两步法中煅烧温度对 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 电磁性能的影响

Effect of calcination temperature on electromagnetic property of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ prepared by two-step method

李　浩，毕　松，侯根良，苏勋家，李　军，汤　进，林阳阳
（火箭军工程大学，西安 710025）
LI Hao，BI Song，HOU Gen-liang，SU Xun-jia，LI Jun，TANG Jin，LIN Yang-yang
（Rocket Force University of Engineering，Xi'an 710025，China）

摘要：采用两步法（共沉淀法联合溶胶-凝胶法）制备 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米吸波材料，探究了溶胶-凝胶法中前驱体的煅烧温度对样品微波吸收性能的影响。利用 X 射线衍射（XRD）、原子力显微镜（AFM）以及矢量网络分析（VNA）等方法对样品的微观结构和电磁性能进行表征。XRD 分析结果表明：当煅烧温度大于 650℃时，能够得到纯 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粉体；AFM 结果表明：随着煅烧温度的提高，样品颗粒粒径趋于细小化和均匀化；VNA 结果表明：在 2～12.4GHz 范围内，煅烧温度为 650℃时，制备的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 表现出最佳的电磁特性，具有优异的微波吸收性能。样品的有效吸波频宽为 4.9GHz，最大吸波强度达到－24.94dB。

关键词：$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$；纳米吸波材料；煅烧温度；电磁特性；微波吸收
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000340
中图分类号：TQ174　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2019)01-0064-06

Abstract：The $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nano absorbing materials were prepared by two-step method(coprecipitation method combined with sol-gel method)，and the microwave absorption influence of the calcination temperature of the precursor in sol-gel method were explored. Moreover，the microstructure and electromagnetic properties of the as-prepared samples were characterized by the X-ray diffraction (XRD)，atomic force microscope (AFM)，vector network analysis (VNA). Consequently，XRD analysis indicates that the pure $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles can be obtained while the temperature is higher than 650℃. The AFM results show that the microstructure size of the samples tends to be smaller and more uniform while the temperature is increased. Besides，the VNA results indicate the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ exhibits best electromagnetic properties within 2－12.4GHz at the calcination the temperature is 650℃，and the as-prepared samples possess excellent microwave absorption performance. The qualified absorption bandwidth reaches 4.9GHz，and the maximum reflection loss reaches －24.94dB.

Key words：$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$；microwave absorbing nano-material；calcination temperature；electromagnetic property；microwave absorption

随着现代电子技术的发展，电磁辐射已成为一种新型环境污染公害，另外，随着雷达探测技术的不断发展，武器装备的隐身与突防能力也面临巨大的挑战，因此对电磁波吸收材料的研究显得尤为重要[1-5]。镍锌铁氧体是一种尖晶石结构的软磁材料，它具有介电损耗和磁滞损耗的双重特性，可以作为一种良好的吸波材料，广泛应用于雷达、通信、隐身材料和电子设备[6-10]。当把镍锌铁氧体纳米化，其可以利用纳米材料的粒径小、化学活性好、表面效应强等优点而改善其电磁性质，提高其吸波性[11-13]。

共沉淀法可以直接得到化学组分均一的纳米粉体材料，且得到的产物粒度小、分布均匀，在制备纳米镍

锌铁氧体上得到了广泛的应用[14-15]。孟凡君等[16]利用共沉淀法合成了 $BaFe_{11}(Ti_{0.5}Mn_{0.5})_4O_{19}$，其粒子尺寸分布较宽，但尺寸小于 100nm，试样在 9.2～12.2GHz 频段有效吸波(－10dB 以上吸波)；Li 等[17]用共沉淀法制备了 Ni-B 包裹活化的 Fe_3O_4 纳米粒子，在 2～18GHz 频段有效吸波频宽达到 4.6GHz。而溶胶-凝胶法在制备纳米粉体时，样品有很高的均匀性，特别是在进行掺杂时，可实现分子水平的均匀掺杂[18-20]。焦明春等[21]采用溶胶-凝胶法合成了 $Cu_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$，粒径 47nm，在 8～12GHz 频段最大吸收值为－13.3dB；周克省等[22]利用溶胶凝胶法合成了 $Ba_3(MnZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$，样品有效吸波频宽为 3.8GHz；Mu 等[23]利用溶胶-凝胶法制得的 $BaFe_{12}O_{19}$ 粒径为 80nm，与 Mn-Co-Zr 合金混合后，小于－10dB 的频宽有 4GHz。综合共沉淀法以及溶胶-凝胶法在制备铁氧体时的优点，本工作采用共沉淀法联合溶胶-凝胶法制备纳米 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 复合吸波材料，改变样品在结晶时的煅烧温度，探究了煅烧温度对样品物相组分、微观结构以及电磁性能的影响。

