

海胆状氧化锌/羰基铁粉核壳结构复合粒子的抗氧化及吸波性能

郭 飞¹ 杜红亮^{*1} 屈绍波^{*1} 夏 颂² 徐 卓² 赵建峰¹

(¹ 空军工程大学理学院, 西安 710051)

(² 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: 针对羰基铁粉吸收剂在温度较高时易被氧化的问题, 采用水热法制备了氧化锌包覆羰基铁粉核壳结构复合粒子, 并分别将羰基铁粉和氧化锌/羰基铁粉核壳粒子与石蜡混合, 制备复合材料。结果表明, 氧化锌纳米棒致密的包覆在羰基铁粉颗粒表面形成海胆状核壳结构复合粒子, 正是这种结构将羰基铁粉颗粒与空气隔绝, 使得复合粒子的抗氧化性能得到显著改善。与羰基铁粉复合吸波材料相比, 氧化锌/羰基铁粉核壳粒子的复合材料吸收峰稍向低频移动, 反射损耗小于 -5 dB 的带宽几乎保持不变, 在不改变电磁吸波性能的前提下, 提高了羰基铁粉粒子的使用温度。

关键词: 核壳结构; 氧化锌; 羰基铁粉; 抗氧化性能; 带宽

中图分类号: O614.81+1; O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0755-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.103

Oxidation Resistance and Microwave Absorption Property of Core Shell Urchin-like ZnO/Carbonyl Iron Powder Composite Particles

GUO Fei¹ DU Hong-Liang^{*1} QU Shao-Bo^{*1} XIA Song² XU Zhuo² ZHAO Jian-Feng¹

(¹ College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

(² Key Laboratory of Electronic Materials Research of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to solve the weak oxidation resistance of carbonyl iron powder at higher temperature, carbonyl iron powders with core-shell coated ZnO were prepared using hydrothermal method and then the composites were fabricated by mixing the absorbent in the paraffin matrix. The results show that the carbonyl iron powders are coated by ZnO nano-rods, forming core-shell urchin-like composite particles. Due to this structure, the carbonyl iron powders are isolated from oxygen and thus the oxidation resistance can be improved. Compared with the absorbing materials consisting of pure carbonyl iron powders, the absorption peak for ZnO/carbonyl iron powder shifts towards the low frequency slightly, but the bandwidth of reflection loss below -5 dB is almost unchanged. The results suggest an alternative approach to improve the oxidation resistance of the carbonyl iron powders without influencing their microwave absorption properties.

Key words: core-shell; ZnO; carbonyl iron powder; oxidation resistance; bandwidth

铁磁金属及其合金颗粒具有大的饱和磁化强度和高的磁导率, 优异的吸波性能, 广泛应用于吸波材料领域^[1-5]。然而, 温度较高时, 铁磁颗粒容易被氧化, 限制了其在温度较高环境中的应用, 因而研

究者进行了大量抗氧化性能研究^[6-8]。通常可在铁磁颗粒表面包覆一层均匀而稳定的物质(如二氧化硅^[6]、聚苯胺^[7]等), 形成核-壳结构复合粒子, 外壳结构可以将铁磁金属及其合金内核与空气隔离, 从而

收稿日期: 2014-11-06。收修改稿日期: 2015-01-13。

国家自然科学基金(No.61331005), 中国博士后科学基金(No.2013M532131), 陕西省基础研究计划(No.2013JM6005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duhongliang@126.com, qushaobo@mail.xjtu.edu.cn

