

文章编号:1674 - 2869(2016)02 - 0125 - 08

铁氧体吸波材料的制备方法研究进展

李倩茜^{1,2},孟美娜^{1,2},王琼^{1,2},朱艳云^{1,2},冯菊红^{1,2*},胡学雷^{1,2}

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

摘要:为了对铁氧体吸波材料的研究进行总结和概述,结合近几年的文献,详细地分析了铁氧体吸波材料的常用制备方法,如:溶胶凝胶法、化学共沉淀法、高温固相法、流变相法、水热合成法、自蔓延燃烧法、反向微乳液法等方法的优缺点。发现在众多的制备方法中,溶胶凝胶法具有操作工艺简单、重现性好、低成本等优点,被广泛用于铁氧体粉体的制备,所制备的产品具有分散性好、纯度高、吸波性强的特点。并提出研究朝着系统化、复合化、纳米化、多层次化等方向发展是实现铁氧体吸波材料“薄、轻、宽、强”的有效途径。

关键词:铁氧体;吸波材料;制备方法

中图分类号:O614.81 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.005

Research Progress in Preparation of Ferrite Wave-Absorbing Materials

LI Qianxi^{1,2}, MENG Meina^{1,2}, WANG Qiong^{1,2}, ZHU Yanyun^{1,2}, FENG Juhong^{1,2*}, HU Xuelei^{1,2}

1.School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: To summarize and review the research of ferrite wave-absorbing materials, the common preparation methods of ferrite, such as sol-gel method, co-precipitation method, solid state method, rheological phase method, hydrothermal synthesis method, self-propagating combustion method and microemulsion method were investigated in detail, referring to the recent literatures. It was found that the ferrite powder prepared by sol-gel method possesses properties of high purity, good dispersion and strong wave absorption, and the sol-gel method as a novel preparation method, has been widely applied for its simple operation process, good repeatability and low cost. The systematic, composite, nanocrystallized and multilayered study is expected to obtain ferrite wave-absorbing materials with thin coating, light quality, broad wave band and high absorption frequency.

Keywords: ferrite; wave-absorbing materials; preparation methods

1 引言

随着微波技术、电子技术、隐身雷达等现代科技的飞速发展,越来越多的电磁设备充斥在人们的生活空间,对人体健康和生活环境造成一定危害,引起了世界各国的广泛关注。科学家预言:在21世纪,电磁波对地球生态环境造成的电磁污染将成为当代首屈一指的物理污染^[1],同时现代武器隐身技术已经成为以信息化为特色的现代战争

中最为高效的超低空突防战术技术,是提高突防能力、军事武器系统生存和纵深打击能力的必要手段,所以吸波材料作为反侦察隐身技术的研究热点已受到世界各军事大国的高度重视^[2-4]。研究磁损耗强、吸收效率高的吸波材料成为近年来材料科学研究的热点。

吸波材料从损耗机理上可分为三类,分别为磁损耗型、导电损耗型和介电损耗型。其中磁损耗型材料有铁磁性金属粉、铁氧体等,导电损耗型材

收稿日期:2015-12-22

基金项目:十二五规划兵器科学研究支撑项目

作者简介:李倩茜,硕士研究生. E-mail:1063957002@qq.com

*通讯作者:冯菊红,博士,讲师. E-mail:jhfeng@wit.edu.cn

料主要为石墨、非磁性金属粉末等,介电损耗型材料有碳化硅、钛酸钡等。铁氧体作为磁损耗型吸波材料,其损耗机理主要归结铁磁共振吸收^[4],相比与其它吸波材料,铁氧体具有价格低廉、吸收效率高、涂层薄、频带宽等特点^[5],它从20世纪60年代以来发展起来并在几次典型的现代战争如海湾战争、科索沃战争、伊拉克战争、利比亚战争中用于战术武器的隐身并发挥了巨大作用^[6]。以此为背景,本文归纳总结了近年来铁氧体吸波材料比较常见的制备方法。

2 铁氧体磁性材料吸波机理

当电磁波传播到吸波材料表面时,由于介质的共振吸收和极化弛豫损耗,电磁波被吸收因而减弱或消失不见,这一类能将电磁波能量转换为热能或者其他形式能量的材料即为吸波材料。在分析吸波材料的吸波性能时,需通过复介电常数 ϵ 和复磁导率 μ 两个因素来表征。铁氧体作为一种同时具有一定磁导率和一定介电性的吸波材料,电磁波在铁氧体材料介质中的能量损耗为磁损耗和介电损耗的共同作用。

可以使用各自材料本身部分和自由空间部分的电磁特性来描述电磁介质材料。铁氧体吸波材料电磁特性的两个基本参数复磁导率(μ)和复介电常数(ϵ),将其写成复数形式见下式:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'', \quad \mu = \mu' - j\mu'' \quad (1)$$

吸波材料,其不仅性质稳定、机械性好、环境适应能力强而且磁损耗量极大。(1)式中: ϵ' 、 μ' 分别为吸波材料在磁场或电场作用下产生的磁化或极化程度的变量;当外加电场作用时, ϵ'' 为材料电偶矩产生重排引起损耗的量度;当外加磁场作用时, μ'' 为在材料磁偶矩产生重排引起损耗的量度。因此,对铁氧体吸波材料而言,磁导率和电导率的虚部 μ'' 和 ϵ'' 决定着电磁波的吸波功能,能量的损耗也由磁导率和电导率的虚部引起,电磁波能量的损耗 $\tan\delta$ 如下式:

$$\tan\delta = \tan\delta_E + \tan\delta_M = \epsilon''/\epsilon' + \mu''/\mu' \quad (2)$$

