/锂锌铁氧体复合吸波材料的制备与性能

李琳，姚正军*，周金堂
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211106）

摘　要： 采用溶胶-凝胶法制备锂锌铁氧体（$Li_{0.435}Zn_{0.195}Fe_{2.37}O_4$，LZFO），界面聚合法制备纯聚苯胺（PANI）和PANI纳米纤维/LZFO复合材料。通过SEM、XRD、FTIR和矢量网络分析（PNA）等对材料的物相、结构和吸波性能进行了表征和分析。结果表明：制备出的样品分别为PANI、LZFO和不同配比的PANI纳米纤维/LZFO复合材料。在2～18 GHz范围内，PANI纳米纤维/LZFO复合材料的电磁波反射率＜－10 dB的波段有2个，吸波性能较纯PANI和LZFO有了很大提高，并且拓宽了吸波频带，当PANI纳米纤维/LZFO复合材料中PANI纳米纤维的质量分数为10%，其综合吸波性能最佳，电磁波反射率＜－10 dB的波段分别为2.5～5.5 GHz波段和14.5～16.5 GHz波段，最大吸收峰可达到－33.8 dB。而PANI和LZFO在电磁波反射率＜－10 dB的波段只有1个。因此通过PANI纳米纤维接枝铁氧体，可调节电磁参数，提高材料的吸波性能。

关键词： 聚苯胺纳米纤维；锂锌铁氧体；界面聚合；复合材料；电磁参数；吸波性能

中图分类号： TB333　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2016)04-0814-07

随着信息化时代的来临，电磁波污染和信息安全问题造成大量生理和经济危害，使高性能吸波材料的研制成为人们关注的焦点[1-3]。传统的吸波材料如炭黑、羰基铁以及以Fe_3O_4为代表的六角晶型铁氧体存在密度大、吸波频带窄等问题，已经无法满足对吸波材料“薄、轻、宽、强”的新要求[4-5]。导电高分子聚合物具有金属和无机导体的电学和光学特性，并且质量轻、容易设计[6-9]。因此将不同吸收频带、损耗机制的导电高聚物与无机磁损耗物质进行复合，使其兼具电损耗与磁损耗的性能。通过调节复合物的电磁参数以达到阻抗匹配的要求，将有效地提高复合吸波剂的吸波性能，拓宽有效吸波频带，并大大降低复合材料的密度，从而获得了具有良好吸波性能的轻质材料[10-15]。

本文中采用溶胶凝胶法制备锂锌铁氧体（$Li_{0.435}$-$Zn_{0.195}Fe_{2.37}O_4$，LZFO），并用硅烷偶联剂对其改性，再利用界面聚合法使LZFO表面接枝聚苯胺（PANI）纳米纤维，制备出PANI纳米纤维/LZFO复合材料。这种结构的复合材料可充分发挥两者各自的吸波作用，从而达到了拓宽吸收频带、增强吸波损耗的目的。另外，线型PANI在发挥自身吸波作用的同时也能够充当电磁波传输通道的作用，电磁波可以经由线型PANI向铁氧体传导，进一步提高对电磁波的吸收效果，从而充分发挥线型PANI与LZFO之间的协同作用。这种结构的提出对于获取高性能复合吸波剂具有重要意义。

1　实验材料及方法

1.1　主要原料与试剂

采用的主要原料和试剂为：苯胺，分析纯，阿拉丁试剂公司；CCl_4，分析纯，南京化学试剂有限公司；C_2H_5OH，分析纯，南京化学试剂有限公司；γ-氨丙基三乙氧基硅烷（KH550），分析纯，南京辰工有机硅材料有限公司；CH_3COOH，分析纯，南京化学试剂有限公司；过硫酸铵（APS），分析纯，南京化学试剂有限公司；HCl，分析纯，南京化学试剂有限公司；$LiNO_3$，分析纯，阿拉丁试剂公司；

收稿日期： 2015-05-22；**录用日期：** 2015-07-31；**网络出版时间：** 2015-09-14　15:51
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150914.1551.002.html
基金项目： 江苏省科技支撑计划（BE2013124）；江苏高校优势学科建设工程；南京航空航天大学研究生创新基地（实验室）开放基金（kfjj20150607）
通讯作者： 姚正军，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能聚合物基复合材料。　E-mail：yaozj1921@126.com

