

Preparation and Microwave Absorbing Properties of Hollow Sphere Fe₃O₄/Co Composite

Yanhong Fu*, Guimei Shi, Zhijie Li

School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, China

Email address:

fyhvip@126.com (Yanhong Fu), gmshi@imr.ac.cn (Guimei Shi), zjli@imr.ac.cn (Zhijie Li)

To cite this article:

Yanhong Fu, Guimei Shi, Zhijie Li. Preparation and Microwave Absorbing Properties of Hollow Sphere Fe₃O₄/Co Composite. *Earth Sciences*. Vol. 4, No. 6, 2015, pp. 247-251. doi: 10.11648/j.earth.20150406.15

Abstract: In this paper, the hollow sphere Fe₃O₄ powders prepared by the solvothermal method were mixed with Co nanoparticles (prepared by arc-discharge, the size about 100nm), the quality ratio of Fe₃O₄ and Co is 4:1. The SEM study shows that the Fe₃O₄ powders have Hollow sphere structural with the size of about 200nm. As a result, when Co nanoparticles are introduced, Fe₃O₄/Co composite absorbent is obtained enhanced microwave absorption properties, which is attributed to the improved synergistic effect of dielectric and magnetic components between ϵ_r and μ_r . The results show that Fe₃O₄/Co composite absorbent is great potential microwave absorbents for practical applications.

Keywords: Hollow Sphere Fe₃O₄, Co, Composite, Absorbing Properties

空心Fe₃O₄/Co纳米复合材料的制备及吸波性能研究

付艳宏*, 史桂梅, 李志杰

理学院, 沈阳工业大学, 沈阳, 中国

邮箱

fyhvip@126.com(付艳宏), gmshi@imr.ac.cn(史桂梅), zjli@imr.ac.cn(李志杰)

摘要: 本文将制备的空球四氧化三铁(Fe₃O₄)与Co纳米粉(直流电弧法制备, 尺寸大约为100nm)混合制备Fe₃O₄/Co(4:1)微纳米复合微波吸收剂。研究表明, 利用水热法合成的Fe₃O₄为空球结构, 尺寸大小约为200 nm。通过实验研究表明, Co纳米粉的加入, 有效地调节了Fe₃O₄吸收剂介电损耗和磁损耗的协同作用, 大大提高了其吸波性能, 因此Fe₃O₄/Co是一种具有潜在实际应用价值的微波吸收剂。

关键词: 空心四氧化三铁, 钴, 复合材料, 吸波性能

1. 引言

随着无线电技术的迅猛发展, 电子产品及设备在人们的工作生活和社会建设提供了便利与贡献的同时, 这些电子产品及设备在工作运转时所产生的电磁辐射和电磁波干扰不仅影响到了我们正常的通讯, 而且也造成了人类生存空间中环境的日益恶化, 影响了我们的生活质量, 越来越多的临床实例证明电磁污染已经威胁到了人类的健

康。电磁波吸收材料是一种能够将外界入射的电磁波吸收、衰减并转化成热能或其他形式的能量的一类功能材料, 目前, 高性能的吸收电磁波的材料已经成为各国重点研究项目之一。吸收材料不仅可以降低电磁波对环境的影响, 减少对人类健康的损害, 而且能衰减或消除雷达等的探测信号。吸波材料不仅作为现代飞行器的基础材料, 更是军事隐身技术的重要研究热点, 目前吸波材料的研究和应用大部分都是针对雷达波段[1-3]。综上所述, 研究吸波材料

