

原位化学沉淀法制备 Fe_3O_4 -石墨 复合材料的吸波性能

Electromagnetic Wave Absorbing Property
of Composite Fe_3O_4 -graphite Prepared
by *In-situ* Chemical Precipitation

李雪爱^{1,2}, 王春生², 韩喜江²

(1 哈尔滨电机厂有限责任公司 水力发电设备国家重点实验室,
哈尔滨 150040; 2 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

LI Xue-ai^{1,2}, WANG Chun-sheng², HAN Xi-jiang²

(1 State Key Laboratory of Hydropower Equipment,
Harbin Electric Machinery Company Limited, Harbin 150040, China;
2 Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用原位化学沉淀法将 Fe_3O_4 与石墨复合, 研究了不同复合比例对吸波性能的影响。结果表明: 随着 Fe_3O_4 负载量的增加, 复合材料中 Fe_3O_4 的 X 射线衍射峰增强; Fe_3O_4 主要沉积在石墨表面, 随着 Fe_3O_4 负载量的增加, 对石墨表面的包覆越完整, 但也有一些 Fe_3O_4 纳米颗粒散落在石墨颗粒之间; 复合材料的介电常数随 Fe_3O_4 负载量的增大而减小, 磁导率变化较小; 在 Fe_3O_4 与石墨不同质量比复合材料中, 质量比为 5:1 和 4:1 的复合材料表现出较好的吸波效果, 在厚度为 1.5mm 时, 质量比为 5:1 样品吸收峰值达 -31.9dB, 大于 -10dB 的吸收频带宽为 5.0GHz。

关键词: Fe_3O_4 ; 石墨; 复合材料; 原位化学沉淀法; 吸波性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.05.008

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)05-0044-06

Abstract: The Fe_3O_4 and graphite composites are prepared by *in-situ* chemical precipitation. The effect of mass ratio of Fe_3O_4 to graphite on electromagnetic wave absorbing property of the composites was investigated. The results show that the intensity of Fe_3O_4 XRD increases with the increase of the adding amount of Fe_3O_4 in composites. The Fe_3O_4 nanoparticles mainly deposit on the surface of graphite particles. The Fe_3O_4 nanoparticles coat the graphite surface completely with the increase of the adding amount of Fe_3O_4 in composite and some Fe_3O_4 nanoparticles disperse between graphite particles. The dielectric constant of composites decreases with the increase of Fe_3O_4 amount in composites. The magnetic permeability is less affected by the amount of Fe_3O_4 in composite. The Fe_3O_4 -graphite composites with mass ratio of 5:1 and 4:1 show better absorbing property than that of other samples. The sample of 5:1 shows maximum absorption value of -31.9dB and the frequency bandwidth of reflection loss over -10dB about 5.0GHz at the thickness of 1.5mm.

Key words: Fe_3O_4 ; graphite; composite; *in-situ* chemical precipitation; electromagnetic wave absorbing property

由于局域网、雷达系统、移动电话等在 GHz 微波段应用的增多, 电磁波作为传递媒质被大量应用, 而电磁波产生的电磁污染严重破坏了生态环境, 威胁人们的健康^[1,2]; 有害电磁波使电子器件的正常功能受到干扰而引起障碍, 影响电子设备的性能^[3,4]; 电磁泄漏使信息安全面临挑战^[5]; 随着雷达红外等探测技术的发展, 飞机、导弹、舰船等武器装备的生存能力面临极

大的挑战^[6]。吸波材料的应用是防止电磁污染、实现雷达隐身、电磁兼容的有效手段, 因此制备性能优越的吸波材料具有深远的意义^[7-10]。

石墨是自然界存在的一种天然矿物, 包括微晶态、鳞片状和高结晶态三种形式, 鳞片状石墨具有良好的导电导热性、抗氧化性和润滑性等特性, 且因为其层状结构可使入射的电磁波发生多次反射和吸收, 因此石