引用格式： *李琳，姚正军，周金堂. 聚苯胺纳米纤维/锂锌铁氧体复合吸波材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2016，33(4)：814-820.*
LI L，YAO Z J，ZHOU J T. Preparation and property of polyaniline nanofibers/lithium zinc ferrite composite absorbents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(4)：814-820 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$，分析纯，阿拉丁试剂公司；$Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$，分析纯，阿拉丁试剂公司；柠檬酸，分析纯，南京化学试剂有限公司；氨水，分析纯，南京化学试剂有限公司。

1.2 LZFO 的制备

按 LZFO 的特定化学计量配比称取一定量的 $LiNO_3$、$Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$，混合加入去离子水中搅拌至完全溶解。再向所得透明溶液中加入一定量的柠檬酸，使金属离子的总物质的量与柠檬酸分子的物质的量之比为 1∶1。搅拌形成均一混合溶液后，向其中滴入一定量氨水并加以电磁搅拌，调整 pH 值为 7。所得溶胶置于水浴锅中 80 ℃下水浴 8 h，形成湿凝胶，然后移入干燥箱中 105 ℃下干燥直至形成干凝胶。所得干凝胶置于研钵中进行研细处理，然后将研磨所得前驱体粉末放入马弗炉内焙烧，升温至1 050 ℃保温 4 h 后随炉冷却，即得到 LZFO。

1.3 表 征

采用日立 S4800 型扫描电镜表征样品的形貌；采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征样品的相结构；测试条件为：Cu 靶，Kα 射线，镍滤波片滤波，波长 $\lambda=0.154\ 18$ nm，靶电压 40 kV，靶电流 200 mA。采用美国 Nicolet Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪表征样品的结构，将 KBr 和样品置于玛瑙研钵中研磨成粉末，混合均匀，压成透明薄片，测定波数范围为 400～4 000 cm^{-1}。利用美国 Agilent PNA N5224A 型矢量网络分析仪对样品吸波性能进行分析，将制得的粉末样品研磨后用石蜡作黏结剂，按质量比 7∶3 均匀混合，在温度约为 70 ℃时将其混溶，然后快速放入样品厚度为 3 mm 的圆柱形模具中，待凝固后进行测试。

1.4 LZFO 表面改性

取 50 mL C_2H_5OH 溶剂加入 5 mL 蒸馏水、2 mL硅烷偶联剂，得到硅烷偶联剂的稀释溶液，滴加醋酸溶液调节 pH 值为 5。将 2 g LZFO 加入到溶液中，水浴加热 50 ℃，进行超声搅拌 4.5 h 后过滤，于55 ℃干燥 24 h。

1.5 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的制备

分别取与 LZFO 质量比为 5%、10% 和 15%（LZFO 为 100）的苯胺溶于 25 mL CCl_4 中，搅拌 30 min，形成 A 溶液，将一定量的 APS（$n_{An}:n_{APS}=1:1$）、2 mL 含量为 37% 的 HCl（$c_{HCl}=1$ mol/L）和 1 g 经硅烷偶联剂处理的 LZFO 溶液溶于 25 mL 蒸馏水中，超声 30 min，形成 B 溶液。将水相 B 溶液缓慢地加入到有机相 A 溶液中，形成有机相和水相界面，室温下静止 24 h，水相呈墨绿色，抽滤，并用无水乙醇和水反复洗涤，直到抽滤液为无色为止，50 ℃下干燥 12 h 得产物。

2 结果与讨论

2.1 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料结构设计原理

LZFO 和线型 PANI 不仅损耗方式不同，而且有着不同的吸收频率范围，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料结构原理如图 1 所示，将线型 PANI 接枝到 LZFO 表面的结构中，纤维状 PANI 不会对 LZFO 产生电磁屏蔽，两者可以充分发挥各自的吸波作用，从而达到拓宽吸收频带的目的；并且这种结构中，纤维状 PANI 在发挥自身吸波作用的同时还能够充当电磁波传输通道的作用，电磁波可以经由线型 PANI 传向 LZFO，进一步消耗电磁波的能量，充分发挥线型 PANI 与 LZFO 之间的协同作用，达到有效降低电磁波反射率、增强对电磁波吸

