

## 二氧化硅改性片状铁粒子的微波吸收性能

孟凡君\* 茹森焱 刘爱祥 刘宗林  
(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)关键词: 片状铁粒子 微波吸收性能 水热反应 二氧化硅改性  
分类号: O614.81·1 O613.72 TM25

只有在良好绝缘的条件下, 导电性的金属颗粒和纤维<sup>[1,2]</sup>才可用作微波吸收剂, 而且在一定的体积范围内, 片状金属粒子<sup>[3]</sup>能更加有效地吸收电磁波。为保持金属粒子良好地绝缘, 金属粒子在吸波材料中的体积比就必须很小, 这导致微波吸收层很厚, 降低了军事目标的机动灵活性, 从而限制了金属粒子在微波吸收方面的应用。Ohmori 等人<sup>[4]</sup>曾报道用水解原硅酸乙酯的方法在长约 500nm 的纺锤形三氧化二铁粒子表面形成 SiO<sub>2</sub> 保护层, 经氢气还原获得表面涂 SiO<sub>2</sub> 的纺锤形铁粒子, 电绝缘性能得到明显改善, 但 SiO<sub>2</sub> 相对氧化铁的涂覆量过大, 为 64% ~ 376%, 而且即使采用如此厚的保护涂层, 仍需对还原得到的铁粒子进行表面钝化处理。

本文用沉淀-水热方法合成微米尺寸的片状三氧化二铁粒子, 在硅酸钠水溶液中, 通过调节溶液 pH 值的方法对三氧化二铁粒子进行表面处理, 得到的二氧化硅表面改性片状三氧化二铁粒子经过氢气还原, 获得蜂窝状微米尺寸的二氧化硅表面改性片状铁粒子 (silica-modified platelet iron particles, SMPLIP)。采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X-射线粉末衍射仪 (XRD) 对 SMPLIP 进行了表征, 利用 8722ES 矢量网络分析仪测量了含 SMPLIP 60% (wt) 的试样在 X 波段 (8.2 ~ 12.4GHz) 的复介电常数和复磁导率, 经计算得到微波吸收曲线, 发现 SMPLIP 具有一定的吸波性能。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

三氯化铁, A. R.; 氢氧化钠, A. R.; 硅酸钠, A. R.; 盐酸, A. R.; 高纯氢气。

H-8010 扫描型电子显微镜; H-800 透射电子显微镜; RIGAKU//2200 X-射线粉末衍射仪; 8722 ES 矢量网络分析仪。

## 1.2 片状三氧化二铁粒子的合成

在安装搅拌器的 500mL 三口瓶中加入 10mol · L<sup>-1</sup> NaOH 水溶液 220mL, 开始搅拌, 缓慢滴加 3mol · L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> 水溶液 60mL, 立即有沉淀生成。待 FeCl<sub>3</sub> 溶液滴加完, 继续搅拌 30min。混合液倒入 485cm<sup>3</sup> 的不锈钢高压反应釜, 用 40mL 蒸馏水冲洗三口瓶, 一并加入高压釜。将密封的高压反应釜放入 (200 ± 2)℃ 的鼓风干燥箱, 8h 后取出, 任其自然冷却至室温。用蒸馏水稀释反应混合液, 并用布氏漏斗抽滤, 反复用蒸馏水洗涤沉淀, 直至滤液呈中性, 抽滤所得滤饼在 90℃ 干燥 6h, 即得片状三氧化二铁粒子。

## 1.3 SMPLIP 的制备

向安装搅拌器的 1000mL 三口瓶中加入 0.1mol · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 水溶液 600mL, 投入 1.2 中得到的片状三氧化二铁粒子 14g, 搅拌 30min 后, 缓慢滴加 1mol · L<sup>-1</sup> 的盐酸, 调整溶液 pH 为 5 ~ 6, 继续搅拌 6h。用布氏漏斗抽滤, 并反复用蒸馏水洗涤沉淀, 直至 10mL 滤液滴加 2 滴 0.1mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液时, 观察不到白色沉淀为止, 认为 Cl<sup>-</sup> 已洗除完全。滤饼

收稿日期: 2002-09-10。收修改稿日期: 2002-10-14。

\* 通讯联系人。E-mail: mfjeyl@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。

放入 90℃ 鼓风干燥箱 6h 后, 取出并冷至室温, 称重为 14.8g。用玛瑙研钵小心研磨, 使沉淀呈松散粉末。研磨好的粉末置于马弗炉内, 以  $(10 \pm 2)^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至 250~300℃, 并保持 45min, 然后以  $(10 \pm 2)^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率继续升温至 750℃, 保持该温度 2h 后, 令其自然冷却至室温。未表面处理的片状三氧化二铁粒子同样进行高温处理。将高温处理过的二氧化硅改性的片状三氧化二铁和未表面处理的三氧化二铁粒子分别放入石英管式炉, 通入高纯氢气, 以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至 400℃, 并保持  $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$  3h, 自然冷却至室温, 得到定量的铁粒子和二氧化硅表面改性片状铁粒子即 SMPLIP。

