



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105862145 B

(45)授权公告日 2018.04.03

(21)申请号 201610244974.3

(22)申请日 2016.04.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105862145 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(73)专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

专利权人 中国人民解放军63975部队

(72)发明人 王志华 赵琳 余建华 王普红

郭磊 丁志军 杜斌

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 何俊玲

(51)Int.Cl.

D01D 5/00(2006.01)

D04H 1/728(2012.01)

D01F 8/18(2006.01)

审查员 庄昌明

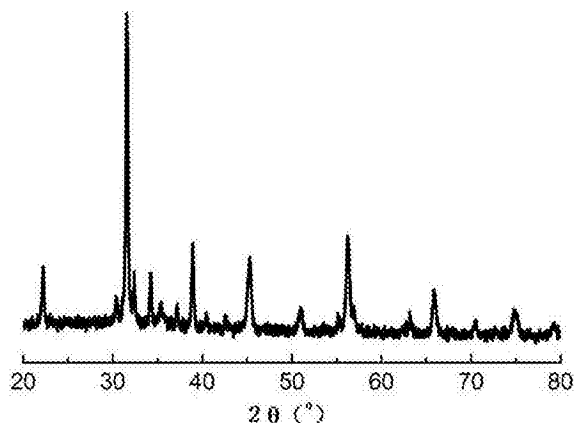
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种壳层-芯层结构纳米复合吸波材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料及其制备方法,该吸波材料的化学式表示为 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 。该吸波材料的制备方法是:用M硝酸盐及硝酸铁、聚乙烯吡咯烷酮及N,N-二甲基甲酰胺按比例配成壳层纺丝液;用乙酸钡、钛酸丁酯为原料,聚乙烯吡咯烷酮、乙醇、冰醋酸及水按比例配成芯层纺丝液。将壳层纺丝液与芯层纺丝液进行同轴静电纺丝,得到复合前驱体纤维;经600-800℃焙烧,得到壳层-芯层结构 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合纤维。该材料在2~18GHz的频率范围内最小反射损耗达到-23.64dB,有效频带宽度为1.36GHz。本制备方法工艺简单、物质均一稳定、工艺可控性高。



1. 一种壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料的方法,具体步骤如下:

A. 室温下,将混合硝酸盐、聚乙烯吡咯烷酮和N,N-二甲基甲酰胺按比例混合配制壳层溶液,其中硝酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺质量比为1:1-3:10-15;

所述混合硝酸盐是二价硝酸盐 $M(NO_3)_2$ 、硝酸铁的混合物,其中 M^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比为1:12,其中 M^{2+} 代表二价金属离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 中的一种;

B. 将聚乙烯吡咯烷酮、乙醇、乙酸钡、钛酸四丁酯、冰醋酸及水按比例混合配制芯层溶液,其中聚乙烯吡咯烷酮、乙醇、乙酸钡、钛酸四丁酯、冰醋酸、水的质量比为1:8-12:2-5:2-5:5-8:1-3;并且乙酸钡与钛酸四丁酯的摩尔比为1:1;

步骤A和步骤B中所述的聚乙烯吡咯烷酮的分子量为100000-130000;

C. 将上述壳层溶液置于同轴静电纺丝外管,芯层溶液置于同轴静电纺丝内管,分别作为同轴静电纺丝外层与内层;外管使用16号针头、内管8号针头,进行静电纺丝,其工艺参数为:电压10-20kV,内外层推进速度0.3-2mL/h,接收距离10-20cm,转速200-500rpm,纺丝温度25-40℃;得到复合前驱体纤维;

D. 将步骤C得到的复合前驱体纤维于50-100℃烘干;然后以1-5℃/min的升温速率升至600-800℃焙烧1-5h,以1-5℃/min降温速率将至室温,得到 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 纳米复合纤维;其中 M^{2+} 代表二价金属离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 中的一种;该纳米复合纤维材料为壳层-芯层结构,其外层直径为160-180nm,内层直径为40-80nm,纤维粗细均匀,表面光滑。

一种壳层-芯层结构纳米复合吸波材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学纤维吸波材料领域,具体涉及壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 是一种铁磁材料,具有高的矫顽力、较大的饱和磁化强度和优异的化学稳定性等优点,被广泛应用于磁记录器件、微波吸收材料等领域。

[0003] 钛酸钡 (BaTiO_3) 是一种铁电材料,具有高的介电常数、优良的铁电和压电性能,具有化学稳定性好、成本低廉等特点,钛酸钡材料可应用于消除电磁污染危害、防止电磁干扰以及电磁信息暴露等方面,但它们存在吸收频带窄、吸收强度低等缺点。