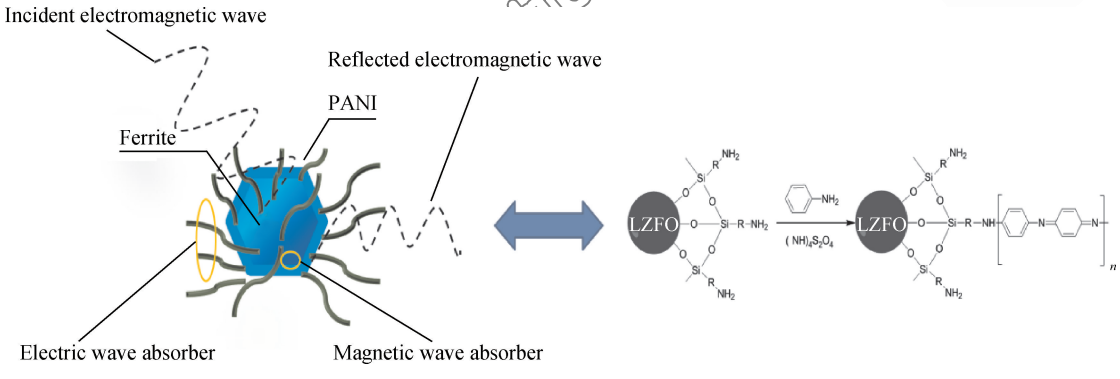


图 1 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料结构原理

Fig. 1 Structure principle of PANI nanofibers/LZFO composites

http://hcxb.buaa.edu.cn

收的目的。

2.2　PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料结构

图 2 为 PANI、LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 FTIR 谱图。从 LZFO 的 FTIR 谱图中可以看出，3 429 cm^{-1} 附近的吸收峰是 LZFO 表面吸附水后羟基化形成的 —OH 和硅烷偶联剂的硅醇键与 LZFO 表面的—OH 形成羟基二聚体的伸缩振动吸收峰；1 613 cm^{-1} 处为氨基的弯曲振动吸收峰，其伸缩振动吸收峰应该在 3 300～3 500 cm^{-1}处，与—OH 的伸缩振动吸收峰发生了重叠；1 380 cm^{-1}处的吸收峰为—CH_2—弯曲振动吸收峰，1 055 cm^{-1}处的吸收峰为 Si—O 的伸缩振动吸收峰。由此可知，硅烷偶联剂 KH550 已经接枝在 LZFO 表面。

从 PANI 的 FTIR 谱图可以看出，1 594 cm^{-1} 和 1 513 cm^{-1}处分别归属于醌式(Q)和苯环(B)的 C═C伸缩振动吸收峰，1 306 cm^{-1}和1 259 cm^{-1}处分别为 B 的 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动吸收峰，1 157 cm^{-1}处为 N═Q═N 的振动吸收峰，故可知制得的 PANI 以掺杂态的形式存在[16]。

从 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 FTIR 谱图可以看出，1 573 cm^{-1}和 1 491 cm^{-1}分别归属于醌式(Q)和苯环(B)的 C═C 伸缩振动吸收峰，1 309 cm^{-1}和1 238 cm^{-1}处分别为 B 的 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动吸收峰，1 136 cm^{-1}处为 N═Q═N 的振动吸收峰，578 cm^{-1}和 446 cm^{-1}处出现的吸收峰对应于 LZFO 中的 M—O (M＝Fe，Li，Zn)键的伸缩振动峰，说明样品含有 PANI 和 LZFO，与纯 PANI 相比，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的吸收峰有一定程度的红移，苯胺在硅烷改性后的 LZFO 表面以硅烷的 NH_2 端基为起点进行聚合，硅烷偶联剂在其中起到了连接 LZFO 与 PANI 的桥梁作用，因此 LZFO 和 PANI 之间发生了化学作用，这种作用导致了 PANI 分子链电子离域作用增强，密度降低，电子跃迁能隙降低，表现为特征吸收峰红移，即向低频方向移动。进一步说明产物由 PANI 经化学键接枝在 LZFO 表面而不是简单的物理共混。

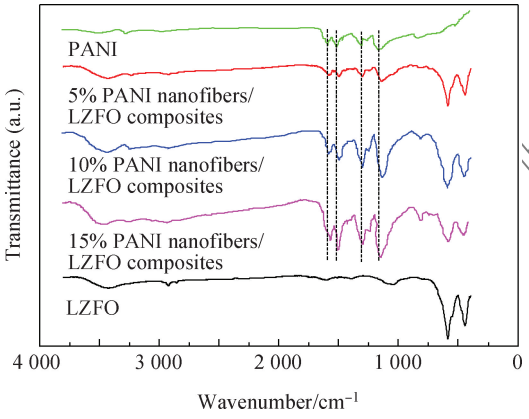
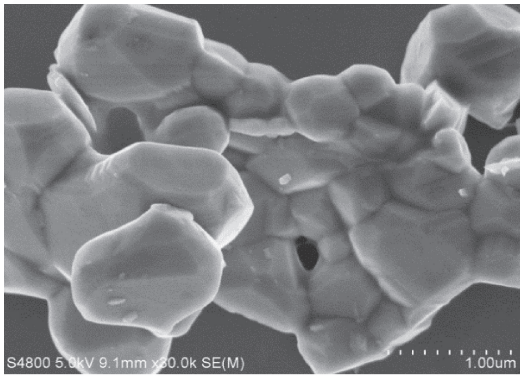