不论是在人类生产生活中还是在军事装备力量上都具有深远意义[4]。

传统的吸波材料中, 铁氧体系吸波材料因为自然资源丰富、频率特性良好、制备工艺简单而突出。铁氧体材料是一种既有复磁导率又有复介电常数的双复介质, 其中对电磁波的介电损耗主要来自极化效应, 而在对电磁波的磁损耗方面, 主要是由自然共振决定, 所以铁氧体吸波材料可以同时产生磁损耗和介电损耗[5-8]。从20世纪50年代开始铁氧体系吸波材料已被广泛使用, 而 Fe_3O_4 作为典型的铁氧体, 由于其具有特殊的电学磁学的特性而备受各国科学家们的关注, Fe_3O_4 材料在电磁波吸收剂领域占有着重要的地位, 是一种极具发展前景的吸波材料[9, 10]。近年来, Zhang[11]等采用共沉淀法制备了油酸(UA)改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@UA$, 由于分散剂油酸分子在 Fe_3O_4 表面上形成长链烷烃层, 所形成的纳米粒子不粘连, 稳定分散。Lu[12]等利用微乳液法在始终通Ar气状态下, 以正庚烷作油相, 制备了不同粒径的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。Lemine[13]等利用改进的溶胶凝胶法, 得到 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒。但是, Fe_3O_4 吸波材料本身密度较大、质量重, 使其在电磁波吸收应用中受到一定限制, 难以同时达到理想吸波材料的要求[14], 只有通过细化和复合来改善电磁参数, 才能有效提高吸波性能。空心 Fe_3O_4 纳米材料不仅质量轻[15], 而且比表面积大, 可以造成多重散射, 而且表面较多的悬挂键可以导致界面极化的增强, 这些散射和极化可以增加材料对电磁波的吸收和衰减, 从而改善材料的吸波性能。所以, 本研究设计合成空心 Fe_3O_4 与其它物质复合的吸波材料有着重要的意义。通常Co也是一种吸波剂, 但主要在高频段中有较强的吸收[16], 为了改善 Fe_3O_4 的吸波性能, 本文将制备的空球 Fe_3O_4 与Co纳米粒子复合, 以寻找性能优良的微波吸收剂。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

本实验采用的原料均采购于国药集团化学试剂有限公司, Co纳米粉, 聚乙烯吡咯烷酮($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) 优级纯和氯化高铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)的分析纯。

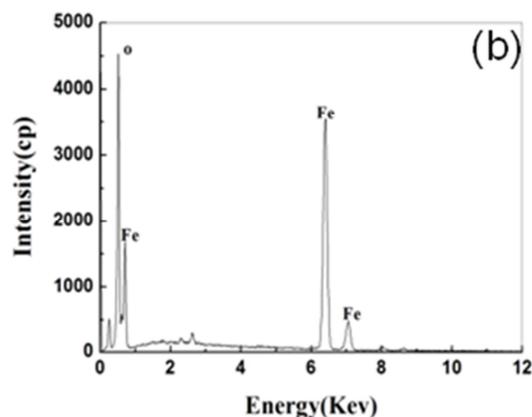
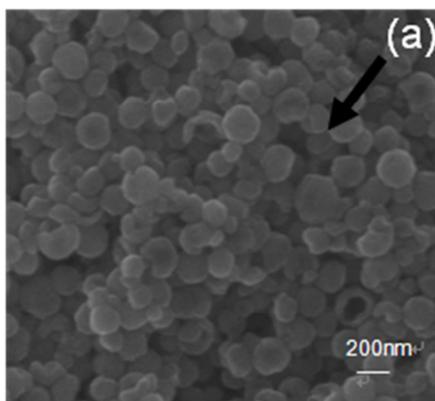


图2 空心球 Fe_3O_4 的扫描电镜 (SEM) 照片与能谱图。

2.2. 样品制备及测试

实验采用水热法制备空心 Fe_3O_4 , 将0.675g氯化高铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.14g六次甲基四胺(HMT), 0.25g聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 溶于15mL乙二醇(EG)中, 磁力搅拌, 使之形成黄色透明溶液。然后将该溶液转移入容积适合的高压反应釜中。密封之后, 将反应釜放入电热鼓风干燥箱中, 200℃保温12小时, 反应结束后自然冷却到室温。再将所得的黑色粉末进行离心分离, 用无水乙醇和蒸馏水清洗多次, 60℃真空干燥6小时后收集。将得到的空球 Fe_3O_4 与直流电弧法制备的Co纳米粉进行质量比为4:1的混合, 吸波剂与石蜡质量比为7:3的混合做成待测吸波样品。样品的相结构、形貌分别用X-Ray衍射(BD2000 XRD Cu $K\alpha$ $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$)、扫描电镜(JSM-635F, Jeol)确定, 其吸波性能用ENA5071C矢量网络分析仪完成。

