

NiFe₂O₄/T-ZnOw 复合材料的制备及电磁波吸收性能

于 美¹ 刘鹏瑞¹ 刘建华^{*,1} 李松梅¹ 王 承¹ 孙玉静²

(¹ 北京航空航天大学,材料科学与工程学院,空天先进材料与服役教育部重点实验室,北京 100191)

(² 国家知识产权局专利审查协作中心,北京 100088)

摘要: 采用铁氧体化学镀在四角氧化锌晶须(T-ZnOw)表面包覆 NiFe₂O₄ 镀层,制备了 NiFe₂O₄/T-ZnOw 复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱分析仪对镀覆前后 T-ZnOw 的结构、形貌等进行了表征。利用矢量网络分析仪研究了 NiFe₂O₄/T-ZnOw 复合材料的电磁波吸收性能。结果表明,化学镀覆后,在 T-ZnOw 表面包覆了尖晶石型 NiFe₂O₄ 镀层,生成了 NiFe₂O₄/T-ZnOw 复合材料,该材料为磁损耗型材料。化学镀覆过程中 T-ZnOw 的装载量会影响复合材料的介电常数和磁导率,当 T-ZnOw 装载量为 0.2 g 时,所制备的复合材料具有最大的介电常数、磁导率、介电损耗和磁损耗,当吸收层厚度达到 3 mm 时,反射率在 14 GHz 处达到-11 dB。

关键词: 四角氧化锌晶须; 镍铁氧体; 铁氧体化学镀; 电磁波吸收性能

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)09-1743-05

Fabrication and Electromagnetic Microwave Absorbing Properties of NiFe₂O₄/T-ZnOw Composites

YU Mei¹ LIU Peng-Rui¹ LIU Jian-Hua^{*,1} LI Song-Mei¹ WANG Cheng¹ SUN Yu-Jing²

(¹Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(²State Intellectual Property Office of the Peoples Republic of China, Beijing 100088, China)

Abstract: T-ZnOw/NiFe₂O₄ composites were prepared by encapsulating T-ZnOw with a NiFe₂O₄ film through ferrite plating. XRD, SEM and energy dispersion spectroscopy (EDS) were used to characterize the structure, morphology of T-ZnOw before and after plating. Vector network analyzer was used to measure the microwave absorbing properties of NiFe₂O₄/T-ZnOw composites. The results indicate that NiFe₂O₄/T-ZnOw composites are fabricated after plating by covering a layer of NiFe₂O₄ on the surface of T-ZnOw. The composites are magnetic loss materials. T-ZnOw loadings affect the permittivity and permeability of composites. The composites show maximum permittivity, permeability, dielectrical loss and magnetic loss when T-ZnOw loading is 0.2 g during plating. The reflection loss (R.L.) reaches -11 dB at 14 GHz when the thickness of absorbing materials is 3 mm.

Key words: T-ZnOw; NiFe₂O₄; ferrite plating; microwaving absorbing properties

铁氧体是目前应用最为广泛的磁损耗型微波吸收材料^[1]。NiFe₂O₄ 是一种重要的铁氧体,它具有较高的饱和磁化强度和矫顽力,同时它具有较高的居里温度、优良的化学稳定性和耐腐蚀性,已被广泛地应

用在高频磁记录、微波器和电磁隐身等领域^[2-4]。

四角氧化锌晶须(T-ZnOw)是目前发现的具有规整三维四针状结构的轻质晶须^[5]。由于其四角状结构的特殊性并具有强度高、模量高、耐高温、耐磨、减

收稿日期:2011-04-08。收修改稿日期:2011-05-25。

国家自然科学基金(No.51001007);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:liujh@buaa.edu.cn

震、降噪、吸收紫外线等功能,已被广泛应用于化工、轻工、电子等领域。四角状的特殊结构和多种功能的组合,赋予了该材料微波吸收性能^[6-8]。刘建华等^[9]对 T-ZnOw 与石蜡的混合物进行了微波电磁性能的研究,发现 T-ZnOw 为介电损耗型材料,具有一定的电磁波吸收性能。