图 2　PANI、LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 FTIR 谱图

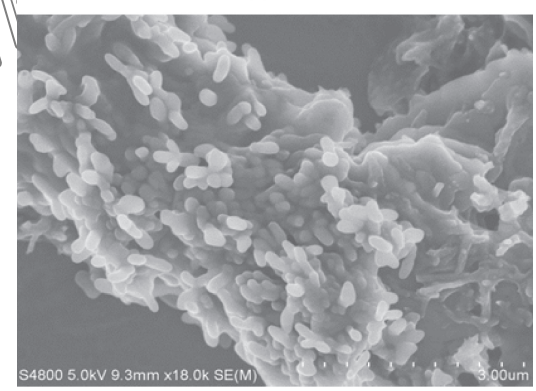
Fig. 2　FTIR spectra of PANI, LZFO and PANI nanofibers/LZFO composites

2.3　LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料形貌

图 3(a)为采用溶胶-凝胶法制备的 LZFO 的 SEM 照片。可见，LZFO 颗粒为不规则几何体，粒径为微米级，这是由于随着煅烧温度的不断提高，前期溶胶-凝胶法所得的纯 LZFO 纳米颗粒将不断长大，与其他相邻颗粒不断结合，最终生长为微米级 LZFO 颗粒。图 3(b)为 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 SEM 照片。可以看出，纤维状 PANI 接枝在 LZFO 表面，片状深色的为 LZFO，纤维状颜色较浅的为 PANI，苯胺以 LZFO 为生长基点，



(a) LZFO



(b) PANI nanofibers/LZFO composites

图 3　LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of LZFO and PANI nanofibers/LZFO composites

http://fhcxb.buaa.edu.cn

发生聚合反应，形成纤维状 PANI，由此可以判定 PANI 已经与 LZFO 复合在一起。

2.4 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料相结构

图 4 为 LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 XRD 谱图。插图为 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料 XRD 谱图的放大。LZFO 的衍射峰主要分布在 30.3°、35.5°、37°、43°、53.5°、57°、63°、71°和 74°处，分别与 LZFO 的(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)和(533)晶面的衍射峰对应，表明所得样品为纯的立方尖晶石型结构 LZFO。从 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料谱图可以看出，除具有与 LZFO 对应的衍射峰外，在 20°和 25.5°之间出现 2 个较宽的特征衍射峰，这是 PANI 部分结晶的特征衍射峰。PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料同时出现了 LZFO 和 PANI 的特征衍射峰，并且衍射峰强度无变化。这表明 LZFO 表面接枝 PANI 纤维结构中 LZFO 的晶型和结构没有发生变化，同时衍射峰强度也不会产生变化。

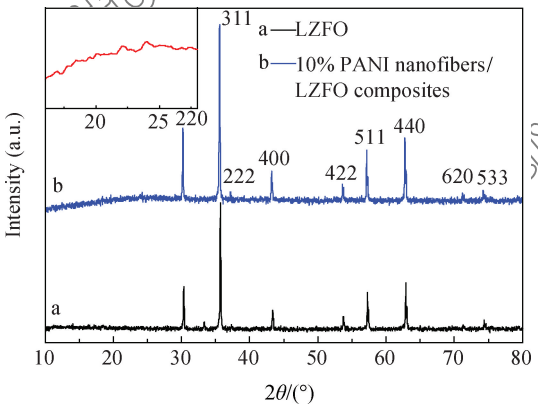


图 4 LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of LZFO and PANI nanofibers/LZFO composites

