

## 钡铁氧体纳米复合材料的制备及其微波吸收性能\*

阮圣平<sup>1,2</sup> 吴凤清<sup>3</sup> 王永为<sup>3</sup> 张力<sup>2</sup> 乌日娜<sup>2</sup> 宣丽<sup>2</sup><sup>1</sup> 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130023; <sup>2</sup> 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021;<sup>3</sup> 吉林大学化学学院, 长春 130023)

**摘要** 采用聚乙二醇 (PEG) 凝胶法制备了  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  复合氧化物纳米材料, 用 X 射线衍射分析对产物进行了表征. 将制得的材料与传统的微波吸收剂铁粉结合起来, 制成双层复合的吸波涂层, 进行测试. 实验结果表明, 所制材料对微波具有良好的吸收性能. 并进一步对纳米复合材料的吸波机理进行了探讨.

**关键词:** 微波吸收, 复合材料, 钡铁氧体, 纳米晶

**中图分类号:** O614

微波吸收材料在国民经济各部门中起着极其重要的作用. 无论在军事的电子对抗上, 工业生产的劳动保护中, 还是在提高微波器件和设备的性能方面, 都是一种不可缺少的功能材料<sup>[1-2]</sup>. 当前吸收剂发展的主体仍是磁性材料, 其中六角晶系钡铁氧体以其优良的频响特性成为人们近年来研究的重点<sup>[3-5]</sup>. 但是传统方法制备的吸波材料在吸波效率上, 总难有重大突破, 不能同时满足薄、轻、宽、强的要求, 同时制备工艺也比较复杂. 因此, 国内外都采用各种办法, 对吸收剂的性能加以改进. 其中, 吸波材料的超细化, 便是发展趋势之一. 本文采用纳米材料制备技术对六角晶系钡铁氧体的性能进行改进, 并将它与具有良好吸波效率的铁粉进行复合, 充分发挥它们的长处, 弥补各自的不足.

## 1 实验部分

采用聚乙二醇凝胶法合成  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  (其中  $x=0.1, 0.3, 0.5$ ). 按化学计量比称取  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (均为分析纯). 将碳酸钡和金属硝酸盐分别溶于冰醋酸和去离子水, 然后将二种溶液混合后, 加入一定量的聚乙二醇 (分子量 20 000), 搅拌加热, 使之溶解, 形成溶胶, 在  $60 \sim 80^\circ\text{C}$  下缓慢蒸发脱水, 形成凝胶. 将凝胶在  $80^\circ\text{C}$  条件下干燥 24 h, 得到原粉. 将原粉在不同温度条件下进行烧结, 得到

不同粒径的  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  纳米晶粉体. 利用日本岛津 XD-3A X 射线衍射仪对合成的  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  纳米晶粉体的相结构进行分析, 粒径采用 X 射线衍射半峰宽法测得.

将合成的钡铁氧体粉末以及工业方法制得的铁粉 (粒径  $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ) 分别与溶于甲苯的海波龙乳液充分混合, 涂在  $18 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$  的铁板基底上, 每涂一层后放到红外灯下烘干, 以免涂层增厚以后甲苯挥发出出现起泡现象. 涂敷完成后, 在  $70^\circ\text{C}$  条件下固化 30 min, 得到涂层厚度为 1 mm 的各种不同结构的样品. 将制好的样品用美国生产的 WILTON 562 Scalar Network Analyzer 进行微波吸收测试, 扫频范围为  $6.8 \sim 18 \text{ GHz}$ .

## 2 结果与讨论

采用溶胶凝胶技术制备纳米晶材料的关键是防止胶体粒子发生硬团聚. 实验中, 以 PEG 作为胶体粒子的保护剂, 使金属离子均匀稳定地分散于 PEG 水溶液中. 当体系开始形成溶胶态时, 利用 PEG 的空间位障作用, 即将胶体粒子保护起来, 从空间上阻碍胶粒的靠拢, 减少胶粒间的内聚力, 增加胶体粒子的稳定性, 降低团聚强度, 从而使烧结后得到的粉体材料不但粒径小, 而且分布均匀.

图 1 为聚乙二醇凝胶法合成的材料的 XRD 衍射图, 与 JCPDS 标准卡查得的各衍射峰对应的晶向

2002-07-12 收到初稿, 2002-10-07 收到修改稿. 联系人 阮圣平 (E-mail: xbk@mail.jlu.edu.cn). \* 国家自然科学基金 (69974020, 60074031, 60277033) 资助项目

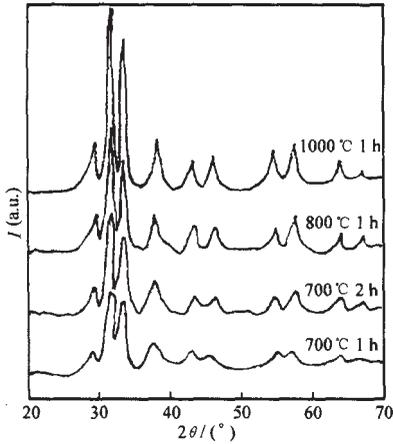


图1  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  纳米晶的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of nanocrystalline  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

对比,可以发现,经过  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ h}$  的烧结已经生成了  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  纳米晶. 进一步提高反应温度,延长烧结时间,产物的相结构没有变化,但 XRD 衍射峰增强、变锐,说明晶粒粒径开始变大,结晶更为完整. 表 1 给出不同烧结条件下材料粒径的变化情况.