[0004] 目前,单一的材料很难满足不同形式的需求,纳米材料发展趋于多元化,对于吸波材料,将铁氧体吸波剂(锶铁氧体、镍铁氧体等)和介质陶瓷类吸波剂(钛酸钡、碳化硅、氮化硅等)相结合,可使复合材料的相对磁导率约等于相对介电常数,可提高材料的吸波性能。常用材料复合的方法有很多,主要包括同轴静电纺丝法、原位复合法、共混法等。其中,同轴静电纺丝技术可以制得壳-核型纤维,具有选择范围宽、复合效率高、装置简便、成本低廉、工艺可控性高等特点,渐渐成为制备纳米复合纤维材料的主要途径之一。

[0005] 专利CN104987056将镍铜锌铁氧体及秘系类钙钛矿铁电陶瓷通过球磨方法混合,获得铁-铁电复合材料,但球磨过程中金属氧化物颗粒易产生自聚现象,且过程冗杂。

[0006] 专利CN102093045采用均匀共沉淀异相包覆法制备核壳结构钛酸钡-钡铁氧体复合粉体材料,但由于各金属的沉淀值不一样,反应条件要求苛刻。

[0007] 文献Avinash B, Yiu W M, Rattikorn Y, Sujitra U. RSC Adv, 2014, 4: 55217-55223中,通过共混法制备 BaTiO_3 、 CoFe_2O_4 复合前驱体纺丝液,通过静电纺丝方法将 BaTiO_3 、 CoFe_2O_4 复合,并检测其磁电性能。但经过表征发现,复合产物中存在不确定物质,产品的纯度对最终的性能影响较大。

[0008] 目前,采用同轴静电纺丝制备壳层-芯层结构铁氧体/钛酸钡纳米复合纤维材料并应用于微波吸波领域的研究未见报道。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料及其制备方法,该材料应用于微波吸波领域。

[0010] 本发明的技术方案是,利用同轴静电纺丝技术来制备 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 复合前驱体纤维,经高温煅烧,得到具有壳层-芯层结构的复合纳米纤维。本方法制备的产品均一稳定,工艺可控性高,没有不确定物质存在。

[0011] 本发明提供的壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料,可表示为 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$,其中 M^{2+} 代表二价金属离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 中的一种;该纳米复合纤维材料为壳层-芯层结构,其外层直径为160-180nm,内层直径为40-80nm,纤维粗细均匀,表面光滑。

[0012] 上述壳层-芯层结构纳米复合纤维吸波材料的制备方法,具体步骤如下:

[0013] A. 室温下,将混合硝酸盐、聚乙烯吡咯烷酮和N,N-二甲基甲酰胺按比例混合配制壳层溶液,其中硝酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺质量比为1:(1-3):(10-15);

[0014] 所述混合硝酸盐是二价硝酸盐 $M(NO_3)_2$ 、硝酸铁的混合物,其中 M^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比为1:12,其中 M^{2+} 代表二价金属离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 中的一种;

[0015] B. 将聚乙烯吡咯烷酮、乙醇、乙酸钡、钛酸四丁酯、冰醋酸及水按比例混合配制芯层溶液,其中聚乙烯吡咯烷酮、乙醇、乙酸钡、钛酸四丁酯、冰醋酸、水的质量比为1:(8-12):(2-5):(2-5):(5-8):(1-3);并且乙酸钡与钛酸四丁酯的摩尔比为1:1;

[0016] 所述壳层溶液与芯层溶液中所用的聚乙烯吡咯烷酮为有机高分子助纺剂,其分子量为100000-130000;

[0017] C. 将上述壳层溶液置于同轴静电纺丝外管,芯层溶液置于同轴静电纺丝内管,分别作为同轴静电纺丝外层与内层;外管使用16号针头、内管8号针头,进行静电纺丝,其工艺参数为:电压10-20kV,内外层推进速度0.3-2mL/h,接收距离10-20cm,转速200-500rpm,纺丝温度25-40℃;得到复合前驱体纤维;

[0018] D. 将步骤C得到的复合前驱体纤维于50-100℃烘干;然后以1-5℃/min的升温速率升至600-800℃煅烧1-5h,以1-5℃/min降温速率将至室温,得到 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 纳米复合纤维。