1　实验材料及方法

1.1　实验过程

首先利用化学共沉淀法制备铁氧体的前驱体。将 5g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 以及 17.5g NaOH 分别溶解于 25mL 以及 100mL 蒸馏水，将 $FeCl_2$ 溶液保持在常温下慢速搅拌，然后将加热到 50℃的 NaOH 溶液快速倒入 $FeCl_2$ 溶液中，迅速生成 $Fe(OH)_2$ 沉淀，使混合溶液保持在 40℃持续搅拌。称取 0.88g $Zn(NO_3)_2$ 和 0.86g $Ni(NO_3)_2$(均占其总添加量的 30%)，分别溶解于 25mL 蒸馏水，然后将 $Zn(NO_3)_2$ 溶液逐滴滴加到混合液中(大约滴加 2h)，滴加完毕继续搅拌 1h，然后按同样速率逐滴滴加 $Ni(NO_3)_2$ 溶液，滴加完毕后继续搅拌反应 5h。然后将混合液离心分离，用蒸馏水洗涤沉淀物至滤液呈中性，将沉淀物置于 80℃烘箱中干燥得到前躯体。

在溶胶-凝胶过程中，首先将制备的前躯体加入到 25mL 蒸馏水中，微波震荡 30min 备用。称取 2g $Ni(NO_3)_2$ 和 2.05g $Zn(NO_3)_2$ 一起加入到 50mL 蒸馏水中，搅拌至完全溶解。然后称取柠檬酸 5.65g，加入到混合溶液中，用氨水调节溶液 pH 值为 6。当对混合液加热搅拌形成溶胶时倒入振荡分散后的前驱体乳液中，继续加热搅拌直至形成干凝胶。然后将干凝胶等分为 4 份，第一份置于室温环境(25℃)，其余 3 份分别在 500，650℃和 800℃下煅烧 2h，其中煅烧时升温速率均为 100℃/s，煅烧结束后在同样的环境下冷却至室温，最终得到镍锌铁氧体。

1.2　样品表征

制备好的样品利用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行物相表征，扫描条件为铜靶，靶电压 40kV，扫描范围为 15°～80°，扫描速率为 4(°)/min，步进扫描，每步 0.02°。利用 SPA400 型原子力显微镜对样品微观结构进行观察，利用蒸馏水对样品进行分散。最后，利用矢量网络分析仪(KEYSIGHT E5071C)对样品在 2～12.4GHz 范围之间的介电常数与磁导率进行了测试。

2　结果与讨论

图 1 为干凝胶在不同温度下煅烧得到的 4 种样品 XRD 图。从图 1 中可以看出，在 25℃下放置未经煅烧的样品结晶不明显，未得到 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 晶体；在 650℃和 800℃下煅烧得到的样品特征衍射峰与 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 的标准图谱几乎完全一致，得到了纯的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$；而当煅烧温度为 500℃时，不仅出现了 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 的特征衍射峰，还出现了 Fe_2O_3 的特征衍射峰，表面制备的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 样品中还存在有 Fe_2O_3 杂质。得出结论，当煅烧温度大于 650℃时，可以得到纯的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$。

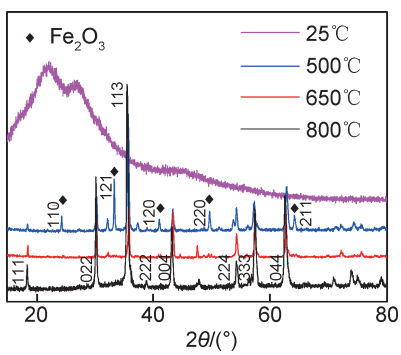


图 1　不同温度下煅烧样品 XRD 图

Fig. 1　XRD spectra of samples prepared at different calcination temperatures

由 XRD 分析可知在煅烧温度为 500，650℃以及 800℃时，样品出现结晶，因此利用原子力显微镜对这 3 种温度下的样品进行观察，得到样品微观图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出，当煅烧温度为 500℃时，样品颗粒平均直径为 95nm 左右；如图 2(b)所示，当煅烧温度为 650℃时，样品颗粒平均直径为 54nm 左右；如图 2(c)所示，当煅烧温度为 800℃时，样品颗粒平均直径为 47nm 左右。由不同温度下样品的三维示意图

