

泡状 Fe_3O_4 粉体的制备及其微波吸波性能

喻 瑛, 马 华*, 田晓霞, 屈绍波

(空军工程大学理学院, 西安, 710051)

摘要 以三氯化铁和醋酸钠为原料, 采用水热法制备 Fe_3O_4 粉体, 对比实心 Fe_3O_4 粉体在吸波性能上具备的优势。通过 X 射线衍射(XRD)分析 Fe_3O_4 粉体的物相结构; 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)观测 Fe_3O_4 粉体的尺寸及形貌; 使用矢量网络分析仪测试了同轴样品的电磁参数来计算泡状 Fe_3O_4 粉体的微波吸波性能。结果表明, 制备的 Fe_3O_4 粉体为泡状结构, 密度小于实心 Fe_3O_4 粉体, 且介电常数实部明显升高。在 0.5~18.0 GHz 频段, 当厚度大于 4 mm 时, 其吸波性能相比实心 Fe_3O_4 粉体有一定优势。

关键词 泡状 Fe_3O_4 粉体; 轻质材料; 吸波材料

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2016.06.018

中图分类号 O614.81; TB 332 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2016)06-0099-05

Research on Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties of Porous Fe_3O_4 Powders

YU Ying, MA Hua*, TIAN Xiaoxia, QU Shaobo

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

Abstract: This paper, taking $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and CH_3COONa as source materials, prepares Fe_3O_4 powders by hydrothermal method to compare the superior of absorption with solid Fe_3O_4 powders. The paper analyzes the crystal structure of Fe_3O_4 powders by X-ray diffraction (XRD), and the size and the morphology of the prepared products by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The paper tests the electromagnetic parameters of coaxial samples by network analyzer to obtain the microwave absorption of porous Fe_3O_4 powders. The results indicate that the density of porous Fe_3O_4 powders is lower than that of the solid Fe_3O_4 powders, and the real part of permittivity of porous Fe_3O_4 powders is absolutely higher. When the thickness of samples is thicker than 4 mm, the absorption of prepared porous Fe_3O_4 powders is definitely superior.

Key words: porous Fe_3O_4 powders; light weight; absorption

电子技术的飞速发展, 不仅为人们生活带来便利快捷, 也带来了电磁干扰、信息泄露等亟待解决的

问题。此外, 电磁技术在航天飞行器上也有广泛应用, 其中飞行器隐身则是一个重要且急需发展的方

收稿日期: 2016-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(61331005); 全国优秀博士学位论文作者专项资金(201242); 陕西省自然科学基金(2015JM2042); 陕西省重点科技创新团队资助项目(2014KCT-05)

作者简介: 喻 瑛(1991—), 女, 湖南长沙人, 硕士生, 主要研究方向为新型电子材料与器件. E-mail: yuying7574@163.com

* 通信作者: 马 华(1974—), 男, 甘肃会宁人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为新型电子材料与器件. E-mail: mahuar@163.com

引用格式: 喻瑛, 马华, 田晓霞, 等. 泡状 Fe_3O_4 粉体的制备及其微波吸波性能[J]. 空军工程大学学报: 自然科学版, 2016, 17(9): 99-103. YU Ying, MA Hua, TIAN Xiaoxia, et al. Research on Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties of Porous Fe_3O_4 Powders[J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2016, 17(9): 99-103.

向。因此,找到合适有效的吸波材料,对于这些问题的解决具有重要意义。 Fe_3O_4 具有低成本、低毒、高吸收率等优势,是一种较为理想的吸波材料。传统的 Fe_3O_4 用于吸波材料时,存在吸波频带窄、密度大等缺点。泡状 Fe_3O_4 粉体,特别是在微纳尺度,不仅因其特殊的形貌结构,可降低吸波材料的密度;而且可以引入纳米效应、增加比表面积,从而提高吸波效率。因此,微纳尺度泡状 Fe_3O_4 粉体的制备对研发高效吸波材料具有较大意义。