墨在很早以前就被填充在飞机蒙皮的夹层中用来吸收雷达波。Azim 等^[11]研究了石墨基导电涂层的电磁特性,研究发现石墨在复合材料电磁屏蔽作用中起关键作用。贾瑛等^[12]研究了膨胀石墨与纳米镍铁钴复合材料的吸波性能,通过研究发现,石墨表面化学镀镍-铁-钴复合材料表现出较理想的吸波性能。但未经处理的石墨因为导电性较强,电磁波很难进入石墨内部而限制其单独作为吸波材料的应用^[13,14]。由于 Fe_3O_4 是铁氧体中最简单的代表,是双复介质,对电磁波的损耗包括电阻损耗、离子和电子共振损耗、极化损耗、畴壁共振损耗、自然共振损耗和交换共振损耗,因此 Fe_3O_4 作为电磁波吸收材料的研究是目前的吸波材料热点之一^[15-17]。而纯 Fe_3O_4 又存在相对密度较大的缺点,因此,本工作采用化学共沉淀法在鳞片状石墨表面沉积 Fe_3O_4 纳米颗粒,并研究其微波吸收特性随 Fe_3O_4 与石墨复合比例增加的变化情况。

1 实验

将按比例设计并经水洗、碱洗、再水洗处理过的石墨分散到由 Fe^{2+} ($75\text{mL}, 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 Fe^{3+} ($200\text{mL}, 0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 组成的混合溶液中,充分搅拌超声分散,获得均匀分散体系,再将 $0.7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液在搅拌及 N_2 保护条件下逐滴加入到上述体系中。充分反应后,沉降 30min,水洗至溶液为中性,无水乙醇清洗 2 次,在 50°C 下真空干燥得到复合材料颗粒样品,通过控制加入到溶液中石墨的量来确定 Fe_3O_4 与

石墨质量比,本实验制备了 Fe_3O_4 与石墨的质量比为 1:1,2:1,4:1,5:1 和 9:1 的复合材料。

晶相分析采用 XRD-6000 X 射线粉末衍射仪, CuK_α 靶,波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$, 40kV , 30mA ,扫描速率: $2\theta=10(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $10\sim80^{\circ}$ 。形貌分析采用 S-4700 型扫描电镜。实验采用 HP-5783E 型微波矢量网络电磁参数扫频测量系统,测试 $2.0\sim18.0\text{GHz}$ 频率范围内材料电磁特性,步长为 0.2GHz 。测试过程如下:将待测的样品与石蜡混合、研磨、装入模具、压成圆环,圆环尺寸为 2.0mm 厚,外径 7.0mm ,内径 3.0mm ,测试样品中粉末的含量均为 50%(质量分数)。

2 结果与讨论

图 1 为石墨、 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 与石墨质量比为 1:1,2:1,4:1,5:1 和 9:1 的复合材料的 XRD 图谱。图 1(a)为纯石墨及 Fe_3O_4 与石墨复合材料的 XRD 图谱,插图为 2θ 分布在 $30\sim50^{\circ}$ 图谱的局部放大图;图 1(b)为采用该方法制备纯 Fe_3O_4 的 XRD 图谱。从图 1(a)可以清楚地看到六角晶型晶态碳(JCPDS 卡片 26-1080)在 2θ 为 $26.60^{\circ}, 54.79^{\circ}$ 处的衍射峰,其分别对应(004),(008)晶面。局部放大图可以看到 2θ 为 35.4° 和 43.1° 出现了分别对应于磁铁矿型 Fe_3O_4 (JCPDS 卡片 19-0629)中(311),(400)晶面的衍射峰。随着 Fe_3O_4 负载量的增加,复合材料中 Fe_3O_4 的衍射峰变得明显,说明复合材料中 Fe_3O_4 的含量增加。