3. 结果与讨论

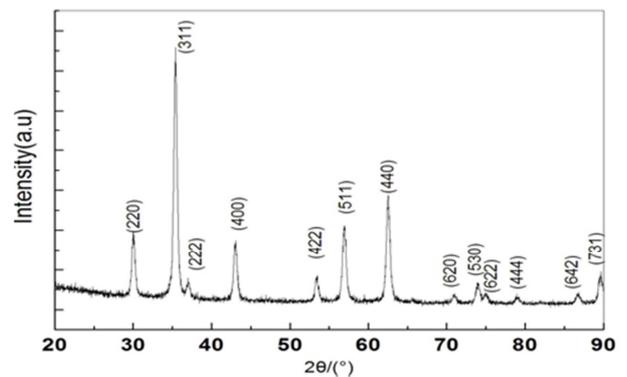


图1 空心球 Fe_3O_4 的X-Ray衍射图谱。

图1. 是所制备样品我们通过XRD来验证了所合成的 Fe_3O_4 空心球的相结构。从图中可以清晰地看到, 在 $2\theta = 30.1$ 、 35.4 、 37.1 、 43.1 、 53.4 、 57.0 、 62.6° 出现的衍射峰, 分别对应(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面。说明本研究所合成的空心球材料为面心立方相的 Fe_3O_4 的标准衍射卡片相吻合(JCPDS card No. 19-0629)。

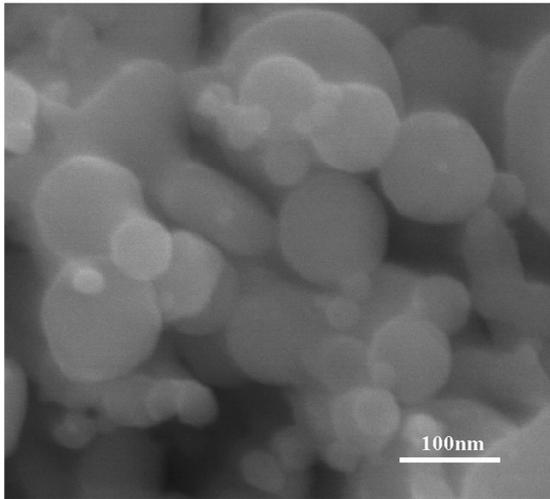


图3 Co纳米粉的扫描电镜 (SEM) 照片。

图2. 是所合成的Fe₃O₄空心球的SEM图片及能谱图。从图2 (a) 可以观察到明显的厚度较薄的空心结构，粉体颗粒均匀，大小约200nm。图2 (b) 是箭头所指部位的能谱

曲线，从能谱图中可以看到，仅有Fe、O两种元素，Fe₃O₄空心球纯度高，不包含其他杂质。

图3. 是制备的Co纳米粉的SEM图像，图像充分显示了电弧法制备的Co纳米粉呈球形，尺寸大约为100nm，由于磁相互作用使颗粒较链在一起。

图4. 是Fe₃O₄/Co复合吸波材料复介电常数与频率关系曲线图，(a) 图可以看到在2-18 GHz频率范围内，Fe₃O₄/Co复合吸波材料复介电常数实部 ϵ' 数值比单纯的Fe₃O₄吸波材料数值大，表明Fe₃O₄/Co复合吸波材料储存的电场能量多。

