

四针状氧化锌晶须的制备及其吸波性能的研究

郭 岚* 傅敏恭 万益群 钟己未
(南昌大学分析测试中心, 南昌 330047)

关键词: 氧化锌; 吸波材料; 四针状晶须

中图分类号: O614.24+1; TM25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1251-04

Tetrapod-shaped ZnO Whiskers: Preparation and Microwave Absorption Behaviors

GUO Lan* FU Min-Gong WAN Yi-Qun ZHONG Ji-Wei
(Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330047)

Abstract: A new ZnO microwave absorbing material was prepared by the vapor phase oxidation of zinc powder at the presence of cylinder active carbon. The ZnO crystal with three dimensional tetrapod-shaped whiskers has a good absorbing microwave performance in the range of 2 GHz to 18 GHz, moreover, owing to its low density and high specific surface area, it can transform microwave to heat with high efficiency and high speed.

Key words: zinc oxide; microwave absorbing material; tetrapod-shaped whiskers

随着雷达探测、卫星通信、航天航空和电子对抗等高科技的发展,特别是近年来抗电磁波干扰、隐形技术、微波暗室等研究领域的兴起,对电磁波吸波材料的研究日益受到人们的重视。随着现代电子工业和信息产业的高速发展,产生电磁波的电子产品(诸如计算机、电视机、手机、微波炉及电磁炉等)的数量急剧增加,致使电磁辐射这一新的环境污染也日趋严重。因此研究电磁波屏蔽技术和电磁波吸波材料无论是在国防工业还是在民用工业方面都具有十分重要的意义。

从电磁波吸收材料来看,目前主要包括:铁氧体系列^[1]、碳化硅陶瓷系列^[2,3]、金属微粉系列^[4]、金属纤维系列^[5]、纳米材料系列^[6-8]等。四针状氧化锌晶须是一种生长成立体四针状的单晶纤维,也是晶须家族中少有的具有规整三维空间结构的晶须,由于结构独特,加上氧化锌本身具有光、电、热、磁等方面

的优良性能,所以无论是作为结构材料还是功能材料,四针状氧化锌晶须都具有很大的应用潜力,其作为吸波材料的研究也受到越来越多的重视^[9,10]。四针状氧化锌晶须的制备方法主要有两种:(1)将锌粉或表面含有一层氧化膜的锌粉高温气化,在含氧气氛中发生气相氧化反应,生成 T-ZnO 晶须^[11];(2)将锌粉与碳粉混合后,在大气中加热制备 T-ZnO 晶须^[12]。第一种方法由于锌为瞬间氧化,在氧气与锌蒸气发生反应的界面上,氧化锌浓度很高,晶核数量剧增,后续生长不平衡,导致四针状氧化锌晶须的规整度差,收率低^[13];如果将锌粉表面进行处理使其覆盖一层氧化锌膜,由于氧化锌的熔点远高于锌,可以抑制熔融锌从颗粒内部的快速流出,从而阻碍了锌与氧气的充分接触,保证了晶须生长所要求的充足时间,但原料预处理时间很长,不仅耗时耗能,而且产率不高^[14];第二种方法是利用碳的还原性,消

收稿日期:2007-01-08。收修改稿日期:2007-03-28。

江西省 2005 年度省科技计划指导性项目(No.46)。

*通讯联系人。E-mail: guolan@ncu.edu.cn

第一作者:郭 岚,女,34 岁,硕士,副教授;研究方向:纳米材料。

耗一部分原料周围空气中的氧从而满足了晶须生长所要求的条件,但在具体实施过程中往往会伴生大量难以除去的 ZnCO_3 ,严重影响产品纯度^[14]。本文以锌粉为原料,在圆柱型活性炭存在下氧化制得一种高品质新型四针状氧化锌晶须(缩写为 ZnO_w),这种材料与以活性碳粉末为活化剂制得的四针状氧化锌晶须^[10]在四针长度、大小以及根部结构的形貌上都有所不同,而且它的微波-热转换效率很高,是一种很好的吸波材料。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

锌粉(分析纯,74 μm (200 目),圆柱形活性炭(分析纯,粒径 1 mm,长约 1.5~2.0 mm);管式高温炉 SK2-2-12(上海实验电炉厂)。

1.2 氧化锌吸波材料的制备

取锌粉与圆柱形活性炭按重量比 $w_{\text{Zn}}:w_{\text{C}}=1:0.5\sim 1:0.6$ 混合均匀,将 5 g 混合物料铺于 50 mL 坩埚中,置于管式高温炉中,同时通入流量为 $6\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的微量清洁的空气,加热到 930 $^{\circ}\text{C}$,保温 20 min,随炉温冷却至室温,即得到白色松散的氧化锌粉体。