## 2 结果与讨论

### 2.1 关于 SMPLIP 的制备方法

SMPLIP 是采用  $\text{FeCl}_3$  在过量碱的存在下沉淀, 再进行水热处理, 经二氧化硅表面处理和氢气还原的方法制备的。 $\text{FeCl}_3$  在碱性条件下很易形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。如果直接用来烧结制备氧化铁, 因  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  粒子的团聚和脱水, 会出现粒子形状不规则, 尺寸大小不均匀的现象, 无法用于制备微波吸收材料。将  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀进行水热处理, 一方面, 在水热条件下,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  能发生脱水形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 使得沉淀粒子更加致密; 另一方面, 可使沉淀经过溶解-沉淀的重结晶过程, 粒子尺寸变得均匀, 粒子形状更加规则; 更重要的是形成了片状结构的粒子。

图 1 为经二氧化硅处理的片状氧化铁粒子及其氢气还原后的 SMPLIP 扫描电镜 (SEM) 照片。可以看出, 二者皆为片状结构, 表面处理的氧化铁粒子平均粒径  $12\mu\text{m}$ , 没有出现杂质, 认为氧化铁在包覆过程中的增重系颗粒表面的  $\text{SiO}_2$  涂层所致, 计算可知  $\text{SiO}_2$  在氧化铁粒子表面的涂量为 5.7%, 在铁粒子表面的涂量则为 8.2%。值得注意的是 SMPLIP 平均粒径为  $13\mu\text{m}$ , 还原后粒子尺寸不但没有减小, 反而增加。图 2 的透射电镜 (TEM) 照片可更加清晰地分析粒子尺寸没有减小的原因。TEM 照片显示 SMPLIP 为蜂窝状结构, 这是由于氧化铁经氢气还原成为  $\alpha\text{-Fe}$ , 体积虽然收缩, 但在还原温度下, 不能进一步致密化而出现孔穴; 另外, 还可观察到, SMPLIP 是由数个氧化铁片状粒子经还原、熔合而成的。这是因为片状粒子很薄, 粒子有自动交迭的倾向, 同时

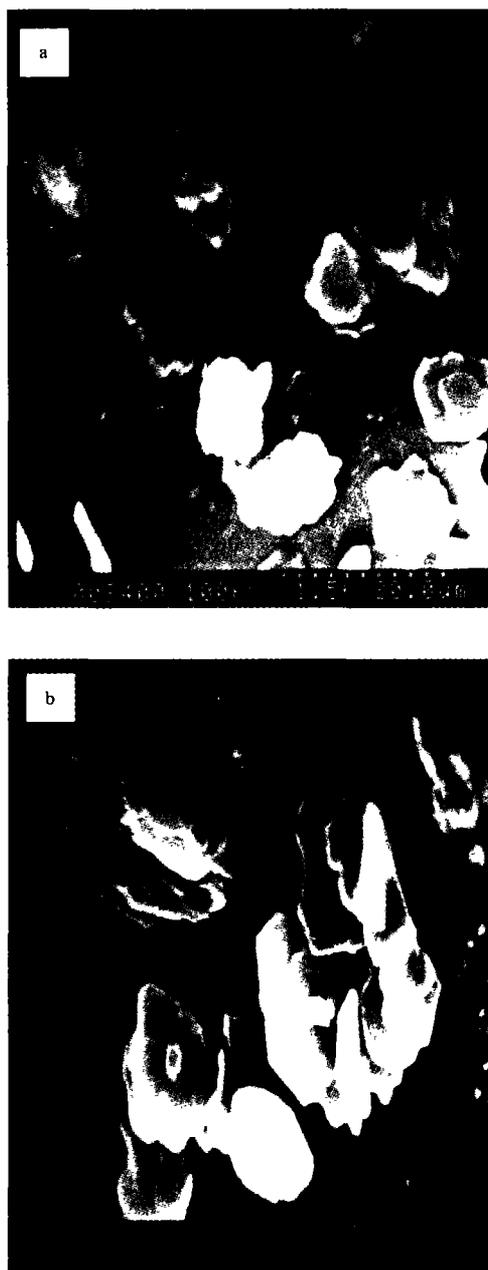


图 1 (a) 二氧化硅改性片状氧化铁粒子, (b) SMPLIP 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of (a) silica-modified platelet iron oxide particles and (b) SMPLIP