近年来,许多学者对 Fe_3O_4 进行了研究,取得了很多成果^[1-3]。在制备方法上,主要有热分解法^[4]、水热法^[5]、微乳法^[6]等。Liu Q C等^[7]利用水热法,用羰基铁粉和氢氧化钠制备了包覆在羰基铁粉外的 Fe_3O_4 ,通过pH值来控制包覆的 Fe_3O_4 的厚度;Liu J R^[8]等采用改进的溶剂热法合成直径为500 nm,壁厚为150 nm的 Fe_3O_4 空心球,但其吸波性能不够理想;Li X^[9]等采用两步合成法制备花状的 Fe_3O_4 :先通过醇热技术合成花状 $\text{Fe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_x$ 前驱体,然后再热解得到花状 Fe_3O_4 ,产物的吸波性能有所改善,但是程序过于复杂。对于非实心 Fe_3O_4 粉体的制备,Lee S H^[10]等采用自组装的方法,先制备小颗粒再自组装成介孔 Fe_3O_4 纳米粒子簇,制备的粒子形状规则,但是制备过程较为复杂;Zhong L S^[11]等采用自组装的方法制备了花状 Fe_3O_4 纳米结构,制备过程较为简单,但需加入活性剂,成本较高;本研究采用溶剂热法,以三氯化铁和醋酸钠为原料,乙二醇为溶剂,制备方法简单易操作,产物为尺寸均匀且较分散的泡状 Fe_3O_4 粉体;与实心 Fe_3O_4 微粒相比,泡状 Fe_3O_4 粉体在吸波应用上性能更好。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市耀华化学试剂有限责任公司;乙酸钠(CH_3COONa),西安化学试剂厂;乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),天津市福晨化学试剂厂;聚乙二醇10000(PEG 10000),天津市耀华化学试剂有限责任公司;去离子水,由实验室的艾柯DZG-303A自制。

实验仪器:X射线衍射仪;环境扫描电子显微镜;透射电子显微镜;矢量网络分析仪。

1.2 粉末的制备

取适量三氯化铁溶在40 ml乙二醇中,然后把定量醋酸钠和PEG 10000加到溶液中,搅拌30 min,再将混合溶液转移到反应釜中,将反应釜放在马弗炉中200 °C反应24 h。反应结束后,降温至室

温,用去离子水和无水乙醇反复清洗,最后在放入真空干燥箱中干燥。

1.3 性能表征

使用Quanta F250环境扫描电子显微镜(SEM)和JEM 2011透射电子显微镜(TEM)表征 Fe_3O_4 的形貌,使用MiniFlex600型X射线衍射仪(XRD)分析 Fe_3O_4 的物相结构。按照2:3的质量比分别称取石蜡和制备的泡状 Fe_3O_4 粉体,将石蜡加热融化,加入称取的泡状 Fe_3O_4 粉体。在超声波清洗仪的震荡下,将二者混合均匀,然后倒入外径为7 mm,内径为3 mm的模具中,压制成厚度为2~3 mm的同轴样品环,使用矢量网络分析仪(Agilent-N5242A)测量样品的电磁参数(测试频率范围为0.5~18.0 GHz)。

1.4 吸波性能计算

基于传输线理论^[12-15],吸波材料与自由空间界面上的输入阻抗 Z_{in} ,取决于材料的特征阻抗和终端阻抗。对于以金属为基板的单层吸波材料来说,由于理想金属电导率趋于无穷,特征阻抗由材料的等效电磁参数决定,由此可知:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} f d \right] \quad (1)$$

式中: ϵ_r 和 μ_r 分别表示复合体的相对复介电常数和复磁导率; c 表示电磁波在空间中的传播速度; f 表示微波频率; d 表示吸波层厚度。给定厚度和测试频率,根据式(1)计算 Z_{in} ,再将 Z_{in} 入公式(2)计算吸波材料涂层的反射损耗 R_L (dB):

