



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114342012 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 12

(21) 申请号 202080059824.X

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22) 申请日 2020.08.24

代理人 蔡胜有 苏虹

(30) 优先权数据

62/893,872 2019.08.30 US

(51) Int. Cl.

H01F 1/34 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01F 1/37 (2006.01)

2022.02.23

H01F 41/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/047580 2020.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/041286 EN 2021.03.04

(71) 申请人 罗杰斯公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 张力 陈亚杰

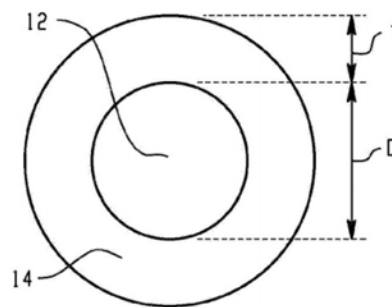
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

磁性颗粒、制造方法及其用途

(57) 摘要

在一个方面中,组合物包含多个磁性颗粒。所述磁性颗粒各自独立地包含具有式Ni_{1-x}M_xFe_{2+y}O₄的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及y=-0.5至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中所述铁镍壳包含铁、镍和任选的M。在另一个方面中,形成磁性颗粒的方法包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理,以形成在镍铁氧体芯上具有铁镍壳的多个磁性颗粒。在又一个方面中,复合材料可以包含磁性颗粒和聚合物。



1. 一种组合物, 包含:
多个磁性颗粒, 其中所述磁性颗粒各自独立地包含
具有式 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ 的镍铁氧体芯, 其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者; x为0至0.95, 以及 $y = -0.5$ 至0.5; 以及
至少部分包围所述芯的铁镍壳, 其中所述铁镍壳包含铁、镍和任选的M。
2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中M包括Zn或Co中的至少一者。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述镍铁氧体芯的平均晶粒尺寸为5纳米至100纳米、或10纳米至40纳米。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中x为0.05至0.95。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中M包括Co或Zn中的至少一者。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述壳不含氧。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述多个磁性颗粒包括不规则形状的颗粒、球形颗粒、椭圆形颗粒、棒状颗粒、薄片或纤维中的至少一者。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述多个磁性颗粒的中值D50颗粒尺寸为0.5微米至800微米、或0.5微米至100微米。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述壳的平均厚度为0.05微米至20微米、或0.1微米至10微米。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述多个磁性颗粒的至少一部分为小片状体; 其中所述小片状体具有0.5微米至100微米或者5微米至100微米的最长维度尺寸、或者0.05微米至1微米或者0.05微米至0.5微米的片厚度中的至少一者, 条件是所述最长维度尺寸大于所述片厚度。
11. 一种形成根据前述权利要求中任一项所述的组合物的方法, 包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理, 以形成在所述镍铁氧体芯上具有所述铁镍壳的所述多个磁性颗粒。
12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述热处理包括将所述镍铁氧体颗粒加热至300°C至1000°C或325°C至500°C的温度。
13. 根据权利要求11至12中任一项所述的方法, 其中所述氢气气氛还包含氮气或氩气中的至少一者。
14. 根据权利要求11至13中任一项所述的方法, 其中所述惰性气氛包含1体积%至10体积%的氢气和90体积%至99体积%的氩气或氮气。
15. 根据权利要求11至14中任一项所述的方法, 还包括通过高能球磨混合形成所述多个镍铁氧体颗粒; 其中所述高能球磨混合包括在容纳有多个硬化铬钢球的硬化铬钢小瓶中混合镍铁氧体前体化合物; 其中在高能球磨期间所述多个硬化铬钢球与所述镍铁氧体前体化合物的质量比为20:1至40:1。
16. 一种复合材料, 包含:
根据权利要求1至10中任一项所述的多个磁性颗粒; 和聚合物。
17. 根据权利要求16所述的复合材料, 其中所述聚合物包括以下中的至少一者: 含氟聚合物(例如, 聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE))、聚烯烃(例如, 聚乙烯(PE)、高密度聚乙烯(HDPE)或低密度聚乙烯(LDPE))、聚(亚芳基醚酮)(例如, 聚醚醚酮(PEEK))、聚(甲

基)丙烯酸烷基酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、或聚(醚砜)。

18. 根据权利要求16至17中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料包含:基于所述复合材料的总体积的10体积%至95体积%或者30体积%至70体积%的所述磁性颗粒;和基于所述复合材料的总体积的10体积%至90体积%或30体积%至70体积%的所述聚合物。

19. 根据权利要求16至18中任一项所述的复合材料,其中所述复合材料具有以下中的至少一者

在1GHz、或0.5吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的磁导率大于或等于1.4、或者为1.4至2.5;

在1吉赫至3吉赫下的磁损耗角正切小于或等于0.05,或者在0.5吉赫至2.5吉赫、或0.5吉赫至2吉赫下的磁损耗角正切为0.001至0.02、或0.01至0.01;

在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电常数小于或等于60、或者为10至60;或者

在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电损耗角正切小于或等于0.2、或者小于或等于0.05、或者小于或等于0.005、或者为0.001至0.2。

20. 一种制品,包含根据权利要求16至18中任一项所述的复合材料。

21. 根据权利要求20所述的制品,其中所述制品为天线、变压器、抗电磁界面材料、或电感器;和/或其中所述制品为微波装置。

磁性颗粒、制造方法及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年8月30日提交的美国临时专利申请序列号62/893,872的权益。相关申请通过引用以其整体并入本文。