改善其高温抗氧化性能。

氧化锌(ZnO)作为一种金属氧化物,具有独特的微观结构、良好的热稳定性和优异的半导体特性,在电磁波吸波材料领域有着重要的应用。曹佳伟等^[9]研究了四针状纳米氧化锌/环氧树脂吸波涂层的吸波特性,结果表明四针状纳米氧化锌的吸波性能优于微米级氧化锌,反射损耗小于-5 dB的带宽可达到 3.6 GHz。王建等^[10]研究了四针状纳米氧化锌/碳纳米管涂层的吸波性能,吸波性能较好,反射损耗小于-10 dB的带宽为 5 GHz。到目前为止,尚未看到关于氧化锌纳米棒包覆羰基铁粉(CIP)吸波性能研究的文献报道。最近,我们注意到 Machovsk 等^[11]用水热法制备了海胆状氧化锌包覆羰基铁粉复合粒子,但其关注的是复合粒子的磁流变液性能。本工作采用类似的方法制备了海胆状 ZnO/CIP 核壳结构复合粒子,重点研究了其抗氧化性能以及氧化锌外壳对吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

CIP 由陕西兴化化学股份有限公司提供,型号为 CT-1,形貌呈球状。二水合醋酸锌 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和六水合硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 由天津科密欧化学试剂有限公司生产;六次甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 由天津天力化学试剂有限公司生产,上述试剂均为 AR 试剂。

1.2 制备过程

海胆状 ZnO/CIP 复合粒子的制备过程分为两步,首先在 CIP 粒子表面生长 ZnO 纳米晶。1 g 的 CIP 加入到 150 mL 的 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 无水乙醇溶液中,超声分散 5 min。然后将装有悬浮液的长颈烧瓶置于水浴中,将悬浊液加热到 80°C ,在 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 3 h,自然冷却至室温,用无水乙醇和去离子水洗涤数次,过滤,将粉体置于 60°C 的烘箱中干燥。将上述制备好的 ZnO 纳米晶包覆的 CIP (CIP_{seed}) 置于 80°C 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 混合水溶液中,转速 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下生长 ZnO 纳米棒。机械搅拌 3.5 h 后,冷却至室温,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,过滤,温度 60°C 时将粉体烘干,制得 ZnO/CIP 复合粒子。

1.3 性能表征

粉体的物相使用 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪

(XRD)表征,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线,波长 0.15418 nm ,管压 40 kV ,管流 15 mA ,采用正比探测器,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° ;使用 Quanta 250 扫描电子显微镜 (SEM, 电子加速电压 20 kV) 和 JEM200CX 透射电子显微镜 (TEM, 电子加速电压 120 kV) 分析粒子的形貌;采用 PPMS 的振动样品磁强计测试材料的静态磁性能;使用 STA449C 同步热分析仪对样品进行热重分析,以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率由 50°C 升至 800°C 。

按石蜡与吸收剂的质量比为 2:3 分别称取石蜡、CIP 以及 ZnO/CIP 粉体。在超声的振荡下,将石蜡溶于正己烷,然后加入吸收剂,超声分散之至正己烷完全挥发,将复合物粉碎,倒入外径为 7 mm ,内径为 3.04 mm 的模具之中,压制厚度为 $2 \sim 3 \text{ mm}$ 的同轴环样品。使用 N5242A 矢量网络分析仪测试样品的电磁参数,测试频率范围为 $0.5 \sim 18.0 \text{ GHz}$ 。

1.4 吸波性能计算

根据传输线理论,对于以金属为背板的单层吸波材料,在给定厚度和频率的条件下,由测量的电磁参数可计算得到涂层的反射损耗^[12]:

$$\text{RL(dB)} = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (1)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f t \right] \quad (2)$$

式中:RL(dB)为吸波材料反射损耗, Z_{in} 为归一化输入阻抗, ε_r 和 μ_r 分别为吸波材料相对复介电常数和复磁导率, c 为光速, f 为频率, t 为材料厚度。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

