

替代 M-型钡铁氧体纳米粒子的微波吸收性能

孟凡君^{*·1} 茹森焱¹ 刘爱祥¹ 刘宗林¹ 王新强² 秦连杰²⁽¹⁾ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100⁽²⁾ 山东大学晶体材料研究所, 济南 250100关键词: 替代 M-型钡铁氧体纳米粒子 微波吸收性能 共沉淀-熔盐法
分类号: O611.4 TM25

隐身技术是举世瞩目的重大军事高技术之一, 包括目标的外形设计和应用雷达吸波材料两个方面^[1]。在吸波材料中, 轻质吸波材料因可显著提高军事目标的机动灵活性, 而受到高度重视^[2]。六角晶系的磁铅石铁氧体具有高磁晶各向异性场, 可用作 X 波段 (8.2 ~ 12.4GHz) 的微波吸收剂^[3]。Sugimoto 等人^[4]报道了采用粉末冶金的方法, 在 1473K 烧结 BaCO₃, α-Fe₂O₃, TiO₂ 和 MnCO₃ 粉末, 制备替代 M-型钡铁氧体 BaFe_{12-x}(Ti_{0.5}Mn_{0.5})_xO₁₉ (x = 3.5 ~ 4), 并发现在 X 波段具有较好的吸收性能, 但粒子尺寸较大, 为 4 ~ 300μm, 不宜用作轻质微波吸收剂。

本文利用共沉淀-熔盐法, 合成了替代 M-型钡铁氧体纳米粒子, 作为对比, 采用共沉淀直接法制备了替代 M-型钡铁氧体微米粒子。用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对粒子进行了表征, 用 8722 ES 矢量网络分析仪在 X 波段 (8.2 ~ 12.4GHz) 测量了含 60% 重量粒子试样的复介电常数和复磁导率, 并计算得到了微波吸收曲线。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

氯化钡, A. R.; 三氯化铁, A. R.; 氯化锰, A. R.; 四氯化钛, A. R.; 无水碳酸钠, A. R.; 氯化钠, A. R.。

H-800 型透射电子显微镜; RIGAKU//2200 型 X 射线衍射仪; 8722ES 型矢量网络分析仪。

1.2 共沉淀-熔盐法制备替代 M-型钡铁氧体纳米粒子

按 BaFe₈(Ti_{0.5}Mn_{0.5})₄O₁₉, 将化学计量的 BaCl₂ · 2H₂O, FeCl₃ · 6H₂O, MnCl₂ · 4H₂O 和 TiCl₄, 顺序加入搅拌的蒸馏水中后, 继续搅拌 30min, 滴加到过量 60% 的 Na₂CO₃ 水溶液中进行共沉淀, 同时快速搅拌。滴加完后, 用蒸馏水冲洗转移残余的盐溶液, 继续搅拌 45min。用布氏漏斗抽滤, 蒸馏水洗涤至滤液 pH 近 7。将滤饼置于鼓风干燥箱, 90℃ 干燥 6h, 称重。称量相同重量的 NaCl 与沉淀置于玛瑙研钵中, 研磨混合 1h 后, 将混合物倒入陶瓷坩埚, 推入石英管式炉, 在 1173K 进行熔盐烧结处理 2h。冷至室温后, 混合物用蒸馏水浸泡, 抽滤, 并反复用蒸馏水洗涤, 直至取 10mL 滤液滴加 2 滴 0.1mol · L⁻¹ AgNO₃ 溶液观察不到白色沉淀为止, 此时认为 Cl⁻ 已洗除完全。将沉淀在 90℃ 于鼓风干燥箱内干燥 6h, 得到理论量的替代 M-型钡铁氧体纳米粒子。

1.3 共沉淀直接法制备替代 M-型钡铁氧体微米粒子

按 1.2 的方法进行共沉淀, 将得到的共沉淀产物抽滤, 并反复用蒸馏水洗涤, 直至经检测 Cl⁻ 已完全洗除。沉淀放入鼓风干燥箱, 90℃ 干燥 6h。然后倒入陶瓷坩埚, 推入石英管式炉, 于 1373K 烧结处理 2h。冷至室温, 称重, 得到理论量的替代 M-型钡铁氧体微米粒子。