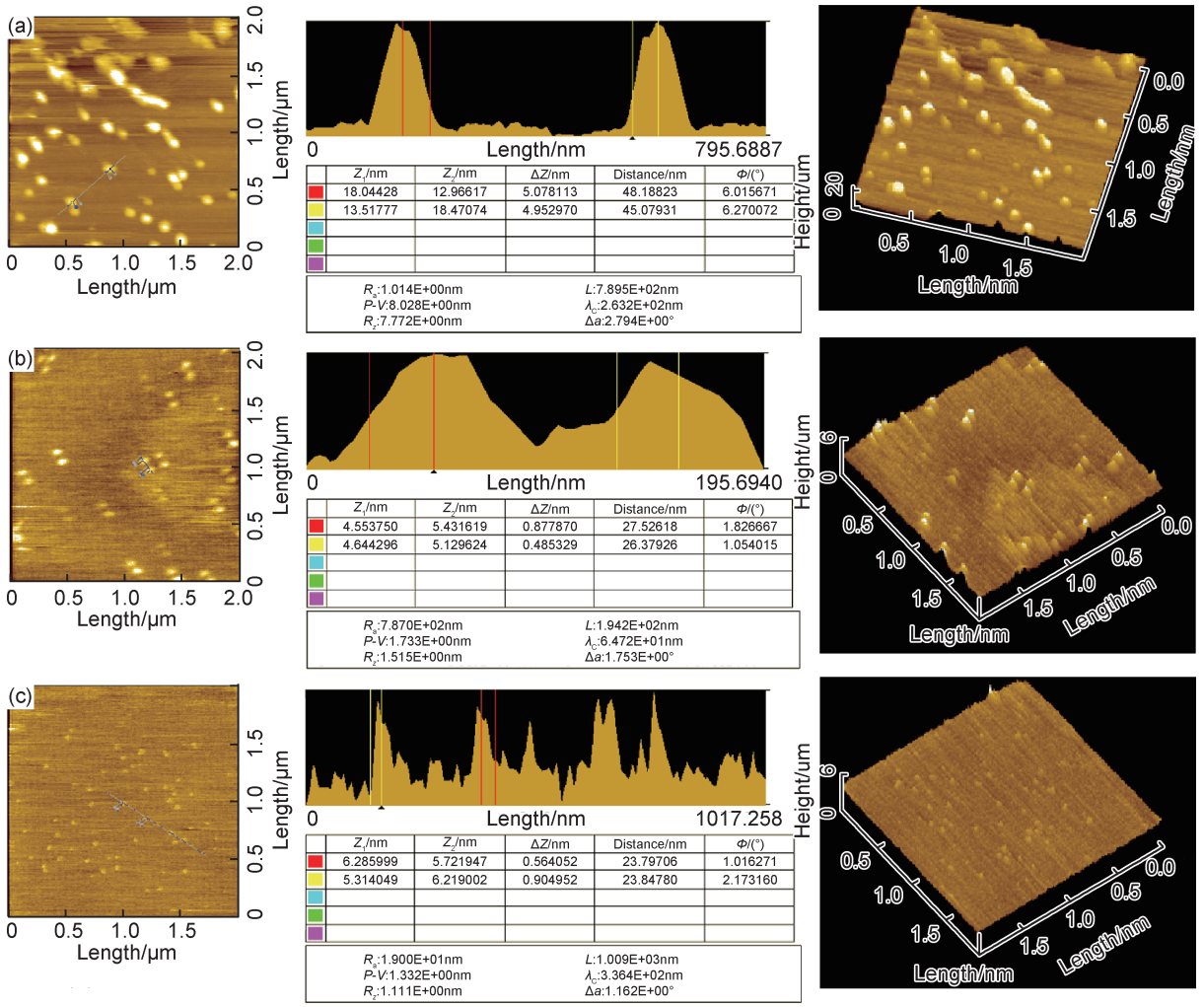


图 2 不同煅烧温度下样品原子力显微镜图 (a)500℃;(b)650℃;(c)800℃

Fig. 2 AFM figures of the samples prepared at different calcination temperatures (a)500℃;(b)650℃;(c)800℃