图 1 给出了 CIP, CIP_{seed}, ZnO/CIP 粒子的 XRD 图。对于 CIP 来说,在 $2\theta=44.6^\circ, 65^\circ$ 有 2 个明显的衍射峰,分别对应(110),(200)晶面的反射,峰位与标准卡片(PDF No.06-0696)相吻合,可知 CIP 为立方 α -Fe。由图 1(b)可看出,XRD 图中没有显示出 ZnO 的特征衍射峰,这是由于 CIP_{seed} 含有的 ZnO 较少,如图 2(b)所示。由图 1(c)可知,ZnO/CIP 的相结构中除含有立方 α -Fe 的相结构外,在 $2\theta=31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ, 67.9^\circ$ 分别对应于六方 ZnO 晶体的 (100),(002),(101),(102),(110),(103),(112) 晶面的反射,峰位与标准卡片(PDF No.89-0510)相吻合,表明 ZnO 晶体为纤锌矿结构,并且没有发现杂

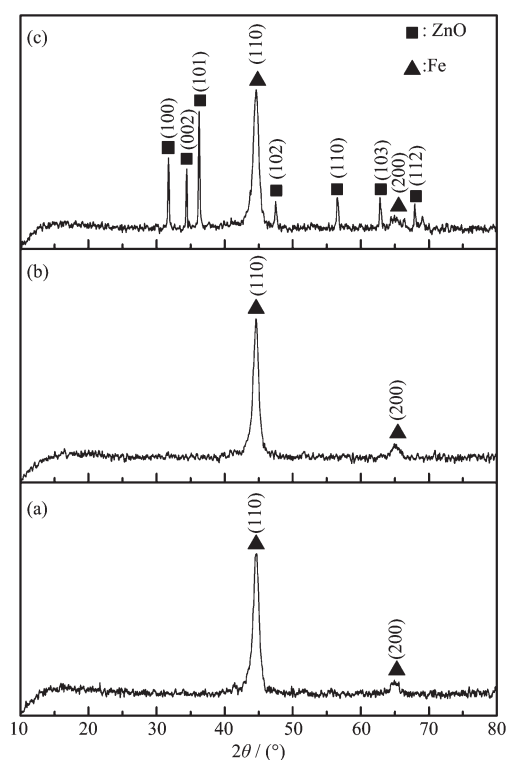


图1 XRD图: (a) CIP, (b) CIP_{seed} , (c) ZnO/CIP

Fig.1 XRD patterns of CIP (a), CIP_{seed} (b) and ZnO/CIP (c)

质的特征峰,表明生成的 ZnO 纯度高。

CIP, CIP_{seed} , ZnO/CIP 复合粒子的 SEM 形貌如图 2 所示。从 2(a)可以看出, CIP 为球状粒子,粒子的直径为 1~3 μm 。图 2(b)所示的为 CIP_{seed} 的形貌,从图中可知, ZnO 纳米晶包覆在 CIP 粒子表面,大小为 20~100 nm。ZnO/CIP 复合粒子的形貌如图 2(c)所示,从图可以看出, ZnO 呈六角纳米棒状结构,长度约为 1 μm ,直径为 150~200 nm,均匀致密的包覆在 CIP 表面形成海胆状 ZnO/CIP 复合粒子。

海胆状 ZnO/CIP 复合粒子的 TEM 形貌如图 3 所示。由图可看出, ZnO 壳层致密的包覆在 CIP 表面形成核壳结构,壳层的厚度大约为 0.3 μm 。

2.2 静态磁性能

CIP, CIP_{seed} , ZnO/CIP 常温下的磁滞回线如图 4 所示,由于非磁性的 ZnO 包覆 CIP,饱和磁化强度由 CIP 的 187.5 $emu \cdot g^{-1}$ 减小到 ZnO/CIP 复合粒子的 138.8 $emu \cdot g^{-1}$ 。同时由图 2 可知,由于 ZnO/CIP 复合粒子中 ZnO 的含量远大于 CIP_{seed} ,导致 ZnO/CIP 的饱和磁化强度减小的幅度大于 CIP_{seed} 。