其中: $\tan\delta_E$ 为电损耗, $\tan\delta_M$ 为磁损耗; δ_E 为电感应场相对于外加电场的滞后相位; δ_M 为磁感应场相对于外加磁场的滞后相位。由(2)式可见, $\tan\delta$ 和 ϵ'' 、 μ'' 呈正比关系。吸波材料的 $\tan\delta$ 值越大,吸波性能就越好。

铁氧体吸波材料通常具有较高的 μ'' 和 ϵ'' 值,所以铁氧体材料相比于其它吸波材料,其不仅性质稳定、机械性好、环境适应能力强而且磁损耗量

极大。

3 铁氧体吸波材料的制备方法

铁氧体按照化学组成和其晶体结构不同划分,可分为立方晶系列尖晶石型、六角晶系列磁铅石型和稀土石榴石型。应用在吸波材料方面的铁氧体的早期研究主要是尖晶石型的,近期研究主要集中于磁铅石型六角铁氧体,有文献报道磁铅石型六角铁氧体能形成较薄的片状结构,因其具有较高的自然共振频率^[7-8]能对电磁波引起较大的损耗。稀土石榴石型铁氧体则较少用于吸波材料的研究。

通常铁氧体吸波材料制备方法有溶胶凝胶法,化学共沉淀法,固相法,流变相法,水热合成法等。制备方法不同,材料的形貌、粒径大小、组成和吸波性能也有差别。

3.1 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶法是近年来用于制备纳米材料的新的工艺,该法是将含有高化学活性组分的化合物作为反应前驱体,这些原料在液相环境中混合成均相,通过水解、缩合等一系列化学反应,最终形成溶胶,溶胶逐渐失水成为有弹性的凝胶,凝胶再经干燥、焙烧得到分子结构甚至纳米亚结构的产物。溶胶凝胶法可以通过控制合成条件和原料各组分间的比例,来调整所得粉体的电磁参数,与固相反应相比较,化学反应较为容易进行,合成温度较低、操作简单、对设备要求低。同时该方法也较容易控制材料的微粒形貌,得到的产物较为纯净、分散性好。如:焦明春等^[9]采用溶胶凝胶法合成了 $(\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石型铁氧体,粒径47 nm,所测的频段(8~12 GHz)最大吸收值为-13.3 dB。掺杂铈后合成的 $(\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.8})\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 粒径减小为35 nm,当铈的摩尔百分含量为0.03时,最大吸收值为-21.906 dB。云月厚等^[10]制备了掺稀土元素镧的锂铁氧体纳米晶粉末 $\text{LiLa}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_8$,当 $x=0.03$,涂层厚度为1.2 mm时,测试频段为7.5~11.9 GHz内,-35 dB带宽为2.5 GHz,在10.6 GHz处,吸收峰值达-44.8 dB。张磊等^[11]在800 °C条件下烧结得到粒径为40 nm左右的M型铁氧体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$,发现当 $x=0.3$ 时在所测频段(8~12 GHz)最大损耗可达-42.37 dB,-10 dB带宽达2.90 GHz,-20 dB带宽达2.33 GHz。沈国柱等^[12]合成了 $\text{Ba}(\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 六角铁氧体并与环氧树脂制备成复合材料,当 $x=0.2$,层厚为2 mm时,在整个8~12 GHz波段,反射率都小于-10 dB,峰

值约为-20.0 dB. 周克省等^[13]合成的锰锌掺杂的Z型钡钴铁氧体 $\text{Ba}_3(\text{MnZn})_x\text{Co}_{2(1-x)}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, 当样品厚度为2.2 mm, $x=0.4$ 时, 在频率3.9 GHz处吸收峰值为-38.5 dB, -10 dB以上频带宽度为3.8 GHz. 该材料能在1~5.8 GHz微波低频范围实现有效吸收, 其微波吸收兼具磁损耗和介电损耗, 但磁损耗更为显著. 徐劲峰等^[14]在750 °C的较低温度下, 就可形成均匀单一的Zn₂-Z型铁氧体纳米晶, 粒径为晶粒大小在40~60 nm, 其在8~12 GHz的X波段和其在12~18 GHz的Ku波段有几处吸收峰, 该材料的最大吸收量高达-65 dB, -10 dB的带宽达到6.5 GHz. 孙银凤等^[15]合成的Z型铁氧体 $\text{Ba}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, 当 $x=0$ 时最大衰减量为-35.012 dB, 当掺杂Ce离子 $x=0.3$ 时, 最大损耗增至-47.575 dB. GHASEMI A等^[16]制得的M型铁氧体 $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Zr})_{x/2}\text{O}_{19}$, 粒径为3~6 μm, 在15~20 GHz频段内, 当 $x=3$, $d=1.6$ mm时, 在16.75 GHz处有最大吸收值-52.3 dB, 吸收在-20 dB以下的频宽为3.2 GHz. MU G H^[17]等制得的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒径只有80 nm, 与Mn-Co-Zr合金微球进行混合后, 吸波性能显著提高, 当质量比为50%时, 在15.7 GHz峰值达到了-31.5 dB, 小于-10 dB的频宽有4 GHz, 密度仅为1.8 g/cm³.

但溶胶-凝胶法也存在反应过程中陈化所需时间较长, 烘干后易出现硬团聚现象, 难于和反应容器分离的问题.

