

纳米 Fe_3O_4 及其复合体系的微波吸收特性研究

刘 归

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412008)

摘 要: 研究了纳米 Fe_3O_4 及其复合体系的微波吸收特性, 并分析了吸收机制以及复合组分对吸波性能的影响。结果表明, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系中, 通过调节材料组分可调节吸收峰的位置, 复合体系的有效吸收频带较单一材料拓宽。当样品的厚度为2 mm, Fe_3O_4 与 BaTiO_3 的质量比为3:2时, 反射率为-10 dB的有效频宽达2.7 GHz, Fe_3O_4 与 BaTiO_3 的质量比为2:3时, 反射率为-10 dB的有效频宽可达4 GHz。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系中, 当 Fe_3O_4 在复合体系中的质量比为35%左右时, 微波吸收率最高, 吸收峰值为-21 dB, -10 dB频宽大于4 GHz。

关键词: 微波吸收; BaTiO_3 ; Fe_3O_4 ; PANI; 复合体系

中图分类号: C426.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)06-0020-04

Microwave Absorbing Property of Nano- Fe_3O_4 and its Composite System

Liu Gui

(School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Microwave absorption property of nano- Fe_3O_4 and its composite system were studied and absorption principle and the effect of composite component on microwave absorption property were analyzed. The results show that, in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite system, as the components are changed, the position of absorption apex are adjustable. Compare to the single material, the bandwidth of composite system is enlarged. When the mass ratio of Fe_3O_4 to BaTiO_3 is 3:2 and the sample's thickness is 2 mm, the reflectivity of -10 dB bandwidth is 2.7 GHz; when the mass ratio of Fe_3O_4 to BaTiO_3 is 2:3, the reflectivity of -10 dB bandwidth is 4 GHz. In the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ composites system, when the mass ratio of Fe_3O_4 in the composite system is about 35%, the electrical conductivity of the microwave absorbency is the highest with its absorption maximum of -21 dB and the bandwidth of -10 dB, which is larger than 4 GHz.

Key words: microwave absorption; BaTiO_3 ; Fe_3O_4 ; PANI; composite system

电磁波吸收材料是电子对抗、电磁污染防治、电磁信息泄露防护、电磁干扰防护等技术领域的关键材料之一, 厚度薄、质量轻、频带宽、综合性能好的吸波材料是人们追求的目标。 Fe_3O_4 铁氧体是一种双复介质, 在电磁场作用下, 具有磁损耗和介电损耗两种功能, 因此是一种优良的吸波材料, 但吸收频带窄, 密度大。将纳米铁氧体材料与纳米铁电体材料复合, 综合利用磁吸收和介电吸收以及纳米材料特殊的电磁效应和复合体系的协同效应, 制备强吸收、宽频带且电磁参数可调的吸波材料, 是一个值得研究的课题。因

此, 笔者将纳米 Fe_3O_4 铁氧体与纳米 BaTiO_3 铁电体复合, 研究了该复合体系2~18 GHz频段内的微波吸收特性及其电磁响应机理。但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系密度较大, 在应用上具有一定的局限性, 因此需探寻一种密度较小的优良吸波材料。导电高分子聚苯胺PANI是一种轻质吸波材料^[1-4], 可将纳米 Fe_3O_4 铁氧体与导电高分子PANI复合, 综合利用铁氧体和导电高分子材料的优点, 制备出吸波性能好、密度小的无机-有机复合吸波功能材料。

收稿日期: 2008-07-04

作者简介: 刘 归(1980-), 女, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教师, 硕士, 主要研究方向为功能材料。

1 实验方法

1.1 样品的制备

1.1.1 主要试剂

试验所用的主要试剂有:

三氯化铁 (FeCl₃ · 6H₂O), 分析纯, 仙桃市第一化工厂生产;

硫酸亚铁 (FeSO₄ · 7H₂O), 分析纯, 河南焦作化工三厂生产;

氨水 (NH₃ · H₂O), 分析纯, 株洲市化学工业研究所生产;

盐酸 (HCl), 分析纯, 湖南省邵阳市化学试剂厂生产;

苯胺 (C₆H₅NH₂, 分析纯, 上海市凌峰化学试剂有限公司生产);

蒸馏水 (自制)。

1.1.2 制备方法

采用化学共沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 颗粒。在三口烧瓶里加入氨水, 在电动搅拌器高速搅拌下, 快速加入 FeCl₃ 和 FeSO₄ 混合液, 形成黑亮的 Fe₃O₄ 沉淀后, 用蒸馏水洗净, 在干燥箱中烘干, 即可得到纳米 Fe₃O₄ 颗粒。