2.3 抗氧化性能

对 CIP, CIP/ZnO 粒子进行热重分析 (TGA),气氛为空气气氛,结果如图 5 所示。图 5 表明,与 CIP

相比,由于 ZnO 纳米棒的包覆, ZnO/CIP 开始氧化的温度有了较大幅度的提高,抗氧化性能得到明显

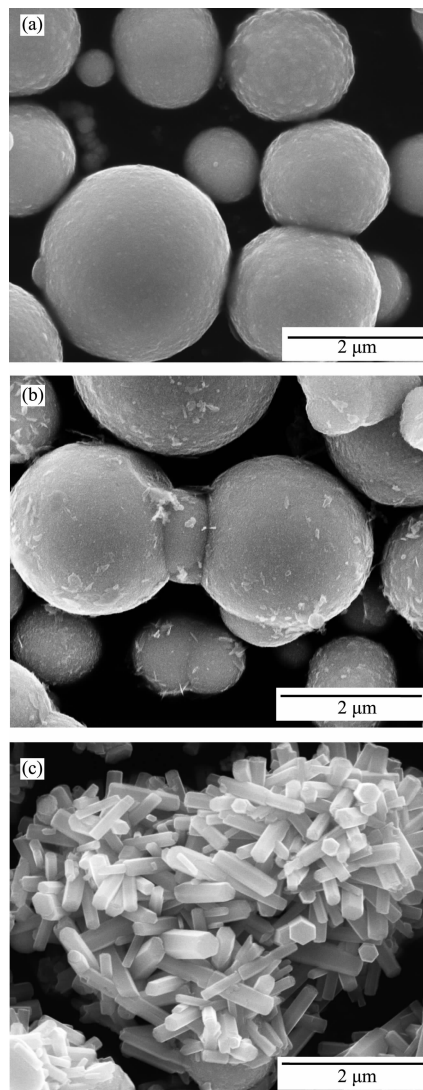


图2 SEM图:(a) CIP; (b) CIP_{seed} ; (c) ZnO/CIP

Fig.2 SEM images of CIP (a), CIP_{seed} (b) and urchin-like ZnO/CIP particles (c)

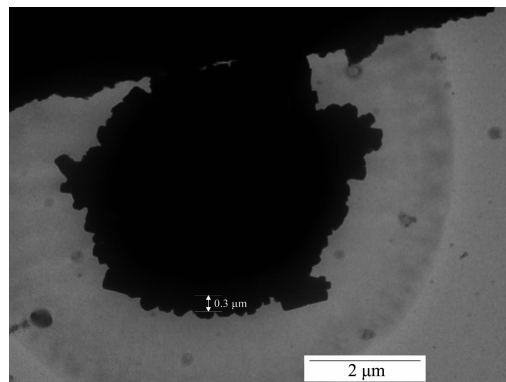


图3 ZnO/CIP 复合粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM image of ZnO/CIP composite particle

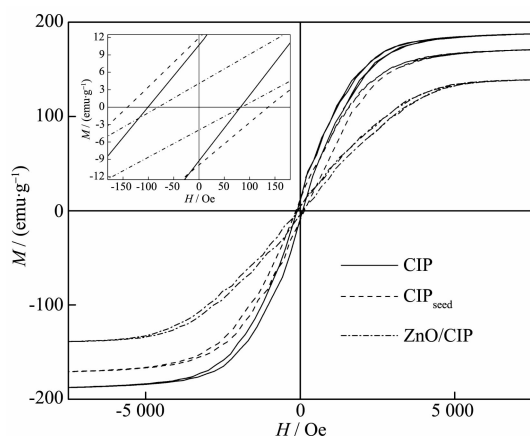
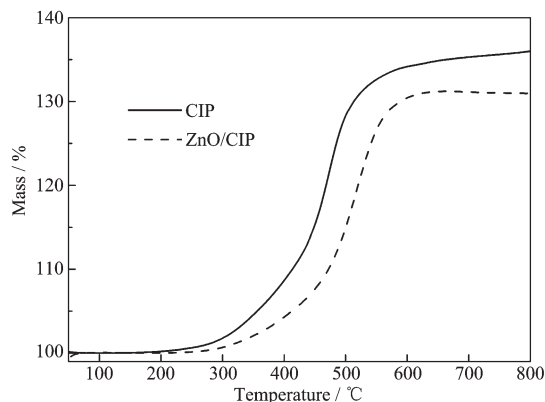
图 4 CIP, CIP_{seed}, ZnO/CIP 的磁滞回线Fig.4 Hysteresis loop of CIP, CIP_{seed} and ZnO/CIP