1.3 氧化锌吸波材料的表征

利用德国 Bruker-axe D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(铜靶, Ni 过滤器,扫描速率为 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,管电压 40 kV,管电流为 40 mA)对氧化锌粉体的物相进行了表征;利用 Philips-XL30FEG 场发射扫描电镜(荷兰飞利浦公司,电子加速电压为 20 kV),观察氧化锌粉体的微结构。将氧化锌、环氧树脂和稀释剂按质量比 0.3:100:5 混合,经超声处理 10 min 后喷涂于白纸上,涂层厚约 0.05 mm,于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,再进行第 2 次喷涂,涂层厚约 0.10 mm,将纸片切成 5 cm 长,2 cm 宽的小条,用 HI-2790B 型微波泄漏仪分别测试 0.05 mm 和 0.10 mm 厚的小纸片的微波衰减。用 8510B 矢量分析仪(HP 8360L 为信号源,将长 5 cm、直径 1 cm 测试管松散填满白色粉体,功率 50 W)和微波炉(频率 2.45 GHz)对氧化锌粉体进行了电磁波吸收实验。

2 结果与讨论

2.1 物理化学性质

对得到的氧化锌材料的化学成分和物理性质进行分析,结果见表 1。

表 1 氧化锌吸波材料的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of ZnO_w

Composition	ZnO
Content / %	99.9
Heat-resistance / $^{\circ}\text{C}$	1200
Accumulation density / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	20~50
Specific surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	>80
Color	Snow white
Outward appearance	Loose cotton-shape

2.2 X 射线衍射分析

ZnO 样品的 XRD 分析结果见图 1。由图 1 可以看出,9 个衍射峰依次对应着六方晶系氧化锌(晶格常数 $a=0.325\text{ nm}$ 、 $c=0.52\text{ nm}$) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 及 (201) 晶面,峰形尖锐,且没有锌及其他杂质的衍射峰,这说明生成的产物是具有六方结构的结晶完整的高纯氧化锌。其中 (100) 晶面强度高于 (101) 晶面强度,这与一般的六方结构的氧化锌微晶^[9,13](通常是 (101) 晶面强度明显高于 (100) 晶面强度)有明显的区别。

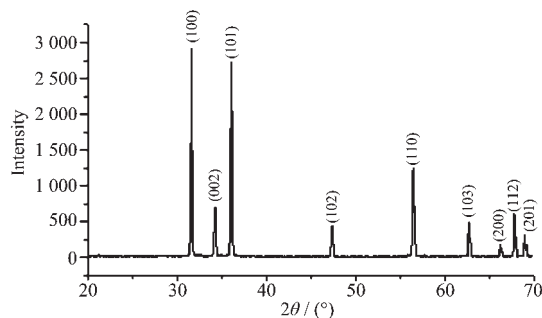


图 1 氧化锌吸波材料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of ZnO_w

2.3 扫描电镜表征

从图 2 可以看出,该氧化锌微晶为四针状晶

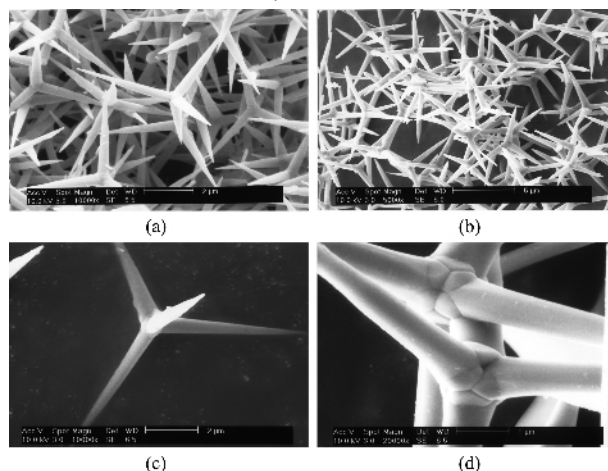


图 2 氧化锌吸波材料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of ZnO_w

须,其晶须粒径约为 $6\sim 10\ \mu\text{m}$,针长 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,根部约 $1\ \mu\text{m}$,针尖短而粗,长径比约为 $3\sim 5$,晶粒大小一致性、规整性和分散性良好,无其他杂晶,在紫外光照射下呈现出近似白色荧光。特别值得关注的是四针根部结合的形态类似人骨关节,见图 2(d),这种结构的四针状氧化锌微晶目前尚未见报道。