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 粉体的结构分析

利用X射线分析制备的泡状 Fe_3O_4 粉体物相结构,并与购买的实心 Fe_3O_4 粉体进行比较,其X射线衍射见图1,图中曲线a为实心 Fe_3O_4 粉体的X射线衍射图,曲线b为泡状 Fe_3O_4 粉体的X射线衍射图。

与标准卡片(JCPDS 19-0629)相比,实心 Fe_3O_4 粉体的衍射峰强且基本全部出现;泡状 Fe_3O_4 粉体的晶面衍射峰,如(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)等其强度较实心(曲线a)弱,但仍可以判断此物质为 Fe_3O_4 。分析其原因,与泡状 Fe_3O_4 粉体的尺寸较小、结晶度不够且结构为泡状等因素有关,也因此导致个别的衍射峰没有出现,比如:(620)、(533)、(622)、(444)。

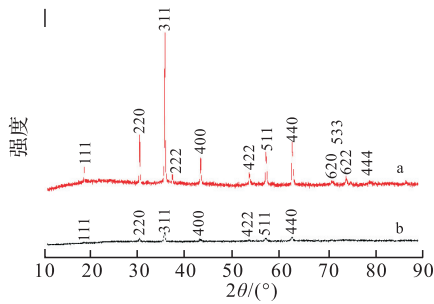


图 1 实心 Fe₃O₄ 粉体(a)和制备的泡状 Fe₃O₄ 粉体(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of solid Fe₃O₄ powders(a) and prepared porous Fe₃O₄ powders(b)

2.2 Fe₃O₄ 粉体的形貌分析

实心 Fe₃O₄ 粉体和泡状 Fe₃O₄ 粉体的形貌见图 2。图 2(a)是实心 Fe₃O₄ 粉体的 SEM 图,可以看出,实心 Fe₃O₄ 粉体的形貌不规则,有方形和圆形,且表面

较为光滑。图 2(b)和(c)是泡状 Fe₃O₄ 的 SEM 图,可以看出,Fe₃O₄ 粉体表面凹凸不平,由许多小颗粒聚集形成。特别地,个别粉体还形成了空心结构,如图 2(c)中方框标记。图 2(d)是 Fe₃O₄ 粉体的 TEM 图,可以看到球形颗粒颜色不均,表明球形颗粒不是实心球体,是由许多小颗粒聚集而成的,进一步验证了所制备 Fe₃O₄ 粉体为泡状结构。相比 SEM 图(图 2(c)方框标记),TEM 图中(图 2(d)方框标记)也出现了空心状态。与实心 Fe₃O₄ 粉体相比,泡状 Fe₃O₄ 粉体尺寸分布相对较为均匀,直径主要在 200 nm~350 nm 之间,但其密度要比是实心 Fe₃O₄ 粉体小很多。与文献[16]中所述粒子的形成机制类似,在热力学的基础上,Fe₃O₄ 泡状结构的形成也源于奥斯特瓦尔德熟化机制。