背景技术

[0003] 较新的设计和制造技术已驱使电子组件的尺寸越来越小,例如,诸如电子集成电路芯片上的电感器、电子电路、电子封装、模块、壳体和天线的组件。减小电子组件尺寸的一种途径是使用磁介电材料作为基底。特别地,已广泛研究了铁氧体、铁电体和多铁性材料作为具有增强的微波特性的功能材料。然而,这些材料并不完全令人满意的是,它们常常不提供期望的带宽,并且它们在高频(例如在吉赫范围内)下可以表现出高的磁损耗。

[0004] 尖晶石型铁氧体由于其相对低的介电损耗而对高频应用具有潜在的吸引力。这些材料虽然可以具有高电阻率,但是其防止涡电流并最终导致额外的能量损失。通常,尖晶石型铁氧体可以分为正尖晶石和反尖晶石。在正尖晶石结构例如 $ZnFe_2O_4$ 中, Zn^{2+} 离子位于四面体(A)位置, Fe^{3+} 离子位于八面体(B)位置。在反尖晶石结构例如 $NiFe_2O_4$ 中, Ni^{2+} 离子位于B位置, Fe^{3+} 离子在A和B位置均匀分布。或者, $Ni-Zn$ 铁氧体可以具有化学式 $(Zn_{1-x}Fe_{1-y})[Ni_xFe_{1+y}]O_4$ 的混合尖晶石结构,其中A位置被 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子占据,B位置被 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 离子占据。

[0005] 因此,本领域仍然需要在吉赫范围内具有低磁损耗的磁性材料。

发明内容

[0006] 本文公开了磁性颗粒、制造方法和包含其的复合材料。

[0007] 在一个方面中,组合物包含多个磁性颗粒。磁性颗粒各自独立地包含:具有式 $Ni_{1-x}M_xFe_{2+y}O_4$ 的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及 $y=-0.5$ 至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中铁镍壳包含铁、镍和任选的M。

[0008] 在另一个方面中,形成磁性颗粒的方法包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理,以形成在镍铁氧体芯上具有铁镍壳的多个磁性颗粒。

[0009] 在又一个方面中,复合材料可以包含磁性颗粒和聚合物。

[0010] 在又一个方面中,制品可以包含磁性颗粒。

[0011] 上述和其他特征通过以下附图、具体实施方式和权利要求来例示。

附图说明

[0012] 以下附图是示例性方面,其中相同元件被相同地编号。附图为本公开的举例说明,其不旨在将根据本公开制成的装置限于本文所述的材料、条件、或工艺参数。

[0013] 图1是球形磁性颗粒的截面的一个方面的图示;

[0014] 图2是片状磁性颗粒的截面的一个方面的图示;

[0015] 图3是包含磁性颗粒的复合材料的一个方面的图示;

- [0016] 图4是实施例1的磁性颗粒的扫描电子显微术图像；
- [0017] 图5是实施例1的磁性颗粒的X射线衍射分析的图形图示；
- [0018] 图6是实施例1的复合材料磁导率谱的图形图示；以及
- [0019] 图7是实施例2的复合材料磁导率谱的图形图示。

具体实施方式

[0020] 开发了包含镍铁氧体芯和铁镍壳的磁性颗粒。铁镍壳比镍铁氧体芯具有更高的饱和磁化强度和磁导率，因此，铁镍壳的存在可以有利于磁性颗粒的磁导率改善。例如，如果将铁镍壳的厚度控制成小于趋肤深度 (skin depth)，则铁镍壳可以表现出高磁导率和低磁损耗。磁性颗粒可以用于聚合物复合材料中，使复合材料能够具有低磁损耗和高磁导率。

[0021] 镍铁氧体芯可以具有式 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ ，其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者；以及其中x为0至0.95或0.05至0.95，以及y为-0.5至0.5。M可以包括Co。

[0022] 镍铁氧体芯在结构上可以为纳米晶体。这种纳米晶体结构可以通过增加颗粒中晶界的数量来改善材料的电阻率。晶界可以是高度无序的，并且可以充当载流子 (电子或空穴) 的“陷阱”，最终抑制涡电流的形成，这可能是在千兆赫范围下磁损耗的主要原因。镍铁氧体芯可以具有晶粒尺寸为5纳米至100纳米或10纳米至40纳米的纳米晶体结构。晶粒尺寸可以使用透射电子显微术或场发射扫描电子显微术来测量。

[0023] 磁性颗粒的壳至少部分地包围芯。例如，壳可以覆盖芯材料的总表面积的5%至100%、或50%至100%、或60%至95%。铁镍壳包含铁和镍二者以及任选的芯的元素M。壳可以具有式 Fe_2Ni 或 $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ ，其中x为0至0.95。铁镍壳可以不含氧。如本文所用，不含氧可以意指基于铁镍壳中的总原子，存在小于或等于5原子%、或0原子%至1原子%、或0原子%的氧。

[0024] 磁性颗粒可以有利地在高频下例如在0.1吉赫至6吉赫或1吉赫至6吉赫下使用。

[0025] 磁性颗粒的形状不受限制，并且可以包括不规则形状的颗粒、球形颗粒、薄片、纤维、棒状颗粒或针状颗粒中的至少一者。磁性颗粒可以为实心或中空的。磁性颗粒的按体积计的中值D50颗粒尺寸可以为0.5微米至800微米、或0.5微米至100微米。颗粒尺寸可以使用Horiba LA-910激光光散射PSD分析仪来确定，或根据ASTM D4464-15来确定。磁性颗粒可以包含多个小片状磁性颗粒，所述小片状磁性颗粒具有0.5微米至100微米或5微米至100微米的最长维度尺寸 (长度)、或者0.05微米至1微米或0.05微米至0.5微米的片厚度中的至少一者，条件是最长维度尺寸大于片厚度。磁性颗粒的纵横比 (是指最长尺寸比最短尺寸 (例如，纤维长度比纤维直径或片长度比片厚度)) 可以大于或等于1、或者大于或等于10。