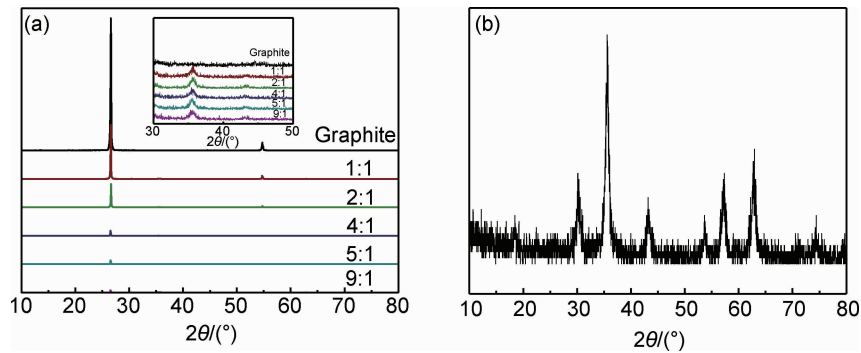


图 1 石墨、 Fe_3O_4 、石墨与 Fe_3O_4 复合材料的 XRD 图谱
(a)石墨及其与 Fe_3O_4 复合材料,插图为 2θ 在 $30\sim50^{\circ}$ 局部放大图;(b) Fe_3O_4
Fig. 1 The XRD patterns of graphite, Fe_3O_4 and its composites (a)graphite and composites of graphite and Fe_3O_4 , the inset is the magnification of 2θ range of $30\sim50^{\circ}$;(b) Fe_3O_4

图 2 是石墨及 Fe_3O_4 与石墨的质量比为 1:1,2:1,4:1,5:1 和 9:1 的复合材料的 SEM 照片。由图 2(a)可以观察到鳞片状石墨的片层特征,尺寸均在微米级,厚度为 $0.5\mu\text{m}$,未负载 Fe_3O_4 的石墨表面是

光滑的。随着 Fe_3O_4 与石墨质量比的增加,石墨表面被 Fe_3O_4 纳米颗粒覆盖得越来越完全。由于石墨经过碱处理,因此其在水溶液中的润湿性较好,在原位反应过程中 Fe_3O_4 大部分沉积在石墨表面,但是