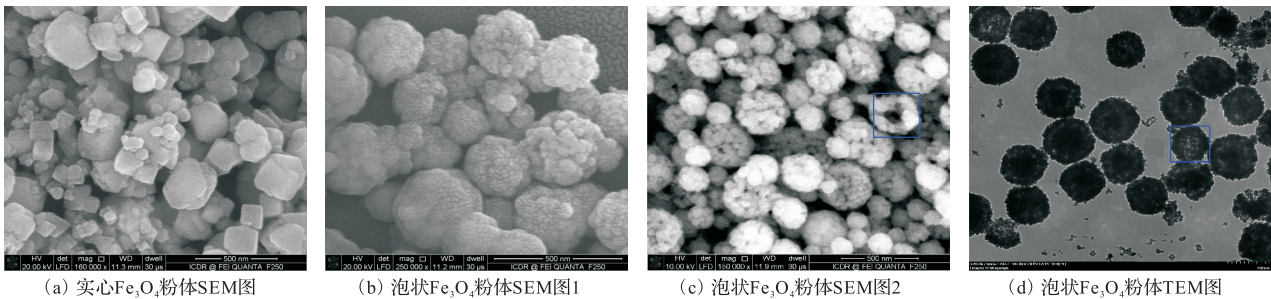


图 2 Fe₃O₄ 粉体 SEM 图和 TEM 图

Fig.2 SEM and TEM images of Fe₃O₄

2.3 Fe₃O₄ 粉体的电磁性能

为了研究泡状结构对 Fe₃O₄ 粉体电磁性能的影响,在 0.5~18.0 GHz 频率范围内,对泡状 Fe₃O₄ 粉体采用同轴法进行测试,所得到的介电常数和磁导率随频率变化情况见图 3(a)、(b)。与实心 Fe₃O₄ 粉体^[17]相比,泡状 Fe₃O₄ 粉体的介电常数实部偏高、虚部相差不大;磁导率实部和虚部除在高频处有

波动之外,均值基本接近。泡状 Fe₃O₄ 粉体的表面形貌对偶极子极化和界面极化的影响较大,因此导致介电常数相比实心粉体偏高。绘制的泡状 Fe₃O₄ 粉体的柯尔-柯尔图见图 3(c),虽然由于弛豫时间 τ_0 不完全对称,是一个不完全对称的半圆,但符合德拜弛豫极化结论。

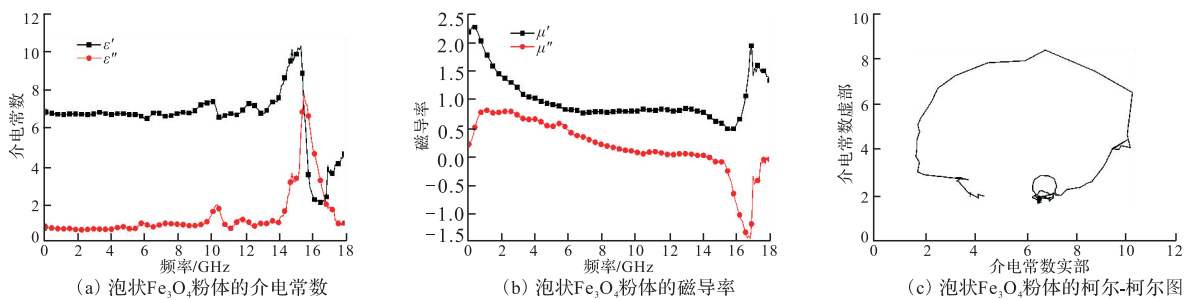


图 3 泡状 Fe₃O₄ 粉体的介电常数、磁导率和柯尔-柯尔图

Fig.3 The permittivity, permeability and Cole-Cole plots of porous Fe₃O₄ powders

需要特别指出的是,在本实验的测量中出现了磁导率虚部为负的结果见图 3(b)。第 1 个可能性是与测试系统有关的法布里-珀罗谐振^[20],采用文献^[18]的方法,通过计算样品的法布里-珀罗谐振波长,再与样品厚度对比,发现两者并不符合文献中要求的样品厚度为法布里-珀罗谐振波长一半的关系,

即排除了这种可能。第 2 个可能性是电能-磁能转换效应^[19-20],在时变电磁场中,根据能量守恒定律,电场的减少将导致磁场的增加,见图 3(a)。在 15.0~17.0 GHz 之间,介电常数虚部很大,对应着物理上电能的强烈损耗;相反,见图 3(b),同样在 15.0~17.0 GHz 之间,磁导率虚部为负,对应着物理上磁

能的增加。结合图4(b)所示的损耗曲线,这两种能量的增减互相补充且总的损耗大于增益,从电磁能的角度看并不违背能量守恒定律,所以实验所得到的磁导率虚部在谐振点附近为负的现象在物理上是合理的。