本工作利用化学镀方法在轻质的介电损耗型吸波材料 T-ZnOw 表面镀覆磁损耗型吸波材料 NiFe_2O_4 , 制备 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料,对复合材料的形貌、结构及电磁吸波性能进行表征,并研究了化学镀覆过程中 T-ZnOw 的装载量对所制备 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的电磁波吸收性能的影响。

1 实验部分

T-ZnOw 制备完成后,用去离子水和乙醇对所制备的 T-ZnOw 进行清洗、过滤,而后放入 NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中超声洗涤 30 min, 80°C 烘干冷却,分别称取 0.1, 0.2, 0.4 g 处理后的 T-ZnOw 混于 100 mL 去离子水中。以 $0.0434 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_2 为氧化液, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 为缓冲溶液,按物质的量的比为 1:2 取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料配置成一定浓度的溶液。以一定的滴加速度将氧化液、缓冲液和原料溶液滴加到混有 T-ZnOw 的去离子水中,进行反应制备 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料。镀覆过程中用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节反应溶液 pH 值为 7.5。反应 45 min 后,将溶液过滤、烘干,所得样品即为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料。本实验所用药品均为分析纯。具体制备过程见文献^[8-9]。在复合材料电磁参数的分析讨论中,分别以试样 1、2 和 3 代表 T-ZnOw 的装载量为 0.1, 0.2 及 0.4 g 时制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料。

使用自动 X 射线衍射仪 (D/Max2200PC, Rigaku, Japan), 以 $\text{Cu } K\alpha$ 靶材, $\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$,

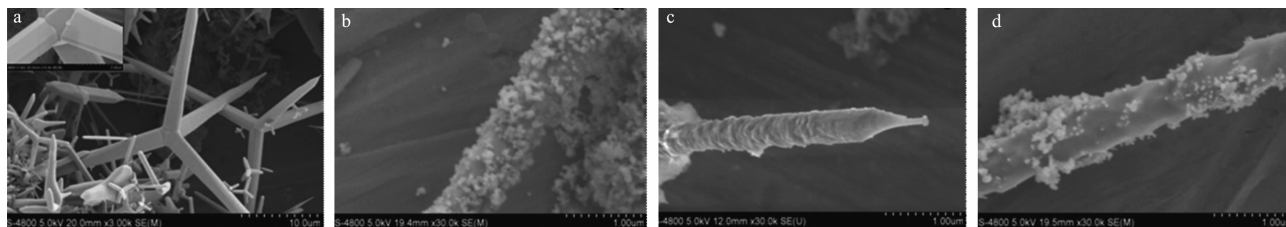
石墨单色器滤波, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度 $(2\theta) 40^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 闪烁计数器记录 X 射线强度, 对镀覆前后的氧化锌进行物相分析。使用扫描电镜 (HITACHI S-4800, 工作电压 5 kV) 以及能谱仪 (ISIS-300 工作电压 20 kV) 对制得的复合材料进行形貌及成分分析。把制备的复合材料和石蜡的混合物 (混合物中复合材料质量占 66.8%) 制备成同轴圆环样品, 圆环外径为 7 mm, 内径为 3.04 mm, 厚度为 2 mm。使用 Agilent E8363B 矢量网络分析仪在 2-18GHz 范围内测试试样的介电常数和磁导率。利用理论计算对材料的电磁波吸收性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的表征

图 1 是 T-ZnOw 化学镀覆前后的扫描电镜图, 图 1a, 1b, 1c, 1d 分别是未镀覆的 T-ZnOw 和试样 1, 2, 3 (T-ZnOw 的装载量为 0.1, 0.2 及 0.4 g 时制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料) 的形貌图。由图 2a 可以看出 (左上角小图为 T-ZnOw 的局部放大图), T-ZnOw 镀覆前表面光滑且呈现四角状结构。由图 1b, 1c, 1d 可以看出, 化学镀覆后, 在光滑的 T-ZnOw 表面生成了沉积物, 相对于试样 1 和试样 3, 试样 2 沉积层均匀且包覆完整。对镀覆后样品表面的沉积物层进行能谱分析, 发现有 Ni, Zn, Fe, O 元素的存在, 且镍和铁的原子比接近 1:2。分析可知, Zn 和 O 元素是氧化锌引起的, 镍和铁则可能是氧化锌表面化学镀覆过程中所生成沉积物的成分。