[0026] 图1是具有芯12和壳14的磁性颗粒 (例如，球或纤维) 的截面的图示。磁性颗粒的芯12具有直径D和壳厚度t。图2是具有芯12和壳14的磁性小片状体的截面的图示，磁性颗粒具有最长维度尺寸 (长度)L和壳厚度t。磁性颗粒可以包括芯12与壳14之间的离散边界 (例如，如图1所示)，或者在芯12与壳14之间可以存在扩散边界，其中铁氧化物的浓度从扩散边界上的位置开始随着距颗粒中心的距离增加一定距离而减小，直至随着从颗粒中心到表面的距离进一步增加浓度任选地达到平稳。

[0027] 壳的厚度t可以由期望的特性决定。如果壳的厚度太薄，则壳将不提供期望的磁导率。如果壳太厚，则颗粒的磁损耗将显著增加。因此，壳厚度可以被选择为能够提供期望的

磁导率而不导致高的磁损耗值。壳的厚度 t 可以为0.05微米至20微米,或0.1微米至10微米。

[0028] 形成磁性颗粒的方法可以包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理,以形成镍铁氧体颗粒上的铁镍壳。氢气气氛包含氢气并且可以包含氩气或氦气中的至少一者。氢气气氛可以包含1体积%至10体积%的氢气和90体积%至99体积%的氩气或氦气。热处理可以在300℃至1000℃、或325℃至500℃的温度下发生。热处理可以发生0.5小时至30小时、或1至20小时。

[0029] 形成镍铁氧体颗粒的方法不受限制。在一个实例中,镍铁氧体颗粒可以通过高能球磨来制备。例如,可以通过在具有多个硬化铬钢球的硬化铬钢小瓶中对铁氧化物(例如, α - Fe_2O_3)、镍氧化物(例如, NiO)和任选的另外的M氧化物(例如,锌氧化物)进行高能球磨来制备镍铁氧体颗粒。高能球磨机的实例包括SPEX研磨机、振动磨机、低温研磨机和磨碎机。如本文所用,术语高能球磨可以指在研磨期间多个硬化铬钢球与镍铁氧体前体化合物的质量比为20:1至40:1。小瓶的旋转速度可以为400转/分钟至600转/分钟。取决于镍铁氧体相的形成速率,研磨时间可以为2小时至100小时。

[0030] 复合材料可以包含磁性颗粒和聚合物。聚合物可以包括热塑性或热固性的。如本文所使用的,术语“热塑性的”是指材料是塑性的或可变形的,当加热时熔化成液体,并且当充分冷却时冷冻成脆性的玻璃状态。可以使用的热塑性聚合物的实例包括环烯烃聚合物(包括聚降冰片烯和包含降冰片烯单元的共聚物,例如环状聚合物如降冰片烯与无环烯烃如乙烯或丙烯的共聚物)、含氟聚合物(例如,聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟化乙烯-丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚(乙烯-四氟乙烯)(PETFE)或全氟烷氧基(PFA))、聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚(C_{1-6} 烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺(包括未经取代的和单-N-(C_{1-8} 烷基)丙烯酰胺或二-N-(C_{1-8} 烷基)丙烯酰胺)、聚丙烯腈、聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺或聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳醚(例如,聚苯醚)、聚亚芳基醚酮(例如,聚醚醚酮(PEEK)或聚醚酮酮(PEKK))、聚亚芳基酮、聚亚芳基硫醚(例如,聚苯硫醚(PPS))、聚亚芳基砜(例如,聚醚砜(PES)、聚亚苯基砜(PPS)等)、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚苯并咪唑、聚碳酸酯(包括均聚碳酸酯或聚碳酸酯共聚物如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯或聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯或聚酯共聚物如聚酯-醚)、聚醚酰亚胺(例如,共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚酰亚胺(例如,共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚(C_{1-6} 烷基)甲基丙烯酸酯、聚烷基丙烯酸酯(例如,未经取代的或单-N-(C_{1-8} 烷基)丙烯酰胺或二-N-(C_{1-8} 烷基)丙烯酰胺)、聚烯烃(例如,聚乙烯如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)或线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯、或其卤化衍生物(如聚四氟乙烯)、或其共聚物如乙烯- α -烯烃共聚物)、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酞(polyphthalide)、聚硅氮烷、聚硅氧烷(有机硅)、聚苯乙烯(例如,共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)或甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砜、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、乙烯基聚合物(例如,聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚卤乙烯(例如,聚氯乙烯)、聚乙烯酮、聚乙烯腈或聚乙烯硫醚)、石蜡等。可以使用包括前述热塑性聚合物中的至少一者的组合。

[0031] 热固性聚合物源自经聚合或固化可以不可逆地硬化并变成不可溶的热固性单体或预聚物(树脂),聚合或固化可以通过热或暴露于辐射(例如,紫外光、可见光、红外光或电子束(电子束(e-beam))辐射)引发。热固性聚合物包括醇酸树脂、双马来酰亚胺聚合物、双

马来酰亚胺三嗪聚合物、氰酸酯聚合物、苯并环丁烯聚合物、苯并噁嗪聚合物、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、环氧树脂、羟甲基咪唑聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物、酚醛树脂(包括苯酚-甲醛聚合物如酚醛清漆和可溶性酚醛树脂)、苯并噁嗪、聚二烯例如聚丁二烯(包括其均聚物和共聚物,例如,聚(丁二烯-异戊二烯))、聚异氰酸酯、聚脲、聚氨酯、氰脲酸三烯丙酯聚合物、异氰脲酸三烯丙酯聚合物、某些有机硅、或可聚合预聚物(例如,具有烯属不饱和性的预聚物,如不饱和聚酯、聚酰亚胺)等。预聚物可以为例如经如下反应性单体聚合、共聚或交联的:例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸、(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、或丙烯酰胺。