2.5 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料电磁性能

衡量吸波材料吸波能力大小的依据是阻抗匹配程度和能量衰减能力[17]。而吸波材料的阻抗匹配和能量衰减是由材料本身的介电常数(实部 ε'、虚部 ε'')和磁导率(实部 μ'、虚部 μ'')决定的。因此可以通过调节电磁参数来提高材料的吸波性能。图 5(a)和图 5(b)分别为 PANI、LZFO、不同质量分数 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 ε' 和 ε'' 随频率的变化曲线。可以看出，PANI 的 ε' 和 ε'' 比 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料和 LZFO 的 ε' 和 ε'' 都要高，这是因为 PANI 为介电损耗性材料，电损耗性好，而 LZFO 是磁损耗性材料[18-19]，电损耗性很差，所以 PANI 的 ε' 和 ε'' 值最大，LZFO 的 ε' 和 ε'' 值最小，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 ε' 和 ε'' 值介于两者之间，并且由图 5(a)和图 5(b)可以看出，随着 PANI 含量的增加，ε' 和 ε'' 随之变大，由于 PANI 纤维较小的密度和逾渗值，使其在基体中易于形成逾渗导电网络，因而具有较高的介电常数和介电损耗，因此 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料与 LZFO 相比，电损耗功率大。图 5(c)和图 5(d)分别为 PANI、LZFO、不同质量分数 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 μ' 和 μ'' 随频率变化的曲线。可以看到，磁损耗型纯 LZFO 的 μ' 和 μ'' 值最大，PANI 的 μ' 和 μ'' 非常小，这是由于纯介电损耗材料，磁损耗基本不存在，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料与 LZFO 的 μ' 和 μ'' 对应曲线的变化趋势较为接近，磁导率实部 μ' 基本没有变化，质量分数为 5% 和 10% PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料虚部 μ'' 略微变化，这是由于 PANI 以纤维结构接枝在 LZFO 表面，这种结构基本不会破坏 LZFO 颗粒与颗粒之间的接触，因此颗粒之间仍可产生连续磁性涡流，故其复磁导率基本没有很大的变化，15% PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的虚部 μ'' 最大值为 0.8，相比纯 LZFO 下降较多，这是由于随着 PANI 质量分数的增加，纤维状 PANI 容易把 LZFO 覆盖在表面形成导电网络，不利于电磁波进一步传入 LZFO，产生一定的屏蔽作用。同时，从图 5(c)和图 5(d)中也可看出，LZFO 和不同质量分数 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的 μ' 和 μ'' 随着频率的增加明显降低，这是一种频散效应。这主要是由于随着频率的增加，频率变化时间小于 LZFO 弛豫时间，引起 LZFO 的磁后效应，最终导致电磁参数的频散效应[20]，这种效应有利于实现阻抗匹配，对实现复合材料的宽频吸收非常有利。

2.6 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料吸波性能

根据传输线理论，对于单层材料构成的微波吸收体，电磁波垂直入射时其反射系数 R_L 为

$$R_L(\mathrm{dB}) = 20\lg\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \tag{1}$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh[\mathrm{j}(2\pi fd/c)\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}] \tag{2}$$

式中：d 为材料厚度；c 为光在真空中的速度；f 为电磁波的频率；μ_r 和 ε_r 分别为材料的复数相对磁导率和相对介电常数；Z_{in} 为吸波材料表面处的输入阻