3.2 化学共沉淀法

化学共沉淀法是一种使用最早最为普遍的一种传统的制粉方法, 通常是将不同成分的金属盐分散于溶液中, 再让盐溶液与沉淀剂发生反应, 制备前驱体沉淀物, 再经陈化、洗涤、煅烧、研磨等一系列反应得到相应的粉体. 化学共沉淀法优点是操作工艺简单、重现性好、对设备要求不高、低成本. 如: Li Xueai等^[18]用Pb-Sn为催化剂制备了Ni-B包裹活化的 Fe_3O_4 纳米粒子, 在2~18 GHz频段内材料复合后吸收峰值从-25.196 dB增加到-28.380 dB, 小于-10 dB的频宽从3.2 GHz增加到4.6 GHz. WANG Jing等^[19]制备了稀土Dy取代的W型铁氧体 $\text{Ba}(\text{MnZn})_{0.3}\text{Co}_{1.4}\text{Dy}_{0.01}\text{Fe}_{15.99}\text{O}_{27}$, 在所测频段内峰值达到了-51.92 dB, -10 dB以下频宽为8.16 GHz, 匹配厚度2.1 mm. 胡国光等^[20]制备了平面六角晶系M型铁氧体 $\text{Ba}_2(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, 涂层厚为1.08 mm和 $x=1$ 时在7~12 GHz频率范围内有三个吸收峰, 峰值最高达-34 dB. 汪忠柱等^[21]以Zn、Co、Ti等金属离子替代 $\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ 组成分子式为 $\text{Ba}-$

$\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{15.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{27}$ 的W型铁氧体, 涂层厚度为2.2 mm, $x=1.1$ 时, 在2~30 GHz频段出现了4个吸收峰, 反射式吸波衰减小于-8 dB能够覆盖6~30 GHz频率范围, 最大吸收衰减为-25 dB. 苏海林^[22]制得的平面型六角晶系复合铁氧体 $\text{BaNi}_{0.75}\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{16-x}\text{Co}_{0.5x}\text{Ti}_{0.5x}\text{O}_{27}$, 当 $x=1.2$, 涂层厚度为3.82 mm时, 在8~12 GHz频率范围内有2个吸收峰, 最大吸收量达到-31 dB, -10 dB带宽1.9 GHz. 样品吸收峰峰高并没有因为碳纤维的掺入而受到很大影响, 但涂层的匹配厚度却因炭纤维的掺入而显著降低(由3.72 mm降至2.40 mm), 从而涂层重量相对减轻, 使材料更具有实用价值. KULKAMI等^[23]研究了M型铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 在8~12 GHz频段内的电磁损耗在-16 dB以下. TYAGI S等^[24]在氮气气氛下1200 °C烧结4 h合成的 $\text{SrFe}_{11.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{19}$, 大小80~90 nm. 当厚度为2.2 mm时, 在8.2~12.2 GHz范围内峰值为-24.92 dB. 孟凡君等^[25]合成了Mn、Ti掺杂的M型铁氧体 $\text{BaFe}_{11}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_4\text{O}_{19}$, 其粒子尺寸分布较宽, 但尺寸小于100 nm. 涂层厚度仅为1.50 mm的试样在9.2~12.2 GHz频段吸收大于-10 dB, 在10.6 GHz处的最大吸收为-38.6 dB. 王璟等^[26]合成了W型铁氧体 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{Dy}_x\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27}$, 当 $x=0.05$ 时, 样品的吸收峰值达-52.34 dB, 小于-10 dB的带宽为7.9 GHz, 掺杂微量稀土Dy³⁺可以改善传统铁氧体吸波材料吸波性能.

但该法的缺点为, 沉淀剂的加入会使反应体系局部浓度过高, 从而导致团聚和组成不均匀, 形成的沉淀呈胶体状态, 在洗涤和过滤的过程中需要耗费大量时间, 制备过程容易引入杂质, 产物纯度相对较差.

3.3 高温固相法

高温固相法是一种传统的制粉工艺, 其步骤为:首先把氧化物原料进行球磨混合, 经过高温烧结制成铁氧体, 也就是所谓的干法. 一个完整的固相反应一般包括扩散、反应、成核、生长. 该方法工艺简单, 配方准确, 易于大规模工业化生产, 应用较为普遍. 高温固相反应还受到下列几个条件的影响: 原材料的颗粒大小及接触面积的大小; 生成相的成核速度; 生成的相层扩散速度. 高温固相反应的制备过程相对简单, 化学成分也比较容易控制, 成本也较低. 如: ZHAO Donglin等^[27]用固相法合成了尖晶石铁氧体 $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 并研究了其单层和双层涂层的吸波性能. 单层 $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 厚度为3 mm时,