(b) 图中复介电常数虚部 ϵ'' 表示材料对电磁波的损耗性能，从整体来看Fe₃O₄/Co复合吸波材料磁损耗比Fe₃O₄多，这是由于界面损耗和弛豫效应引起的。在2-18 GHz频率范围内Fe₃O₄/Co复合吸波材料复介电常数虚部出现了多个峰值，引起这些峰值出现可能是由于Co纳米粒子能级量子化使得纳米粒子的电子能级发生分离，分离的能级正处于微波能量范围。另外晶格热运动下所引起的电子散射、杂质和由缺陷引起的电子散射、电子与电子之间的作用等都是产生多个吸收峰的原因。但在9-13GHz频率范围内Fe₃O₄材料的 ϵ'' 值大于Fe₃O₄/Co复合材料。

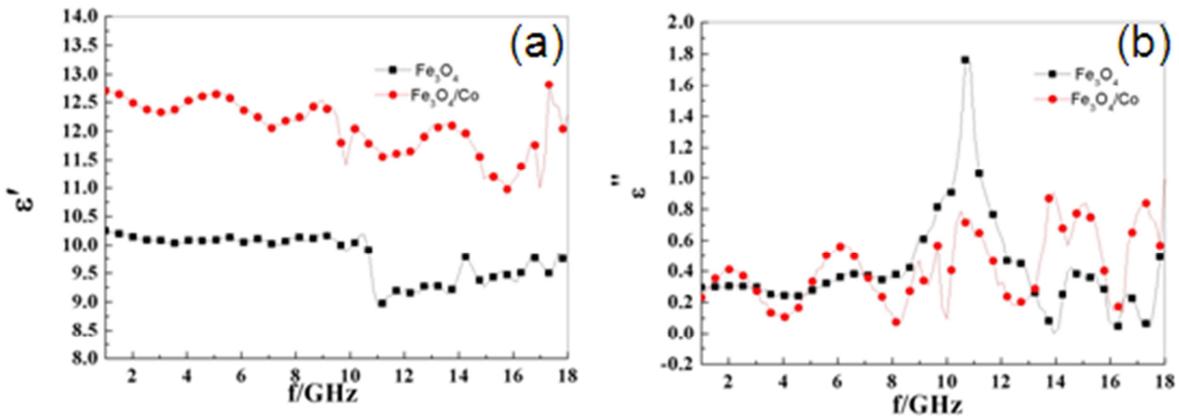


图4 Fe₃O₄/Co复合吸波材料复介电常数与频率关系曲线。

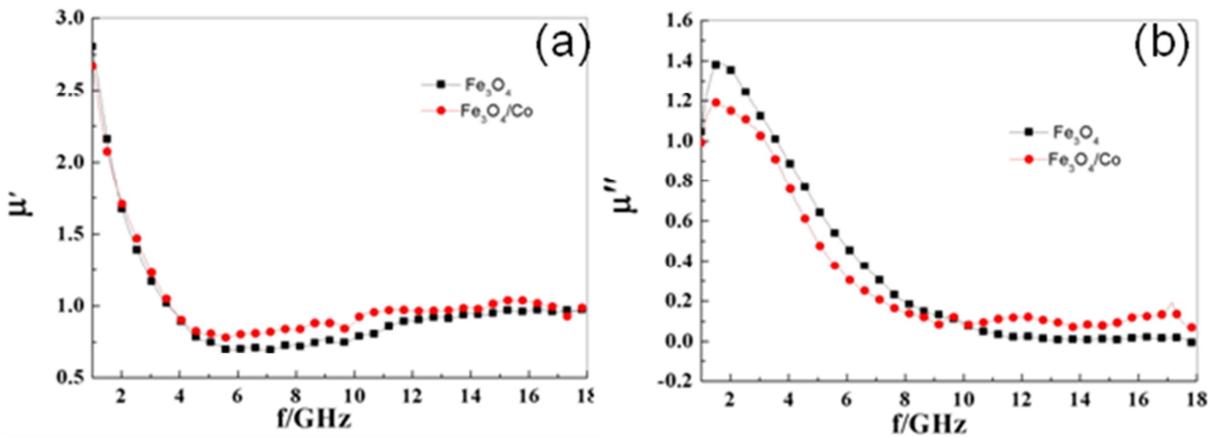


图5 Fe₃O₄/Co复合吸波材料复磁导率与频率关系曲线。

图5. 为Fe₃O₄/Co复合吸波材料复磁导率与频率关系曲线所示在2-18 GHz频段，(a) 图中Fe₃O₄/Co复合吸波材料复磁导率实部 μ' 数值变化趋势与Fe₃O₄吸波材料变