收稿日期: 2002-06-05。收修改稿日期: 2002-07-29。

* 通讯联系人。E-mail: mfjcy1@hotmail.com

第一作者: 孟凡君, 男, 36 岁, 高工, 博士生; 研究方向: 吸波材料。

2 结果与讨论

2.1 关于替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子和微米粒子的制备方法

制备的替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子和微米粒子经 X 射线衍射仪测试, 图谱非常相似, 图 1 给出了纳米粒子的 XRD 谱, 并按文献方法^[5]对图谱进行指标化。可以看出, 具有 $P6_3/mmc$ 空间群, 证明得到了具有平面六角结构的替代 M- 型钡铁氧体 $BaFe_8(Ti_{0.5}Mn_{0.5})_4O_{19}$ 。

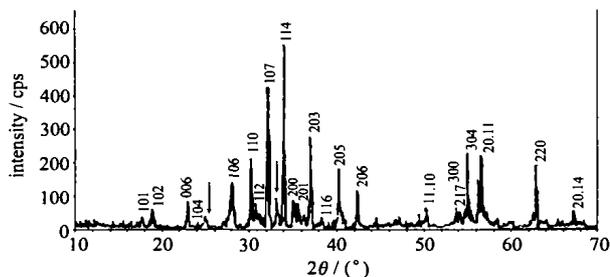


图 1 替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of substituted M-type barium ferrite nano-particles (→ : unidentified)

图 2 为替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子和微米粒子的透射电镜(TEM)照片。虽然粒子之间有交迭, 但仍可分辨出纳米粒子和微米粒子都是很薄的片状颗粒。纳米粒子的尺寸分布较宽, 但大多小于 100nm, 而微米粒子尺寸分布相对均匀, 平均粒径为 1.2 μ m。当采用共沉淀-熔盐法时, 共沉淀得到的粒子, 尺寸分布不均匀, 由于使用了熔盐, 而熔盐在沉淀颗粒之间起到了隔离作用, 限制了铁氧体粒子的团聚和晶粒长大, 使得最终得到的铁氧体粒子尺寸小, 但尺寸分布也不均匀。在共沉淀直接法的情况下, 共沉淀粒子在烧结时可重新团聚和结晶, 粒子尺寸趋于均一化, 因此, 得到的微米粒子大小相对均匀, 形貌也更完整。

2.2 替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子和微米粒子在 X 波段的电磁参数

表 1 所示为分别含 60% 重量的替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子和微米粒子的试样在 X 波段的复介电参数和磁导率。很明显, 对于替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子, ϵ' 、 ϵ'' 和 μ' 随着频率的升高而逐渐降低, 即具有频散效应, 这一特性不但有利于展宽吸收频带, 而且也有助于进行吸波材料的匹配设计; μ'' 较大, 这表明纳米粒子对电磁波既具有电损耗, 也有磁

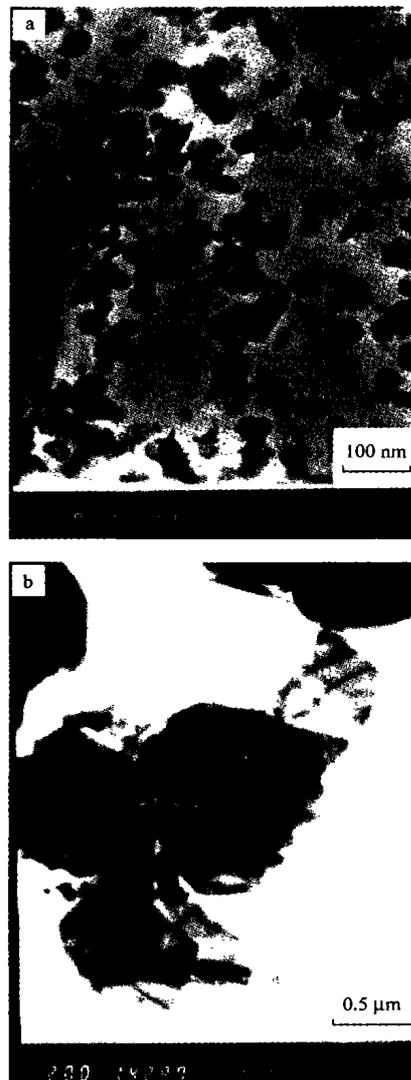


图 2 替代 M- 型钡铁氧体粒子 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of substituted M-type barium ferrite particles a: nano-particles b: micro-particles