在3.9~11.5 GHz反射损耗大于10 dB,在6.1 GHz的损耗达到最大值17.01 dB.当第一层($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}$) Fe_2O_4 和第二层($\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}$) Fe_2O_4 厚度分别为3 mm时,3.3~12.7 GHz反射损耗在10 dB以上,在11.8 GHz达到最大值为49.1 dB. SHAMS等^[28]用固相法合成了M型铁氧体 $\text{BaFe}_9\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{19}$,当厚度为2.2 mm时,在13~17 GHz频段内的损耗大于20 dB,峰值为-49.69 dB,所以 $\text{BaFe}_9\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{19}$ 非常适合作为宽频吸波材料. 邓联文等^[29]在1 160 °C预烧1 200 °C烧结条件下得到的 $\text{BaZn}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$,在2~8 GHz频段峰值达到了-37.3 dB. S. M. Abbas等^[30]制备了M型铁氧体 $\text{BaCo}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Si}_{x+y}^{4+}\text{Fe}_{12-2x-2y}^{3+}\text{O}_{19}$,当 $x=0.9$, $y=0.05$,厚度为0.8 mm时的铁氧体的吸收吸波性能最好,在8.2~12.4 GHz频段吸收损耗在-17.77~14.3 dB. 最优化的复合吸收剂厚度2.2 mm,峰值-29.4 dB,小于-20 dB频宽2.44 GHz. VERMA等^[31]发现当 $x=0.3$ 时, $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ 与环氧树脂复合的材料在8~12.4 GHz范围内的吸波性能最好,峰值-36.5 dB,频宽0.7 GHz,最佳匹配厚度3 mm.

但是高温固相法反应时间较长,对温度的要求也比较高. 使用氧化物为原料,烧结的活性和混合物的均匀性是有限的,在性能上的进一步增加也是有限的,而且这种方法得到的成分难以控制,很难得到纯相,很容易混入有害杂质,制备的粉体也是颗粒尺寸大小不均匀,颗粒形貌也比较粗糙.

3.4 流变相法

流变相法是一种兴起的制粉工艺,是指两种或者两种以上的固体经过研磨后混合均匀,放出大量的热,加入适量的溶剂调成流变相,在一定的条件下进行反应,得到所需产物,是流变学与合成化学相互结合的一种新型合成方法. 在流变相反应体系中,固体微粒在反应流体中分布均匀,微粒间接触面积大,反应充分流体热交换性好,避免了反应过程中局部过热的现象,产物纯净单一,反应结束后也不会产生大量的废弃物,是一种“经济、节能、高效”的绿色无污染的化学反应. 如:李良超等^[32]用流变相法制备了尖晶石型铁氧体 $\text{Sm}_x\text{NiFe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.33, 0.67$),其粒径大小分别为12.5、20.1、27.6 nm. 徐峰^[33]等用聚丙烯酸酯包裹 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 得到了纳米复合物,粒径值50~100 nm之间. 在外加磁场下,复合物表现出了较弱的亚铁磁性,并在较低频段内有较大的磁损耗特性. 付真金^[34]等以乙酸镍、氢氧化铁和草酸为原料,在300 °C煅烧,合成了方块状的镍铁氧体,平均粒径

大小30 nm,晶粒度14.38 nm. 流变相-前驱物热分解法能制备出分散性高的粉体,降低煅烧温度,减少煅烧时间,从而制备出纳米级镍铁氧体粉体是可行的. 贾利军^[35]等以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 和草酸为原料,通过流变相反应,制得草酸盐结构的Li铁氧体前驱体,将前驱体在600 °C下进行热处理,得到Li铁氧体纳米粒子,粒子尺寸29 nm. 在所测频段0.5~18 GHz范围内,当匹配厚度为7.2 mm时,最佳吸收频率为4.18 GHz,最大损耗接近40 dB,损耗在20 dB以上的频宽范围为3.48~5.15 GHz. 宋丰轩^[36]在400 °C煅烧条件下制备了 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$,发现添加适量 CH_3COONa 粒子的平均粒径从8.702 μm 减小到8.112 μm . 在所测频段为7.7~12 GHz频段内,当 $x=0.3$ 时,吸波性能最好. 进一步掺Ce后,吸波性能增强,在 $y=0.03$ 处,峰值-37 dB,损耗大于10 dB频宽为0.6 GHz.

然而使用该方法将固体颗粒放入研钵研磨时会急剧放出大量热,导致原料溅出,配比错误,增大实验误差的同时也具有一定的危险性.

3.5 水热合成法

水热合成法是20世纪初期就兴起的一种方法,但在近年来才被用来研究合成铁氧体磁性材料. 其原理是以水作为介质,在高压反应釜中,高温高压下进行化学反应. 这种方法是目前制备铁氧体粉体的一种湿化学方法,与其它制备铁氧体粉体的方法比较,水热合成法有以下一些特点:粉体的结晶性好,粒径较窄、分布均匀,颗粒分散性好,不易发生团聚,活性高. 同时使用水热反应还避免了球磨和高温煅烧的过程,从而有效的减少了杂质的引入以及粉体结构的缺陷. 水热反应还具有污染废弃物少、能耗低,是一种应用前景良好的绿色化学反应. 但是水热合成法存在一定的缺陷,其反应过程是密封的、不可见的,科学家们只能通过表征、测试反应后的产物来调整反应前的参数. 如:吉映莹等^[37]以镍、锌、铁的硫酸盐为原料、三乙胺和聚乙二醇作为模板剂,采用水热法制备出了具有微孔结构的尖晶石型纳米镍锌铁氧体,晶粒尺寸为35 nm左右. 彭穗^[38]以镍、锌、铁的硫酸盐为原料、三乙胺和聚乙二醇作为模板剂,采用水热法制备出了 $\text{La}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$,当 $x=0.8$ 时吸收峰在7.4 GHz出现,最高吸收量可达-30 dB,同时制备出了 $\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$,当 $x=0.4$ 时吸收峰在11 GHz出现,最高吸收量可达-35 dB. 蒋军军^[39]等以配位-氧化聚合-水热法制备出了 $\text{PAn/CoFe}_2\text{O}_4$ 铁氧体复合物,其中钴铁氧体质量分数为8.86%