可以看出,煅烧温度越高,样品的颗粒粒径越趋均匀。

图 3 为不同煅烧温度下样品在 2～12.4GHz 频段内的介电常数与磁导率。由图 3(a-1)～(d-1)可以看出,随着煅烧温度的增大,样品介电常数实部逐渐增大,煅烧温度为 800℃时,介电常数实部最大为 4.2 左右,而介电常数虚部随温度升高无明显变化。由图 3(a-2)～(d-2)可以看出,随着煅烧温度的提高,样品磁导率实部始终在 1 附近变化,而随煅烧温度的增加,样品的磁导率虚部逐渐增大。

微波反射衰减率 R_L 反映了材料在理想金属表面对电磁波吸收能力,其中

$$R_L=20\lg(|Z_{in}-1|/|Z_{in}+1|) \quad (1)$$

输入阻抗

$$Z_{in}=(\mu_r/\varepsilon_r)^{1/2}\tanh[j2\pi fd(\mu_r\varepsilon_r)^{1/2}/c] \quad (2)$$

式中:f 为电磁波频率;c 为光速;d 为样品厚度;μ_r 和 ε_r 分别为材料的介电常数与磁导率[24-26],因此得到 4 种样品在 2～12.4GHz 范围内微波吸收性能如图 4 所示。从图 4(b-1),(b-2)可以看出,当材料厚度为 4mm 时,650℃下煅烧得到的样品在 5.2～9.7GHz 频段有效吸波,吸波频带为 4.5GHz,800℃下煅烧的样品在 7.5～9.0GHz 频段有效吸波。从图 4(c-1),(c-2)可以看出,在厚度为 5mm 时,650℃下煅烧得到的样品在 4.6～8.9GHz 有效吸波,有效吸波频带最宽,且有最大吸波强度,达到－24.94dB。由图 4(c-1),(c-2)还可以看出,当材料厚度为 5mm 时,650℃下得到的样品与 800℃下得到的样品最大吸波强度均在－17.11dB 左右,但是 650℃下得到的样品其有效吸波频宽要更大。如图 4(a-2)～(d-2)为 4 种温度下样品的吸波性能三维图,对比可以直观地发现,当煅烧温度为 650℃时,样品的吸波强度以及吸波频宽均最佳,当在常温下未煅烧时(25℃),样品吸波性能最差。图 5 为不同煅烧温度下得到的样品不同厚度下有效吸波频宽(≤－10dB),其中横轴代表样品厚度,纵轴代表微波频段。随着材料厚度的增加,其有效吸波频段向低频