与文献<sup>[4]</sup>相比, 氧化铁粒子表面二氧化硅的涂覆量过小, 不足以起到完全隔离的作用, 使得氧化铁粒子在还原过程中出现一定程度的熔结现象, 但粒子始终保持片状结构。

图 3 为所得 SMPLIP 的 X-射线粉末衍射图 (XRD)。衍射峰对应 PDF 卡片 6-0696 的  $\alpha\text{-Fe}$  (110)、(200) 衍射, 并且 (110) 衍射强度为 100 时,



图 2 SMPLIP 的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM image of SMPLIP

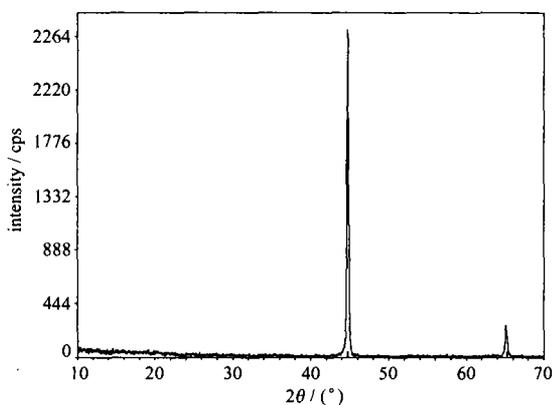


图 3 SMPLIP 的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD pattern of SMPLIP

(200) 的衍射强度仅为 5, 但没有出现 (211)、(200)、(310) 等衍射峰, 认为系相应衍射过弱所致。由 XRD 可以认为片状氧化铁粒子经氢气还原, 成为  $\alpha$ -Fe 片状粒子, 同时衍射峰的峰宽很窄, 又说明粒子尺寸比较大。

### 2.2 二氧化硅表面处理对铁粒子介电常数的影响

图 4 为分别含未经表面处理的铁粒子和 SMPLIP 60% (wt) 的样品在 X 波段 (8.2 ~ 12.4GHz) 的介电常数随频率的变化曲线。很显然, 经  $\text{SiO}_2$  表面处理, 铁粒子的介电常数得到了显著降低, 证明  $\text{SiO}_2$  表面处理, 起到了一定的隔离和绝缘作用。

微波吸收材料对电磁波的吸收性能可用反射损耗<sup>[5]</sup>来表示 (单位 dB):

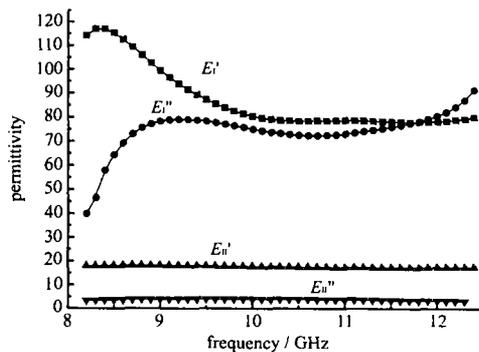


图 4 含 60% (wt) 铁粒子的试样在 X 波段介电常数随频率

Fig. 4 Variation of permittivity of samples containing 60% by weight of iron particles with frequency in X band  $E_1'$ ,  $E_1''$ : real and imaginary parts of permittivity of nonmodified iron particles ;  $E_2'$ ,  $E_2''$ -real and imaginary parts of permittivity of SMPLIP

$$R = 20 \log | (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0) | \quad (1)$$

$Z_{in}$  为吸波材料与空气界面的输入阻抗:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh [2\pi d (\mu_r \epsilon_r)^{1/2} / \lambda] \quad (2)$$

$Z_0$  为空气的阻抗,  $\mu_r = \mu' - j\mu''$  为吸波材料的复磁导率,  $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$  为吸波材料的复介电常数,  $d$  为吸波材料的厚度,  $\lambda$  为电磁波在空气中的波长。

由式 1 可以看出, 要提高吸波材料的反射损耗, 需尽量增大输入阻抗  $Z_{in}$ ; 而式 2 表明, 增大  $Z_{in}$  的途径之一即获得尽量小的  $\epsilon_r$ 。因此, 由图 4 的结果可以预知, 片状铁粒子经二氧化硅处理后, 应当对微波具有较好的吸收性能。

### 2.3 SMPLIP 的微波吸收性能

图 5 为根据介电常数计算得到的 SMPLIP 和未

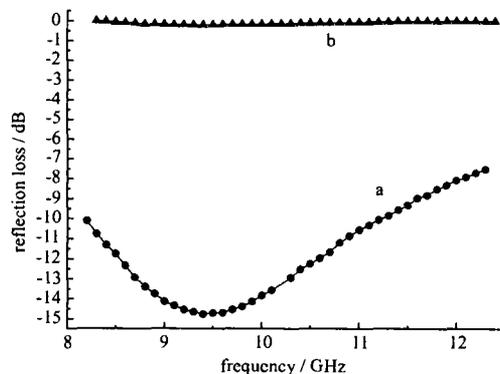


图 5 1.93mm 厚分别含 60% (wt) 的 SMPLIP 和未表面的变化处理铁粒子在 X 波段的反射损耗

Fig. 5 Reflection loss of 1.93mm thick samples containing 60% by weight of (a) SMPLIP and (b) nonmodified iron particles in X band