时,不同厚度的复合材料显示出不同吸波性,复合物厚度为2 mm时,吸收峰在16.01 GHz出现,最大反射损耗达-16.71。付丽顺^[40]采用水热法制备出Ni_xFe_{1-x}O₄纳米球形颗粒, $x=0.4$ 时,球形颗粒饱和磁化强度最高,同时采用酸洗和水热混合法制备出了Fe₂O₃微米片,厚度约为500 nm,该铁微米片在全带宽2~18 GHz范围内,吸收峰值可达-15.6 dB。纪永康^[41]采用水热合成法制备出高纯度的M型SrFe₁₂O₁₉铁氧体粉末,平均晶粒尺寸约为2 μm,分散均匀,表现出很好的磁性能,在高频14.2 GHz处吸收量达-17 dB。继而将聚苯胺与锶铁氧体进行复合,进一步提高其吸波性能,当SrFe₁₂O₁₉铁氧体含量为20%时,在X波段有较好的吸波性能,吸收峰在9.0 GHz处显现,值为-40 dB,在频段范围7.7~10.9 GHz内,频宽约3.5 GHz,反射率小于-10 dB。宫元勋^[42]采用水热法制备出尖晶石型NiFe₂O₄和CoFe₂O₄铁氧体纳米磁性粉体,继而通过氢化还原反应制备金属/铁氧体的复合物,所得样品厚度仅3 mm,当吸收量大于-10 dB时的有效吸收宽带可达6 GHz,厚度为2.135 mm的涂层反射损失可达到70 dB,即入射电磁波接近完全吸收。

此方法对原料的纯度要求较高,对设备(应中需用高压釜)要求较高,工艺复杂,另外,反应温度控制不当还容易产生杂质

3.6 蔓延燃烧法

自蔓延燃烧反应法是近年来兴起的制备方法,又被称为燃烧合成,是通过化学反应自身自发的放出热量,反应物一旦被引燃,反应热会快速自发的向着未反应部分传播直到反应完全。该法具有反应能耗低、工序少、流程短、反应效率高等优点,该方法非常适合应用在大规模的工业生产、经济效益好。如:QIU Jianxun等^[43]用自蔓延高温燃烧法合成了M型六角晶系铁氧体,高能球磨20 h得到50 nm的颗粒。研究表明:在5~20 GHz频段内,吸收峰值达到了-30 dB,小于-10 dB的频宽为11.2 GHz,纳米颗粒可能更有利于提高材料的微波吸收性能。庞建峰^[44]采用自蔓延燃烧法制备得到钡铁氧体颗粒,使钡铁氧体均匀附着在漂珠表面,制备出漂珠/钡铁氧体复合物,在频段范围2~18 GHz内,该材料具有较好的磁损耗性能,厚度为3.0 mm时,吸收峰在8.4 GHz处显现,最大反射损耗值达-15.44 dB,当其反射损耗低于-12 dB时,频宽约4.2 GHz。潘喜峰^[45]利用低温自蔓延燃烧法制备出锶铁氧体细粉,研究表明,乙二醇作为反应溶剂、

铁锶比为11.2、煅烧温度850 °C作为反应条件所制备出的锶铁氧体,厚度为2.5 mm时其反射损耗峰值为-29.77 dB,10 dB频宽约为4.32 GHz。以硝酸镍、硝酸铁、硝酸锌、硝酸锰为原料,采用低温自蔓延燃烧法制备了Ni_{0.25}Mn_{0.25}Zn_{0.5}Fe₂O₄铁氧体颗粒,晶粒尺寸约20 nm,微波频段在5~8 GHz范围内,反射率小于10 dB,吸收峰在7.96 GHz处显现,反射损耗值可达-30.75 dB。

该方法在制备铁氧体有过报道,但关于其吸波性质的报道却远远没有溶胶凝胶法和共沉淀法多。因为自蔓延反应的自发性,燃烧热传递过程热梯度较大和不稳定因素多,反应有可能朝着不好的方向发展从而形成复杂相,因此制备所得材料的纯度不高。

3.7 微乳液法

微乳液法作为一种制备新工艺,其作用原理为两种互不相溶的液体在表面活性剂的作用下形成乳液,可分为两种分散状态:水包油型(O/W)、油包水型(W/O),在微泡中经过成核、结聚、热处理后得纳米颗粒。该法制备得到的粒子界面性好、分散性高。微乳液法在医学、农药、化妆品、液体洗涤剂、印染助剂、油田开采助剂等行业得到了广泛的应用。该方法由于加入了表面活性剂,因而所得产物大小均一、不易团聚、有高稳定性,与传统方法比较具有一定优势。如:姜静静^[46]采用反向微乳液法制备得到片状BaFe₁₂O₁₉铁氧体,将聚苯胺包覆钡铁氧体得到复合材料,研究结果表明,当钡铁氧体质量分数为33.3%时,复合材料吸波性最优,最大吸收峰在14.6 GHz处显现,吸收损耗值达20.11 dB,在频段12.87~16.66 GHz范围内损耗值都在10 dB之上。陈芳^[47]采用微乳液聚合法使聚苯胺均匀的包覆在Fe₃O₄纳米粒子上,制备得到Fe₃O₄/PANI复合吸波材料,当Fe₃O₄质量分数为40%时,该吸波材料的磁导率虚部在4.2 GHz处达最大值0.88,吸波性能最好。