http://fhclxb.buaa.edu.cn

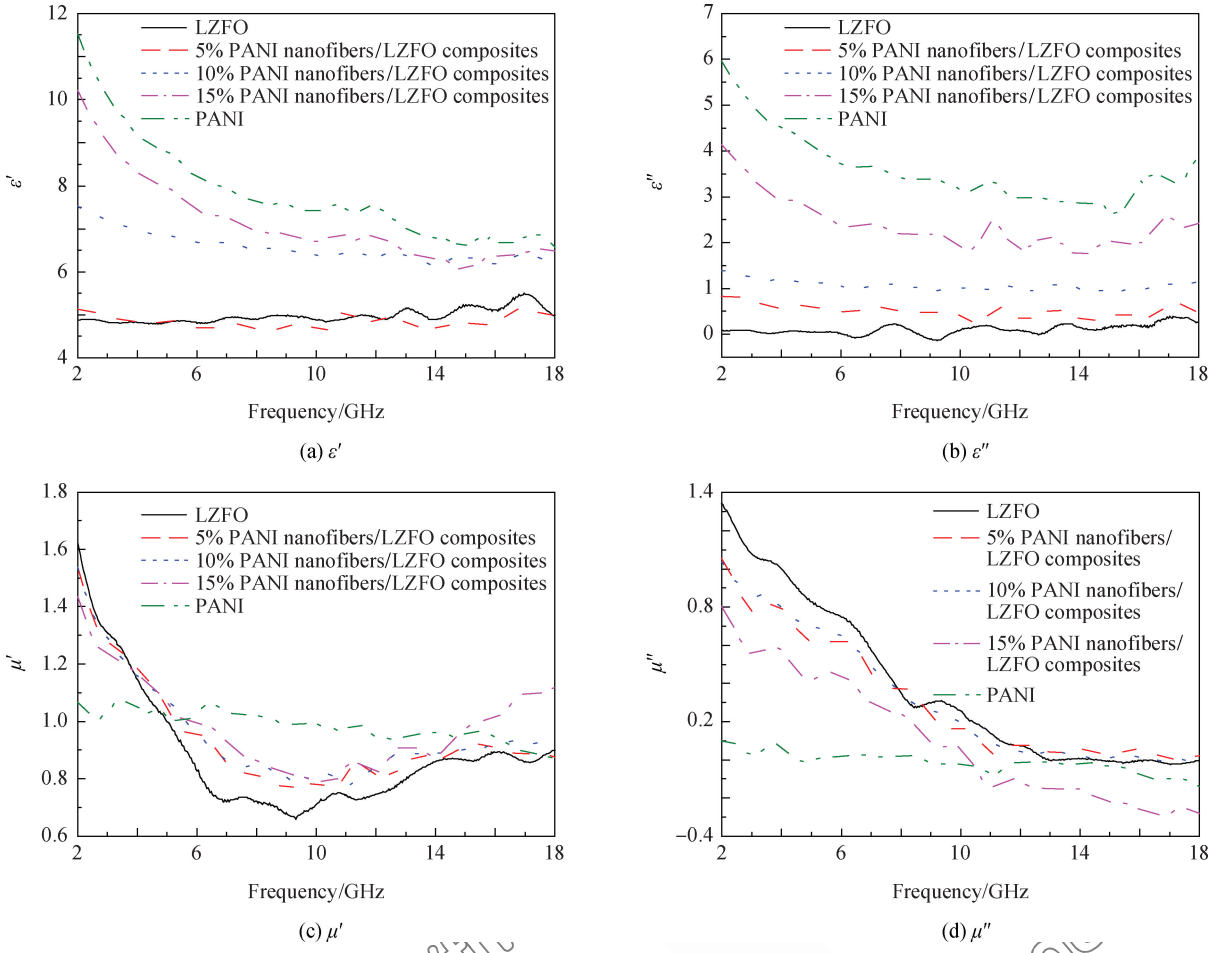


图 5　PANI、LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的电磁参数

Fig. 5　Electromagnetic parameters of PANI, LZFO and PANI nanofibers/LZFO composites

抗。将测量所得的电磁参量代入式(1)和式(2)，通过计算获得各样品的反射系数曲线，一般用电磁波反射率 $R<-10$ dB 的频带宽来表示材料的吸波性能。图 6 为 PANI、LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的电磁波反射率。可以看出，纯 PANI 和 LZFO 在 2～18 GHz 之间 $R<-10$ dB 波段只有 1 个，分别为 3.4～5.0 GHz 和 2.5～6.5 GHz，波段最大反射吸收值可分别达到 −19 dB 和 −33.1 dB，而不同质量分数 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料在 2～18 GHz 之间都有 2 个波段 $R<-10$ dB，这可能是由于磁损耗型 LZFO 的介电常数很小，当与电损耗型 PANI 纤维复合后，电磁参数得到调节，在 2 个波段都符合阻抗匹配条件，电磁波的反射率降低，增加了吸收频带范围。当 PANI 质量分数为 10%时，复合材料的吸波性能最好，在 2.5～5.5 GHz波段和 14.5～16.5 GHz 波段的 R 值都小于 −10 dB，在 2.5～5.5 GHz 波段最大反射值达到 −20.7 dB，在 14.5～16.5 GHz 波段的最大反射吸收值可达到 −33.8 dB。表明电损耗型 PANI 和磁损耗型的 LZFO 的损耗方式不

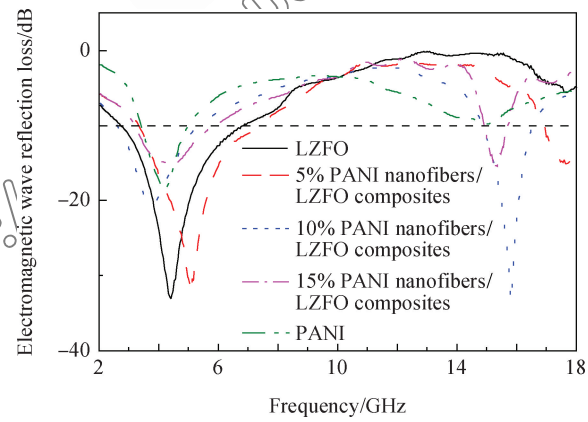


图 6　PANI、LZFO 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的电磁波反射率

Fig. 6　Electromagnetic wave reflection loss of PANI, LZFO and PANI nanofibers/LZFO composites