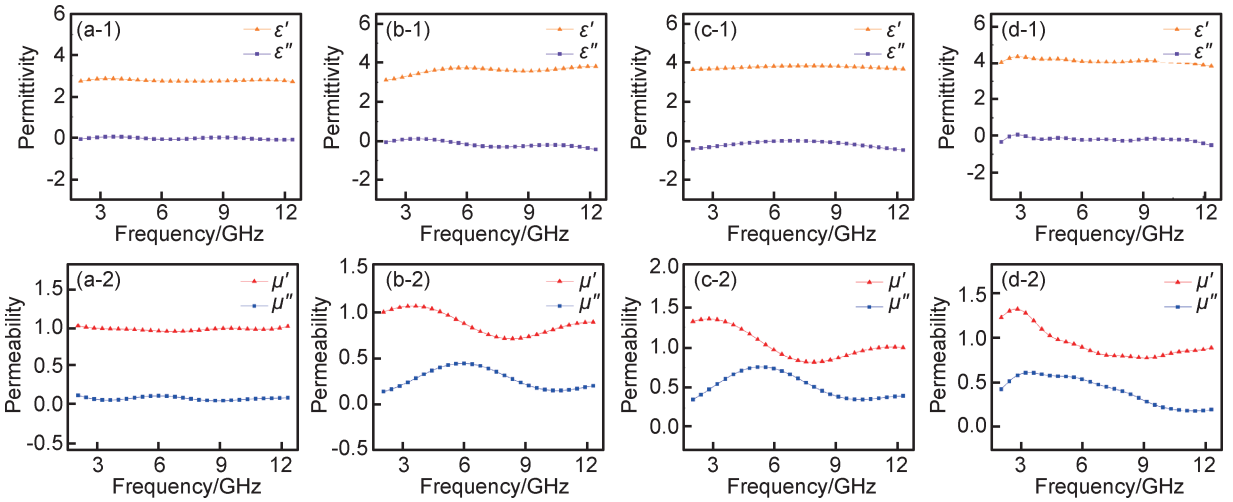


图 3　不同煅烧温度下样品介电常数与磁导率图　(1)介电常数图;(2)磁导率图;(a)25℃;(b)500℃;(c)650℃;(d)800℃

Fig. 3　Permittivity and permeability figures of the samples prepared at different calcination temperatures

(1)permittivity figures;(2)permeability figures;(a)25℃;(b)500℃;(c)650℃;(d)800℃

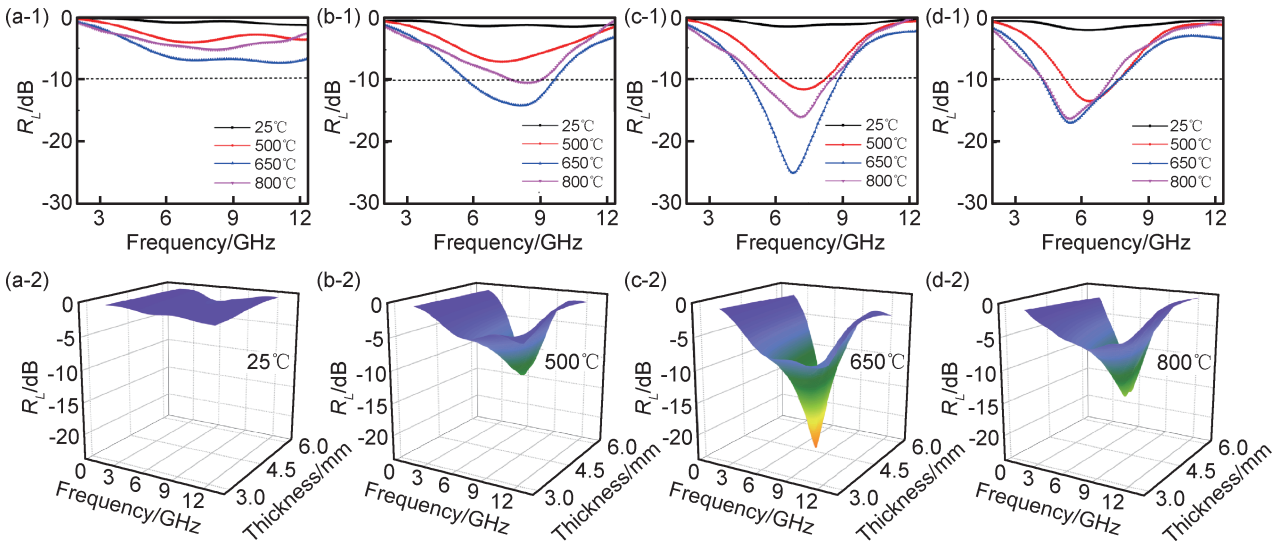


图 4　不同煅烧温度下样品微波吸收性能图　(1)二维吸波性能图;(2)三维吸波性能图;(a)3mm;(b)4mm;(c)5mm;(d)6mm

Fig. 4　Microwave absorption ability figures of samples prepared at different calcination temperatures

(1)two-dimensional wave absorption abilities;(2)three-dimensional wave absorption abilities;

(a)3mm;(b)4mm;(c)5mm;(d)6mm

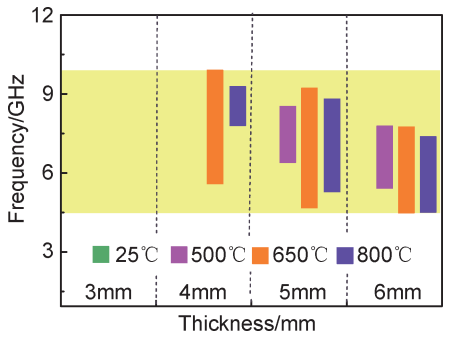


图 5　不同煅烧温度下样品的有效吸波范围图

Fig. 5　Qualified absorption bandwidth of the samples prepared at different calcination temperatures

