

纳米钴铁氧体吸波材料的研究进展

高明星¹,景红霞^{1*},王星梅¹,裴王军²

(1. 中北大学理学院化学系,山西太原030051; 2. 晋西工业集团表面处理厂,山西太原030027)

摘要:分析了国内外纳米钴铁氧体的研究现状和发展趋势,总结出对纳米钴铁氧体吸波材料进行掺杂、复合可以有效提高其吸波性能,并对纳米钴铁氧体的发展前景进行了展望。

关键词:纳米钴铁氧体;吸波性能;掺杂;复合

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0025-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.007

Development of nano-cobalt ferrite absorber

GAO Ming-xing¹, JING Hong-xia^{1*}, WANG Xing-mei¹, PEI Wang-jun²

(1. Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Branch Factory of Surface Treatment, Jinxi Industries Group, Taiyuan 030027, China)

Abstract: The current situation and development trends of nano-cobalt ferrites at home and abroad are analyzed. The doping and compounding of nano-cobalt ferrite to improve its wave-absorption property are summarized. The prospects for the development of nano-cobalt ferrite in the future are also proposed.

Key words: nano-cobalt ferrite; wave-absorption properties; doping; compound

研究和开发电磁辐射防护材料及军事装备隐身材料,已成为材料学者们所关注的焦点。纳米钴铁氧体(CoFe_2O_4)是吸波性能优异的材料之一,具有较高的矫顽力、磁晶各向异性,良好的饱和磁化强度,较大的磁致伸缩、电子绝缘性,化学稳定性好以及低成本等优点。但是,单一的钴铁氧体在低频段吸波频带不够宽,密度大,随温度的升高吸波性能会减弱。近年来,国内外学者主要通过用+2价和+4价的金属离子来替代钴铁氧体中的 Fe^{3+} ,或是引入稀土离子控制其磁性能,或与其他类型的吸波材料复合,以获得吸收强度大、频带宽、密度小的吸波材料。本文中对纳米钴铁氧体做了一个较为详尽的研究,并展望未来钴铁氧体吸波材料的发展前景。

1 纳米钴铁氧体的掺杂

1.1 稀土掺杂

由于稀土离子具有较大的半径、特殊的电子结构及性能,磁性电子(4f电子)多处于较内壳层,受晶体场作用的影响较小,晶体结构对称性较低,磁晶各向异性高,磁光效应强,因而,添加稀土离子具有如下优点:①用半径较大的稀土离子来取代部分半径较小的 Fe^{3+} 后,使晶格常数变大,导致晶格发生畸变,提高介电损耗。②使晶格的平均粒径增大,减

少晶界的电阻率,从而减少整个晶体的电阻率,提高涡流损耗。③掺杂适量的稀土离子,提高晶体的磁晶各向异性以及矫顽力,从而提高其磁滞损耗。

1999年,Cheng等^[1]用溶胶-凝胶法最早合成稀土掺杂纳米 CoFe_2O_4 薄膜,研究表明,掺Tb离子的纳米薄膜矫顽力增大,磁光效应增强。

2008年,Rashad等^[2]用溶胶-凝胶法合成稀土Sm离子掺杂的 CoFe_2O_4 纳米晶,研究表明,随Sm离子掺杂量及温度从400~1000℃的增加,使晶粒的磁晶各向异性以及晶格畸变增大,进而增大其磁性能。

2012年,黄豹^[3]采用溶胶-凝胶法合成了钴铁氧体,并研究了稀土掺杂对钴铁氧体纳米磁性材料样品($\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$, RE = La, Pr, Sm, Gd, Dy; $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$)的结构和磁性能的影响,研究表明,稀土元素离子掺杂具有细化晶粒的作用,最小的晶粒尺寸达38.6 nm,适量的稀土掺杂有利于提高钴铁氧体的矫顽力,降低比饱和磁化强度。

Ren等^[4]采用溶胶-凝胶-自燃烧法合成了 $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Zn}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$),研究表明,当La的掺杂量 $x = 0.02$,样品厚度为4 mm时,在1~12 GHz的频段范围内,最小反射损耗达-34 dB,小于-10 dB的频带宽达5.5 GHz。

收稿日期:2015-11-26

基金项目:国家自然科学基金项目(20871108,51272239)