但由于微乳液法产量有限的缺陷而不能用于大规模的工业生产。作为一种制备新工艺,微乳液法在制备铁氧体有过报道但鲜见有吸波性质的研究报道。

3.8 其它合成方法

硬模板法在制备铁氧体吸波材料方面报道极少,其原理是将无机金属盐前驱体引入硬模板孔道空隙中,经过一定温度焙烧模板剂被去除得到多孔氧化物晶体。此方法制备条件较为严苛,如硬模板剂须有三维孔道、结构高度有序且易去除。该

法虽可制出孔径可调的多孔材料,但工艺复杂、产量极少很难用于大规模的工业生产。如:金铃^[48]采用硬模板法以聚甲基丙烯酸甲酯微球作为模板剂,制备出三维有序大孔结构的尖晶石型镍铁氧体材料(3DOM-NiFe₂O₄),该多孔材料比表面积为19.4 m²/g,孔径约为200 nm,当其匹配厚度3.5 mm时,高频波段的吸收较强,吸收峰在17 GHz处强度达-19 dB。

另外利用低温固相反应前驱体法、沸腾回流反应法、喷雾热解法、超临界法等方法制备铁氧体有过报道但鲜见有关于其吸波性质研究的报道。

4 结语

综上所述,几十年来人们对于铁氧体材料的研究与应用取得了很大的成绩并有些已成功应用于武器装备,但铁氧体材料有待进一步发展以适应当今复杂多变的战争状态、军事技术进步和军备竞赛的要求。

1)有关铁氧体吸波材料的制备方法,较为常见的为溶胶凝胶法、化学共沉淀法、水热合成法、流变相法、高温固相法、自蔓延燃烧法,而微乳液法、模板法等其它合成方法相对较少,所以铁氧体制备的方法学研究有待进一步完善和系统化。

2)有关吸波铁氧体类型,早期研究与应用主要集中于尖晶石型的,近10年来集中在M和W六方磁铅石型的。受合成条件的限制,六方Z型铁氧体用于吸波材料的研究相对较少,而六方X型、Y型和U型铁氧体几乎未见有吸波性质研究的报道。另外对铁氧体类型、制备方法、形貌、尺寸、吸波频段与强度之间关系缺乏规律性的认识,尚不能对材料的吸波性能进行定量的预测,因此对铁氧体类型、制备方法、颗粒形貌尺寸、吸波频段与强度的系统研究是铁氧体材料研究的重点。

3)过渡金属掺杂能使单组份铁氧体吸波频段变宽甚至发生移动,有大量文献报道稀土离子的掺杂能增强其吸波能力,采用不同方法制备过渡离子和稀土离子共掺的复合铁氧材料及其吸波机理的研究仍然将是研究热点。

4)将铁氧体材料与其它轻质材料进行组合形成复合材料,并结合该材料的结构设计和纳米微观形貌将其制成中空管状、团簇状、蜂窝状、楔子型、纳米线型等,这一复合不仅能改善铁氧体材料的吸波性能,还能减轻吸波材料的重量,是极有前途的发展方向。

总之,为克服单一铁氧体材料的缺陷,今后铁

氧体材料研究应当朝着系统化、复合化、纳米化、多层化等方向发展,才能满足吸波材料“涂层薄、质量轻、吸收频带宽、吸收强度大”的特点以适应现代战争的要求。

参考文献:

- [1] 李世涛,乔学亮,陈建国,等. 纳米复合薄膜吸波材料的研究进展[J]. 材料工程,2006(增刊1):469-472.
- [2] LI S T, QIAO X L, CHEN J G, et al. Advance of investigation on nano-composite film electromagnetic wave absorber [J]. Journal of materials engineering, 2006 (Suppl. 1):469-472.
- [3] MAEDA T, SUGIMOTO S, KAGOTANI T, et al. Effect of the soft/hard exchange interaction on natural resonance frequency and electromagnetic wave absorption of the rare earth-iron-boron compounds [J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2004, 281 (2) : 195-205.
- [4] 吴行. 10kHz~1 GHz频段镍基电磁屏蔽涂料制备基础问题研究[D]. 成都:四川大学,2000:4.
- [5] 赵灵智,胡社军,李伟善,等. 吸波材料的吸波原理及其研究进展[J]. 现代防御技术,2007,25(1):27-31.
- [6] ZHAO L Z, HU S J, LI W S , et al. Absorbing mechanism and progress of wave-absorbing materials. [J]. Mordern defense technology, 2007, 25(1):27-31.
- [7] 邓秀文. 吸波材料研究进展[J]. 化工时刊,2007, 21 (8):58-65.
- [8] DENG X W. Research progress in microwave absorbing materials [J]. Chemical industry times, 2007, 21 (8):58-65.
- [9] 陈雪刚,叶瑛,程继鹏. 电磁波吸收材料的研究进展 [J]. 无机材料学报,2011,26(5):449-457.
- [10] CHEN X G, YE Y, CHEN J P. The research progress of electromagnetic wave absorption materials [J]. Journal of inorganic materials, 2011, 26(5):449-457.
- [11] 卓长平,张雄,王雪梅. 纳米六角晶系铁氧体吸波材料的制备方法及研究进展[J]. 材料导报,2005,19(4): 109-112.
- [12] ZHUO C P, ZHANG X, WANG X M. Research on nano-structure hexagonal absorber [J]. Materials review, 2005, 19(4):109-112.
- [13] 李保东,李巧玲,张存瑞,等. 铁氧体复合吸波材料的研究新进展[J]. 材料导报,2008,22:226-229.
- [14] LI B D, LI Q L, ZHANG C R , et al. New research progress of ferrite composites [J]. Materials review, 2008, 22:226-229.
- [15] 焦明春,李国栋. 纳米镍铜铁氧体粒子的制备与微波吸收特性研究[J]. 功能材料,2005,36(2):295-297.
- [16] JIAO M C, LI G D. Manufacturing nano-ferrite parti-