同，将两者进行复合，通过改变 PANI 的质量分数可调节复合材料的电磁参数，将适量的 PANI 纤维接枝在 LZFO 表面，可以充分发挥两者的吸波作用；并且 PANI 纤维在发挥自身电损耗的基础上还可以作为传输通道，使电磁波经由 PANI 向 LZFO 传导。这使得电磁波与纤维、纤维与粒子间的电磁耦合作用增强，形成连续的微波吸收层，因而提高吸波材料对电磁波的吸收能力。

3 结 论

（1）采用溶胶凝胶法制备锂锌铁氧体（$Li_{0.435}Zn_{0.195}Fe_{2.37}O_4$，LZFO），界面聚合法制备纯聚苯胺（PANI），PANI 纤维接枝在 LZFO 表面。测试结果表明，在 2～18 GHz，PANI 电磁波反射率 $R<-10$ dB 的波段为 3.4～5.0 GHz，LZFO 在 $R<-10$ dB 的波段为 2.5～6.5 GHz。对比发现，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料的吸波性能更加优良，不同质量分数 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料有 2 个吸收波段的电磁波反射率 $R<-10$ dB，其中当 PANI 质量分数为 10%时综合吸波性能最好，在 2.5～5.5 GHz 波段和 14.5～16.5 GHz 波段的 R 值都小于－10 dB，其最大吸收峰可达到－33.8 dB。

（2）PANI 属于电损耗型吸波材料，具有较大的复介电常数实部与虚部，而 LZFO 为磁损耗型吸波材料。因此，将 PANI 纤维接枝在 LZFO 表面的这种结构，可以充分发挥两者各自的吸波特性，并且纤维状的 PANI 还可以作为传输通道，将电磁波传向 LZFO 进一步吸收，充分发挥两者协同作用，这种复合结构弥补了单一吸波材料无法满足对吸波材料“薄、轻、宽、强”需求的缺陷。

参考文献：

[1] 刘顺华，刘军民，董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京：化学工业出版社，2007：7.
LIU S H，LIU J M，DONG X L. Electromagnetic shielding and absorbing materials[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2007：7 (in Chinese).

[2] 秦嵘，陈雷. 国外新型隐身材料研究动态[J]. 宇航材料工艺，1997(4)：17-19.
QIN R，CHEN L. Recent development of study on new stealthy materials abroad[J]. Aerospace Materials & Technology，1997(4)：17-19 (in Chinese).

[3] ZHAO H L. RCS reduction for multilayer coated hemispherical structures using float genetic algorithms[C]//2002 China-Japan Joint Meeting on Microwaves (CJMW'2002). Xi'an：Institute of Electrical and Electronics Engineers，2002：325-329.

[4] WANG C，SHEN Y，WANG X，et al. Synthesis of novel NiZn-ferrite/polyaniline nano compomposites and their microwave absorption properties[J]. Materials Science in Semiconductor Processing，2013，16(2)：77-82.

[5] MOHAMED M B，El-SAYED K. Structural，magnetic and dielectric properties of PANI-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.5}Cr_{0.5}O_4$ nanocomposite[J]. Composites Part B：Engineering，2014，56(3)：270-278.

[6] 熊国宣，邓雪萍，曾东海，等. 羰基铁粉/聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯胺复合吸波剂的制备与性能[J]. 复合材料学报，2008，25(4)：35-39.
XIONG G X，DENG X P，ZENG D H，et al. Property and preparation of carbonyliron powder/polymethacrylate/polyaniline composite absorbents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(4)：35-39 (in Chinese).

[7] 孔德明，胡慧芳，冯建辉，等. 掺杂聚苯胺吸波材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程，2000，16(3)：169-171.
KONG D M，HU H F，FENG J H，et al. Studies on microwave absorption properties of dopedpolyaniline[J]. Polymer Materials Science and Engineering，2000，16(3)：169-171 (in Chinese).

[8] SNOOK G A，KAO P，BEST A S. Conducting polymer based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources，2011，196(1)：1-12.

[9] ZHAO X，ZHANG Q H，CHEN D J. Enhanced mechanical properties of grahene-based poly (vinylalcohol) composites[J]. Macromolecules，2015，43(5)：57-63.