[0032] 聚合物可以包括以下中的至少一者:含氟聚合物(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE))、聚烯烃(例如,聚乙烯(PE)、高密度聚乙烯(HDPE)或低密度聚乙烯(LDPE))、聚(亚芳基醚酮)(例如,聚醚醚酮(PEEK))、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、或聚(醚砜)。

[0033] 形成复合材料的方法不受限制,并且可以包括压缩模塑、注射模塑、反应注射模塑、挤出等中的至少一者。

[0034] 基于复合材料的总体积,复合材料可以包含10体积%至95体积%、或30体积%至70体积%的磁性颗粒。基于复合材料的总体积,复合材料可以包含10体积%至90体积%、或30体积%至70体积%的聚合物。

[0035] 图3中示出了复合材料的一个方面的图示。图3示出了复合材料10包含聚合物基体16和含有芯12和壳14的多个磁性颗粒。

[0036] 包含磁性颗粒的聚合物复合材料在1GHz、或0.5吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的磁导率可以大于或等于1.4,或者为1.4至2.5。包含磁性颗粒的聚合物复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的磁导率可以大于或等于1、或者为1.5至3或3至5。包含磁性颗粒的聚合物复合材料在1吉赫至3吉赫下的磁损耗角正切可以小于或等于0.05,或者在0.5吉赫至2.5吉赫或0.5吉赫至2吉赫下的磁损耗角正切可以为0.001至0.02或0.01至0.01。具有这样的低磁损耗的磁性材料可以有利地用于高频应用例如天线应用中。

[0037] 包含磁性颗粒的聚合物复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电常数可以小于或等于60、或者小于或等于30、或者为10至60。包含磁性颗粒的聚合物复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电损耗角正切可以小于或等于0.2、或者小于或等于0.05、或者小于或等于0.005,或者为0.001至0.2,或者为0.3至0.5。

[0038] 磁性颗粒的电磁特性可以利用Nicholson-Ross-Weir (NRW) 方法使用具有同轴线的矢量网络分析仪(Vector Network Analyzer, VNA) 来确定。介电常数和磁导率可以在23℃的温度下确定。

[0039] 制品可以包含磁性颗粒。制品可以为微波装置,例如天线或电感器。制品可以为变压器、电感器或抗电磁界面材料。制品可以为天线,例如贴片天线、倒F天线或平面倒F天线。制品可以为磁性汇流条(bus bar)例如以用于无线充电; NFC屏蔽材料; 或电子带隙超材料。磁性颗粒可以用于微波吸收或微波屏蔽应用。

[0040] 组合物可以包含多个磁性颗粒,其中磁性颗粒各自独立地包含具有式Ni_{1-x}M_xFe_{2+y}O₄的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及y=-

0.5至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中铁镍壳包含铁、镍和任选的M。M可以包括Zn或Co中的至少一者。镍铁氧体芯的平均晶粒尺寸可以为5纳米至100纳米、或10纳米至40纳米。在所述式中,x可以为0.05至0.95。M可以包括Co或Zn中的至少一者。所述壳可以不含氧。多个磁性颗粒可以包括至少一种不规则形状的颗粒、球形颗粒、椭圆形颗粒、棒状颗粒、薄片或纤维。多个磁性颗粒的中值D50颗粒尺寸可以为0.5微米至800微米、或0.5微米至100微米。所述壳的平均厚度可以为0.05微米至20微米、或0.1微米至10微米。多个磁性颗粒的至少一部分可以为小片状体并且所述小片状体可以具有0.5微米至100微米或5微米至100微米的最长维度尺寸、或者0.05微米至1微米或0.05微米至0.5微米的片厚度中的至少一者,条件是最长维度尺寸大于片厚度。制品可以包含所述组合物。制品可以为天线、变压器、抗电磁界面材料、或电感器;和/或制品可以为微波装置。

[0041] 形成组合物的方法可以包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理,以形成在镍铁氧体芯上具有铁镍壳的多个磁性颗粒;其中磁性颗粒各自独立地包含具有式 $Ni_{1-x}M_xFe_{2+y}O_4$ 的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及 $y = -0.5$ 至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中铁镍壳包含铁、镍和任选的M。热处理可以包括将镍铁氧体颗粒加热至300°C至1000°C或325°C至500°C的温度。氢气气氛还可以包含氮气或氩气中的至少一者。惰性气氛可以包含1体积%至10体积%的氢气和90体积%至99体积%的氩气或氮气。所述方法可以包括通过高能球磨混合形成多个镍铁氧体颗粒;其中高能球磨混合包括在容纳有多个硬化铬钢球的硬化铬钢小瓶中混合镍铁氧体前体化合物;其中在高能球磨期间多个硬化铬钢球与镍铁氧体前体化合物的质量比为20:1至40:1。

