

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.027

氧化锌晶须吸波材料研究应用进展

黄成亮,李永波,朱洪立,张伟,张宝芹,丁文浩

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:叙述了四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)的制备方法和在吸波材料方面的应用现状,重点介绍了T-ZnOw磁改性方面的研究,即在T-ZnOw表面包覆磁性材料形成具有磁损耗和介电损耗的新型复合材料,不仅赋予复合材料良好的微波吸收性能,而且使材料表现出优异的综合性能,最后对T-ZnOw吸波材料的未来应用进行了展望。

关键词:氧化锌晶须;吸波材料;磁改性

中图分类号: TQ132, TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0115-03

Research Status and Application of Zinc Oxide Whisker Microwave Absorption Material

Huang Chengliang, Li Yongbo, Zhu Hongli, Zhang Wei, Zhang Baoqin, Ding Wenhao

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract : The application situation and preparing methods of tetrapod-shaped zinc oxide whisker(T-ZnOw) are summarized, and the magnetic modification of T-ZnOw is introduced emphatically. Magnetic modification i.e. magnetic material is deposited on surface of whisker to form new composite with the proper matching of permittivity and permeability. The new composite is not only endowed with good absorbing characteristic in microwave band, but also demonstrated excellent over all performance. As the microwave absorption material, the future application of T-ZnOw is prospected.

Keywords : zinc oxide whisker ; microwave absorption material ; magnetic modification

四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)于20世纪40年代被发现,其外观呈白色疏松状粉体。T-ZnOw呈立体结构,从核心向径方向伸出四根针状晶体,任意两个针状体之间的角度为 $109^{\circ}[1-3]$ 。电子衍射图像显示T-ZnOw具有位错小、晶格缺陷少等特点,表现为单晶性;原子吸收光谱显示T-ZnOw杂质含量少,ZnO含量为99.95%,因此T-ZnOw近似于单晶。

T-ZnOw为N型半导体,除拥有普通ZnO粉体的基本性能外,四针状结构使其具备了高强度、高模量、耐高温和降噪等性能。另外T-ZnOw能提高高分子复合材料的导电性,防止静电,而且还可用于微波吸收材料。研究发现,T-ZnOw表面密度比金属和铁氧体等传统吸收剂轻1~2个数量级,所以T-ZnOw用作吸波材料时可降低吸波涂层的面密度^[4-5]。T-ZnOw的制备方法多种多样,按照是否预处理分为气相反应法和碳还原法^[6-7]。气相反应法是将锌粉直接高温氧化,与氧气发生氧化反应生成晶须;碳还原法是将锌粉与碳粉混合后加热制备晶须。笔者现就T-ZnOw的吸波机理和吸波性能研究进展作一介绍。

1 吸波机理

T-ZnOw作为一种极性单体,由于固有电偶极子取向极化和介面极化等原因,其复介电常数虚部在一定范围内可能具有较大的数值,从而使其用作吸波材料时具有较大的介

电损耗。周祚万等^[8]分别从T-ZnOw与电磁波作用的宏观机理、T-ZnOw极化及其与电磁波作用机理和量子理论等方面解释了T-ZnOw的吸波机理。研究结果表明,将T-ZnOw复合到基体中容易形成具有一定尺寸的三维网孔结构,当雷达波传播到复合材料时,一方面T-ZnOw起到了环形导电网的作用,这些无数环形导电网使电磁波通过能量感应转换成耗散电流能量从而实现了微波的吸收。另一方面T-ZnOw具有很大的长径比,在外电场的作用下其尖锐的针尖很容易形成局部强电场,有限的导电率致使T-ZnOw针状体在短时间内电极化。在这种情况下各针状体作为电偶极子与入射电磁波产生谐振从而达到消耗能量的效果^[9]。此外T-ZnOw具有压电作用,能够通过将入射到其表面的电磁波振动能量转化为电能或其它形式的能量来减少反射。

2 吸波性能研究进展

T-ZnOw本身不具有磁性,磁导率虚部接近于零,但是其介电常数虚部较大所以它属于电损耗型吸波材料^[10],对不同形貌ZnO粉体的微波电磁性能研究发现,四针状晶须结构的粉体具有更好的介电损耗性能^[11-12]。楚珑晟等^[13]用T-ZnOw作为微波吸收材料,分析了T-ZnOw不同结构形貌