图 2 为化学镀覆前后 T-ZnOw 的 XRD 图。对照标准 XRD 图卡片 (PDF No. 89-1397) 及 (PDF No. 89-4927) 可以看出: 化学镀覆前 (图 2 中衍射线 a) 为六方晶系的 T-ZnOw, 没有混杂相的出现; 镀覆后的 (图 2 中曲线 b) 复合材料为六方晶系 T-ZnOw 与立方晶系尖晶石型 NiFe_2O_4 的混合相。结合 SEM、EDS 结果



a before plating^[9]; b loading of 0.1 g; c loading of 0.2 g; d loading of 0.4 g

图 1 T-ZnOw 镀覆前后的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images for T-ZnOw before and after plating

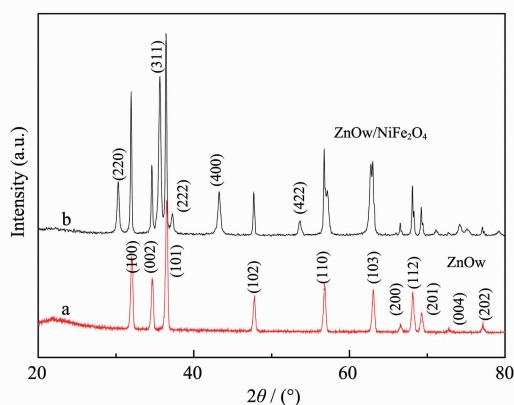


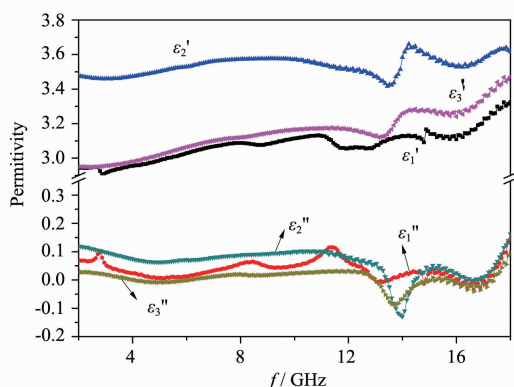
图2 T-ZnOw 镀覆前后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for T-ZnOw before and after plating

可以得出结论,在 T-ZnOw 表面沉积的镀层为 NiFe_2O_4 , 所得产物为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料。

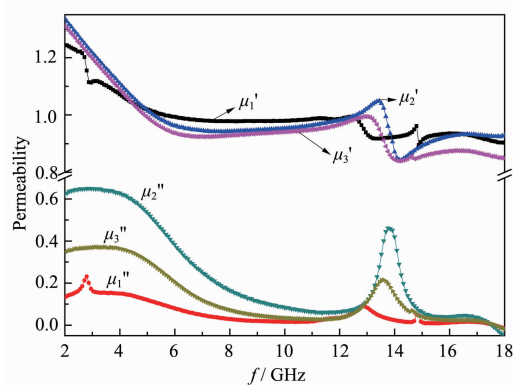
2.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的电磁波吸收性能