[0042] 复合材料可以包含聚合物和多个磁性颗粒;其中磁性颗粒各自独立地包含具有式 $Ni_{1-x}M_xFe_{2+y}O_4$ 的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及 $y = -0.5$ 至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中铁镍壳包含铁、镍和任选的M。聚合物可以包括以下中的至少一者:含氟聚合物(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE))、聚烯烃(例如,聚乙烯(PE)、高密度聚乙烯(HDPE)或低密度聚乙烯(LDPE))、聚(亚芳基醚酮)(例如,聚醚醚酮(PEEK))、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、或聚(醚砜)。复合材料可以包含基于复合材料的总体积的10体积%至95体积%或30体积%至70体积%的磁性颗粒;和基于复合材料的总体积的10体积%至90体积%或30体积%至70体积%的聚合物。复合材料在1GHz、或0.5吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的磁导率可以大于或等于1.4、或者为1.4至2.5。复合材料在1吉赫至3吉赫下的磁损耗角正切可以小于或等于0.05,或者在0.5吉赫至2.5吉赫、或0.5吉赫至2吉赫下的磁损耗角正切可以为0.001至0.02、或0.01至0.01。复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电常数可以小于或等于60、或者为10至60。复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电损耗角正切可以小于或等于0.2、或者小于或等于0.05、或者小于或等于0.005、或者为0.001至0.2。制品可以包含所述复合材料。制品可以为天线、变压器、抗电磁界面材料、或电感器;和/或制品可以为微波装置。

[0043] 提供以下实施例以说明本公开。这些实施例仅仅是说明性的,并且不旨在将根据本公开制造的装置限于其中阐述的材料、条件或工艺参数。

[0044] 实施例

[0045] 为了确定磁性颗粒的电磁特性,将磁性颗粒与石蜡混合并压成3毫米×7毫米×2毫米的环形以用Nicholson-Ross-Weir (NRW)方法通过具有同轴线的矢量网络分析仪(VNA)进行电磁特性测量(磁导率和介电常数)。介电常数和磁导率可以在23℃的温度下确定。

[0046] 实施例1:磁性颗粒的制备

[0047] 使用化学计量量形成30克的 α - Fe_2O_3 和NiO的混合物以获得 NiFe_2O_4 。将该混合物装入包括硬化铬钢小瓶(体积为500毫升)和10毫米的硬化铬钢球的行星式球磨机中。球与粉末的质量比为30:1。研磨在空气中以500转/分钟(rpm)进行30小时。在5体积%的 H_2 和95体积%的Ar的气氛中在350℃下对合成的 NiFe_2O_4 粉末进行热处理,以控制纳米晶体结构并以形成FeNi壳。芯-壳颗粒的扫描电子显微术图像示于图4中。

[0048] 在研磨之前、研磨之后、和在热处理以形成壳之后使用X射线衍射对样品进行研究,并且结果示于图5中。图5示出了在热处理之后存在FeNi峰,表明形成了FeNi壳。

[0049] 将 NiFe_2O_4 -FeNi芯-壳颗粒在石蜡中共混以形成包含60体积%的磁性颗粒的复合材料,随后压缩成环状。然后在0.1GHz至8.5GHz的频率范围内确定复合材料的磁特性和介电特性。图6中示出了磁导率的虚部(虚线)和实部(实线),并且其值提供在表1中。

f (GHz)	0.5	1	2	3
μ'	1.57	1.49	1.46	1.48
Tan δ	0.021	0.015	0.026	0.070
Tan δ/μ'	0.013	0.010	0.018	0.047

[0050] 表1示出了复合材料在0.5吉赫至3吉赫的频率范围内可以实现大于1.4的磁导率和小于0.075的磁损耗角正切。

[0051] 实施例2:磁性颗粒的制备

[0052] 根据实施例1制备芯-壳颗粒,不同之处在于,在5体积%的 H_2 和95体积%的Ar的气氛中在380℃下对合成的 NiFe_2O_4 粉末进行热处理,以控制纳米晶体结构并形成FeNi壳。升高的温度促进还原反应,最终导致镍铁氧体壳的厚度增加。将 NiFe_2O_4 -FeNi芯-壳颗粒与石蜡共混以形成包含60体积%的磁性颗粒的复合材料,随后压缩成环状。然后在0.1GHz至8.5GHz的频率范围内确定复合材料的磁特性和介电特性。图7中示出了磁导率的虚部(虚线)和实部(实线),并且其值提供在表2中。

f (GHz)	0.5	1	2	3
μ'	1.99	1.92	2.00	2.09
Tan δ	0.069	0.032	0.047	0.153
Tan δ/μ'	0.035	0.017	0.024	0.073

[0053] 表2示出了复合材料在0.5吉赫至3吉赫的频率范围内可以实现大于1.9的磁导率和小于0.16的磁损耗角正切。

[0054] 以下阐述了本公开的多个非限制性方面。

[0055] 方面1:一种组合物,包含:多个磁性颗粒,其中所述磁性颗粒各自独立地包含具有式 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ 的镍铁氧体芯,其中M为Zn、Mg、Co、Cu、Al、Mn或Cr中的至少一者;x为0至0.95,以及 $y = -0.5$ 至0.5;以及至少部分包围所述芯的铁镍壳,其中所述铁镍壳包含铁、镍和任选的M。