联系人:黄成亮,工程师,主要从事隐身材料研究

收稿日期:2013-04-22

对电磁波吸收性能的影响,研究 T-ZnOw 针状体长径比、截面形貌和晶体结构等结构因素对其在 8~12 GHz 频段吸波损耗的影响,并初步分析了不同结构导致其电磁波吸收性能差异的原因。

由于 T-ZnOw 不具有铁磁性,因此在低频段微波吸收性能差,难以满足吸波材料对低频波段损耗的要求。另外 T-ZnOw 容易团聚使其在涂层中分散性较差从而导致应用受到一定的限制,为减少晶须的团聚扩大应用,对其进行表面改性或用其它手段处理具有重要的理论和实际意义。笔者重点阐述对 T-ZnOw 进行磁改性,使晶须在保持原有特性的情况下同时兼具磁性能,从而改善其低频吸波特性。目前对晶须磁改性主要是通过以下几种方法。

2.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是指金属有机或者无机化合物经过溶胶、凝胶的过程而固化,再通过热处理而生成氧化物或其它化合物固体的方法。将被包覆的颗粒均匀分散在溶胶中,在一定的反应条件下完成凝胶化,即可在颗粒表面形成所需的包覆层。胡书春等^[14]将 T-ZnOw 均匀分散在溶有二氯化铁的聚乙二醇溶胶中,调整水溶胶的 pH 值并加入过氧化氢反应后过滤干燥,在氮气气氛炉中焙烧,从而得到表面附有磁性纳米颗粒的 T-ZnOw 复合材料。将 T-ZnOw 磁性复合材料用作主要吸收剂制备而成的隐身吸波涂料,与在同等条件下使用相同用量的普通 ZnOw 相比,吸波合格带宽从 8~18 GHz 拓展到了 4~18 GHz,并且涂层厚度由 2 mm 降到 1 mm。黄婉霞等^[15]研究了 ZnO 形态及含量对 Ni-Zn 铁氧体电磁特性的影响,相同配比条件下添加 T-ZnOw 比添加颗粒状 ZnO 所得复合材料的电磁参数值要高。Hu Shuchun^[16]在 T-ZnOw 表面原位生长纳米级的磁性粒子,研究发现在 S 波段 T-ZnOw 复合材料比纯 T-ZnOw 表现出更好的吸波性能。

2.2 化学镀法

化学镀是根据氧化还原反应原理在金属离子的溶液中加入强还原剂,利用强还原剂的还原性将金属离子从其溶液中还原出来沉积在材料表面形成致密镀层的方法。根据这一原理,李松梅等^[17]将铜沉积在 ZnO 晶须表面,制备了表面是铜,内部是 ZnO 晶须的复合粉体。复合粉体的各种电学指标,如电导率、介电常数等和没有包覆铜的 T-ZnOw 相比都有了较大的改善,研究表明制得晶须为纯 ZnO 晶须,镀层为纯铜,扫描电镜观察发现微观形貌为四脚针状,对纯 ZnO 晶须和化学镀铜得到的 Cu/T-ZnOw 复合粉体利用波导法测量电磁参数,表明同包覆的 T-ZnOw 粉体的微波吸收性能有了很大提高,电磁波的吸收峰在 13 GHz 左右,峰值约为 12 dB,且包覆铜的量发生改变,最大吸收峰的频率也发生改变。于美等^[18]采用铁氧体化学镀在 T-ZnO 晶须

表面包覆 NiFe_2O_4 镀层,制备了 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{T-ZnOw}$ 复合材料,不同的 T-ZnOw 装载量会影响复合材料的电磁参数,当 T-ZnOw 装载量为 0.2 g 时,复合材料具有最大的介电常数、磁导率、介电损耗和磁损耗,当吸收层厚度达到 3 mm 时,反射损耗在 14 GHz 为 11 dB。于美等^[19]还采用化学镀方法在 ZnO 晶须表面制备了镍镀层,使用波导法对化学镀镍前后的 T-ZnOw 进行了电磁参数的测量。结果表明化学镀后晶须的微波吸收性能明显增加,在频率为 11.7 GHz 处反射率可达 17.5 dB 左右,而且最大吸收峰的频率随镍析出量的变化而改变,这样有利于实现吸收频带的展宽。