在复合材料中有一部分 Fe_3O_4 颗粒散落在石墨颗粒之间。当 Fe_3O_4 与石墨的质量比为 9:1 时,鳞片状

石墨表面包覆了均一、连续、完整的 Fe_3O_4 纳米颗粒层。

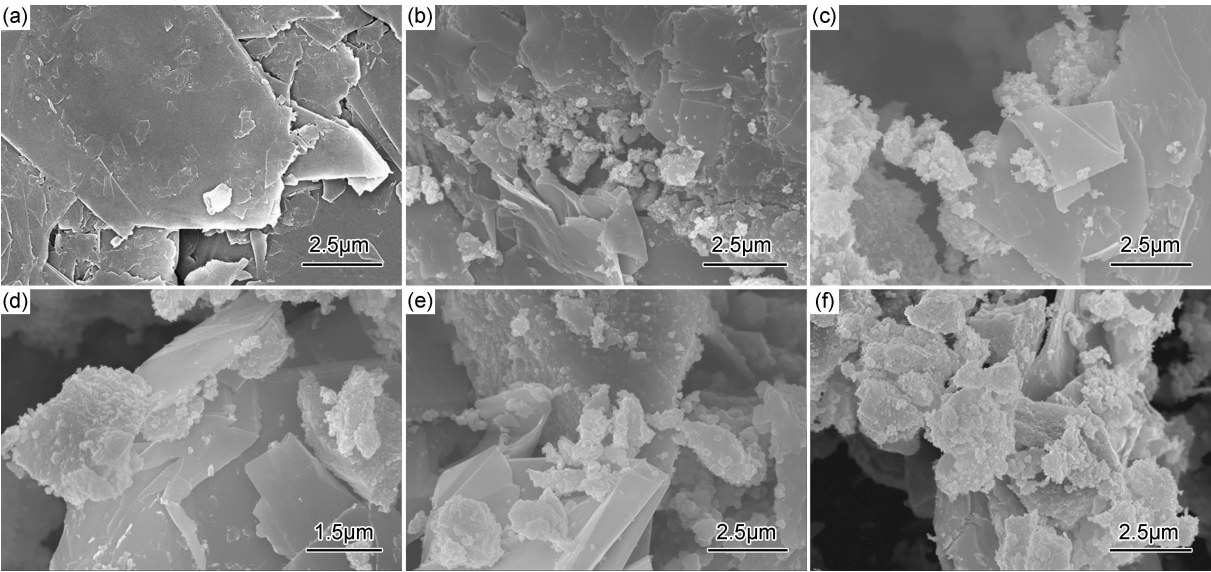


图 2 不同质量比 Fe_3O_4 与石墨复合材料的 SEM 图片 (a)纯石墨;(b)1:1;(c)2:1;(d)4:1;(e)5:1;(f)9:1

Fig. 2 The SEM images of different mass ratio of Fe_3O_4 to graphite (a)pure graphite;(b)1:1;(c)2:1;(d)4:1;(e)5:1;(f)9:1

图 3 为石墨的电磁参数随频率变化的曲线,由图 3(a)可以看出,在 2.0~18.0GHz 频率范围内,石墨复介电常数实部随频率升高减小,复介电常数虚部在 4.2GHz 有一较小的介电弛豫峰;由图 3(b)可以看出,复磁导率的实部为 0.35,虚部在 4GHz 后几乎为 0;这说明石墨没有磁性,主要是通过介电损耗来吸收和衰减电磁波。从图 3(a)还可以看出在较大频率范围内

介电常数随频率的变化趋势为随着频率的升高而降低,即具有一定的频散效应,该特点有利于拓宽吸收频带。但由于石墨的介电常数较大,如果将纯石墨作为吸波材料,电磁波会被反射掉,很难具有良好的吸波效果。电磁波进入石墨片层后,经过多次反射才射出石墨材料,如果在石墨表面与石墨片间引入具有损耗特性的材料,将达到多次反射、多次吸收的效果,可以增

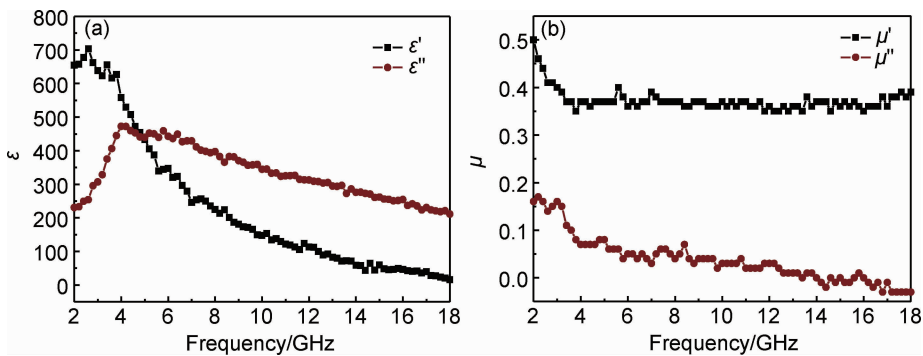


图 3 石墨的电磁参数 (a)介电常数;(b)磁导率

Fig. 3 The electromagnetic parameters of graphite (a)permittivity;(b)permeability

加对电磁波的损耗。

图 4 为 Fe_3O_4 的电磁参数随频率变化曲线,从图 4(a)可以看出制备 Fe_3O_4 的介电常数实部随频率升高略有降低,在降低过程中出现两个峰值;复介电常数的虚部在 4.0,9.5GHz 和 14.6GHz 出现三个峰值。由于 Fe_3O_4 电偶极子的内部极化及纳米颗粒表面极化,

在交变电磁场作用下, Fe_3O_4 也具有一定的电损耗特性。从图 4(b)可以看出在 2.0~5.0GHz 时 Fe_3O_4 的磁导率实部随频率升高而减小,在 10.0~18.0GHz 范围内其值随频率变化保持不变;复磁导率虚部随频率升高先减小后保持不变。较大的 μ' 有利于样品阻抗匹配性的提高,而较大的 μ'' 意味着较大的磁损耗。由于