图 5 CIP, CIP/ZnO 的热重曲线

Fig.5 TGA curves of CIP and CIP/ZnO

改善,并且 CIP 的氧化速度要大于 CIP/ZnO。上述结果说明,ZnO 纳米棒的包覆,提高了 CIP 的抗氧化性能与热稳定性。

2.4 微波电磁特性

为了研究包覆的 ZnO 纳米棒对材料电磁性能的影响,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,分别测试了 CIP 与 ZnO/CIP 复合材料的电磁参数 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ 和 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 。

CIP, ZnO/CIP 复合材料介电常数 ϵ_r 随频率变化的曲线如图 6 所示。由图可看出,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,ZnO/CIP 复合材料的介电常数实部 ϵ' 大于 CIP,其介电常数的虚部 ϵ'' 则小于 CIP 复合材料。根据自由电子理论^[13] $\epsilon'' = 1/(2\pi\epsilon_0\rho f)$,式中 ρ 为电阻系数,说明 ZnO/CIP 复合材料具有较大的电阻系数,这是由于 CIP 表面包覆半导体 ZnO 的原因。由图可知,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,虽然 ZnO/CIP 和 CIP 复合材料介电常数实部 ϵ' 出现一些波动,但总的趋势是 ZnO/CIP 和 CIP 复合材料的介

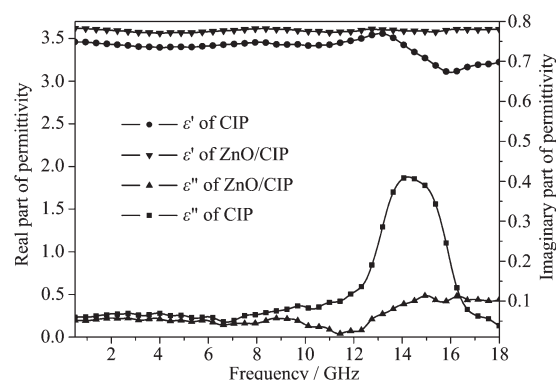


图 6 CIP, ZnO/CIP 复合材料介电常数随频率的变化

Fig.6 Permittivity of CIP and ZnO/CIP composites as a function of frequency

电常数实部 ϵ' 几乎不随频率变化。

根据德拜弛豫极化理论,介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 可表示为^[14]:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (3)$$

其中, ϵ_s 为静态介电常数, ϵ_∞ 为光频介电常数。由此可知,介电常数实部 ϵ' 与虚部 ϵ'' 之间的曲线将是一个半圆,将这个半圆称为柯尔-柯尔圆。CIP 和 ZnO/CIP 复合材料的柯尔-柯尔图如图 7 所示,由图可知,CIP 复合材料的柯尔-柯尔图是一个偏斜的半圆,这可能是由于弛豫时间 τ_0 分布不对称引起的。ZnO/CIP 复合材料的柯尔-柯尔图比较复杂,曲线上存在若干个半圆,每个半圆对应一个弛豫极化,这是由于 ZnO 纳米棒的引入造成的。在微波频段,复合材料介电常数实部主要源于偶极子极化和界面极化的贡献^[15],具体到本文,如果界面极化是导致 ZnO/CIP 复合材料介电常数实部 ϵ' 较大的原因,那么 CIP 与 ZnO/CIP 复合材料的柯尔-柯尔图将趋于一致。然而由图 7 可看出,CIP 与 ZnO/CIP 复合材料的柯尔-柯尔图存在明显差异,因而造成 ZnO/CIP 复合材料介电常数实部 ϵ' 较大的主要原因是由偶极子弛豫极化引起的。此外,由于 ZnO 纳米棒包覆,使 ZnO/CIP 复合粒子具有高的电阻系数,减小了复合材料的漏导电流,导致 ZnO/CIP 复合材料介电常数虚部 ϵ'' 降低。