采用原位化学反应法制备 Fe₃O₄ / PANI 复合体系。在三口烧瓶中依次放入盐酸、蒸馏水和苯胺后, 再加入一定质量的纳米 Fe₃O₄, 反应后可得到 Fe₃O₄ / PANI 复合体系。

用溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO₃ 粉体, 将纳米 Fe₃O₄ 与纳米 BaTiO₃ 粉体按不同质量比混合均匀, 得到 Fe₃O₄ / BaTiO₃ 复合体系。

1.2 表征与测试

应用日本理学 D/max 2550 型转靶 X 射线衍射仪, 对样品的 Fe₃O₄ 颗粒晶型和粒径进行表征。在 HP8722ES 全自动矢量网络参数扫频测量系统中, 测定样品的复磁导率及复介电常数, 扫描频率范围为 2 ~ 18 GHz, 每隔 0.08 GHz 测量一次数据。

当电磁波垂直入射到样品上时, 其等效输入阻抗 Z_{in} 为^[5]:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tan h \left[j \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \right], \quad (1)$$

式 (1) 中: μ_r 为复磁导率;

ϵ_r 为复介电常数;

d 为样品厚度;

λ 为入射电磁波的波长。

其反射率为:

$$R = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|. \quad (2)$$

根据式 (1) 和 (2), 用 Matlab 编程, 计算出不同厚度的样品在不同频率上的反射率。

2 实验结果

2.1 Fe₃O₄ 颗粒的 XRD 分析

图 1 是纳米 Fe₃O₄ 颗粒的 XRD 谱, 与 PDF 卡上 Fe₃O₄ 的衍射峰相对应, 产物为立方晶系的 Fe₃O₄, 而且图中无其它杂质晶向衍射峰出现, 产物具有较高的纯度。Fe₃O₄ 颗粒的晶格常数为 0.837 nm, 与理论值 0.839 6 nm 非常接近。用 Scherrer 公式计算纳米晶粒大小:

$$D = k \lambda / B \cos \theta,$$

上式中: D 为晶粒大小;

k 为 scherrer 常数 (通常取 0.89);

λ 为 X 射线波长, 为 0.154 nm;

B 为半峰宽度 (单位: 弧度);

θ 为布拉格角 (单位: 度)。

从 XRD 数据中选取 3 个独立、明显的衍射峰进行晶粒大小的估算, 然后求平均值, 纳米 Fe₃O₄ 的晶粒大小约为 12.7 nm。

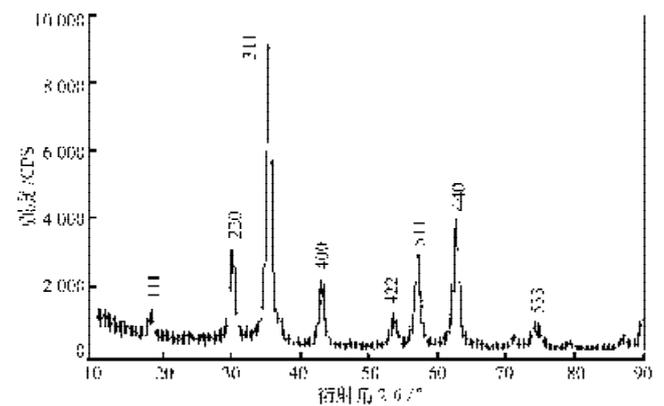


图 1 纳米 Fe₃O₄ 颗粒的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of nano Fe₃O₄

2.2 纳米 Fe₃O₄ 颗粒的微波吸收特性

纳米 Fe₃O₄ 颗粒的微波吸收特性曲线见图 2。

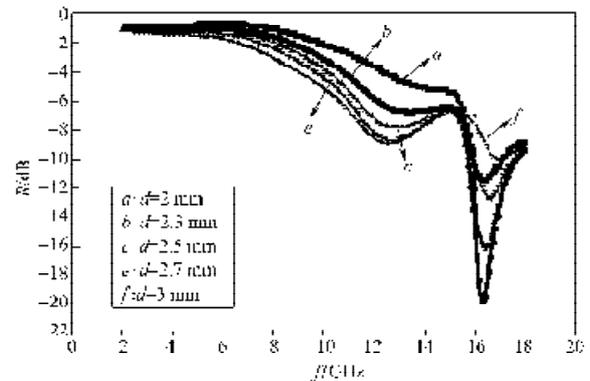


图 2 不同厚度的 Fe₃O₄ 的 R-f 关系

Fig. 2 R-f relation of Fe₃O₄ with different thickness

从图 2 中可看出, 对于纳米 Fe₃O₄ 颗粒来说, 在 16.5 GHz 频率附近吸收性能较好, 但 -10 dB 频宽很窄。因此, 可将它分别与 BaTiO₃ 和 PANI 进行复合, 拓宽其