方向移动,而当煅烧温度为 650℃时,在不同厚度下,样品的有效吸波频段均最宽。得出结论,在 650℃下煅烧得到的样品,其吸波性能要明显优于 500℃以及 800℃下煅烧样品的吸波性能。

结合样品 XRD 以及 AFM 分析结果,4 种样品电磁性能的差异可能与样品物相成分以及微观结构有关。在 25℃时,样品处于干凝胶状态,未能结晶形成 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粉体,因此样品电磁性能也最差;在煅烧温度为 500℃时,样品结晶有 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 形成,但也出现了 Fe_2O_3 杂质,对样品的电磁性能产生影响;在煅烧温度大于 650℃时,样品结晶完全,均能够

得到纯 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米粉体，且样品颗粒均为纳米粒子。但在相同的升温速率(100℃/s)以及降温环境下，650℃以及 800℃下得到的样品微观结构有所差异，800℃下样品的颗粒粒径相对更小，趋于细小化、均匀化。同时，650℃下样品颗粒近似为椭球形，而 800℃下样品颗粒近似为球形。然而，制备的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 复合材料为铁磁性材料，结合图 3(c-2)，(d-2)进行对比分析，800℃下样品的复磁导率相对比 650℃下样品的复磁导率略有降低，表明 800℃的热处理温度一定程度地削弱了 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 材料的磁性，从而对制备样品的吸波性能产生影响。

3 结论

(1)当煅烧温度为 500℃时，不仅得到 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 晶体，样品中还出现 Fe_2O_3；当煅烧温度大于 650℃时，样品结晶完全，能够得到纯的 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 样品。

(2)在 2～12.4GHz 范围内，当煅烧温度为 650℃时，样品的微波吸收性能相对更为优异，最大吸波强度达到－24.94dB，有效吸波频带为 4.6～8.9GHz，有效频宽达到 4.3GHz。

参考文献

[1] BI S, MA L, MEI B, et al. Silicon carbide/carbon nanotube heterostructures: Controllable synthesis, dielectric properties and microwave absorption[J]. Adv Powder Technol, 2014, 25(4): 1273-1279.

[2] LIU J, CAO M S, LUO Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D nets from nickel chains at elevated temperature[J]. ACS Applied and Materials Interfaces, 2016, 8(34): 22615-22622.

[3] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. ACS Applied and Materials Interfaces, 2012, 4(12): 6948-6955.

[4] HE J Z, WANG X X, ZHANG Y L, et al. Small magnetic nanoparticles decorating reduced graphene oxides to tune electromagnetic attenuation capacity[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(29): 7130-7140.

[5] JI K K, LI Y, CAO M S. Mn, Ti substituted barium ferrite to tune electromagnetic properties and enhanced microwave absorption[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(5): 5128-5135.

[6] LI Y, CAO M S. Enhanced electromagnetic properties and microwave attenuation of $BiFeO_3$-$BaFe_7(MnTi)_{2.5}O_{19}$ driven by multi-relaxation and strong ferromagnetic resonance[J]. Materials and Design, 2016, 110: 99-104.

[7] MOAYAD H F, SAHRIM H A, MUSTAFFA H A, et al. Preparation, thermal, magnetic and microwave absorption properties of thermoplastic natural rubber matrix impregnated with NiZn ferrite nanoparticles[J]. Composites Science and Technology, 2014, 96(25): 103-108.

[8] KHAIRY M. Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of polyaniline/$NiFe_2O_4$ nanocomposite[J]. Synth Metals, 2014, 189: 34-41.

[9] ZHAO C Y, SHEN M Y, LI Z X, et al. Green synthesis and enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide-$SrFe_{12}O_{19}$ nanocomposites[J]. J Alloys Compd, 2016, 689: 1037-1043.

[10] ZHANG H, HONG M, CHEN P, et al. 3D and ternary rGO/MCNTs/Fe_3O_4 composite hydrogels: synthesis characterization and their electromagnetic wave absorption properties [J]. J Alloys Compd, 2016, 665: 381-387.