[10] 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.
MAO W M，FANG K，WU Q Y，et al. Conductive polyaniline/iron carbonyl powder composite material for wave absorbing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(1)：11-14 (in Chinese).

[11] 艾伦弘，蒋静. 聚苯胺/$ZnFe_2O_4$ 纳米复合物的制备与表征[J]. 应用化学，2010，27(1)：92-95.
AI L H，JIANG J. Preparation and characterization of polyaniline/$ZnFe_2O_4$ nanocomposite[J]. Applied Chemistry，2010，27(1)：92-95 (in Chinese).

[12] JING H X，LI Q L，YE Y. et al. Preparation and microwave adsorption properties of core-shell structured barium titanate/polyaniline composite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2013，332(2)：10-14.

[13] WANG W J，GUMFEKAR S P，JIAO Q J，et al. Ferrite-grafted polyaniline nanofibers as electromagnetic shielding materials[J]. Journal of Materials Chemistry C，2013，1(16)：2851-2859.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[14] TING T H, WU K H. Synthesis, characterization of polyaniline/$BaFe_{12}O_{19}$ composites with microwave-absorbing properties[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(15): 2160-2166.

[15] APHESTEGUY J C, DAMIANI A, DIGIOVANNI D, et al. Microwave absorption behavior of a polyaniline magnetic composite in the X-band[J]. Physica B, 2012, 407(16): 3168-3171.

[16] 刘建华，周新楣，李松梅，等. 羰基铁/导电聚苯胺微管复合材料的电磁性能[J]. 复合材料学报，2005，22(3)：70-74.
LIU J H, ZHOU X M, LI S M, et al. Electromagnetic properties of carbonyliron/polyaniline microtubules[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 70-74 (in Chinese).

[17] 李黎明，徐政. 吸波材料的微波损耗机理及结构设计[J]. 现代技术陶瓷，2004，13(2)：31-34.
LI L M, XU Z. Physical mechanisms of the absorbing function in microwave-absorbing material and its composite design [J]. Modern Technical Ceramics, 2004, 13(2): 31-34 (in Chinese).

[18] NAKAMURA T, MIYAMOTO T, YAMADA Y. Complex permeability spectra of polycrystalline Li-Zn ferrite and application to EM-wave absorber[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 256(1-3): 340-347.

[19] YUSOFF A N, ABDULLAH M H. Microwave electromagnetic and absorption properties of some LiZn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 269(2): 271-280.

[20] 赵海涛，马瑞廷，于洪浩，等. 羰基铁/聚苯乙烯复合材料的制备及微波吸收性能[J]. 功能材料，2011，42(增刊)：299-301.
ZHAO H T, MA R T, YU H H, et al. Preparation and microwave-absorbing properties for the composites of carbonyl iron/polystyrene composites[J]. Functional Materials, 2011, 42(Suppl.): 299-301 (in Chinese).

Preparation and property of polyaniline nanofibers/lithium zinc ferrite composite absorbents

LI Lin, YAO Zhengjun*, ZHOU Jintang

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Lithium zinc ferrite ($Li_{0.435}Zn_{0.095}Fe_{2.37}O_4$, LZFO) was prepared by sol-gel method and interfacial polymerization method was used to prepare pure polyaniline (PANI) and PANI nanofibers/LZFO composites. The phase, structure and microwave absorption property of the materials were analyzed and characterized by SEM, XRD, FTIR and vector network analyzer (PNA). The results show that the samples are PANI, LZFO and different ratio of PANI nanofibers/LZFO composites. In the range of 2-18 GHz, PANI nanofibers/LZFO composites emerge two bands corresponding to electromagnetic wave reflection loss below −10 dB. The PANI nanofibers enhance the wave-absorbing property and widen the wave-absorbing band of PANI nanofibers/LZFO composites compared with PANI and LZFO. When the mass fraction of PANI nanofibers for PANI nanofibers/LZFO composites is 10%, the composites get the best comprehensive wave-absorbing properties. The peak of absorption could reach −33.8 dB and the bands corresponding to electromagnetic wave reflection loss below −10 dB lay in 2.5-5.5 GHz and 14.5-16.5 GHz. While the PANI and LZFO only emerge one band corresponding to electromagnetic wave reflection loss below −10 dB. Therefore, the electromagnetic parameter is adjusted and the microwave absorption property improves through grafting PANI nanofibers with ferrite.

Keywords: polyaniline nanofiber; lithium zinc ferrite; interfacial polymerization; composites; electromagnetic parameter; microwave absorption property

http://fhclxb.buaa.edu.cn