[0019] 本发明的基本原理是:将含有 M^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶液与含有Ba、Ti的溶液,利用同轴静电纺丝技术,得到 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 复合前驱体纤维,再经高温热处理,得到具有壳层-芯层结构的 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 复合纳米纤维。

[0020] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果:

[0021] 1. 首次采用纺丝发制备 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 纳米复合纤维,该方法操作简单、物质均一稳定、工艺可控性高。

[0022] 2. 制备的 $MFe_{12}O_{19}/BaTiO_3$ 纳米复合纤维与单一 $SrFe_{12}O_{19}$ 、 $BaTiO_3$ 材料的吸波性能进行相比,复合材料表现出了“厚度薄、频带宽、吸收强”的优势,其吸波性能远优于单一 $SrFe_{12}O_{19}$ 、 $BaTiO_3$ 材料。

附图说明

[0023] 图1是实施例1复合纤维样品的X-射线衍射(XRD)照片;

[0024] 图2是实施例1复合前驱体纤维样品的扫描电镜(SEM)照片;

[0025] 图3是实施例1复合纤维样品的透射电镜(TEM)照片;

[0026] 图4是实施例2复合前驱体纤维样品的扫描电镜(SEM)照片;

[0027] 图5是实施例3复合纤维样品的透射电镜(TEM)照片;

[0028] 图6是对比例中的复合纤维与单一 $SrFe_{12}O_{19}$ 纳米纤维反射损耗对比图。

具体实施方案

[0029] 实施例1

[0030] A. 称取0.021g硝酸锶、0.484g硝酸铁、0.75g聚乙烯吡咯烷酮与5mL N,N-二甲基甲酰胺混合,室温搅拌均匀至完全溶解,得到均一稳定的壳层溶液;

[0031] B.称取0.35g PVP、3.5mL乙醇、0.75g醋酸钡、1mL钛酸四丁酯、2mL冰醋酸与1mL水，室温搅拌均匀至完全溶解，即得到均一稳定的芯层溶液。

[0032] C.将5mL壳层溶液与5mL芯层溶液分别置于同轴静电纺丝外管与内管中，作为同轴静电纺丝外层与内层纺丝液，使用16号外喷针头、8号内喷针头，进行同轴静电纺丝，电压10kV，内外层推进速度0.3mL/h，接收距离15cm，转速1000rpm，纺丝温度30℃，得到复合前驱体纤维；

[0033] D.将步骤C得到的复合前驱体纤维放入干燥箱中100℃干燥24h，干燥后，放入马弗炉中，升温速率1℃/min，750℃恒温1h，降温速率1℃/min，降温至200℃常温冷却，即可得到SrFe₁₂O₁₉/BaTiO₃纳米复合纤维。

[0034] 产品经X射线衍射(图1)鉴定为SrFe₁₂O₁₉与BaTiO₃复合材料，通过SEM扫描电镜图(图2)观察出复合前驱体纤维直径为100nm，通过TEM透射电镜图(图3)观察出产品为壳层-芯层结构，其外层直径为160-180nm，内层直径为40-80nm。

[0035] 实施例2

[0036] A.称取0.021g硝酸锶、0.484g硝酸铁、1.5g聚乙烯吡咯烷酮与7.5mL N,N-二甲基甲酰胺混合，室温搅拌均匀至完全溶解，得到均一稳定的壳层溶液；

[0037] B.称取0.35g PVP、3.5mL乙醇、1.0g醋酸钡、1.3mL钛酸四丁酯、2.8mL冰醋酸与1.3mL水，室温搅拌均匀至完全溶解，即得到均一稳定的芯层溶液。

[0038] C.将5mL壳层溶液与5mL芯层溶液置于同轴静电纺丝内管中，分别作为同轴静电纺丝外层与内层，使用16号外喷针头、8号内喷针头，进行同轴静电纺丝，电压18kV，内外层推进速度1mL/h，接收距离10cm，转速1000rpm，纺丝温度30℃，得到复合前驱体纤维；

[0039] D.将步骤C得到的复合前驱体纤维放入干燥箱中100℃干燥24h，干燥后，放入马弗炉中，升温速率5℃/min，800℃恒温1h，降温速率5℃/min，降温至200℃常温冷却，即可得到SrFe₁₂O₁₉/BaTiO₃纳米复合纤维。

[0040] 产品通过SEM扫描电镜图(图4)观察出复合前驱体纤维直径为200nm。

[0041] 实施例3

[0042] A.称取0.021g硝酸锶、0.484g硝酸铁、0.75g聚乙烯吡咯烷酮与5mL N,N-二甲基甲酰胺混合，室温搅拌均匀至完全溶解，得到均一稳定的壳层溶液；