损耗性能, 可用作吸波材料。而对于替代 M- 型钡铁氧体微米粒子, μ'' 很小, 磁损耗的性能很弱, ϵ' 、 ϵ'' 和 μ' 随频率的变化无规律性, 可以预见, 微米粒子的吸波性能较差。

2.3 替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子的微波吸收性能

对于单层吸波材料, 当电磁波垂直入射时, 其吸波性能可用反射损耗 (Reflection Loss (R. L.)), 单位分贝, dB) 表示^[4]:

$$R. L. = 20 \log |(Z_i - 1) / (Z_i + 1)| \quad (1)$$

Z_i 为吸波材料与自由空间界面的归一化输入阻抗:

$$Z_i = (\mu / \epsilon)^{1/2} \tanh [2\pi d (\mu \epsilon)^{1/2} / \lambda] \quad (2)$$

式中 $\mu = \mu' - j\mu''$ 为复磁导率, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 为复介电

表 1 含 60% 重量替代 M- 型钡铁氧体粒子试样在 X 波段的复介电常数和磁导率

Table 1 Complex Permittivity and Permeability in X Band of Specimens Containing 60% by Weight of Substituted M-Type Barium Ferrite Particles

a: Nano-Particles, Specimen Thickness 1.50mm											
frequency / GHz	8.2	8.6	9.0	9.4	9.8	10.2	10.6	11.0	11.4	11.8	12.2
ϵ'	16.67	16.57	16.25	15.93	15.75	15.72	15.76	15.80	15.77	15.65	15.42
ϵ''	1.48	1.95	2.02	1.85	1.61	1.40	1.27	1.22	1.21	1.19	1.03
μ'	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40	1.37	1.34	1.31	1.28	1.25	1.22
μ''	0.25	0.27	0.29	0.33	0.37	0.41	0.43	0.45	0.46	0.48	0.51

b: Micro-Particles, Specimen Thickness 1.40mm											
frequency / GHz	8.2	8.6	9.0	9.4	9.8	10.2	10.6	11.0	11.4	11.8	12.2
ϵ'	24.54	24.44	25.08	26.55	28.39	29.51	28.23	25.94	24.85	25.00	25.34
ϵ''	2.33	1.35	0.51	0.22	1.12	3.69	6.45	6.88	6.06	5.76	6.31
μ'	1.28	1.25	1.24	1.22	1.19	1.17	1.21	1.29	1.34	1.32	1.29
μ''	0.08	0.08	0.09	0.10	0.09	0.04	-0.02	-0.02	0.04	0.09	0.09

常数, d 为吸波层厚度, λ 为电磁波在自由空间中的波长。

图 3 即为根据替代 M- 型钡铁氧体粒子试样在 X 波段的电磁参数, 经计算得到的吸收曲线。曲线 a 为纳米粒子的吸收曲线, 曲线 b 为微米粒子的吸收曲线。显而易见, 两种粒子在 X 波段都具有吸波性能, 且在 10.6GHz 处皆有最大吸收, 但吸收性能存在显著差异。微米粒子在 10.6GHz 处的最大吸收仅为 7.0dB; 而纳米粒子在 9.2~12.2GHz 的范围内吸收大于 10dB, 在 10.6GHz 处的最大吸收高达 38.6dB。吸收性能之所以出现如此大的差别, 可能是由于平面六角结构的替代 M- 型钡铁氧体具有高