Snoek 极限^[18]的存在,使得 Fe_3O_4 在 2.0~18.0GHz 时的磁导率较小; Fe_3O_4 是典型的尖晶石型铁氧体,其自然

共振频率低于 2.0GHz^[15],因此纳米 Fe_3O_4 颗粒的复磁导率虚部在 2.0~18.0GHz 时随频率升高而减小。

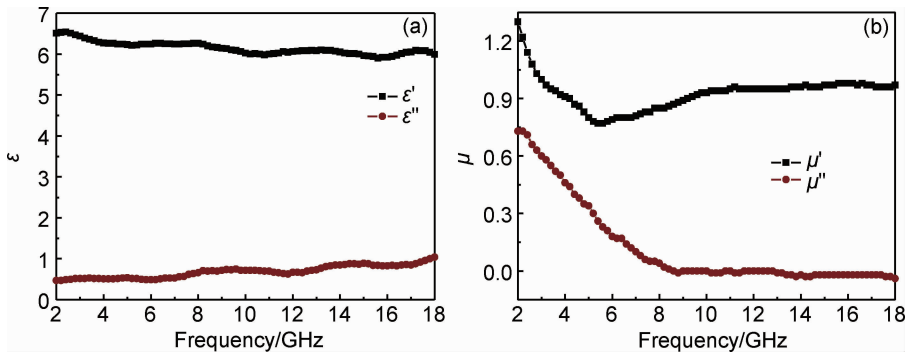


图 4 Fe_3O_4 的电磁参数 (a)介电常数;(b)磁导率
Fig. 4 The electromagnetic parameters of Fe_3O_4 (a)permittivity;(b)permeability

图 5 是不同质量比的 Fe_3O_4 与石墨复合材料电磁参数,可以看出 Fe_3O_4 与石墨复合材料中随着石墨质量分数的增加,样品的介电常数实部增大,且随石墨含量增加,介电常数实部值从低频到高频的减小趋势越来越明显;介电常数虚部随石墨含量增加而增加,这主

要因为复合材料处在绝缘体和导体的过渡状态,具有一定导电能力的石墨在电磁场的作用下可以在一定程度上诱发 Fe_3O_4 的极化,使复合材料单位体积上具有较大的电容量,因此复合材料的介电常数随石墨与 Fe_3O_4 复合比例的提高而增大。