- cles and research of its microwave absorption properties [J]. Journal of functional materials, 2005, 36(2): 295-297.
- [10] 云月厚,张伟,李国栋.溶胶-凝胶法制备的 $\text{LiLa}_{x}\text{Fe}_{5-x}\text{O}_8$ 纳米晶材料的微波吸收特性[J].磁性材料及器件,2003,34(1):12-13.
- YUN Y H, ZHANG W, LI G D. Microwave absorbing properties of $\text{LiLa}_{x}\text{Fe}_{5-x}\text{O}_8$ nanocrystalline materials prepared by sol-gel technique[J]. Journal of magnetic materials and device, 2003, 34(1): 12-13.
- [11] 张磊,丁铁柱,尚涛,等. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ 铁氧体微波吸收特性的研究[J].功能材料与器件学报,2010,16(6):590-595.
- ZHANG L, DING T Z, SHANG T , et al. Study of microwave absorption properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ ferrite[J]. Journal of functional materials and devices, 2010, 16(6): 590-595.
- [12] 沈国柱,徐政.W型铁氧体 $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 的微波吸收性能[J].材料导报,2007,21(11):34-36.
- SHEN G Z, XU Z. Microwave absorbing properties of w-type ferrite $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ [J]. Materials review, 2007, 21(11): 34-36.
- [13] 周克省,陈颖,秦宪明,等.Z型铁氧体 $\text{Ba}_3(\text{MnZn})_x\text{Co}_{2(1-x)}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 的微波吸收性能[J].功能材料,2011, 42(10):1810-1813.
- ZHOU K S, CHEN Y, QIN X M, et al. Microwave absorbing properties of w-type ferrite $\text{Ba}_3(\text{MnZn})_x\text{Co}_{2(1-x)}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [J]. Journal of functional materials, 2011, 42(10): 1810-1813.
- [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(自然科学版),2004, 32(7):929-932.
- XU J F, GUO F F, XU Z. Synthesis and characterization of six hexagonal Ba-ferrite nanocrystals[J]. Journal of Tongji university (natural science), 2004, 32(7):929-932.
- [15] 孙银凤,李国栋,张常在,等.稀土Z型铁氧体 $\text{Ba}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{41}$ 的制备及其微波吸收性能[J].中国稀土学报,2004,24(增刊):152-155.
- SUN Y F, LI G D, ZHANG C Z, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of Z-type hexaferrite Ce-doped $\text{Ba}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{41}$ [J]. Journal of the Chinese rare earths society, 2004, 24(suppl.): 152-155.
- [16] GHASEMI A, MORISAKO K. Static and high frequency magnetic properties of Mn-Co-Zr substituted Ba-ferrite[J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 456:485-491.
- [17] MU G H, SHEN H G, QIU J X, et al. Microwave absorption properties of composite powders with low density [J]. Applied surface science, 2006, 253:2278-2281.
- [18] LI X A , HAN X J , TAN Y J , et al. Preparation and microwave absorption properties of Ni-B alloy-coated Fe_{3}O_4 particles [J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 464:352-356.
- [19] WANG J, ZHANG H, BAI S X , et al. Microwave absorbing properties of rare-earth elements substituted W-type barium ferrite [J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2007, 312:310-313.
- [20] 胡国光,姚学标,尹平,等. BaMnZnCo-Y 型铁氧体微波吸收特性的研究[J].磁性材料及器件,1999,30(1):36-38.
- HU G G, YAO X B, YIN P, et al. Studies of microwave-absorbing properties of BaMnZnCo-Y type ferrites [J]. Journal of magnetic materials and devices, 1999, 30(1): 36-38.
- [21] 汪忠柱,毕红,林玲,等.六角晶系 BaZnCoTi-W 型铁氧体的吸波性能研究[J].安徽大学学报(自然科学版),2006,30(2):64-66.
- WANG Z Z, BI H, LIN L, et al. Microwave absorption investigation of BaZnCoTi-W Type hexaferrite materials [J]. Journal of Anhui university (natural science), 2006, 30(2):64-66.
- [22] 苏海林.(Ni,Zn,Co)₂-W型复合钡铁氧体的制备及其微波吸收特性[J].材料科学与工程,2002,20(4): 568-571.
- SU H L. Preparation of (Ni, Zn, Co)₂-W-ferrite composite Ba-ferrite and its microwave-absorbing properties [J]. Materials science and engineering, 2002, 20(4): 568-571.
- [23] KULKAMI D C, PURI V. Broad band absorbance of barium hexaferrite thick films in the 8-12 GHz frequency spectrum [J]. Electronic materials letters, 2011, 7(1) :51-57.
- [24] TYAGI S, AGARWALA R C, AGARWAL V. Reaction kinetic magnetic and microwave absorption studies of $\text{SrFe}_{11.4}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles [J]. Material electron, 2011, 22:1085-1094.
- [25] 孟凡君,茹森焱,刘爱祥,等.替代M一型钡铁氧体纳米粒子的微波吸收性能[J].无机化学学报,2002, 18(10):1067-1670.
- MENG F J, RU M Y, LIU A X, et al. The microwave absorption properties of replace M-Ba-ferrite[J]. Journal of inorganic chemistry, 2002, 18(10): 1067-1670.
- [26] 王璟,张虹,白书欣,等.稀土元素对W型钡铁氧体微波吸收特性的作用[J].功能材料与器件学报,2007,13(4):317-322.
- WANG J, ZHANG H, BAI S X, et al. Effect of rare earth substitution on microwave-absorbing properties of W-type[J]. Journal of functional materials and devices, 2007, 13(4):317-322.