作者简介:高明星(1990-),女,硕士生;景红霞(1982-),女,博士,副教授,研究方向为超细材料制备及应用,通讯联系人,0351-3923197, jhx820215@126.com。

2013 年,刘晓霞等^[5]采用沸腾回流法成功制备了 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合吸波材料,在 0~6 GHz 频率范围内,当稀土元素 La 的掺杂量 $x=0.07$ 时,在频率为 5 833 MHz 处,最小反射损耗值达到 -12.0 dB,小于 -10 dB 的频宽为 447 MHz,小于 -5 dB 的频宽为 1 414 MHz,可应用在微波吸收领域。

1.2 纳米钴铁氧体与金属离子的掺杂

导电金属粉末介电损耗较大,在电磁波作用下,产生涡流。铁氧体产生磁损耗,将 2 种物质掺杂在一起,可以提高复合材料的吸波性能。

侯育花^[6]首先用非磁性 Zn (Cd) 离子替代 CoFe_2O_4 中的 Co 离子,并采用第一性原理方法系统研究了 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}(\text{Cd})_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1.0) 的电子结构和磁性能。结果表明,当 Zn(Cd) 离子完全替换 Co 离子之后,晶格常数增大了 1.47% (5.13%)。同时,用稀土元素离子掺杂钴铁氧体,实验结果分析表明,在满足掺杂稀土元素的原子百分比 $\leq 12.5\%$ 时,导致晶格畸变和颗粒细化,提高了体系的总磁矩。

Chien - Yie 等^[7]通过固相反应法制备了 $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体颗粒,研究结果表明,Mn 掺杂的钴铁氧体较纯的钴铁氧体有更低的阻抗特性,所以吸波性能会更好。

Kishwar 等^[8]采用共沉淀法制备了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$),当样品的厚度为 1.5 mm,在 1~3 GHz 频段范围内,最强吸收峰位于 2.5 GHz 处,此时最小反射损耗达 -18 dB。在微波天线的应用方面,Ni 取代的钴纳米铁氧体是优良的磁-介电材料。

Li 等^[9]采用静电纺丝技术合成了 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NCZFO) 纳米纤维/硅橡胶复合物,当厚度为 4.5 mm 时,相应涂层的吸波能力最强,吸收峰位于 6.6 GHz 处,此时最小反射损耗达到 -56.9 dB。样品厚度在 3.0~5.0 mm,最小反射损耗均低于 -20 dB (即吸收率超过 99%),反射损耗小于 -20 dB 的吸收频率宽的范围为 3.6~11.7 GHz,几乎覆盖整个 C 波段(4~8 GHz)和 X 波段(8~12 GHz)。

Asghari 等^[10]采用化学共沉淀法制备了 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$),当样品厚度为 2.1 mm,掺杂量 $x=0.3$ 时,在 1 MHz~3 GHz 频段范围内,最小反射损耗位于 2.45 GHz 处,损耗值达 -18 dB。

1.3 金属离子和稀土离子同时掺杂纳米钴铁氧体

金属离子和稀土离子同时掺杂,一方面金属离子掺杂可以调控复合材料的介电常数;另一方面稀土离子的掺杂可以调节复合材料的磁导率;通过这 2 个参数的协调,可以更好地实现复合材料的阻抗匹配,进而提高其吸波性能。

袁光柏^[11]研究了铜钴掺杂铁氧体 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$,结果表明,未掺入钆的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的颗粒尺寸主要分布在 1~2 μm (42%),颗粒大小也不均匀,当掺入钆以后颗粒尺寸明显变均匀。未掺入钆的小颗粒尺寸占 13%,而掺杂之后小颗粒尺寸占的比例明显增大(46%)。说明钆的掺入使得样品的颗粒得到细化,而且随着掺入量的增加矫顽力也增大。

张磊等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了掺 La 的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.24}\text{Zn}_{0.36}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$,研究结果表明,当 $x=0.07$,将样品制成规格为 20 mm \times 9.8 mm \times 1 mm 的矩形时,在 8.2~12.5 GHz 出现 2 个吸收峰,第一个吸收峰的位置位于 9.49 GHz 处,最小损耗值为 -21.47 dB;第二个吸收峰的位置位于 11.48 GHz 处,最小损耗值为 -20.15 dB。几乎在整个频段内吸收量都小于 -10 dB,在 -15 dB 处,频带宽为 1.65 GHz。