- [0058] 方面2:根据方面1所述的组合物,其中M包括Zn或Co中的至少一者。
- [0059] 方面3:根据前述方面中任一项所述的组合物,其中所述镍铁氧体芯的平均晶粒尺寸为5纳米至100纳米、或10纳米至40纳米。
- [0060] 方面4:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中x为0.05至0.95。
- [0061] 方面5:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中M包括Co或Zn中的至少一者。
- [0062] 方面6:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中所述壳不含氧。
- [0063] 方面7:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中所述多个磁性颗粒包括不规则形状的颗粒、球形颗粒、椭圆形颗粒、棒状颗粒、薄片或纤维中的至少一者。
- [0064] 方面8:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中所述多个磁性颗粒的中值D50颗粒尺寸为0.5微米至800微米、或0.5微米至100微米。
- [0065] 方面9:根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物,其中所述壳的平均厚度为0.05微米至20微米、或0.1微米至10微米。
- [0066] 方面10:根据前述方面中任一项所述的组合物,其中所述多个磁性颗粒的至少一部分为小片状体;其中所述小片状体具有0.5微米至100微米或5微米至100微米的最长维度尺寸、或者0.05微米至1微米或0.05微米至0.5微米的片厚度中的至少一者,条件是所述最长维度尺寸大于所述片厚度。
- [0067] 方面11:一种形成根据前述方面中任一项或更多项所述的组合物的方法,包括在氢气气氛中对多个镍铁氧体颗粒进行热处理,以形成在所述镍铁氧体芯上具有所述铁壳的所述多个磁性颗粒。
- [0068] 方面12:根据方面11所述的方法,其中所述热处理包括将所述镍铁氧体颗粒加热至300°C至1000°C或325°C至500°C的温度。
- [0069] 方面13:根据方面11至12中任一项或更多项所述的方法,其中所述氢气气氛还包含氮气或氩气中的至少一者。
- [0070] 方面14:根据方面11至13中任一项或更多项所述的方法,其中所述惰性气氛包含1体积%至10体积%的氢气和90体积%至99体积%的氩气或氮气。
- [0071] 方面15:根据方面11至14中任一项或更多项所述的方法,还包括通过高能球磨混合形成所述多个镍铁氧体颗粒;其中所述高能球磨混合包括在容纳有多个硬化铬钢球的硬化铬钢小瓶中混合镍铁氧体前体化合物;其中在高能球磨期间所述多个硬化铬钢球与所述镍铁氧体前体化合物的质量比为20:1至40:1。
- [0072] 方面16:一种复合材料,包含:多个磁性颗粒,例如根据方面1至10中任一项或更多项所述的多个磁性颗粒;和聚合物。
- [0073] 方面17:根据方面16所述的复合材料,其中所述聚合物包括以下中的至少一者:含氟聚合物(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE))、聚烯烃(例如,聚乙烯(PE)、高密度聚乙烯(HDPE)或低密度聚乙烯(LDPE))、聚(亚芳基醚酮)(例如,聚醚醚酮(PEEK))、聚(甲基)丙烯酸烷基酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))、或聚(醚砜)。
- [0074] 方面18:根据方面16至17中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料包含基于所述复合材料的总体积的10体积%至95体积%或30体积%至70体积%的所述磁性颗粒;和基于所述复合材料的总体积的10体积%至90体积%或30体积%至70体积%的所

述聚合物。

[0075] 方面19:根据方面16至18中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料在1GHz、或0.5吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的磁导率大于或等于1.4、或者为1.4至2.5。

[0076] 方面20:根据方面16至19中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料在1吉赫至3吉赫下的磁损耗角正切小于或等于0.05,或者在0.5吉赫至2.5吉赫、或0.5吉赫至2吉赫下的磁损耗角正切为0.001至0.02、或0.01至0.01。

[0077] 方面21:根据方面16至20中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电常数小于或等于60、或者为10至60。

[0078] 方面22:根据方面16至21中任一项或更多项所述的复合材料,其中所述复合材料在1GHz、或1吉赫至3吉赫、或1GHz至5GHz下的介电损耗角正切小于或等于0.2、或者小于或等于0.05、或者小于或等于0.005、或者为0.001至0.2。

[0079] 方面23:一种制品,包含根据方面16至22中任一项或更多项所述的复合材料。

[0080] 方面24:根据方面23所述的制品,其中所述制品为天线、变压器、抗电磁界面材料、或电感器;和/或其中所述制品为微波装置。

[0081] 组合物、方法和制品可以替代地包含本文公开的任何合适的材料、步骤或组分,由或基本上由本文公开的任何合适的材料、步骤或组分组成。组合物、方法和制品可以另外地或替代地被设计为没有或基本不含对于实现所述组合物、方法和制品的功能或者目的不是另外必需的任何材料(或物质)、步骤、或组分。

[0082] 没有明确数量词修饰并不表示限制数量,而是表示存在至少一个所提及的项目。除非上下文另外明确指出,否则术语“或”意指“和/或”。在整个说明书中对“一个方面”、“另一个方面”、“一些方面”等的引用意指结合该方面描述的特定要素(例如,特征、结构、步骤或特性)包括在本文中描述的至少一个方面中,并且可以存在或可以不存在于其他方面中。此外,应理解,所描述的要素可以在各个方面中以任何适当的方式组合。

[0083] 涉及相同组分或特性的所有范围的端点包括端点在内,可独立地组合,并且包括所有中间点和范围。例如,“高至25体积%、或5体积%至20体积%”的范围包括端点以及“5体积%至25体积%”的范围的所有中间值,例如10体积%至23体积%等。

[0084] 术语“至少一者”意指列表单独地包括各个要素,以及列表的两种或更多种要素的组合,以及列表的至少一种要素与未命名的类似要素的组合。此外,术语“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。

[0085] 除非另外限定,否则本文中使用的技术和科学术语具有与本公开所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0086] 所有引用的专利、专利申请和其他参考文献通过引用以其整体并入本文。然而,如果本申请中的术语与并入的参考文献中的术语矛盾或冲突,则来自本申请的术语优先于来自并入的参考文献的冲突的术语。

[0087] 虽然已经描述了特定方面,但是申请人或本领域其他技术人员可能会想到目前无法预料或目前可能无法预料的替代方案、修改方案、变化方案、改进方案和实质等同方案。因此,所提交的和可能被修改的所附权利要求旨在涵盖所有这样的替代方案、修改变化方案、改进方案和实质等同方案。