2.3 原位合成法

原位合成法是指在无机纳米粒子存在的体系中直接引入单体进行原位聚合。胡书春等^[20]通过在 T-ZnOw 表面原位合成磁性纳米颗粒的方法获得了磁性纳米材料改性的晶须并研究了其在 C 和 S 波段电磁损耗性能,合成后的晶须在保持原有四针状结构的同时,在其表面原位生成了磁性纳米颗粒。通过调节产物中磁性纳米颗粒的成分和含量,可制备具有超顺磁性、铁磁性等不同磁学特性的改性晶须。对磁性纳米材料改性前后 T-ZnOw 的介电和磁损耗角正切值的对比研究结果表明,在 C 和 S 波段改性后晶须在保持原有介电损耗性能的同时具有较好的磁损耗性能。

2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是指利用气态物质在固体表面上进行化学反应,生成固态沉积物的过程。夏宁博等^[21]通过化学气相沉积的方法利用五羰基铁热分解制备出铁包覆的 Fe/T-ZnOw。研究表明 Fe/T-ZnOw 同时兼具电损耗和磁损耗,电导率在 18~30 之间,电损耗在 8~12 之间,磁导率在 1.0~1.8 之间,磁损耗在 0.3~0.5 之间。和纯晶须相比,Fe/T-ZnOw 晶须的微波吸收性能明显增加,吸收曲线向低频移动,吸收峰值提高且有一定的吸收带宽。

2.5 共沉淀法

共沉淀法是指在溶剂中配成含有多种可溶性阳离子的盐溶液后,加入适当的沉淀剂形成不溶性共沉淀物,对沉淀物进行后处理得到所需粉体的方法。常笑蕾等^[22]采用共沉淀法制备了 T-ZnOw/ Fe_3O_4 复合物,对复合物形貌和结构进行分析和表征,确定了制备 T-ZnOw/ Fe_3O_4 复合物的最佳工艺条件。在该条件下制备的复合物由 ZnO 和 Fe_3O_4 晶体组成且形貌完整, Fe_3O_4 颗粒平均粒径在 19.99 nm 左右。黄小忠等^[23]使用 FeCl_2 、 FeCl_3 及二者的混合溶液对 T-ZnOw 进行改性实验,得到不同铁含量复合粉体。在改性之前利用正硅酸乙酯表面处理晶须,可以有效防止改性中酸性铁溶液对晶须的腐蚀,从而阻止铁酸锌的产生,相比直接使用铁溶液改性,可有效提高表面 Fe 的吸附含量。

3 展望

T-ZnOw 作为新型微波吸收材料,特有的四针状晶须结构使其表现出良好的微波吸收性能,而且加入晶须后能使材料整体表现出优异的综合性能。但是 T-ZnOw 在低频波段吸波效果比较差,必须要对其进行改性才能满足使用要求。在 T-ZnOw 表面包覆磁性层比单组分具有更好的吸波性能,获得的复合材料除表现出磁性材料以磁损耗为主的吸波机理和 T-ZnOw 以介电损耗为主的吸波机理外,也可表现出复合物空间四角针状结构所产生的吸波机理。虽然已有较多文献对 T-ZnOw 进行了论述,并在其吸波机理和吸波材料应用方面做了大量研究并取得了不少成果,但是对 T-ZnOw 磁改性研究方面起步较晚,所以还需对其进行大量研究工作。作为一种新型结构功能材料, T-ZnOw 对改善塑料、橡胶、涂料的减振降噪等性能具有明显的效果,另外在抗静电、导电、耐磨、防滑、塑料增韧和抗菌材料等方面都有着广泛的应用。