图 2 为不同涂层结构样品的微波吸收性能曲线. 从图中可以看出,与单涂层结构相比,采用分层结构,且将铁粉涂在下层,钡铁氧体涂在上层时,样品对微波的吸收有很大提高,达到  $18\text{ dB}$ ; 大于  $10\text{ dB}$  的吸收增加到  $3.8\text{ GHz}$ ,并且由于减少了铁粉用量使吸波涂层质量显著下降.

由于采用这种结构,外层材料的波阻抗与自由空间的波阻抗更为匹配. 因此,电磁波在表面的反射有所降低. 又由于内层材料的介电常数大于外层材料的介电常数,微波在涂层内的传输系数将由外至内逐渐降低,从而使传输到金属屏蔽体的微波的量也将逐渐减少,微波能量将被大部分耗散在吸波

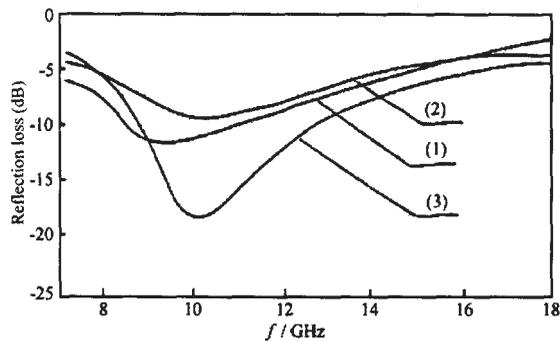


图2 不同涂层结构的吸收性能曲线  
Fig. 2 Absorption curves for different structures  
1) one-layer of iron-rubber system, 2) one-layer of barium ferrite-rubber system, 3) two-layer structure

表 1 不同烧结条件下得到的纳米晶的粒径

Table 1 Size of nanocrystal calcined under different conditions

$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	Size (nm)
1000	1	76.0
800	1	54.8
700	1	39.5
700	2	45.6

涂层内. 此外,通过调整各层厚度,使出射波与表面反射波产生干涉,也会导致电磁波能量的损耗. 所以,双层结构的吸波效果明显好于单层结构.

图 3 为采用双涂层结构时微波吸收性能随纳米材料粒径变化的曲线. 可以看出,纳米材料的吸波效果好于常规尺寸材料. 其中粒径为  $76\text{ nm}$  的材料对微波的最大反射衰减可达  $28\text{ dB}$ , 大于  $10\text{ dB}$  的吸收达  $6\text{ GHz}$ , 在整个  $6.8\sim 18\text{ GHz}$  的频率范围内,吸收都大于  $5\text{ dB}$ . 由于纳米粒子尺寸小,比表面积大,缺陷较多,整体处于一种介观状态. 一方面材料内部的电子能谱不是形成能带,而是量子化的分立能级. 如果分立的能级间隔正好处于微波的能量范围,则电子发生能级跃迁时,可以产生共振吸收. 另一方面,由于纳米晶的晶粒较小,晶界组元所占比重很大,并且界面组元处于既非长程有序,又非短程有序的排列状态<sup>[6]</sup>,晶粒的取向趋于无穷. 当电磁波入射到纳米晶材料上时,在各晶面上的反射差异较大,有可能造成不同方向的散射,使之减弱以致消失. 同时,由于纳米材料具有高体积比的界面,表面原子所占比例高,悬附键多,表面原子受到的束缚较弱,在外加电磁场的作用下很容易吸收能量产生极化,从而使界面极化成为重要的吸波机制. 此外,粒子尺寸在  $10\sim 100\text{ nm}$  时,材料由多畴结构变为单畴构造,具有较大矫顽力<sup>[7]</sup>,

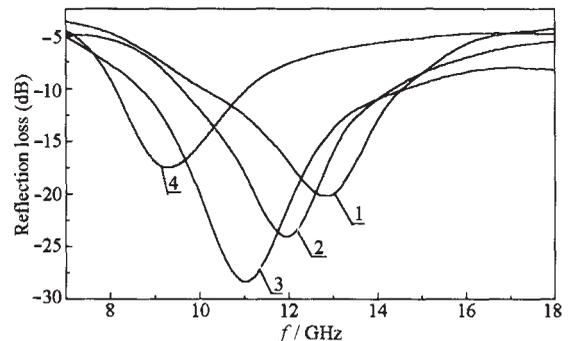


图3 粒径对吸波性能的影响  
Fig. 3 Influence of particle size on microwave absorption  
1)  $46\text{ nm}$ , 2)  $62\text{ nm}$ , 3)  $76\text{ nm}$ , 4)  $5\text{ }\mu\text{m}$