2.4 Fe_3O_4 粉体的吸波性能

图4为 Fe_3O_4 与石蜡的复合材料在2~5 mm厚度下的反射损耗曲线,其中(a)为实心 Fe_3O_4 粉体情况,(b)为泡状 Fe_3O_4 粉体情况。对比两种结构的反射损耗,在厚度小于4 mm时,二者吸波性能相差不大;在厚度大于或等于4 mm时,泡状 Fe_3O_4 粉体复合材料的最小反射损耗比相同厚度的实心 Fe_3O_4 粉体复合材料更小,且小于-10 dB的带宽也比实心 Fe_3O_4 粉体复合材料宽。同时,我们注意到,在厚度大于4 mm的情况下,泡状 Fe_3O_4 粉体复合材料的最小反射损耗并不是随着厚度增加而持续减小,而是有一个对应最小反射损耗的最佳厚度,比如在本试验中为4.5 mm,所对应的最小反射损耗为-35 dB。因此,当厚度大于4 mm时,泡状 Fe_3O_4 粉体复合材料在吸波应用上比实心 Fe_3O_4 粉体更具优势,即质量更轻、效率更高。通过对比两种粉体的反射损耗图,发现它们的反射损耗在17 GHz都有一个峰值,且不随厚度变化而改变位置,这是一个与结构无关,而与材料本身有关的现象。

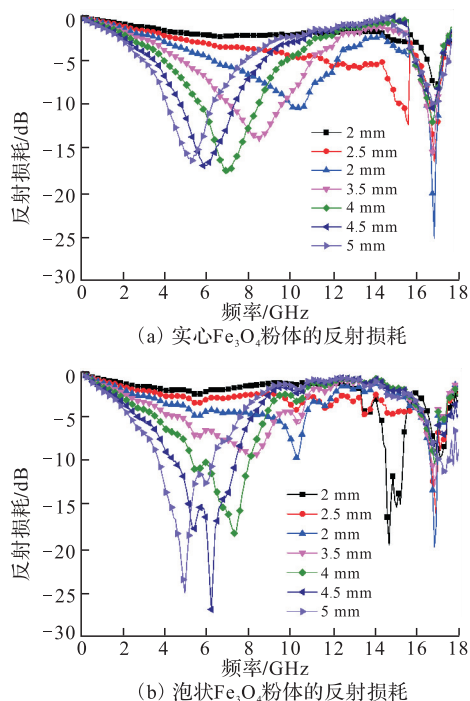


图4 实心 Fe_3O_4 粉体和泡状 Fe_3O_4 粉体的反射损耗
Fig.4 Reflection loss of solid Fe_3O_4 powders and porous Fe_3O_4 powders

4 结论

采用水热法,以三氯化铁和醋酸钠为原料,制备了尺寸介于200~350 nm之间的泡状 Fe_3O_4 粉体。与实心 Fe_3O_4 粉体相比,泡状结构 Fe_3O_4 粉体表面凹凸不平,由许多小颗粒聚集形成,具有更大的比表面积和更小的质量密度。在吸波性能方面,当厚度小于一定值(本实验中为4 mm)时,泡状 Fe_3O_4 粉体复合材料和实心 Fe_3O_4 粉体复合材料性能相当;当大于该厚度值时,泡状 Fe_3O_4 粉体要明显优于实心 Fe_3O_4 粉体,具有更小的最小吸波损耗、更宽的吸收带宽。因此,采用水热法制备泡状 Fe_3O_4 粉体,对研制小密度、宽频带、高吸收的微波吸波剂具有潜在应用价值。

参考文献(References):