CIP, ZnO/CIP 复合材料磁导率 μ_r 随频率变化的曲线如图 8 所示。在低频时(<11 GHz),CIP 复合材料磁导率实部 μ' 大于 ZnO/CIP,高频时趋于相等,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,CIP 复合材料磁导率虚部 μ'' 始终大于 ZnO/CIP,这与磁滞回线所描述

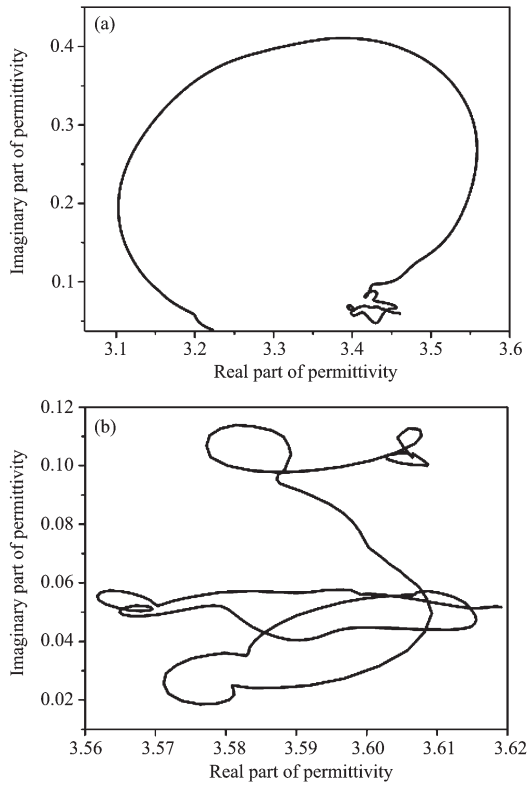


图7 CIP, ZnO/CIP 复合材料的柯尔-柯尔图

Fig.7 Cole-Cole plots of CIP and ZnO/CIP composites

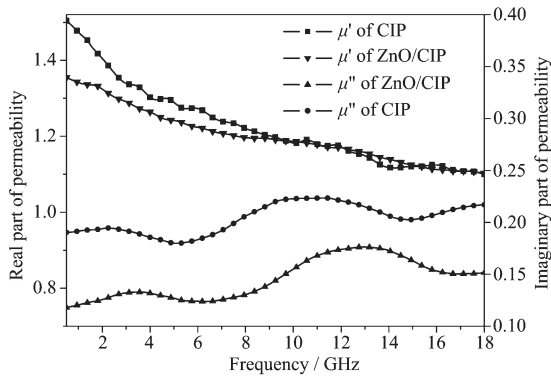
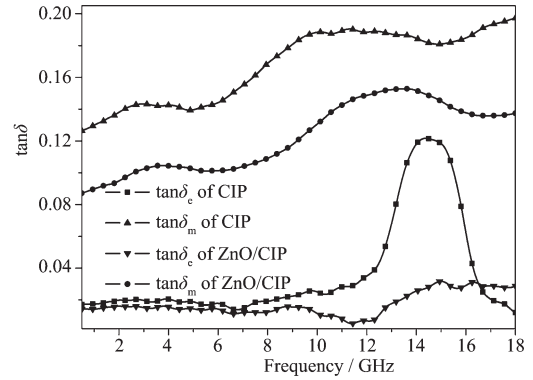


图8 CIP, ZnO/CIP 复合材料磁导率随频率的变化

Fig.8 Permeability of CIP and ZnO/CIP composites as a function of frequency

的现象是相一致的,由于非磁性 ZnO 的加入导致其磁性能有所降低。由图所知 CIP 与 ZnO/CIP 复合材料磁导率实部 μ' 随着频率逐渐减小,虚部 μ'' 随频率的变化出现波动。