[11] KHADIJEH D, ELHAM Y, FARSHID N A, et al. Radar absorption properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$/PANI/epoxy nanocomposites[J]. J Chin Chem Soc, 2015, 62(9): 826-831.

[12] 景红霞，李巧玲，叶云，等. 纳米 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4-$SrFe_{12}O_{19}$ 吸波复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2013，30(1)：130-134.
JING H X, LI Q L, YE Y, et al. The preparation and characterize of Fe_3O_4 and Fe_3O_4-$SrFe_{12}O_{19}$ macrowave absorbing composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 130-134.

[13] GHAZZAWY E H, AMER M A. Structural, elastic and magnetic studies of the as-synthesized $Co_{1-x}Sr_xFe_2O_4$ nanoparticles [J]. J Alloys Compd, 2017, 690: 293-303.

[14] ALBUQUERQUE A S, ARDISSON J D, MACEDO W A, et al. Nanosized powders of NiZn ferrite: synthesis, structure, and magnetism[J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4352-4356.

[15] 毕杰，李海波，刘梅，等. 纳米 $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4/SiO_2$ 复合材料的结构和磁性[J]. 复合材料学报，2010，27(6)：126-129.
HUA J, LI H B, LIU M. Structure and magnetic properties of nano-$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4/SiO_2$ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 126-129.

[16] 孟凡君，茹淼焱，刘爱祥，等. 替代 M 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. The micro wave absorption properties of replace M-Ba-ferrite[J]. Joural of Inorganic Chemistry, 2002, 18(10): 1067 -1670.

[17] LI X A, HAN X J, TAN Y J. Preparation and microwave absorption properties of Ni-B al-loy-coated Fe_3O_4 particles[J]. J Alloys Compd, 2008, 464(1): 352-356.

[18] LI Z J, HOU Z L, SONG W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped $BiFeO_3$ nanostructures for broadened microwave absorption[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 10415-10424.

[19] GHASEMI A, MORSAKO K. Static and high frequency magnetic properties of Mn-Co-Zr substituted Ba-ferrite[J]. J Alloys Compd, 2008, 456(1): 485-491.

[20] 孙银凤，李国栋，张常在，等. 稀土 Z 型铁氧体 $Ba_{3-x}Ce_xCo_2Fe_{24}$

O_{41}的制备及其微波吸收性能[J]. 中国稀土学报，2004,24(增刊 2):152-155.
SUN Y F, LI G D, ZHANG C Z, et al. Synthesis andmicrowave absorbing properties of Z-type hexaferrite Ce-doped $Ba_{3-x}Ce_xCo_2Fe_{24}O_{41}$[J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 2004,24(Suppl 2):152-155.

[21] 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.
JIAO M C, LI G D. Manufacturing nano-ferrite particles and research of its microwave absorption properties[J]. Journal of Functional Materials, 2005,36(2):295-297.

[22] 周克省,陈颖,秦宪明,等. Z 型铁氧体 $Ba_3(MnZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$的微波吸收性能[J]. 功能材料，2011 (10):1810-1813.
ZHOU K S, CHEN Y, QIN X M, et al. Microwave absorb ing properties of Z-type ferrite $Ba_3(MnZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$[J]. Journal of Functional Materials, 2011(10):1810-1813.

[23] MU G H, SHEN H G, QIU J X. Micro wave absorption properties of composite powders with low density[J]. Applied Surface Science, 2006,253(4):2278-2281.

[24] SUN X, HE J P, LI G X, et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. J Mater Chem C,2013,1(4):765-777.

[25] SONG W L, GUAN X T, FAN L Z, et al. Turning three-dimensional textures with graphene aerogels for ultra-light flexible graphene/texture composites of effective electromagnetic shielding[J]. Carbon, 2015,93:151-160.

[26] SONG W L, WANG J, FAN L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber-graphene-carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. ACS Appl Mater Interface,2014,6(13):10516-10523.

基金项目:国家自然科学基金项目(51502341, 51302312)
收稿日期:2017-03-23;**修订日期**:2018-09-27

通讯作者:苏勋家(1965－),男,教授,博士生导师,主要从事军用新材料的研究与制备等方面的研究工作,联系地址:陕西省西安市灞桥区洪庆街道同心路 2 号(710025),E-mail:suxunjia@163.com

(本文责编:高　磊)