的磁晶各向异性场, 在相同重量比的条件下, 纳米粒子试样含有更多的吸收单元, 从而表现出优良的吸波性能; 同时, 相对微米粒子, 纳米粒子结晶较不完善, 缺陷的存在对纳米粒子的吸收性能也有一定的贡献。

3 结 论

采用共沉淀 - 熔盐法合成了具有平面六角结构的替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子, 粒子尺寸小于 100nm, 但尺寸分布较宽。经测试与计算, 替代 M- 型钡铁氧体纳米粒子在 X 波段具有吸波性能, 含 60% 的纳米粒子, 厚度仅为 1.50mm 的试样, 在 9.2~12.2GHz 频段吸收大于 10dB, 在 10.6GHz 处的最大吸收为 38.6dB。

参 考 文 献

- [1] WU Ming-Zhong (吴明忠) *Cixing Cailiao Ji Qijian* (J. Magn. Mater. Devices), 1997, 28(2), 26.
- [2] John W. Bond U. S. Patent 4, 606, 848.
- [3] LU Huai-Xian (陆怀先), KUI Ji-Sheng (冀纪圣), QIAN Jian (钱 鉴), WANG Xiang-Yuan (王相元), SHENG Yu-Bao (盛玉宝) *Yuhang Cailiao Gongyi* (Aerospace Material and Technology), 1996, 26(5), 40.
- [4] Sugimoto S., Kondo S., Okayama K., Nakamura H., Book D., Kagotani T., Homma M., Ota H., Kimura M., Sato R. *IEEE Trans. Magn.*, 1999, 35(Pt. 1), 3154.
- [5] Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. *J. Appl. Cryst.*, 1985, 18, 367.

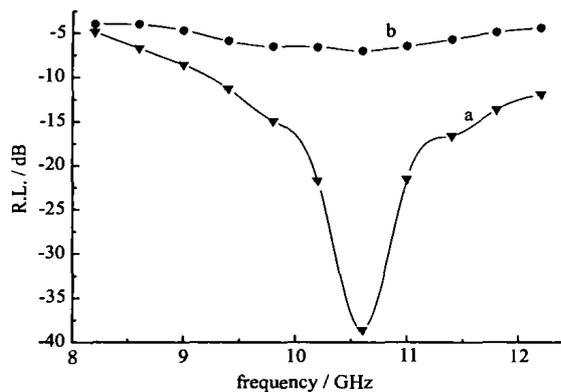


图 3 含 60% 重量替代 M- 型钡铁氧体粒子的试样在 X 波段的吸收曲线

Fig. 3 Absorption curves of specimens containing 60% by weight of substituted M-type barium ferrite particles in X-wave band

a: Nano-particles, specimen thickness 1.50mm

b: Micro-particles, specimen thickness 1.40mm

Microwave-Absorbing Behavior of Substituted M-Type Barium Ferrite Nano-Particles

MENG Fan-Jun^{*·1} RU Miao-Yan¹ LIU Ai-Xiang¹ LIU Zong-Lin¹ WANG Xin-Qiang² QIN Lian-Jie²

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(² Institute of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100)

The microwave-absorbing behavior of substituted M-type barium ferrite nano-particles was investigated. The nano-particles were synthesized with coprecipitation-melted salt method. For the purpose of comparison, corresponding micro-particles were also prepared through direct coprecipitation and sintering. XRD and TEM of the nano-particles showed that the ferrite was hexagonal in structure and widely distributed in size with particle size being less than 100nm, the complex permittivity and permeability of a 1.50mm thick specimen and a 1.40mm thick specimen containing 60% by weight of substituted M-type barium ferrite nano-particles and micro-particles were measured respectively in X band (8.2 ~ 12.4GHz) range, from which the reflection loss (R. L.) of microwaves was calculated and two comparative absorption curves were given. The results showed that the synthetic nano-particles could well absorb microwaves in X band. The absorption was larger than 10dB in the range of 9.2 ~ 12.4GHz while the maximum absorption was 38.6dB at 10.6GHz.

Keywords: substituted M-type barium ferrite nano-particles microwave-absorbing behavior
coprecipitation-melted salt method