化趋势相同，但数值略大于Fe₃O₄吸波材料，说明其储存磁场能量大于单一Fe₃O₄吸波材料。(b) 图中复磁导率虚部 μ'' 数值都是在2-3 GHz频率范围内先出现最大值后再

减小的趋势, 没有太大区别。一般情况下, 吸波材料的吸波性能并不只由介电常数和磁导率的实部虚部数值决定,

还要看各个电磁参数的匹配。通过改变电磁参数的匹配来寻找质量轻, 吸收强的性能良好的电磁波吸收剂。

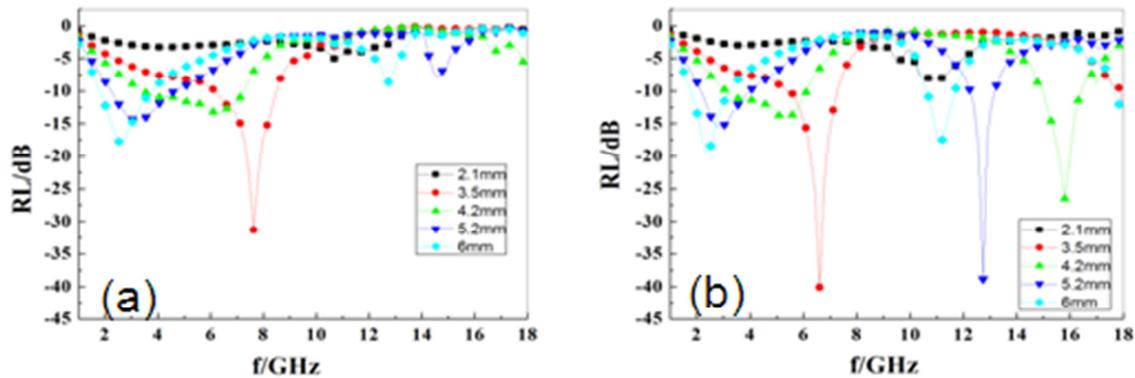


图6 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸波材料反射率与频率关系曲线。

图6. 为 Fe_3O_4 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸波材料反射率与频率关系曲线图。(a) 图为2.1–6 mm空心 Fe_3O_4 吸波材料的模拟电磁波反射率与频率关系曲线关系。从图上可知, 当涂层厚度为3.5mm时, 在7.63GHz频率达到-31.3dB。当反射损耗 <-10 dB, 对应的频带范围为1.85–8.48GHz。(b) 图为为2.1–6 mm $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸波材料的模拟电磁波反射率与频率关系曲线关系。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸波材料在涂层厚度为3.5mm时, 材料的吸波能力尤其突出, 频率为6.61GHz时具有很大的微波反射损耗值为-40.1 dB。复合吸波材料在不同涂层厚度处对应着不同的吸收主峰, 当涂层厚度为4.2 mm、5.2和6 mm时, 电磁波在2–18 GHz频率范围内出现了两个吸收峰, 当反射损耗 <-10 dB, 厚度为2.1–6mm, 对应 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸收剂的吸收频带范围为1.85–18GHz, 满足雷达波吸收材料的要求。

4. 结论

(1) 水热法制备了空球 Fe_3O_4 , Co纳米粉和空球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 混合制备微纳米复合吸波材料, x射线衍射结构表明 Fe_3O_4 的为面心立方结构, SEM研究揭示所制备的 Fe_3O_4 为空心球, 尺寸约为200nm, 采用的Co纳米粉粒径大约为100nm。