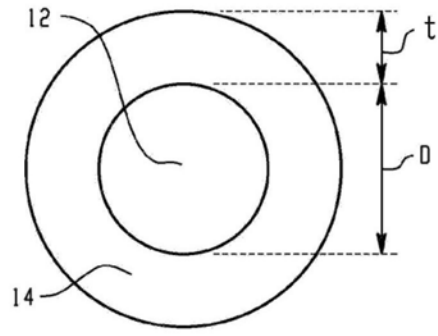


图1

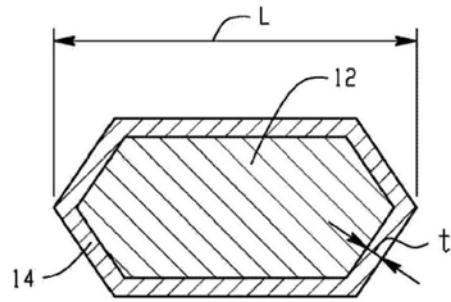


图2

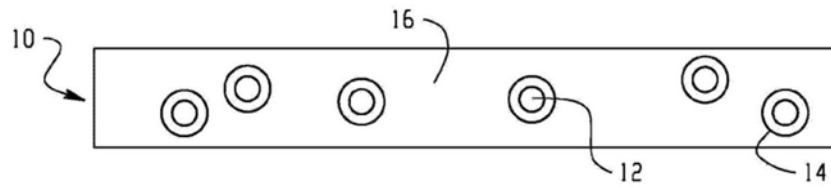


图3

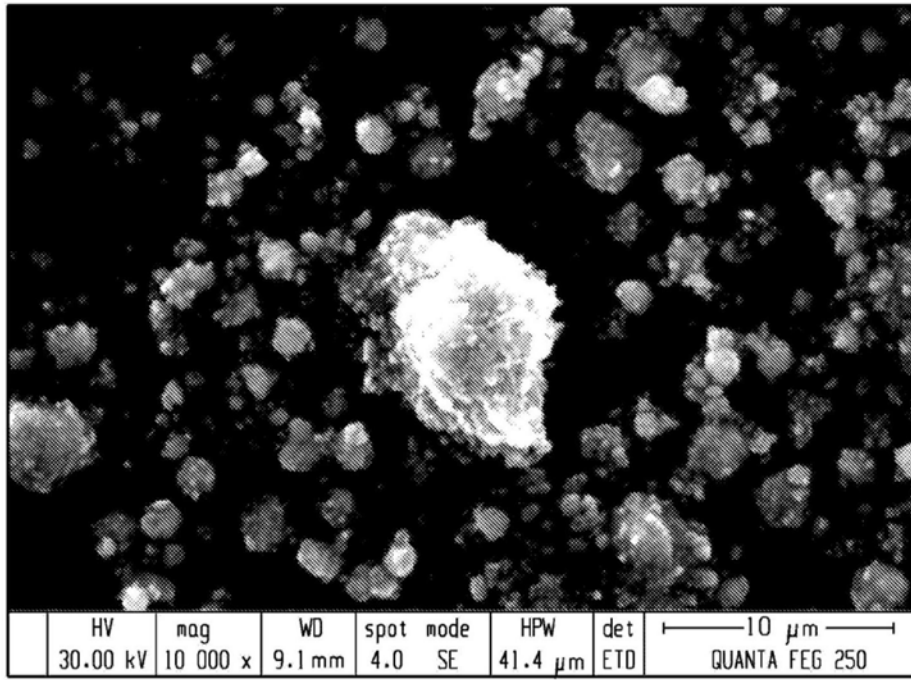