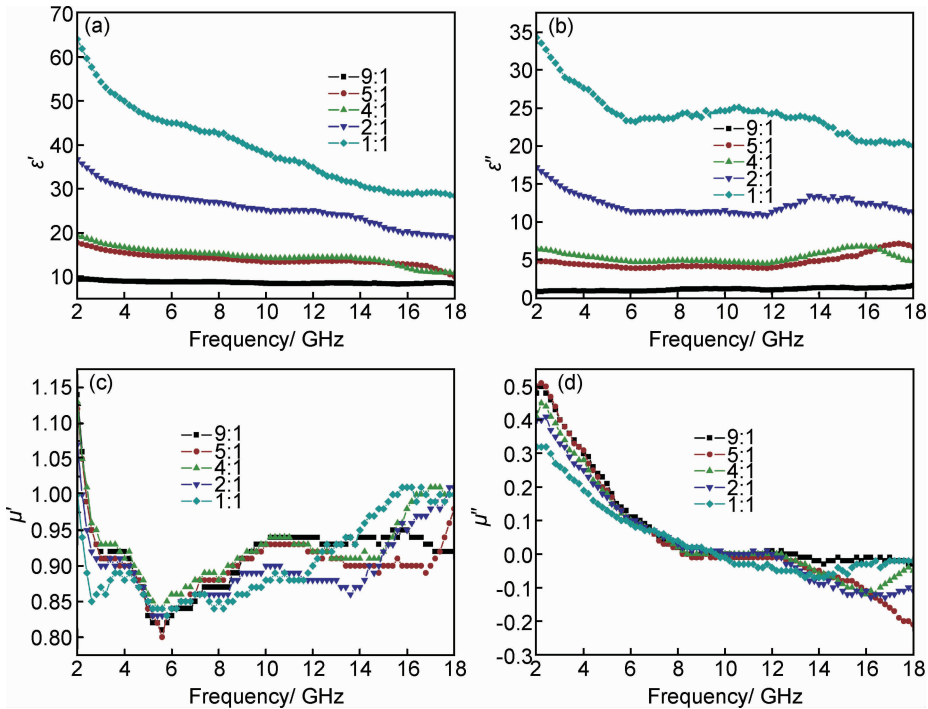


图 5 不同质量比的 Fe_3O_4 与石墨复合材料电磁参数 (a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) μ' ; (d) μ''
Fig. 5 The electromagnetic parameters of Fe_3O_4 and graphite composites in different mass ratio (a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) μ' ; (d) μ''

随着石墨与 Fe_3O_4 复合比例的增加,复介电常数的虚部 ϵ'' 增大更为明显,这与复合材料的电导率有关:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \tag{1}$$

式中: ω 为角频率(GHz); σ 为电导率(S/cm)。

从公式(1)可以看出:在相同的角频率 ω 下, ϵ'' 与 σ 成正比,复合材料中随着具有导电能力的石墨含量的减少,电导率减小,因此 ϵ'' 也就随之减小。从图 5(c), (d)还可以看出,改变 Fe_3O_4 与石墨的质量比对样品的复磁导率实部影响相对较小;随着 Fe_3O_4 含量的增

加,复合材料的 μ'' 在低频阶段增大,由于石墨对电磁波的损耗是以电损耗为主,其 μ'' 很小,而 Fe_3O_4 是一种双复介质,同时具有介电损耗和磁损耗,因此随着 Fe_3O_4 含量的增加,复合材料的 μ'' 增大。 μ'' 值在高频较小有两个原因:其一是石墨的存在,涡流对复磁导率的虚部在高频有一定影响,最终使复合材料在高频段的复磁导率虚部较小;其二是 Fe_3O_4 的磁损耗主要是集中在低频段。

根据传输线理论,当以金属导体为基底时,吸波材料与空气界面的输入阻抗如下:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\epsilon_0 \epsilon}} \tanh(j2\pi f d \sqrt{\mu \mu_0 \epsilon \epsilon_0}) \quad (2)$$

式中: d 为单层吸波材料的厚度(mm); f 为频率(GHz); ϵ_0 为真空介电常数; ϵ 为材料的复介电常数; μ_0 为真空磁导率; μ 为材料的复磁导率。

当电磁波垂直入射材料表面时,其损耗可由下列

方程计算:

$$R = 20 \log \left| \frac{(Z_{in} - Z_0)}{(Z_{in} + Z_0)} \right| \quad (3)$$

式中 Z_0 为自由空间波阻抗, $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$ (Ω)。将以上关系编程,只需将材料的电磁参数输入程序,可得到材料传输线理论计算的吸波性能。

图 6 是通过传输线理论计算得到的厚度为 1.5、2.0、2.5mm 的 Fe_3O_4 、不同质量比的 Fe_3O_4 与石墨复合材料以及石墨吸波曲线。结果表明, Fe_3O_4 与石墨质量比为 5:1 和 4:1 的两个样品具有较好的吸波效果,在厚度为 1.5mm 时,5:1 样品的吸收峰在 14.6GHz,其值为 -31.9dB,大于 -10dB 的吸收频带宽为 5.0GHz;当样品厚度为 2.0mm 时,4:1 样品在 10.4GHz 取得峰值 -33.5dB,大于 -10dB 吸收频带宽为 2.5GHz;其余复合材料样品吸收较弱。