[0043] B.称取0.35g PVP、3.5mL乙醇、0.75g醋酸钡、1mL钛酸四丁酯、2mL冰醋酸与1mL水，室温搅拌均匀至完全溶解，即得到均一稳定的芯层溶液。

[0044] C.将5mL壳层溶液与5mL芯层溶液置于同轴静电纺丝内管中，分别作为同轴静电纺丝外层与内层，使用16号外喷针头、8号内喷针头，进行同轴静电纺丝，电压20kV，内外层推进速度2mL/h，接收距离20cm，转速1000rpm，纺丝温度30℃，得到复合前驱体纤维；

[0045] D.将步骤C得到的复合前驱体纤维放入干燥箱中100℃干燥24h，干燥后，放入马弗炉中，升温速率1℃/min，650℃恒温1h，降温速率1℃/min，降温至200℃常温冷却，即可得到SrFe₁₂O₁₉/BaTiO₃纳米复合纤维。

[0046] 产品通过TEM透射电镜图(图5)中可观察出产品壳层-芯层结构，其外层直径为180-200nm，内层直径为50-90nm。

[0047] 对比例

[0048] 将实施例1中制备的SrFe₁₂O₁₉/BaTiO₃纳米复合纤维通过矢量网状分析仪进行测

试,同时通过静电纺丝制备单一 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维进行反射损耗对比。二者均以石蜡为基体材料,将样品与石蜡按照3:2的质量比混合,采用同轴环法制备样品,测量的频段为2~18GHz。复合纤维与单一 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维反射损耗对比,结果见图6。

[0049] 表1列出了 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合纤维、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维及 BaTiO_3 材料的吸波性能指标,由表1可见, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合纤维的吸波性能远优于单一 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 BaTiO_3 材料,是一种厚度薄、频带宽、吸收强的高性能吸波材料。

[0050] 表1

[0051]

样品	匹配厚度	有效频带宽度	最小反射损耗
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合纤维	2.2mm	1.36GHz	-23.64dB
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维	3.6mm	0.88GHz	-11.69dB
* BaTiO_3 材料	2mm	0	无有效吸收

[0052] *说明 BaTiO_3 材料的数据来自文献Qing Y C,Zhou W C,Luo F,Zhu D M.J.Magn.Magn.Mater.,2011,323:600-606中。