有效吸收频带,以满足实际应用的需要。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系的微波吸收特性

为研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系的微波吸收特性,对不同配比的复合体系的吸收效果进行了试验,所选试样的成分质量配比如表 1 所示。

表 1 试样中成分的质量配比

Table 1 Components' quality proportion of samples

样品号	$w_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/\%$	$w_{\text{BaTiO}_3}/\%$
W_1	100	0
W_2	60	40
W_3	40	60
W_4	0	100

图 3 和图 4 分别是厚度为 1 mm 和 2 mm 的 4 种样品的反射率随频率变化的曲线。在 2 ~ 18 GHz 频率范围内, W_1 和 W_4 有两个吸收峰, W_2 、 W_3 基本上只有一个吸收峰, W_4 最大的吸收峰的峰值达到 18 dB, 但有效吸收频带较窄, 反射率低于 -10 dB 的频宽为 1.8 GHz 左右。

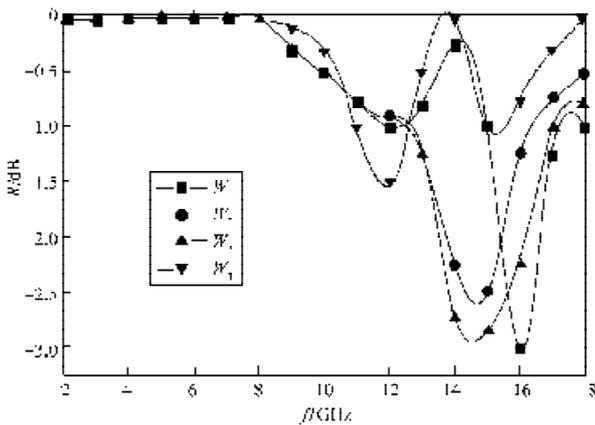


图 3 厚度为 1 mm 的 4 种样品的 R - f 关系图

Fig. 3 R - f relation of four samples with thickness of 1 mm

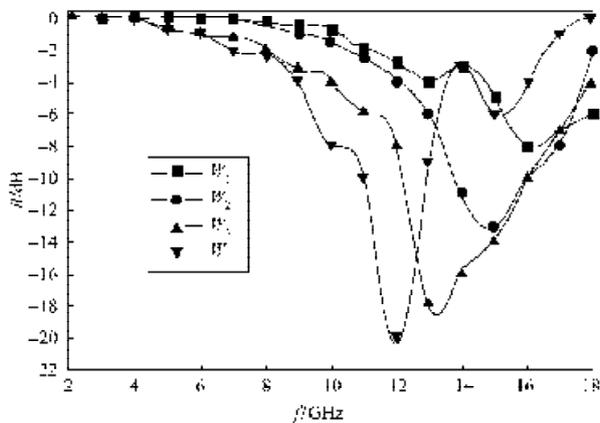


图 4 厚度为 2 mm 的 4 种样品的 R - f 关系图

Fig. 4 R - f relation of four samples with thickness of 2 mm

从图 3 和图 4 中可看出, 经过复合后的两个样品 W_2 和 W_3 的吸收峰的位置和峰值的大小均介于两种单

体之间, 且有效吸收频带被拓宽。当厚度为 2 mm 时, W_3 和 W_2 的反射率低于 -10 dB 的频带宽度分别拓宽到 4 GHz 和 2.7 GHz。

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系的微波吸收特性

图 5 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系的反射率随频率变化的曲线, 样品的厚度均为 2.5 mm。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系中, 测量不同复合含量比的吸波性能时, 发现当 Fe_3O_4 的含量为 35% 时, 材料的吸波性能最好。从图 5 中可看出当 Fe_3O_4 的质量百分含量分别为 30%、35%、45% 时复合体系的反射率随频率变化的情况, 其中 Fe_3O_4 的质量百分含量为 35% 时, 复合体系的吸收峰值为 21 dB, -10 dB 频宽大于 4 GHz, 说明这种复合体系的微波吸收性能优良且质轻。

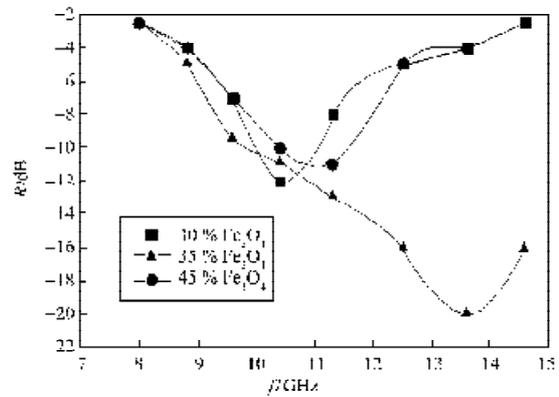


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系的 R - f 关系图

Fig. 5 R - f relation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ composite system