参考文献

- [1] 刘建华,等. 复合材料学报,2003,20(6):121-124.
Liu Jianhua, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(6):121-124.
- [2] 戴英,等. 北京科技大学学报,2002,24(2):200-202.
Dai Ying, et al. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(2):200-202.
- [3] 杨大锦,等. 有色金属,2011(1):37-40.
Yang Dajin, et al. Nonferrous Metals, 2011(1):37-40.
- [4] 陈尔凡,等. 硅酸盐学报,2001(2):151-155.
Chen Erfan, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001(2):151-155.
- [5] 陈加希,等. 中国稀土学报,2010,28(1):322-327.
Chen Jiashi, et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(1):322-327.
- [6] 马泽宇,等. 半导体技术,2008,33:357-360.
Ma Zeyu, et al. Semiconductor Technology, 2008, 33:357-360.
- [7] 张虎,等. 材料导报,2012,26(15):38-47.
Zhang Hu, et al. Journal of Materials, 2012, 26(15):38-47.
- [8] 周祚万,等. 安全与电磁兼容,2009(2):62-64.
Zhou Zuowan, et al. Safety & EMC, 2009(2):62-64.
- [9] 周祚万,等. 功能材料,2002,33(1):55-57.
Zhou Zuowan, et al. Functional Materials, 2002, 33(1):55-57.
- [10] 郭岚,等. 无机化学学报,2007,23(7):1 251-1 254.
Guo Lan, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(7):1 251-1 254.
- [11] Liu J H, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20 (6):121-124.
- [12] Liu J H, et al. Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004, 30 (9):822-825.
- [13] 楚珑晟,等. 功能材料,2006,37:47-49.
Chu Longsheng, et al. Functional Materials, 2006, 37:47-49.
- [14] 胡书春,等. 磁性纳米改性氧化锌晶须及其制备方法:中国, CN1712577A[P]. 2005-12-28.
Hu Shuchun. Magnetic nanometer zinc oxide whisker and its preparation methods: China, CN1712577A[P]. 2005-12-28.
- [15] 黄婉霞,等. 功能材料与器件学报,1999,3(4):259-262.
Huang Wanxia, et al. Journal of Functional Materials and Devices, 1999, 3(4):259-262.
- [16] Hu S H, et al. Journal of Crystal Growth, 2006(287):54-57.
- [17] 李松海,等. 物理化学学报,2004,20(11):1 359-1 393.
Li Songhai, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(11):1 359-1 393.
- [18] 于美,等. 无机化学学报,2011,27(9):1 743-1 747.
Yu Mei, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(9):1 743-1 747.
- [19] 于美,等. 材料工程,2009(1):28-36.
Yu Mei, et al. Journal of Materials Engineering, 2009(1):28-36.
- [20] 胡书春,等. 功能材料,2006,37:980-982.
Hu Shuchun, et al. Functional Materials, 2006, 37:980-982.
- [21] 夏宁博,等. 安全与电磁兼容,2009(1):57-59.
Xia Ningbo, et al. Safety & EMC, 2009(1):57-59.
- [22] 常笑蕾,等. 材料导报,2009,23(4):78-81.
Chang Xiaolei, et al. Materials Review, 2009, 23(2):78-81.
- [23] 黄小忠,等. 材料导报,2011,25(14):35-38.
Huang Xiaozhong, et al. Materials Review, 2011, 25(7):35-38.

新型溶剂旨在减少塑料垃圾填埋

美国杨百翰大学的多名学生共同组建了一家名为 Inviroment LLC 的公司,推广一项能促进塑料废弃物在填埋后三年内分解的技术。该项创新技术目前正在申请专利。

该公司计划利用一种名为 Plas Tek 的商标产品来处理塑料废弃物,且已参加了多个商业计划比赛。他们在今年 4 月的美国能源部全国清洁能源商业计划大赛中获得地区赛优胜,赢得了 10 万美元的奖金。

该公司的网站称, Plas Tek 是一种由天然生成的化合物制成的化学溶剂。

“在对垃圾做填埋处理时,把 PlasTek 喷洒到垃圾上。Plas Tek 会产生催化反应,促使废塑料在数月内分解,而未经处理的废塑料通常需要几百年才能分解。” Inviroment 公司称,其产品可将填埋场的垃圾每年减少 13%~20%,产生的甲烷还可以作为可再生能源出售。

Inviroment 公司目前仍处于概念阶段,但几位合伙人正在筹备一个网站,并继续参与各种比赛以寻找投资。

接下来仍有许多研发工作有待展开。他们计划今年秋天在填埋场进行先导性试验,并希望该产品能够在 2014 年中投放市场。
(慧聪塑料网)