2.4 微波吸收性能

用 HI-2790B 型微波泄漏仪分别测试喷涂有氧化锌吸波材料的小纸片($0.05\ \text{mm}$ 和 $0.10\ \text{mm}$),微波衰减分别为 43%和 90%,说明该材料对微波有良好的吸收。

用 8510B 矢量分析仪对氧化锌粉体进行电磁波吸收实验,测试结果见图 3。图 3A 中横坐标起始

点为 $0.5\ \text{GHz}$,终点为 $12.4\ \text{GHz}$,从图 A 可以看出在 $1.0335\ \text{GHz}$ 其衰减为 $-6.4392\ \text{dB}$, $12.4\ \text{GHz}$ 其衰减为 $-45\ \text{dB}$ 左右,表明随着频率的增加微波衰减值呈上升趋势。图 3B 中横坐标起始点为 $12.4\ \text{GHz}$,终点为 $18.0\ \text{GHz}$ (由于吸收率更大,所以纵坐标的基线上移到顶端),从图 B 可以看出,在 $12.4\sim 18.0\ \text{GHz}$ 频率带范围内,氧化锌晶体对微波的吸收率随频率的变化不明显。总的说来,该合成样品对此频率范围内的微波都有良好的吸收。

图 4 是 $1\ \text{g}$ 氧化锌吸波材料在 P7021TP-6 型格兰仕微波炉中,用 $2.45\ \text{GHz}$ 频率的微波在 $700\ \text{W}$ 功率条件下照射 $25\ \text{s}$ 时,坩埚达到赤红色($800\sim 900\ ^\circ\text{C}$)时拍摄的照片。

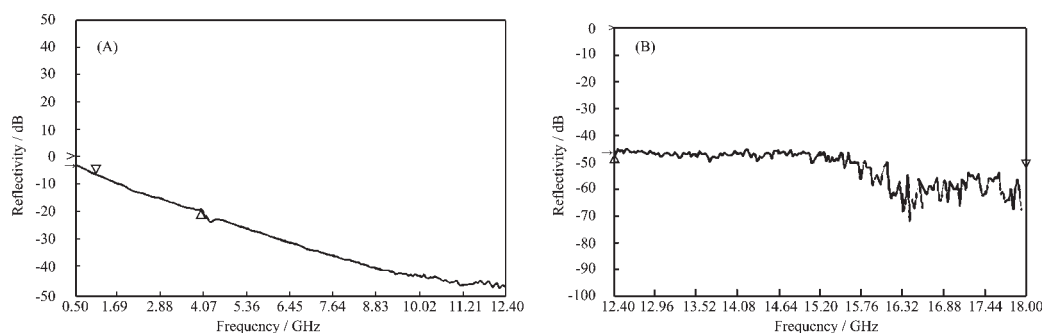


图 3 吸波测试图

Fig.3 Microwave absorption behaviors



A: for microwave work time of $25\ \text{s}$; B: for the oven door opened right after the stopping work of the microwave oven; C: for the oven door open time of $25\ \text{s}$

图 4 氧化锌吸波材料微波-热能转换试验现场拍照

Fig.4 Spot photograph of ZnO_w microwave-heat transformation experiment

电磁波-热转换效率的估算:在重 $30\ \text{g}$ 的坩埚中加入氧化锌吸波材料 $1\ \text{g}$,置于频率为 $2.45\ \text{GHz}$ 、功率为 $700\ \text{W}$ 的格兰仕微波炉内,加热 $30\ \text{s}$ 时,坩埚呈现赤红,温度约 $800\ ^\circ\text{C}$,据此试验计算出每 $1\ \text{g}$ 氧化锌吸波材料使被加热材料(坩埚)单位重量(g)温度达 $800\ ^\circ\text{C}$ 时的耗电量为 $1.9\times 10^{-4}\ \text{kW}\cdot\text{h}$ 。从表 2 可以看出,在 $1\ 000\ \text{W}$ 功率的微波照射下,坩埚达到赤红色仅需要 $10\ \text{s}$,说明该氧化锌粉末的微波-热转

换效率很高。

从上述微波-热转换试验结果(即高效快速的特性)来分析,这种四针状氧化锌微晶可能存在 3 种极化作用:(1) 四针状氧化锌微晶属偶极子晶体。它具有分子取向性极化的特点;(2) 由于存在晶格缺陷,特别是表面晶格缺陷所产生的自由电荷(或空穴),在电磁场作用下,会引起表面电荷极化(即电荷重新排布);(3) 4 根针体的尖端在外加电磁场作用下,尖