3 讨论与分析

根据混合媒质电磁参数的 Bruggeman 计算式^[6], 对复合材料的等效磁导率有

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\mu_i + 2\mu} X_i = 0,$$

式中: μ 是混合媒质的磁导率;

μ_i 为基体材料的磁导率;

X_i 为基体材料所占的体积分数。

对复合材料的等效介电常数有

$$\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + 2\epsilon} X_i = 0,$$

式中: ϵ 是混合媒介的介电常数;

ϵ_i 是基体材料的介电常数;

X_i 是基体材料所占的体积分数。

依据上述公式, 可看出在一般情况下, 复合材料的电磁参数应介于两种单一组分之间, 可通过调节材料的组份来调节电磁参数, 从而调节材料的吸波性能。铁电性 BaTiO_3 具有较大的介电损耗, 而 Fe_3O_4 铁氧体是一种双复介质, 其既具有磁损耗又有介电损耗。因此, 将两种材料复合, 使复合体系兼具两种材

料的损耗特点,从而提高复合体系的吸波性能。从图3和图4可看出,在14 GHz以下, BaTiO_3 的损耗能力要大于 Fe_3O_4 的损耗能力,在14 GHz以上, Fe_3O_4 的损耗能力要大于 BaTiO_3 的损耗能力,因此复合体系能弥补单一材料在某频段内的缺陷,拓宽材料的整体有效吸收频带。从图中我们还可以看出, W_3 的吸收效果较好,这不仅与它的衰减性能有关,还与它的特征阻抗有关

(根据公式 $Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} Z_0$, 可计算各个材料的特征阻抗)。

研究发现,当在信号频率为14~16 GHz时, W_3 的特征阻抗与空气的特征阻抗很接近,因此电磁波在表面的反射很小,从而提高了材料的吸波性能。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系的吸波性能主要与复合体系的电导率有关, Fe_3O_4 的质量百分含量分别为30%、35%、45%时的电导率分别为0.872 S/cm、0.926 S/cm、0.763 S/cm。对于微波吸收剂,复介电常数的虚部 ϵ'' 和复磁导率虚部 μ'' 都与电导率成正比^[7],它们反映了电磁损耗的程度,损耗因子也将随电导率的增加而增加,电导率的这种影响必然反映在吸收性能上。结果表明,当电导率较高时,材料损耗大,吸收性能好,且这种复合体系的密度较小。

4 结论

1) Fe_3O_4 和 BaTiO_3 复合体系的电磁参数介于两种单一组分之间,吸收峰的位置也介于单一组分吸收峰的位置之间,可通过改变复合体系组份调节电磁参数。铁电体 BaTiO_3 和铁氧体 Fe_3O_4 复合体系的整体微波吸收效果增强,有效吸收频带拓宽。样品 W_3 的-10 dB 频宽能达到4 GHz。

2) 原位化学反应法生成的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ 复合体系可以制备轻质吸波材料。研究表明,当 Fe_3O_4 的质量百分含量为35%左右,电导率最大,有利于电磁损耗与微波吸收,吸收峰值为-21 dB, -10 dB 有效频宽大于4 GHz,该种材料兼具导电高分子吸波材料和纳米 Fe_3O_4 吸波材料的优点,是一种可行的轻质强吸收宽带微波吸收材料,有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 卢春莲,周彦平.基于材料电磁特性测量的雷达吸波材料性能分析方法研究[J].功能材料,2007,38(A08):2958-2960.
- [2] TRUONG V T, RIDDELL S Z, MUSCAT R F. Polypyrrole based Microwave absorbers[J]. J of Materials science, 1998 (33): 4971-4976.
- [3] 沈国柱,徐政,张先知.铁氧体和碳纤维双层复合材料吸波性能研究[J].同济大学学报:自然科学版,2008,36(38):379-382.
- [4] 邓联文,周克省.电导率对纳米磁性金属膜微波吸收性能的影响[J].中南大学学报:自然科学版,2008,39(1):59-63.
- [5] 吴晓光,车晔秋.国外微波吸收材料[M].长沙:国防科技大学出版社,1992:168.
- [6] 杨志明.低频微波吸收剂的制备及其吸波性能的研究[D].北京:北京有色金属研究总院,2001.
- [7] 娄明连,阚涛.一种廉价的电波吸收材料的研究[J].功能材料,1997,28(4):383-385.

(责任编辑:廖友媛)