试样 1,2,3 的复介电常数如图 3 所示(分别以 ε'_1 和 ε''_1 、 ε'_2 和 ε''_2 、 ε'_3 和 ε''_3 表示试样 1、2 和 3 介电常数的实部和虚部)。由图 3 可以看出,当 T-ZnOw 装载量由 0.1 g 变化到 0.2 g 时,复介电常数的实部和虚部都有所增加,实部由 3.0 增加到 3.5 左右,虚部由 0.1 增加到 0.25 左右。分析可能原因为,由于 T-ZnOw 为介电型损耗材料,介电常数随着 T-ZnOw 的含量增加而增加。此外,T-ZnOw 含量的增加,有利于 T-ZnOw 空间网状结构的形成,提高了材料的介电常数。当 T-ZnOw 的量从 0.2 g 增加到 0.4 g 时,介电常数实部和虚部均有所减小(试样 3 的介电常数实部为 3 左右,而虚部则基本为 0),原因可能是随着 T-ZnOw 含量的增加,T-ZnOw 的空间网状结构被破坏,使得介电常数减小,同时也说明 T-ZnOw 的介电常数最主要取决于其构成的网状结构^[10]。试样 2

图3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的介电常数-频率曲线Fig.3 Permittivity-frequency curves for $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ composites

和 3 的介电常数虚部在 14.0 GHz 和大于 18 GHz 处会出现 2 个微弱的峰,主要的原因是多晶铁氧体材料的本征电子极化和界面极化,界面极化主要是由于导电粒子被导电性能差的绝缘层分开的结构所致^[11]。

试样 1、2 和 3 的磁导率数据如图 4 所示(分别以 μ'_1 和 μ''_1 、 μ'_2 和 μ''_2 、 μ'_3 和 μ''_3 表示试样 1、2 和 3 磁导率的实部和虚部)。3 个试样的磁导率实部都随着频率的增加而降低。磁导率的虚部在装载量为 0.2 g 时达到最大,这可能由于当装载量较少时,T-ZnOw 过少导致溶液中的活化中心较少,大部分金属在水溶液中更多的表现为水解反应,调节溶液 pH 值的同时会使得大量的金属离子变成沉淀,相应的在 T-ZnOw 表层镀覆的 NiFe_2O_4 比较少。而当 T-ZnOw 较多时,金属量一定的前提下,晶须表面的镀层比较薄。在晶须的量为 0.2 g 时,晶须的量和金属离子的量达到一定的匹配,在反应条件精确控制时,在晶须表面生成了较多的 NiFe_2O_4 薄膜,表现为磁导率最大。

图4 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的磁导率-频率曲线Fig.4 Permeability-frequency curves of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ composites

由 ε'' 、 ε' 和 μ'' 、 μ' 可以得到相应的损耗。感应电流引起的损耗可用介电损耗 $\tan\delta_\varepsilon$ 描述,如公式(1)所示:

$$\tan\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1)$$

由磁化引起的磁损耗可用磁损耗 $\tan\delta_m$ 来描述,如公式(2)所示:

$$\tan\delta_m = \mu''/\mu' \quad (2)$$

图 5 是根据公式(1)、(2)计算得到的试样 1、2、3 的介电损耗和磁滞损耗曲线。由图可知,试样 1、2、3 的磁损耗均大于介电损耗,这表明本实验制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料是磁损耗型材料。由于 T-ZnOw 特殊的四角状结构,当其装载量控制在一定

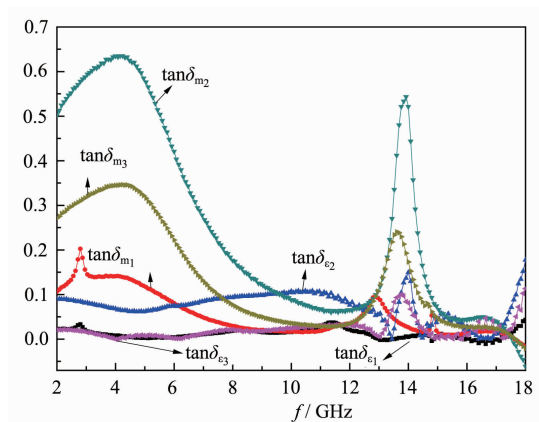


图 5 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料的介电损耗-频率和磁损耗-频率曲线

Fig.5 Dielectric loss-frequency and magnetic loss-frequency curves of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ composites