表 2 氧化锌的热转换效率

Table 2 Microwave-heat transformation efficiency of ZnO_w

Frequency / GHz	Power / W	Time / s	Temperature of crucible / °C
2.45	700	30	800~900
2.45	800	20	800~900
2.45	1 000	10	800~900

锐的针尖容易形成局部极强电场,从而导致针体尖端的电极化。在微波频率为 2.45 GHz 时,电磁场的切换周期为 2.45×10^{-9} s,这种切换频率与以上 3 种极化速率相近,产生谐振,从而将外界入射的电磁波能量迅速地转换为热能而损耗掉。此外,在坩埚容器内的氧化锌微晶是大小一致、形貌规整的三维四针状集合体,在宏观上它很容易形成具有一定尺寸的三维孔结构,当电磁波入射进入到集合体内部时,会形成复杂的立体网络空间,可能产生涡流损耗,这种作用类似微波暗室的尖劈效应,也会提高微波-热能转换效率。

3 结 论

本试验采用一定粒度的锌粉和圆柱型活性炭混合,在高温炉中加热到 930 °C,并通入适量的空气,有利于氧化锌粉体的形成,即当锌粉加热到 900 °C 以上时,由于粒度较大的圆柱型活性炭颗粒之间有良好的孔隙状态,能够保证了锌蒸气沿着孔隙向上移动时不致受阻而烧结成硬块,从而提高了四针状氧化锌晶须的产率和质量。

将本试验研制的氧化锌吸波材料与目前国内研究最广的铁氧体吸波材料进行比较,我们发现它有以下几点特点:(1) 白色,密度小,比表面积大;(2) 氧化锌吸波材料属于电损耗型,而铁氧体属磁滞损耗型;(3) 能将一定频带宽(例如 2.45 GHz)的电磁波迅速(以秒为单位)转换成热能,速度快、效率高;(4) 热稳定性好,其耐热性高达 1 000~1 200 °C,

而铁氧体仅有 50~150 °C;(5) 吸波频率宽达 2~18 GHz,该频带是当前军事上常用雷达的主要工作频率,所以它是一种良好的雷达波吸收剂。

参考文献:

- [1] Qiu J, Wang Y, Gu M. *Materials Letters*, **2006**,**60**(21~22): 2728~2732
- [2] SUN Jing-Jing(孙晶晶), LI Jian-Bao(李建保), ZHANG Bo(张波). *Cailiao Gongcheng(Journal of Materials Engineering)*, **2003**,**2**:43~47
- [3] DU Guang-Xu(杜光旭), WANG Xu-Hui(王旭辉), TU Guo-Rong(涂国荣), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2006**,**22**(2):281~286
- [4] Viau G, Ravel F, Fievet-Vincent F. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **1995**,**(2)**:140~144
- [5] Wu M, He H, Zhao Z, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2000**,**33**: 2398~2401
- [6] Darren A, Makeiff, Trisha H. *Synthetic Metals*, **2006**,**156**(7~8):497~505
- [7] SONG Ci(宋 词), HANG Yan(杭 寅), XU Jun(徐 军). *Rengong Jingti Xuebao(Journal of Synthetic Crystals)*, **2004**, **33**(1):81~87
- [8] GUO Fang-Fang(郭方方), XU Zheng(徐 政). *Xiandai Jishu Taoci(Advanced Ceramics)*, **2004**,**4**:23~26
- [9] CHU Long-Cheng(楚珑晟), ZHOU Zuo-Wan(周祚万). *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2006**,**37** (1):47~49,53
- [10] Zhou Z, Chu L, Hu S. *Materials Science and Engineering: B*, **2006**,**126**(1):93~96
- [11] Yoshinaka M, Asakuya E, Yagi J, et al. *EP* 378995. **1990**.
- [12] LI Shu-chen(李树尘). *CN* 1101952A. **1995**.
- [13] DAI Ying(戴 英), ZHANG Yue(张 跃), FANG Yuan(方圆), et al. *Beijing Keji Daxue Xuebao(Journal of University of Science and Technology Beijing)*, **2002**,**24**(2):200~202
- [14] ZHOU Zuo-Wan(周祚万), CHU Long-Cheng(楚珑晟), YI Jing(易 锦). *Cailiao Kexue Yu Gongyi(Materials Science & Technology)*, **2004**,**12**(5):457~459