2 纳米钴铁氧体的复合

2.1 纳米钴铁氧体与吸波材料碳基铁粉复合

纳米钴铁氧体容易实现阻抗匹配,但是对进入介质内部的微波吸收能力不佳,而碳基铁粉具有较低的电导率,存在能够自由移动的电子,可以在外电场下产生电导电流,进而可以将一部分电能损耗转化为热能,弥补了钴铁氧体内部衰减能力弱等不足,而且具有微波磁导率高、温度稳定性好等特点,弥补了纳米钴铁氧体温度稳定性差等缺点。

Liu 等^[13]制备了 CoFe_2O_4 /碳基铁双层吸波材料,研究结果表明,当复合涂层 CoFe_2O_4 和碳基铁的厚度分别为 2.4、0.5 mm 时,在 8.6~18 GHz 范围内,反射损耗低于 -10 dB 的吸收频带宽达 9.4 GHz,覆盖整个 X 波段(8.2~12.4 GHz)和 K 波段(12.4~18 GHz)。1947 年英国海军研究的用于减弱舰船天线及桁端绕射的“铁氧体-碳基铁-天然橡胶”吸波材料,至今作为一项标准用于所有英国的船只。

2.2 纳米钴铁氧体与碳材料复合

由于碳材料的电导率高,机械强度高,随碳材料

的加入会提高复合材料的介电常数和磁导率的虚部,而虚部的增大有利于提高复合材料对电磁波的损耗能力,同时,随碳材料的加入,涂层表面的电损耗功率密度会增大,而涂层的吸波性能又与电损耗功率密度呈正相关^[14],进而实现阻抗匹配,提高复合材料的吸波性能。其中石墨烯具有特殊的二维结构,优异的电子、机械和热性能,而且电损耗较大,密度比较低,即对电磁波的吸收主要是通过介电损耗,但是磁损耗较弱。满足高效的阻抗匹配的先决条件是材料同时具有电、磁损耗,而铁氧体在微波段具有良好的磁损耗,将2种损耗型的物质复合到一起可以有效提高其界面极化和电磁损失,进而提高复合物的吸波性能。

郭磊等^[15]采用水热法制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$,其复介电常数及复磁导率实部较小且虚部较大,表现出较好的吸波性能;当厚度为1.5 mm时,低于-10 dB的频宽为2.5 GHz,最大吸收峰值达-35 dB。

陈明东等^[16]采用溶胶-凝胶制备了以柠檬酸配合物形成的钴铁氧体(CoFe_2O_4),并将其与碳纳米管混合均匀,制得含不同质量分数碳纳米管/ CoFe_2O_4 的复合材料。厚度仅为1 mm的涂层,在2~18 GHz范围内,单纯的 CoFe_2O_4 反射损耗均大于-1 dB,当碳纳米管的质量分数为20%时,微波反射峰位于18 GHz处,损耗值达-19.2 dB,小于-10 dB的有效频宽达3.1 GHz。当碳纳米管质量分数为30%时,微波反射峰位于9.8 GHz处,损耗值约为-5.4 dB,而且吸收峰很宽。即随碳纳米管含量的增加,反射峰位置向低频移动,且反射峰变宽。Li等^[17]制备了LPA-SWCNT/ CoFe_2O_4 ,其中LPA-SWCNT和 CoFe_2O_4 分别采用低压电弧放射和柠檬酸溶胶凝胶-自蔓延燃烧法制得。研究表明,由于碳纳米管(CNT)的密度低和导电性高,表现出良好的吸收性能,当LPA-SWCNT掺入量为10%,复合材料的厚度为2 mm时,微波反射峰位于12.9 GHz处,最小反射损耗值达-30.7 dB,从7.2 GHz开始,有效吸收频带宽低于-10 dB,较单一的钴铁氧体具有更好的吸波性能。

吴小雨等^[18]通过原位共沉淀法将 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 均匀共沉淀在氧化石墨表面的同时,氧化石墨被原位热还原,制备出 CoFe_2O_4 -石墨烯(CFO-GN)纳米复合材料。结果表明, CoFe_2O_4 质量分数分别为74.53%、88.62%的 CoFe_2O_4 -石墨烯纳米复合材料,当厚度为2 mm,反射峰位置在4.8 GHz和