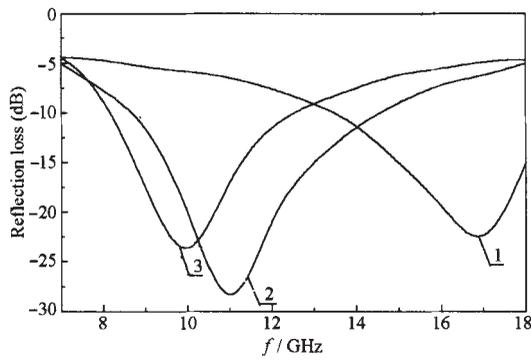


图 4 化学组成对吸波性能的影响

Fig. 4 Influence of chemical constitution on microwave absorption

1)  $x=0.1$ , 2)  $x=0.3$ , 3)  $x=0.5$

可引起大的磁滞损耗, 导致吸波性能的提高. 从图 3 中还可发现, 随着材料粒径的减小, 吸收峰向高频端偏移, 材料对电磁波的衰减作用先是增大而后再降低. 这主要是由于随着纳米晶材料粒径的减小, 材料的磁导率有所下降. 根据磁学中著名的 Sneek 公式, 这将导致自然共振的角频率升高. 因而, 吸收峰移向高频端. 又由于在磁性微粒表面存在一层非磁性膜<sup>[8]</sup>, 随着粒径尺寸的减小, 表面所占的比例增大, 非磁性膜所占比例也增大, 从而使材料的比饱和磁化强度下降, 磁损耗降低, 对微波的吸收减少.

图 4 为微波吸收性能随吸收剂化学组成变化的曲线. 由图中可见, 随着  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  中  $x$  的增大, 吸收频率向低频端移动. 这是因为, 随着  $\text{Co}^{2+}$  的增加, 磁晶各向异性场  $H_a$  降低, 从而导致自然共振的频率点向低频方向移动. 由此可见, 通过调节  $\text{Co}^{2+}$  的含量, 可改变磁晶各向异性值, 进而改变  $H_a$  的大小

及易磁化方向, 从而改变吸收剂适用的频率范围.

### 3 结论

采用聚乙二醇凝胶法合成了  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ . 利用双层复合结构, 通过合理地安排各层材料的顺序及层厚, 弥补了钡铁氧体与金属粉末吸收剂各自性能上的不足, 得到层薄、质轻、带宽、效率高的复合微波吸收材料. 通过控制材料的粒径, 调节材料中  $\text{Co}^{2+}$  含量, 可调整吸收剂的适用频率范围, 以得到宽带吸波材料.

### References

- 1 Chakravarty, S.; Mitra, R.; Williams, N. R. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **2002**, *50*(3): 284
- 2 Singh, P.; Babbar, V. K.; Razdan, A.; Srivastava, S. L.; Goel, T. C. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, **2000**, *78*(2-3): 70
- 3 Sudakar, C.; Subbanna, G. N.; Kutty, T. R. N. *Journal of Electroceramics*, **2001**, *6*(2): 123
- 4 Zhang, H. J.; Yao, X.; Zhang, L. Y. *Ceramics International*, **2002**, *28*(2): 171
- 5 Nakamura, T.; Hatakeyama, K-I. *IEEE Transactions on Magnetics*, **2000**, *36*(5): 3415
- 6 Zhang, L. D.; Mu, J. M. *Nanomaterial and nanostructure*. Beijing: Science Press, 2001: 195 [张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 195]
- 7 Du, Y. W.; Xu, M. X.; Wu, J. *Acta Phys. Sin.*, **1992**, *41*(1): 149 [都有为, 徐明祥, 吴坚. 物理学报 (*Wuli Xuebao*), **1992**, *41*(1): 149]
- 8 Guo, B. J.; Feng, Z. K.; Deng, L. J. *Magnetic film and magnetic powder*. Chengdu: Electronic Science and Technology University Press, 1994: 215 [过壁君, 冯则坤, 邓龙江. 磁性薄膜与磁性粉体. 成都: 电子科技大学出版社, 1994: 215]

## Synthesis and Microwave Absorbing Properties of Nanocrystalline Barium Ferrite Composite Material\*

Ruan Sheng-Ping<sup>1,2</sup> Wu Feng-Qing<sup>3</sup> Wang Yong-Wei<sup>3</sup> Zhang Li<sup>2</sup> Wu Ri-Na<sup>2</sup> Xuan Li<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Electronic Sciences & Engineering, Jilin University, Changchun 130023; <sup>2</sup>Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics & Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021; <sup>3</sup>College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** Nanocrystalline oxide compound  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  has been synthesized using PEG gel method. The products are characterized by means of X-ray powder diffraction analysis. Based on a two-layer structure, the  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  powder is integrated with the traditional microwave absorbing material, iron particle, to form the absorbing coatings. The experimental result indicates that the composite materials have a good absorbing property. The absorptive mechanism of nanocrystalline material has also been discussed.

**Keywords:** Microwave absorption, Composite material, Barium ferrite, Nanocrystal

Received: July 12, 2002; Revised: October 7, 2002. Correspondent: Ruan Sheng-Ping (E-mail: xbk@mail.jlu.edu.cn). \*The Project Supported by NSFC(69974020, 60074031, 60277033)