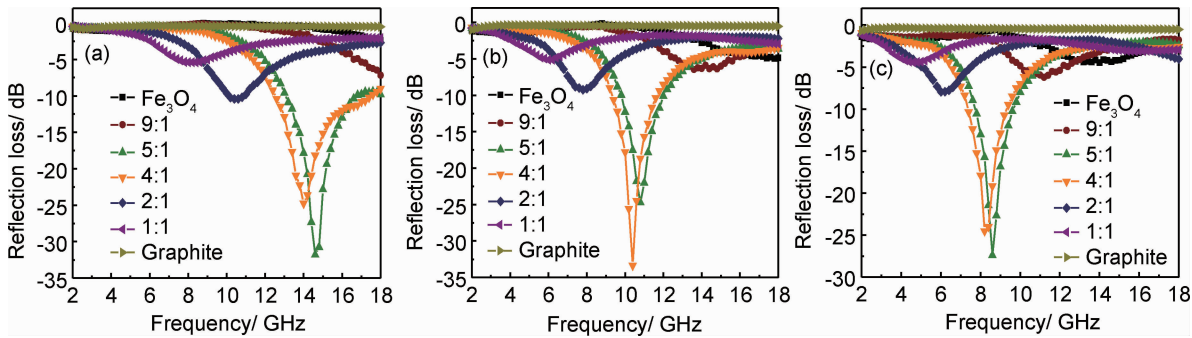


图 6 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 与石墨复合材料以及石墨不同厚度的吸波曲线 (a)1.5mm;(b)2.0mm;(c)2.5mm

Fig. 6 The RL properties of Fe_3O_4 , composites of Fe_3O_4 and graphite, graphite with different thicknesses

(a)1.5mm;(b)2.0mm;(c)2.5mm

一般情况下,复合材料的电磁参数可以通过调节其成分比例来控制,从而使复合材料的吸波性能得到调整。 Fe_3O_4 是一种既具有磁损耗又有介电损耗的双复介质,而石墨具有较大的介电损耗,将两者复合,该复合材料兼具两种材料的损耗特点的同时还具有复合材料的特性,从而使复合材料具有较好的吸波性能。此外,石墨和 Fe_3O_4 的吸波性能曲线随频率变化的规律不同,因此将两者复合可以弥补单一材料在一些频段内吸波较弱的不足,拓宽复合材料的合格吸收频带。对于复合材料的吸收峰,可以看成是由两种材料不同损耗机制共同作用的结果。两种损耗机制不同的材料复合后的吸波性能不是两种材料吸收性能简单的叠加。在 1.5~2.5mm 厚度范围内纯石墨和 Fe_3O_4 的吸波都非常弱,而两者复合后,在 2.0~18.0GHz 具有良好的吸波性能,作为雷达吸波剂具有广阔的应用前景;由于石墨是电损耗物质,而 Fe_3O_4 是既有介电损

耗又存在磁损耗的物质,通过调整两者的比例,使得复合材料具有最佳的电损耗和磁损耗,还可以将复介电常数和复磁导率调节到最佳匹配状态,从而提高复合材料吸波剂的吸波性能和合格吸波带宽,实现吸波剂薄、轻、宽、强的综合要求。

3 结论

(1)采用原位化学沉淀法将 Fe_3O_4 沉积在石墨表面,随着 Fe_3O_4 负载量的增加,复合材料中 Fe_3O_4 的 X 射线衍射峰增强,对石墨表面的包覆越完整,当 Fe_3O_4 负载量较大时,有一些 Fe_3O_4 纳米颗粒散落在石墨颗粒之间。

(2)通过控制 Fe_3O_4 与石墨复合比例,调节复合材料的电磁参数,在 Fe_3O_4 与石墨质量比为 5:1 和 4:1 时,复合材料表现出较好的吸波效果,厚度为 1.5mm