4.1 GHz处时,反射损耗分别可达-12.4 dB和-11.0 dB,反射损耗在-5 dB以下的频宽约为4.3 GHz和2.0 GHz。其中含量较大的石墨烯的复合材料介电损耗更强,反射损耗强度较大,吸收频带较宽,具有更好的微波吸收性能。

Zhang等^[19]制备了 $\text{Grphene}/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米片,研究了材料厚度对微波的吸收性能,当复合材料的厚度为4.9 mm时,微波反射峰位于6.24 GHz处,最小反射损耗值达-62.8 dB。当改变样品厚度(2~6 mm)时,小于-10 dB的频带宽几乎覆盖了2~18 GHz整个范围。

Li等^[20]采用两步合成法,即水热法和共沉淀法制备了 $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料,较单一的 CoFe_2O_4 反射损耗更大,当其配比为1:5时,复合材料在微波段的最小反射损耗达-8.8 dB。

Zhang等^[21]用蒸汽扩散法合成了 CoFe_2O_4 /石墨烯复合材料,研究表明,当样品厚度为2 mm,在2~18 GHz微波段,其最小反射损耗出现在10.9 GHz处,损耗值达-39 dB,小于-10 dB的频带宽为4.7 GHz。

2.3 纳米钴铁氧体与导电聚合物复合

在微波段,钴铁氧体的介电损耗较小,主要以磁损耗为主,为了增加它的介电损耗,导电聚合物具有较高的电导率及介电稳定性,将无机磁性纳米粒子钴铁氧体与其复合制成无机/有机多元纳米复合材料,由于其存在表面效应、量子效应及协同作用,可实现对复合材料电和磁性能的有效调控,具有单一无机纳米材料无法取代的优势。

蒋军军等^[22]利用配位-氧化聚合-水热法及再经酸掺杂制备了 $\text{PAn}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$,研究了不同反应物配比对吸波性能的影响,当复合物电导率为0.43 S/cm,最佳配比 CoFe_2O_4 质量分数为8.86%,复合物厚度为3.2 mm时,在9.23 GHz处出现最小反射损耗,其值为-51.81 dB,小于-10 dB的带宽为3.69 GHz。

Liu等^[23]合成了 $\text{GN}/\text{PEDOT}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒,研究表明,当复合材料的厚度为2.4 mm,在9.4 GHz处存在最小反射损耗,损耗值达-43.2 dB,而且在3.2 GHz处,损耗值就超过了-10 dB,吸收频带宽。并展望三元纳米复合材料将是一种很有发展前景的吸波材料。

3 总结与展望

目前,纳米钴铁氧体作为吸波材料在高频段应

用得较多,而研究应用在低频段领域的却很罕见,而且不同形态的单一钴铁氧体对电磁波的吸收频段主要分布在 6 ~ 12 GHz,其在低频段吸波性能较差,但是可以通过复合或掺杂使得复合材料的电磁参数得到较好匹配,使吸收峰向低频方向移动,拓宽吸波带宽,并且使吸波性能大大提高。目前生活中使用频率在 6 GHz 以下的电磁波较多,如家用微波炉、电热毯、电视、电脑、手机等日常生活用品。为了解决这一问题,有必要对复合或掺杂钴铁氧体作为在低频段的吸波材料做进一步深入研究。同时为了满足吸波材料“薄、轻、宽、强”等要求,未来的发展方向可以朝着以下方面进行。

(1) 化学组成。磁晶各向异性场来源于铁氧体四面体和八面体中的磁性离子在非对称晶场中的择优取向,因此可以用离子替代的办法来控制磁晶各向异性场的大小。钴铁氧体晶体的结构对称性较高,而磁晶各向异性与晶体的对称性有关,因而其磁晶各向异性较小,即其自然共振频率小,为了解决这一问题,可以通过掺杂或置换来降低其晶体结构的对称性,进而增加其磁损耗。同时,化学组成的不同也可改变其介电常数,进而增加其介电损耗。

(2) 复合化。将以磁损耗为主的钴铁氧体与介电损耗型材料如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物、羰基铁等复合,可以有效调控其电磁参数,实现两者的协同互补,提高吸波材料的吸波性能。

参考文献

[1] Cheng Fuxiang, Liao Chunsheng, Kuang Junfeng, *et al.* Nanostructure magneto-optical thin films of rare earth (RE = Gd, Tb, Dy) doped cobalt spinel by sol-gel synthesis [J]. *Applied Phys*, 1999, 85(5): 2782 - 2786.