经表面处理的铁粒子在 X 波段 (8.2 ~ 12.4GHz) 以反射损耗表示的吸收曲线。由图 5 可以看出, 1.93mm 厚度的试样, SMPLIP 的质量比可达 60%, 并且在 X 波段具有吸波性能, 其中在 8.2 ~ 11.36GHz 范围内损耗大于 -10dB, 在 9.4GHz 的最大损耗为 -14.8dB。与之相比较, 由未表面处理铁粒子的介电常数计算可知, 当铁粒子不进行表面处理时, 几乎没有吸波性能。

金属粒子的吸波性能一般源于涡流损耗。相对于球形金属粒子, 低对称性的片状金属粒子具有更好的吸波性能; 而本文所制备的 SMPLIP 具有蜂窝状结构, 不但铁粒子表面对电磁波有涡流损耗, 而且电磁波进入 SMPLIP 的孔穴, 可进行多次反射和损耗, 因此, 相对实体片状金属粒子, SMPLIP 对电磁波具有更强的吸收性能。

#### 2.4 SMPLIP 的稳定性

试验表明, 改变 1.2 中的 NaOH 浓度, 也可获得尺寸为 100 ~ 150nm 的片状氧化铁粒子, 但所得的纳米氧化铁粒子经过二氧化硅表面处理和氢气还原后, 即使将石英管降温至 -4℃, 还原得到的纳米铁粉一旦接触空气, 立即自燃, 重新氧化成氧化铁。这可能是由于纳米铁粉具有较大的比表面积和金属活泼性, 遇到空气, 发生剧烈氧化反应所致。

而本文合成的 SMPLIP, 在空气中放置 8 个月之后, 其 XRD 及吸波性能没有检测到变化。认为得到的微米片状铁粒子具有相对小的比表面积, 新合成

的铁粒子遇到空气后, 表面发生氧化反应, 形成氧化铁保护层, 并阻止粒子内部铁原子的进一步氧化。

### 3 结 论

采用沉淀-水热法合成了尺寸达 12μm 的三氧化二铁粒子, 经 SiO<sub>2</sub> 表面处理和氢气还原, 得到 13μm 的二氧化硅表面改性片状铁粒子。测试和计算结果表明, 经过二氧化硅表面改性, 片状铁粒子的介电常数得到明显降低。当试样厚度为 1.93mm, 含 SMPLIP 质量分数为 60% 时, 测试和计算结果表明, 试样在 X 波段具有吸波性能, 其中在 8.2 ~ 11.36GHz 频段内损耗大于 -10dB, 在 9.4GHz 处有 -14.8dB 的最大损耗。证明二氧化硅表面改性片状铁粒子可用于制备薄、轻微波吸收材料。

#### 参 考 文 献

- [1] Boyer C. E. III, Borchers E. J., Kuo R. J. *U. S. Patent* 5, 085, 931.
- [2] Bond J. W. *U. S. Patent* 4, 606, 848.
- [3] GE Fu-Ding (葛副鼎), ZHU Jing (朱 静), CHEN Li-Min (陈利民) *Yuhang Cailiao Gongyi (Aerospace Material and Technology)*, **1996**, **26**(5), 42.
- [4] Ohmori M., Matijević E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, **160**, 288.
- [5] 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.

## Microwave-Absorbing Behavior of Silica-Modified Platelet Iron Particles

MENG Fan-Jun\* RU Miao-Yan LIU Ai-Xiang LIU Zong-Lin

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

The preparation and microwave-absorbing behavior of micrometric silica-modified platelet iron particles (SMPLIP) were investigated. Through precipitation, hydrothermal reaction, silica-modification and reduction with hydrogen, micrometric porous SMPLIP were yielded. The permittivity values of SMPLIP had been significantly decreased due to the presence of silica. Measurements and calculations showed that a 1.93mm thick sample containing SMPLIP as much as 60% by weight was capable of absorbing X band (8.2 ~ 12.4GHz) microwaves with reflection loss being greater than -10dB within the frequency range of 8.2 ~ 11.36GHz, while the maximum reflection loss was -14.8dB at 9.4GHz. The results had also shown that it was practicable to prepare thin, light-weight microwave absorbent with SMPLIP.

**Keywords:** platelet iron particles    microwave-absorbing behavior    hydrothermal reaction  
silica modification