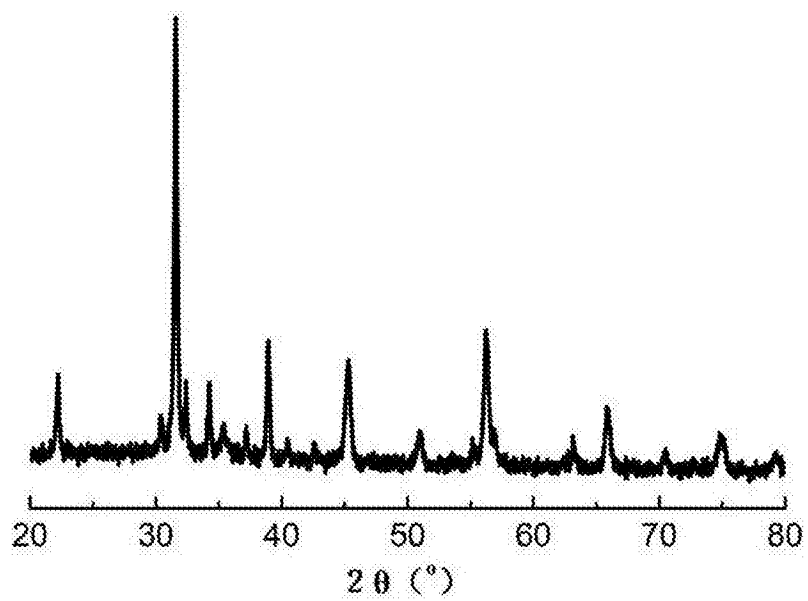


图1

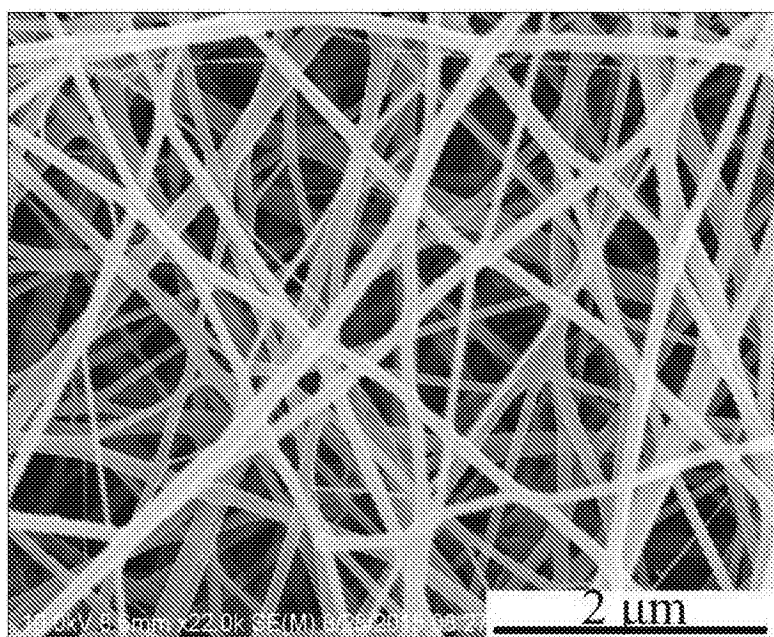


图2

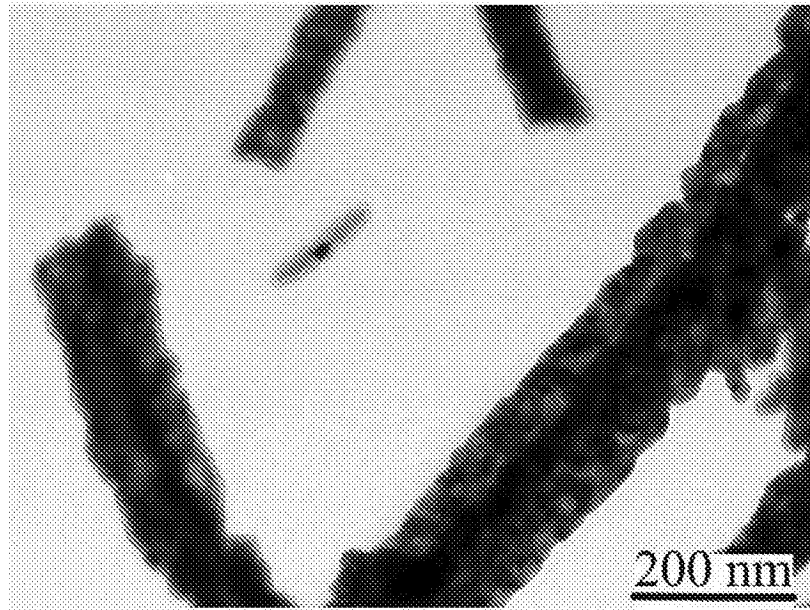


图3