- [1] HSIA C H, CHEN T Y, SON D H. Time-Resolved Study of Surface Spin Effect on Spin-Lattice Relaxation in Fe_3O_4 Nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(26): 9146-9147.
- [2] CORR S A, GUNKO Y K, DOUVALIS A P, et al. Magnetite Nanocrystals from a Single Source Metallorganic Precursor: Metallorganic Chemistry vs. Biogeneric Bacteria[J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(6): 944-946.
- [3] FANG W X, HE Z H, XU X Q, et al. Magnetic-Field-Induced Chain-Like Assembly Structures of Fe_3O_4 Nanoparticles [J]. EPL (Europhysics Letters), 2007, 77(6): 68004.
- [4] XUAN S H, HAO L Y, JIANG W Q, et al. A FeCO_3 Precursor-Based Route to Microsized Peanutlike Fe_3O_4 [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(2): 430-434.
- [5] ZHANG Z J, CHEN X Y, WANG B N, et al. Hydrothermal Synthesis and Self-Assembly of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles with the Magnetic and Electrochemical Properties [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(24): 5453-5457.
- [6] LEE Y J, LEE J W, BAE C J, et al. Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Conditions [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(3): 503-509.
- [7] LIU Q C, ZI Z F, ZHANG M, et al. Enhanced Microwave Absorption Properties of Carbonyl Iron/ Fe_3O_4 Composites Synthesized by a Simple Hydrothermal Method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 561: 65-70.

- [8] WANG F L, LIU J R, KONG J, et al. Template Free Synthesis and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Monodispersed Hollow Magnetite Nano-Spheres [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4314-4320.
- [9] LI X A, ZHANG B, JU C H, et al. Morphology-Controlled Synthesis and Electromagnetic Properties of Porous Fe_3O_4 Nanostructures from Iron Alkoxide Precursors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(25): 12350-12357.
- [10] LEE S H, YU S H, LEE J E, et al. Self-Assembled Fe_3O_4 Nanoparticle Clusters as High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries via Geometric Confinement [J]. *Nano Letters*, 2013, 13, 4249-4256.
- [11] ZHONG L S, HU J S, LIANG H P et al. Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18, 2426-2431.
- [12] 黄琪惠,张豹山,唐东明等. 石墨烯- $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备及其电磁性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(10): 2076-2082.
HUANG Qihui, ZHANG Baoshan, TANG Dongming, et al. Synthesis and Characteristics of Graphene- $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nano-Composites Materials [J]. *Chinese J Inorg. Chem*, 2012, 28(10): 2076-2082. (in Chinese)
- [13] YANG Z H, LI Z W, YU L H, et al. Achieving High Performance Electromagnetic Wave Attenuation: a Rational Design of Silica Coated Mesoporous Iron Microcubes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2: 7583-7588.
- [14] CHEN X H, MENG F C, ZHOU Z W, et al. One-Step Synthesis of Graphene/Polyaniline Hybrids by in Situ Intercalation Polymerization and Their Electromagnetic Properties [J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 8140-8148.
- [15] PAN G H, ZHU J, MA S L, et al. Enhancing the Electromagnetic Performance of Co through the Phase-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic Co Nanocrystals Grown on Graphene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 12716-12724.
- [16] ZHANG X L, QIAO R, KIM J C, et al. Inorganic Cluster Synthesis and Characterization of Transition-Metal-Doped ZnO Hollow Spheres [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(8): 2609-2613.
- [17] ZONG M, HUANG Y, ZHAO Y, et al. Facile Preparation, High Microwave Absorption and Microwave Absorbing Mechanism of RGO- Fe_3O_4 Composites [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(45): 23638-23648.
- [18] HOU Z L, ZHANG M, KONG L B, et al. Microwave Permittivity and Permeability Experiments in High-Loss Dielectrics: Caution with Implicit Fabry-Pérot Resonance for Negative Imaginary Permeability [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 162905-162905-4.
- [19] DENG L J, HAN M G. Microwave Absorbing Performances of Multiwalled Carbon Nanotube Composites with Negative Permeability [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(2): 023119-023119-3.
- [20] CHEN Y J, ZHANG F, ZHAO G G, et al. Synthesis, Multi-Nonlinear Dielectric Resonance, and Excellent Electromagnetic Absorption Characteristics of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Core/Shell Nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 9239-9244.

(编辑:姚树峰)