的范围内时,能形成空间导电网络结构,表现为介电损耗的增加,而当 T-ZnOw 的装载量增加到一定的程度,空间网状结构被破坏,相应的损耗因子也就减少。因此,试样 2 的介电损耗值最大,约为 0.1 左右,试样 2 的介电损耗差不多在 0~0.05 之间,试样 3 则在整个频率范围内非常小,几乎为 0。试样 1、2、3 的磁滞损耗曲线分别在 2~6 GHz 及 14 GHz 出现峰值,根据铁磁理论可以推测第一个吸收峰主要是由于畴壁共振引起的,第二个吸收峰主要是由于自然共振引起的。材料对电磁波的吸收是通过两种共振形式共同作用的结果,这与文献^[12]的研究结论一致。由于试样 2 表面生成的 NiFe_2O_4 膜层的厚度比较厚,膜层较完整,所以其磁损耗最大,约 0.65 左右。对于试样 2 来说,其磁损耗和介电损耗值都比较大,尤其在低频区域。由此可以预见,在低频区域,试样 2 的吸波性能具有较大的吸收频宽及较大的吸波值。综上所述,化学镀覆过程中 T-ZnOw 的装载量会影响材料的介电常数和磁导率,进而影响材料的介电损耗和磁损耗。

根据传输线理论,以具有良好导电性的金属为基底的单层吸波材料,其空气-材料界面间的输入阻抗由公式(3)给出^[13]:

$$Z_{\text{in}} = Z_0(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh[i(2\pi f d/c)(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2}] \quad (3)$$

式中: $i = \sqrt{-1}$; d 为吸收剂厚度; f 是电磁波频率; c 是光速; Z_0 是自由空间阻抗; ϵ_r 和 μ_r 即为所测得到的介电常数和磁导率。

电磁波垂直入射在吸收剂表面的反射损失(RL)由公式(4)给出:

$$\text{RL} = 20 \lg |(Z_{\text{in}} - Z_0)/(Z_{\text{in}} + Z_0)| \quad (4)$$

图 6 是根据公式(3)、(4)经过理论计算得到的试样 2 复合材料与石蜡的混合物的反射率曲线,在 4~6 GHz 范围内和 14 GHz 处出现 2 个吸收峰。当膜层的厚度从 1 mm 增加到 3 mm 时,在 2~6 GHz 及 14 GHz 出现的吸收峰的峰值都增加,在其他频率处,吸收率也有所增加。当厚度为 3 mm 时,其反射率最小可达到 -11 dB,反射频率为 14 GHz,刚好与材料的磁损耗峰(图 5)吻合,表现为复合材料的自然共振损耗;当厚度继续增加到 4 mm,在低频范围内,复合材料的畴壁反转引起的损耗将继续增加,材料吸收高于 -5 dB 的区域达到 5 GHz,但在该区域其最大吸收率却不是很高,只有 8 dB 左右,这个主要是因为虽然材料具有较高的磁滞损耗,但由于其表面输入阻抗 Z_{in} 和自由空间阻抗 Z_0 相差较大,影响材料的吸波性能;共振损耗引起的损耗大大的降低,在约 14 GHz 为 -4.6 dB,这主要是因为当厚度达到 4 mm 时,材料的匹配厚度对吸波性能的影响起主要作用。在低频阶段,复合材料在很宽的频率范围内具有较高的吸收,这与文献^[14-15]对 NiFe_2O_4 /玻璃微球、 NiFe_2O_4 /多孔碳化硅陶瓷复合材料电磁波吸收性能的研究结果有较大的不同,分析原因可能是 T-ZnOw 是电损耗型材料并且能够形成空间网状结构,当 T-ZnOw 装载量满足一定条件时,介电损耗不能忽略。因此,引入 T-ZnOw 将会增强传统 NiFe_2O_4 材料低频吸收性能,即,电损耗型轻质基体 T-ZnOw 的引入,能够改善传统铁氧体的吸波性能,增加其低频条件下的吸收频宽。在以后的研究中,将针对如何通过控制化学镀覆过程中的参数,控制和调整材料的介电