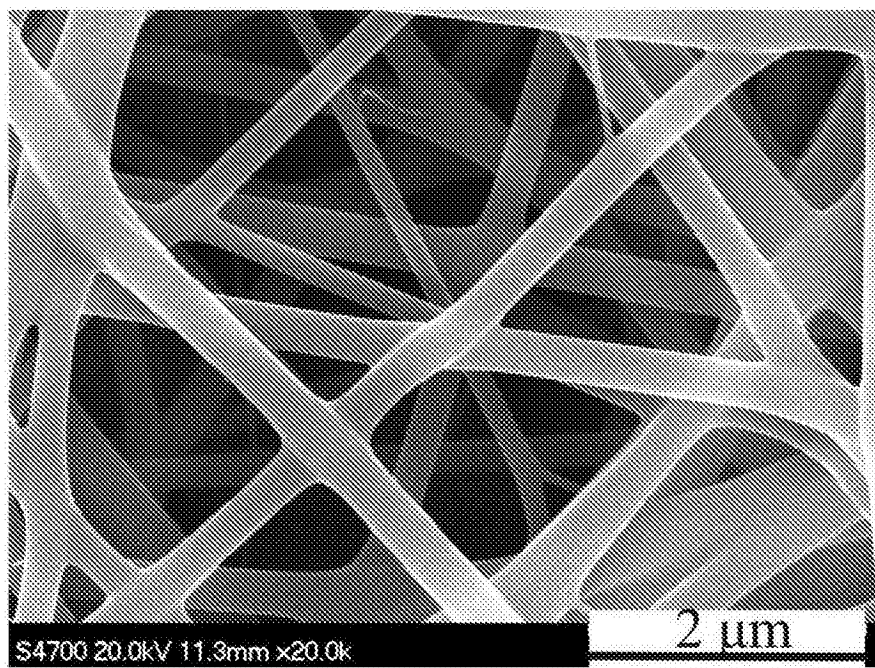


图4

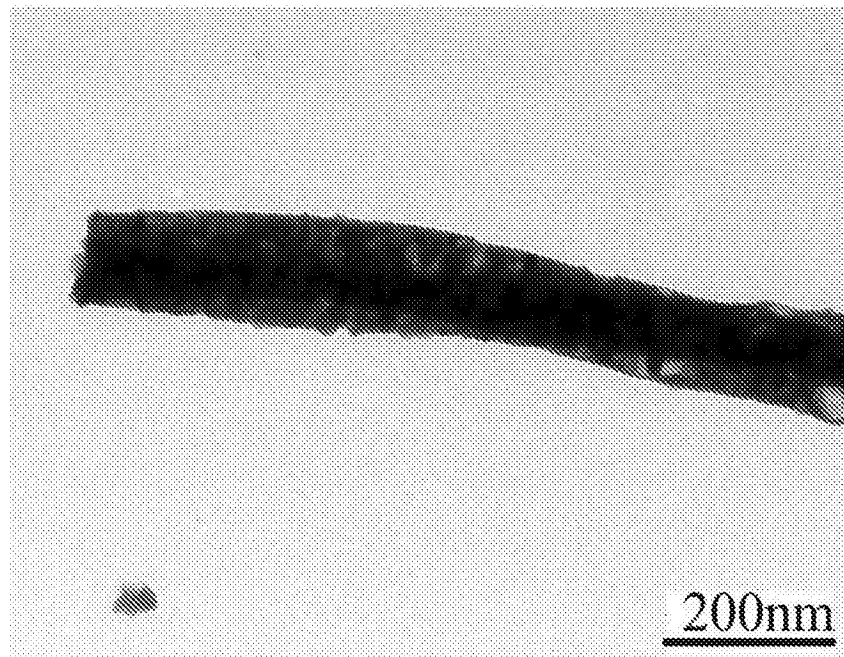


图5

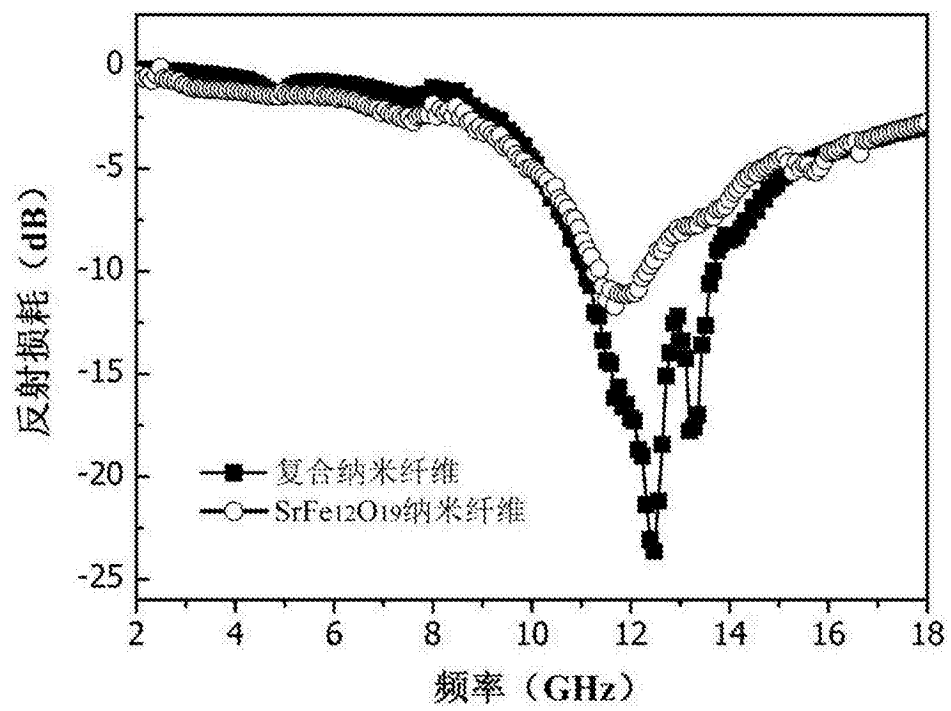


图6