- [27] ZHAO D L, LÜ Q, SHEN Z M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 480:634-638.
- [28] SHAMS M H, MOHAMMAD S, SALEHI A, et al. Electromagnetic wave absorption characteristics of Mg-Ti substituted Ba-hexaferrite[J]. Materials letters, 2008, 62: 1731-1733.
- [29] 邓联文, 丁丽, 安维, 等. Co₂W型六角晶系铁氧体的磁性与微波吸收性能[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 82-85.
- DENG L W, DING L, AN W , et al. Magnetism and microwave absorbing ability of Co₂W type hexagonal ferrite [J]. Mining and metallurgical engineering, 2009, 29(1):82-85.
- [30] ABBAS S M, CHATTERJEE R, DIXIT A K, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of (Co²⁺-Si⁴⁺) substituted barium hexaferrites and its polymer composite [J]. Journal of applied physics, 2007, 101:074105-1-1074105-6.
- [31] VERMA A, MENDIRATTA R G, GOEL T C, et al. Microwave studies on strontium ferrite based absorbers [J]. Journal of electroceramics, 2002(8):203-208.
- [32] 李良超, 周享春, 郝仕油, 等. 钫掺杂镍铁氧体纳米粉体的制备和结构分析[J]. 武汉大学学报(理学版), 2005, 51(4):411-414.
- LI L C, ZHOU X C, HAO S Y, et al. Preparation and structure analysis of nano-sized Ni-ferrite powder doped with [J]. Journal of Wuhan university (natural science edition), 2005, 51(4):411-414.
- [33] 徐烽, 蒋静, 李良超, 等. 聚丙烯酸酯-LiNi铁氧体纳米复合物的制备和磁性研究[J]. 化学学报, 2008, 66(2):251-256.
- XU F, JIANG J, LI L C, et al. Preparation and magnetic properties of polyacrylate-LiNi ferrite nanocomposites[J]. Acta chimica sinica, 2008, 66(2):251-256.
- [34] 付真金, 廖其龙, 卢忠远, 等. 流变相—前驱物法制备纳米镍铁氧体粉末[J]. 精细化工, 2007, 24(3): 217-220.
- FU Z J, LIAO Q L, LU Z Y, et al. Preparation of nickel ferrite nano-powders by rheological phase-precursor reaction [J]. Fine chemicals, 2007, 24 (3) : 217-220.
- [35] 贾利军, 陆小勇, 张怀武, 等. 流变相法合成纳米晶Li铁氧体[J]. 功能材料, 2007, 38:3011-3013.
- JIA L J, LU X Y, ZHANG H W, et al. Preparation of nano Li-ferrites by rheological phase method[J]. Journal of functional materials, 2007, 38:3011-3013.
- [36] 宋丰轩. 流变相法制备锰锌铁氧体及其性能测试[D]. 长沙:中南大学, 2007.
- [37] 古映莹, 彭穗, 覃展, 等. 水热模板法制备的纳米微孔镍锌铁氧体[J]. 磁性材料及器件, 2007, 38(2) : 37-39.
- GU Y Y, PENG S, QIN Z, et al. Preparation of nano porous Nickel-Zinc ferrite by hydrothermal template method [J]. Magnetic materials and devices, 2007, 38 (2):37-39.
- [38] 彭穗. 水热法制备镍锌铁氧体及性能表征[D]. 长沙:中南大学, 2007.
- [39] 蒋军军, 杨春明, 王洪波, 等. 配位-氧化聚合-水热法制备聚苯胺/CoFe₂O₄纳米复合物及其微波吸收性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35:402-408.
- JIANG J J, YANG C M, WANG H B, et al. Preparation and microwave absorption performance of polyani-line/CoFe₂O₄ Nano-composite by Coordination-oxidative Polymerization-hydrothermal method [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2014, 35:402-408.
- [40] 付丽顺. 几种磁性微纳米结构的合成与表征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.
- [41] 纪永康. 微纳锶铁氧体及其复合材料的制备和性能表征[D]. 镇江:江苏大学, 2015.
- [42] 宫元勋. FeCo 和 FeNi 纳米合金颗粒的制备及其电磁性能[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [43] QIU J X, SHEN H G, GU M Y. Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling[J]. Powder technology, 2005, 154:116-119
- [44] 庞建峰. 漂珠/钡铁氧体复合材料的制备及性能[J]. 磁性材料及器件, 2012, 43(4):39-43.
- PANG J F. Preparation and properties of cenospheres-barium ferrite composites[J]. Journal of magnetic materials and devices, 2012, 43(4):39-43.
- [45] 潘喜峰. 钇基金属包覆锶铁氧体复合粉末的制备和吸波性能研究[D]. 上海:上海交通大学, 2008.
- [46] 姜静静. 导电聚苯胺/钡铁氧体复合材料的制备及吸波性能[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [47] 陈芳. Fe₃O₄/聚苯胺的微乳液聚合及其复合纳米纤维的制备[D]. 无锡:江南大学, 2010.
- [48] 金铃. 铁氧体材料的合成及其微波吸收的应用研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2013.