[2] Rashad M M, Mohamed R M, El-Shall H. Magnetic properties of Nanocrystalline Sm-substituted CoFe_2O_4 synthesized by citrate precursor method [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 98: 39 - 46.

[3] 黄豹. 钴铁氧体纳米磁性材料的制备及磁性能研究 [D]. 杭州: 中国计量学院, 2012.

[4] Ren Xiaohu, Xu Guangliang. Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites doped with La^{3+} [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 354: 44 - 48.

[5] 刘晓霞, 李巧玲, 武润平. 镍钴铁氧体/碳纳米管复合吸波材料的制备及表征 [J]. 2013, 41(3): 63 - 65.

[6] 侯育花. 尖晶石型钴铁氧体及磁铅石型钴铁氧体的第一性原理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

[7] Chien-Yie Tsay, Yi-Hsiang Lin, Shien-Uang Jen. Magnetic, magnetostriuctive, and AC impedance properties of manganese substituted

cobalt ferrites [J]. *Ceramics International*, 2014, 41: 5531 - 5536.

[8] Kishwar Khan. Microwave absorption properties of radar absorbing nanosized cobalt ferrites for high frequency applications [J]. *J Supercond Nov Magn*, 2014, 27: 453 - 461.

[9] Li Jiale, Xiang Jun, Ye Qin. Microwave absorption properties of double-layer absorbing coatings based on $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and BaTiO_3 nanofibers [J]. *Journal Inorganic of Materials*, 2015, 30(5): 479 - 486.

[10] Asghari Maqsood, Kishwar Khan. Structural and microwave absorption properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) nanoferrites synthesized via co-precipitation route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 3393 - 3397.

[11] 袁光柏. 稀土掺杂铜钴铁氧体的磁性能和穆斯堡尔谱研究 [D]. 桂林: 广西师范大学, 2014.

[12] 张磊, 丁铁柱, 尚涛, 等. $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.24}\text{Zn}_{0.36}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 铁氧体微波吸收特性的研究 [J]. *稀土*, 2011, 32(5): 35 - 38.

[13] Liu Yuan, Liu Xiangxuan, Wang Xuanjun. Double-layer microwave absorber based on CoFe_2O_4 ferrite and carbonyliron composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 584: 249 - 253.

[14] Ali Ghasemi. Remarkable influence of carbon nanotubes on microwave absorption characteristics of strontium ferrite/CNT nanocomposites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323: 3133 - 3137.

[15] 郭磊, 王普红, 李志军, 等. $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合材料的水热法制备及微波吸收性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(6): 213 - 215.

[16] 陈明东, 揭晓华, 於黄忠, 等. 碳纳米管/钴铁氧体复合材料的吸波性能及其优化 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(2): 487 - 492.

[17] Li Guo, Sheng Leimei, Yu Liming. Electromagnetic and microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes and CoFe_2O_4 nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, 193: 153 - 159.

[18] 吴小雨, 李松梅, 刘建华, 等. CoFe_2O_4 -石墨烯纳米复合材料的制备及微波吸收性能 [J]. *无机材料学报*, 2014, 29(8): 847 - 849.

[19] Zhang Xiang. Hierarchical structures of graphene@ CoFe_2O_4 @ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanosheets; Synthesis and excellent microwave absorption properties [J]. *Materials Letters*, 2015, 158: 380 - 383.

[20] Li Hong, Li Yushan, Liu Hongyan. Preparation and microwave absorbing properties of $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2014, 36(1): 29 - 31.

[21] Zhang Shenli, Jiao Qingze, Hu Ju. Vapor diffusion synthesis of rugby-shaped CoFe_2O_4 /graphene composites as absorbing materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 630: 195 - 201.

[22] 蒋军军, 杨春明, 王洪波. 配位-氧化聚合-水热法制备聚苯胺/ CoFe_2O_4 纳米复合物及其微波吸收性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(2): 402 - 408.

[23] Liu Panbo, Huang Ying, Zhang Xiang. Preparation and excellent microwave absorption properties of ferromagnetic graphene/poly(3,4-ethylene dioxy thiophene)/ CoFe_2O_4 nanocomposites [J]. *Powder Technology*, 2015, 276: 112 - 117. ■