图4

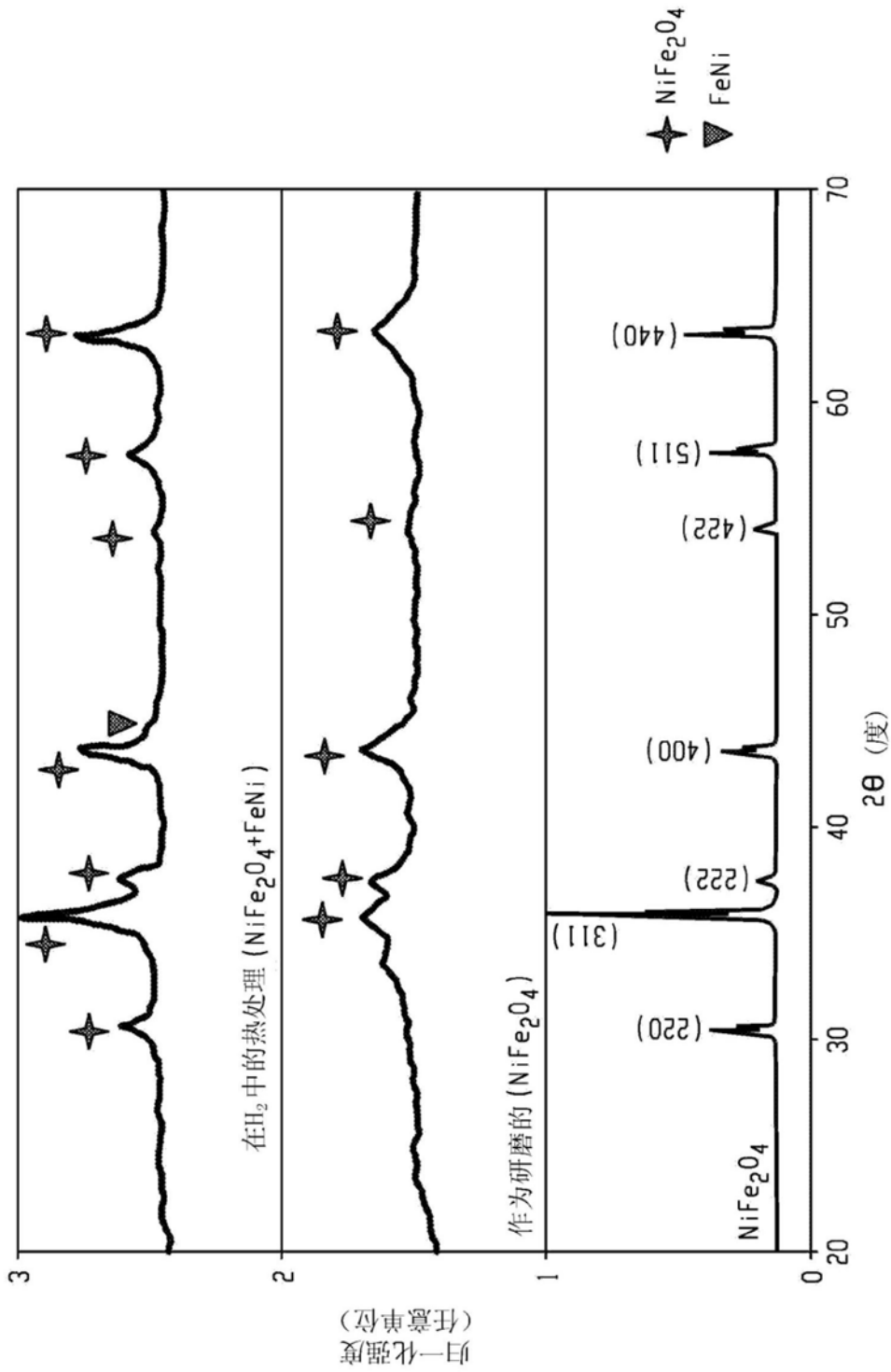


图5

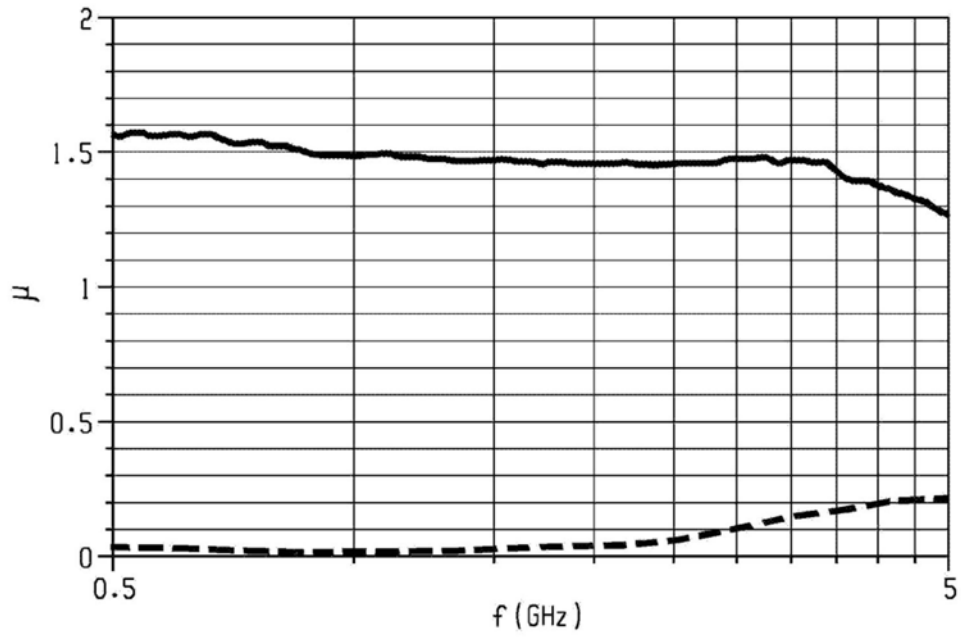


图6

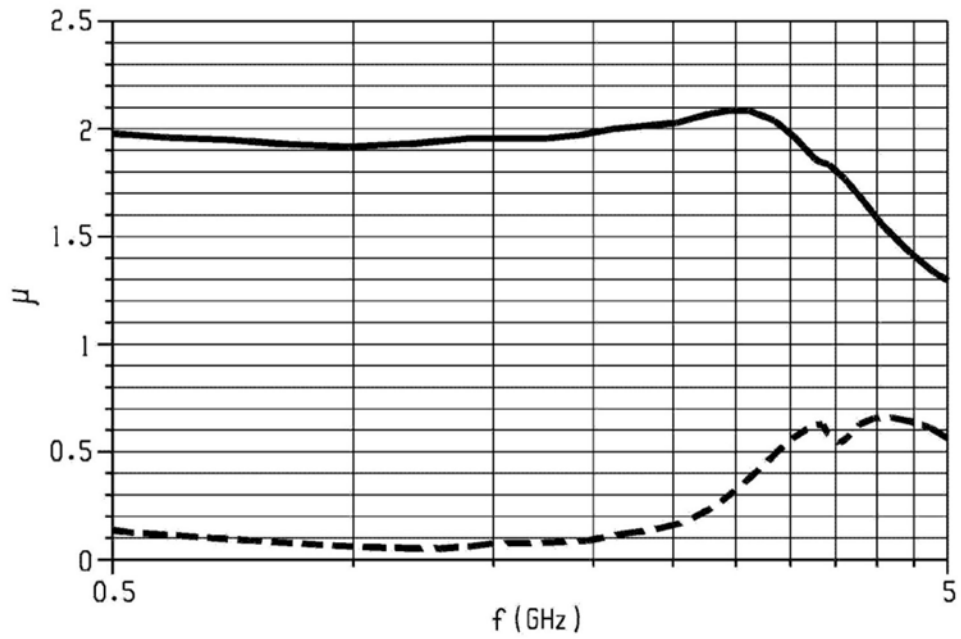


图7