时,质量比为 5:1 样品最大吸收达 -31.9dB,大于 -10dB 的吸收频带宽为 5.0GHz。

参考文献

- [1] QI X, YANG Y, ZHONG W, et al. Large-scale synthesis, characterization and microwave absorption properties of carbon nanotubes of different helicities[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(10):2691-2697.
- [2] 崔升, 沈晓冬, 袁林生, 等. 电磁屏蔽和吸波材料的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2005, 24(1):57-61.
CUI S, SHEN X D, YUAN L S, et al. Research development of electromagnetic interference shielding and wave-absorbing materials[J]. *Electronic Components & Materials*, 2005, 24(1):57-61.
- [3] KIM S S, KIM S T, AHN J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 271(1):39-45.
- [4] KIMURA S, KATO T, HYODO T, et al. Electromagnetic wave absorption properties of carbonyl iron-ferrite/PMMA composites fabricated by hybridization method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 312(1):181-186.
- [5] 王永杰, 许轶, 芦艾, 等. 电磁屏蔽与吸波材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(11):24-26.
WANG Y J, XU Y, LU A, et al. Research progress on electromagnetic-shielding and absorbing materials[J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(11):24-26.
- [6] 钱九红. 纳米多波段隐身材料研究进展[J]. *稀有金属*, 2006, 30(4):511-516.
QIAN J H. Research progress in nanometer multiple-band stealthy material[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(4):511-516.
- [7] FAN Z J, LUO G H, ZHANG Z F, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 132(1-2):85-89.
- [8] 张健, 张文彦, 奚正平. 隐身吸波材料的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(增刊 4):504-508.
ZHANG J, ZHANG W Y, XI Z P. Development of stealth radar-wave absorbing materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(Suppl 4):504-508.
- [9] LAKSHMI K, JOHN H, MATHEW K T, et al. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(2):371-375.
- [10] PENG C H, HWANG C C, WAN J, et al. Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 117(1):27-36.
- [11] AZIM S S, SATHEESH A, RAMU K K, et al. Studies on graphite based conductive paint coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2006, 55(1):1-4.
- [12] 贾琰, 任强富, 李志鹏, 等. 膨胀石墨基纳米镍、铁、钴化学镀制备复合吸波材料[J]. *材料保护*, 2009, 42(8):1-4.
JIA Y, REN Q F, LI Z P, et al. Microwave absorbance behavior of expanded graphite-based composite electroless plated with metallic and alloy coatings[J]. *Journal of Materials Protection*, 2009, 42(8):1-4.
- [13] FAN Y, YANG H, LI M, et al. Evaluation of the microwave absorption property of flake graphite[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 115(2-3):696-698.
- [14] 吕淑珍, 陈宁, 王海滨, 等. 掺铁氧化物和石墨水泥基复合材料吸收电磁波性能[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(5):73-78.
LV S Z, CHEN N, WANG H B, et al. Electromagnetic wave absorption properties of ferrite and graphite cement-based composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(5):73-78.
- [15] NI S B, LIN S M, PAN Q, et al. Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanocrystals[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42(5):055004.
- [16] ZHAO R, JIA K, WEI J J, et al. Hierarchically nanostructured Fe_3O_4 microspheres and their novel microwave electromagnetic properties[J]. *Mater Lett*, 2010, 64(3):457-459.
- [17] JIA K, ZHAO R, ZHONG J C, et al. Preparation and microwave absorption properties of loose nanoscale Fe_3O_4 spheres[J]. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322(15):2167-2171.
- [18] SNOEK J L. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s[J]. *Physica*, 1948, 14(4):207-217.

基金项目:国家自然科学基金(51207033);黑龙江省博士后资助经费(LBH-Z12271);中央高校基本科研业务专项资金(HIT. NSRIF. 2013 021)

收稿日期:2013-07-05;**修订日期:**2014-11-21

通讯作者:李雪爱(1981-),女,博士,主要从事纳米材料、金属腐蚀与防护等方面的研究,联系地址:黑龙江省哈尔滨市哈尔滨工业大学一校区逸夫楼 611 室(150001),E-mail:xali81@126.com