为了研究 CIP 与 ZnO/CIP 复合材料的损耗类型,计算了介电损耗正切角($\tan\delta_e$)和磁损耗正切角($\tan\delta_m$),结果如图9所示。由图可知,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,CIP 与 ZnO/CIP 复合材料的磁损耗角大于其介电损耗角,由此可知 CIP 与 ZnO/CIP 复

图9 CIP 和 ZnO/CIP 复合材料的 $\tan\delta$ 随频率的变化Fig.9 $\tan\delta$ of CIP and ZnO/CIP composites as a function of frequency

合材料为磁损耗型吸波材料。根据德拜方程^[16]:

$$\tan\delta_e(\omega) = \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty + \omega^2\tau^2} \quad (4)$$

式中: τ 为弛豫时间, ω 为角频率。由德拜方程可知,当频率较低时,介电损耗角 $\tan\delta_e$ 很小,当频率增加时,介电损耗角 $\tan\delta_e$ 随之增大,当频率增大到一定阶段,随着频率的增加,介电损耗角 $\tan\delta_e$ 逐渐减小,在这 2 个频率之间,介电损耗角 $\tan\delta_e$ 达到最大。从图9可看出 CIP 与 ZnO/CIP 复合材料介电损耗正切角 $\tan\delta_e$ 曲线与德拜方程完全吻合。

2.5 吸波性能

图10(a)为 CIP, ZnO/CIP 复合材料在厚度为 7.0 mm 时的反射损耗随频率的变化曲线。对于 CIP 复合材料来说,在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内,反射损耗小于 -10 dB (吸收率 90%) 带宽为 14.4~18.0 GHz, 小于 -5 dB (吸收率 70%) 带宽为 12.3~18.0 GHz, 在频率 16.86 GHz 处,反射损耗达到最小为 -17.9 dB。而 ZnO/CIP 复合材料在频率 16.0 GHz 处反射损耗达到最小 -14 dB,反射损耗小于 -10 dB 带宽为 14.7~17.0 GHz, 小于 -5 dB 带宽为 12.9~18.0 GHz。同时由图可看出,CIP, ZnO/CIP 复合材料在 0.5~18.0 GHz 的频率范围内分别出现 2 个吸收峰,这是由于吸收峰频率恰好处在 1/4 介质波长处。根据 1/4 介质波长匹配公式:

$$t_m = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\mu_r||\epsilon_r|}} \quad (n=1, 3, 5, \dots) \quad (5)$$

式中: t_m 为匹配厚度, f_m 为匹配频率。根据公式(5)计算得到的 ZnO/CIP 复合材料匹配厚度与频率之间的曲线图10(b)所示,由图可知,ZnO/CIP 复合材料的第一个吸收峰频率恰好处在 1/4 介质波长处,第

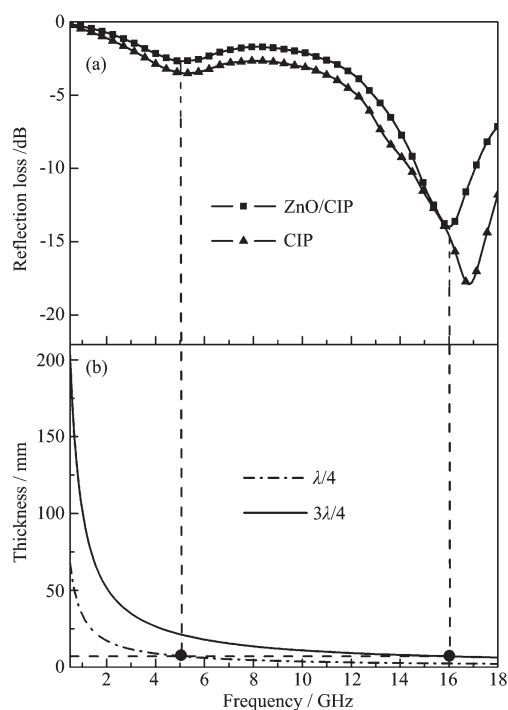


图 10 厚度为 7.0 mm 时, CIP 和 ZnO/CIP 复合材料的反射损耗(a), ZnO/CIP 复合材料的匹配厚度(符号)与计算值(线)随频率的变化(b)