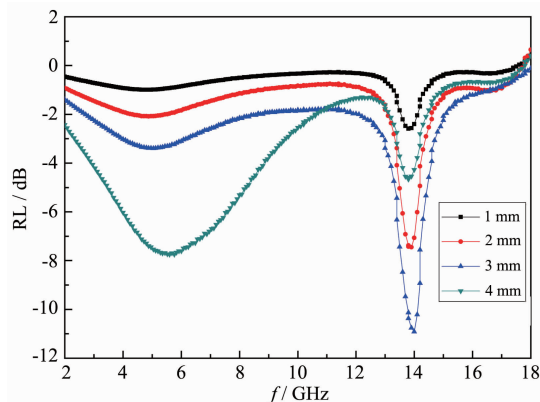


图 6 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料与石蜡混合物的反射损失曲线

Fig.6 Reflection loss curves for the mixture of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ composites and wax

常数、磁导率,从而改善材料的吸波性能开展进一步的研究。

3 结 论

(1) 利用化学镀法在 T-ZnO 表面成功包覆了立方晶系尖晶石型 NiFe_2O_4 镀层,制备了 T-ZnO/ NiFe_2O_4 复合材料。

(2) 化学镀覆过程中 T-ZnO 的装载量会影响材料的介电常数和磁导率,当 T-ZnO 为 0.2 g 时,所制备的复合材料具有最大的介电常数、磁导率、介电损耗和磁损耗,当吸收层厚度达到 3 mm 时,反射率在 14 GHz 处达到 -11 dB。

(3) 电损耗型轻质基体 T-ZnO 的引入,能够盖上传统铁氧体的吸波性能,增加其低频条件下的吸收频宽。

参考文献:

- [1] Harris V G, Geiler A, Chen Y J, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**,**321**(14):2035-2047
- [2] ZHAO Hai-Tao(赵海涛), ZHAO Hui(赵晖), ZHANG Gang(张罡), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(3):467-473
- [3] George M, John A M, Nair S S, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**,**302**(1):190-195
- [4] JIANG Hong(江红), GUO Jia(郭佳), ZHAO Lu(赵璐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**25**(1):73-76
- [5] YU Mei(于美), LI Song-Mei(李松梅), LIU Jian-Hua(刘建华), et al. *J. Mater. Eng. (Cailiao Gongcheng)*, **2009**,**1**:28-31
- [6] Tawale J S, Dey K K, Pasricha R, et al. *Thin Solid Films*, **2010**,**519**(3):1244-1247
- [7] CHU Long-Sheng(楚珑晟), ZHOU Zuo-Wan(周祚万). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37**(1):47-53
- [8] LIU Jian-Hua(刘建华), SUN Jie(孙杰), et al. *Acta Materiae Compositae Sinica (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2003**,**20**(6):121-124
- [9] WANG Cheng(王承), YU Mei(于美), XUE Feng(薛峰), et al. *Acta Materiae Compositae Sinica (Fuhe Cailiao Xuebao)*, **2010**,**27**(4):21-25
- [10] Zhou Z W, Chu L S, Hu S C. *Mater. Sci. Eng., B*, **2006**,**126**(1):93-96
- [11] Koops C G. *Phys. Rev.*, **1951**,**83**:121-124
- [12] Rado G T. *Rev. Mod. Phys.*, **1953**,**25**:81-89
- [13] Miura K, Masuda M, Itoh M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412:1391-1395
- [14] ZHAO Hai-Tao(赵海涛), SUN Xu-Dong(孙旭东), MA Rui-Ting(马瑞廷), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**,**36**(12):1781-1784
- [15] ZHAO Hai-Tao(赵海涛), WU Xiao-Juan(武小娟), ZHANG Gang(张罡), et al. *Chin. J. Process Eng. (Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2008**,**8**(4):825-828