(2) 通过将空球 Fe_3O_4 与Co纳米粉进行质量比为4:1的混合, 吸波剂与石蜡质量比为7:3的混合做成吸波样品, 微波吸收性能研究表明, 当吸收层厚度为3.5mm时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸波剂的最佳反射损耗为-40.1 dB, 大于同样厚度时 Fe_3O_4 吸收剂的反射损耗-31.3dB。当反射损耗 <-10 dB, 厚度为2.1–6mm, 对应 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 复合吸收剂的吸收频带范围1.85–18GHz, 而对应单一 Fe_3O_4 吸收剂的频带范围为1.85–8.48GHz。研究表明, Co纳米粉的加入, 有效地调节了 Fe_3O_4 吸收剂介电损耗和磁损耗的协同作用, 空球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 纳米复合吸波材料明显改善了 Fe_3O_4 纳米吸波材料性能, 因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}$ 是一种具有潜在实际应用价值的微波吸收剂。

致谢

本文为辽宁省科技计划项目(2012222010)的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] 张淑琴, 张彭. 电磁辐射的危害与防护[J]. 工业安全与环保, 2008, 34(3):30–37.
- [2] 廖少彬. 铁磁学(下册)[M]. 北京:科学出版社, 1988:41–48.
- [3] H. S. Pan, X. Q. Cheng, C. H. Zhang, et al. Preparation of $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ Nanocomposite Via A Two-step Route and Investigation of Its Electromagnetic Properties[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(1):012410–012414.
- [4] Bregar V B, Jozef S I, Ljubljana U, et al. Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbers [J]. IEEE Transaction on Magnetics, 2004, 36(3):1679–1684.
- [5] 黄可龙, 孔德明等. 吸波材料的物理机制及其设计[J]. 中南工业大学, 2001, 32(6):617–621.
- [6] Li Y, Chena G, Li Q, et al. Facile Synthesis, Magnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{polypyrrole}$ core/shell Nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(10):4104–4107.
- [7] Gómez P H, Muñoz J M, Valente M A. Field-Induced Microwave Absorption in Ni Ferrite Nanoparticles[J]. IEEE Transactions Magnetics, 2010, 46(2):475–478.
- [8] Kong I, Ahmada S H, Abdullah M H, et al. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Magnetite-thermoplastic Natural Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(21):3401–3409.
- [9] 邱琴, 张晏清, 张雄. 电磁吸波材料研究进展[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(8):78–81.

- [10] Aviles M O, Chen H T, Ebner A D, et al. In Vitro Study of Ferromagnetic Stents for Implant Assisted-Magnetic Drug Targeting[J]. *Magnetics Materials*, 2007, 311(1):306 - 311.
- [11] Zhang L, Wang T, Liu P, Superparamagnetic Sandwich Fe₃O₄@PS@PANi Microspheres and Yolk/Shell Fe₃O₄@PANi Hollow Microspheres With Fe₃O₄@PS Nanoparticles As “Partially Sacrificial Templates” [J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 187:372-379.
- [12] Ting Lu, Junhu Wang, Jie Yin, et al. Surfactant Effects on The Microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436(5):675-683.
- [13] O. M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, et al. Sol-gel Synthesis of 8nm Magnetite(Fe₃O₄) Nanoparticles and Their Magnetic Properties[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2012, 52(4):793-799.
- [14] 徐劲峰, 郭方方, 徐政. 六角晶系钡铁氧体纳米晶的制备和表征[J]. *同济大学学报*, 2004, 32(7):929 - 932。
- [15] 王凤龙. Fe₃O₄空心纳米结构及其复合材料的合成与吸波性能研究[D]. 山东大学, 2012。
- [16] 张雪峰, 李哲男, 王威娜, 董星龙. 磁性Fe、Co、Ni纳米粒子的吸波性能研究[J]. *粉末冶金工业*, 2006, 16(1):11 - 16。