Fig.10 Reflection loss for CIP and ZnO/CIP composites with coating thickness of 7.0 mm (a), Frequency dependence of matching (symbol) and calculated (line) thickness for ZnO/CIP composites

二个吸收峰处在 $3/4$ 介质波长处, 这说明材料的吸收与 $1/4$ 介质波长吸收有关。与 CIP 复合材料相比, ZnO/CIP 复合材料的吸收峰稍向低频移动, 这是由于 ZnO/CIP 复合材料介电常数的实部 ϵ' 增大的幅度大于磁导率 μ_r 减小的幅度, 从而使匹配频率向低频移动。综上, 以反射损耗小于 -5 dB 的带宽为标准, 与 CIP 复合材料相比, ZnO/CIP 的吸波性能几乎没有发生变化。

3 结 论

采用水热法在 CIP 颗粒表面制备了致密的 ZnO 纳米棒包覆层, 形成了海胆状 ZnO/CIP 核壳结构复合粒子。由于形成的核壳结构使 CIP 内核与空气隔离, 复合粒子的抗氧化性能有了较大幅度的提

高。然而, 这种核壳结构对吸波性能影响较小, 与未包覆 ZnO 的 CIP 吸波复合材料相比, 其反射损耗小于 -5 dB 的带宽几乎保持不变。

参考文献:

- [1] Liu J R, Itoh M, Machida K. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**(19): 4017-4019
- [2] Kim S S, Kim S T, Yoon Y C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**, **97**(10):10F905(<http://dx.doi.org/10.1063/1.1852371>)
- [3] Han M G, Tang W, Chen W B, et al. *J. Appl. Phys.*, **2010**, **107**(9):09A958(<http://dx.doi.org/10.1063/1.3367970>)
- [4] Wang X, Xu X J, Gong W, Feng Z K, et al. *J. Appl. Phys.*, **2014**, **115**(17):17C722(<http://dx.doi.org/10.1063/1.4865218>)
- [5] Jiang J J, Li X J, Han Z, et al. *J. Appl. Phys.*, **2014**, **115**(17): 17A514(<http://dx.doi.org/10.1063/1.4865461>)
- [6] Qing Y C, Zhou W C, Jia S, et al. *Physica B*, **2011**, **406**(4): 777-780
- [7] Abshinova M A, Kazantseva N E, Sáha P, et al. *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, **93**(10):1826-1831
- [8] Yin C L, Fan J M, Bai L Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2013**, **340**(3):65-69
- [9] CAO Jia-Wei(曹佳伟), HUANG Yun-Hua(黄运华), ZHANG Yue(张跃), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2008**, **57**(6): 3641-3645
- [10] WANG Jian(王建), LI Hui-Feng(李会峰), HUANG Yun-Hua(黄运华), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2010**, **59**(3): 1946-1951
- [11] Machovsky M, Mrlik M, Kuritka I, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**(2):996-1003
- [12] HUANG Qi-Hui(黄琪惠), ZHANG Bao-Shan(张豹山), TANG Dong-Ming(唐东明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(10):2076-2082
- [13] Wu H J, Wang L D, Wang Y M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**, **525**:82-86
- [14] Wang G S, He S, Luo X, et al. *RSC Adv.*, **2013**, **3**(39):18009-18015
- [15] Liu Q L, Zhang D, Fan T X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **93**(1):013110(<http://dx.doi.org/10.1063/1.2957035>)
- [16] Jing L, Wang G Q, Duan Y P, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **475**(1):862-868