

纳米微波吸收剂研究现状与进展*

邓建国 王建华 贺传兰

(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

文 摘 介绍了纳米材料作为微波吸收剂的基本原理及其优异的吸波性能。综述了纳米材料(纳米金属粉,纳米铁氧化物及其复合物)作为吸波材料损耗介质的国内外最新研究进展及发展趋势。展望了高性能的纳米吸波材料今后的发展前景。

关键词 吸波材料,损耗介质,吸收剂,铁氧化物

Study and Development of Nanometer Microwave-absorbing Agents

Deng Jianguo Wang Jianhua He Chuanlan

(Institute of Chemical Materials, CAEP Mianyang 621900)

Abstract The mechanism and excellent properties of nanometer materials as microwave-absorbing agents are presented. Nanometer agents (including nanometer metal powder, nanometer iron oxide and its composite) as loss substance in radar absorbing materials are reviewed. Developing prospect of the nanometer microwave absorbing agents is also discussed.

Key words Radar absorbing material (RAM) ,Loss substance ,Absorbing agent ,Iron oxide

1 前言

现代无线电技术和雷达探测系统的迅猛发展,极大地提高了飞行器探测系统的搜索、跟踪目标的能力。传统的作战武器系统所受到的威胁越来越严重,隐身技术作为提高武器系统生存、突防,尤其是纵深打击能力的有效手段,谋求武器装备的隐身化已成为军事强国角逐军事高新技术的热点之一^[1,2]。现代化战争对吸波材料的吸波性能要求越来越高,一般传统的吸波材料难以满足需要。纳米材料由于具有量子尺寸效应、宏观量子隧道效应以及界面效应等作用,使其在光、电、磁等物理性质发生质的变化,不仅磁损耗增大,而且兼具吸波、透波、偏振等多种功能,并且可以与结构复合材料或结构吸波材料复合。纳米吸波材料在具有良好的吸波性

能的同时,兼备了宽频带、兼容性好、质量轻、厚度薄等特点,是一种极有发展前途的隐身材料。据文献[3]报道,纳米复合材料多层膜在 10 dB 的吸收水平上,频宽为 2 GHz,几十纳米厚的膜的吸波性能相当于几十微米厚通常吸波材料的吸波效果,从而在军事上可望提高战略飞行器的突防能力。目前,被称为“超级黑”的吸波材料,对雷达波的吸收可达 99%,专家分析该材料可能为纳米材料。

2 纳米材料的吸波机理^[4,5]

金属、金属氧化物在细化为纳米粒子时,比表面积增大,处于颗粒表面的原子数越来越多,悬挂键增多,界面极化和多重散射成为重要的吸波机制。当金属或金属氧化物粒子的尺寸下降至纳米范围内某一值时,金属粒子费米面附近电子能级由准连续变

收稿日期:2001-06-03

*中国工程物理研究院预研基金资助项目:20 010 594

邓建国,1971 年出生,助理研究员,主要从事微波吸收剂的合成、表征及应用等研究工作

为离散能级,并且纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据的分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,使得能隙变宽。量子尺寸效应使纳米粒子的电子能级发生分裂,分裂的能级间隔有些正处于微波的能量范围内,从而导致新的吸波通道。同时,当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长、超导态的相干长度或磁场穿透深度相等或更小时,晶体周期性边界条件将被破坏,非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近的原子密度减小,导致材料的声、光、电、磁、热力学等特性出现异常,如光吸收增加、磁性能增强等,从而使研制多波段兼容的电磁波吸收材料成为可能。另外,磁性纳米粒子具有较高的矫顽力,可引起大的磁滞损耗。在电磁场的辐射下,材料中的原子、电子运动加剧,促使磁化,使电磁能转化为热能,从而增加了对电磁波的吸收。

3 金属纳米微波吸收剂

金属磁性材料具有很高的饱和磁化强度,一般比铁氧体高四倍以上,可获得较高的磁导率和磁损耗,且磁性能具有高的热稳定性。金属纳米粉对电磁波特别是高频至光波频率范围内的电磁波具有优良的衰减性能,但其吸收机制目前尚不清楚。一般认为,它对电磁波能量的吸收由晶格电场热振动引起的电子散射、杂质和晶格缺陷引起的电子散射以及电子与电子间的相互作用三种效应决定^[6]。近年来人们对金属纳米吸波材料进行了大量的研究工作,陈利民等^[7]研究了平均粒径大小为 10 nm 的 (Fe, Ni) 合金的微观结构和微波吸收特性,该材料在厘米波段和毫米波段均具有优异的微波吸收性能,最高吸收率可达 99.95%,且该研究获得了专利。同时,金属 Al、Co、Ti、Cr、Nd、Mo、18-8 不锈钢等^[7]的超细粉作为微波吸收剂也有报道。法国研制的金属纳米微屑作填充剂的微波材料在 50 MHz 至 50 GHz 都有良好的吸波性能。但是金属吸波介质具有自身的缺点^[8,9]:磁损耗不够大,磁导率随频率的升高而降低比较慢,对频率展宽不利,化学稳定性差,耐腐蚀性能不如铁氧体,需进一步加以研究和探索。

4 纳米铁氧体微波吸收剂及其复合吸波介质材料

铁氧体以其较高的 μ_r 值特别是较高的 μ_i 值、低廉的制备成本,而成为最常用的微波吸收剂。不足之处是其密度大,温度适应性差,大多数铁氧体的特征峰落在 0.25 GHz ~ 3 GHz 内,见图 1^[6];因此虽

在微波某几个频带内可供设计选用的铁氧体很多,但在 X、Ku 波段的铁氧体吸收剂则需要加以选择和深入的研究。铁氧体微波吸收剂的纳米化和纳米铁氧体与导电聚合物复合而成的纳米复合物微波吸收剂是很有前途的新兴隐身材料。

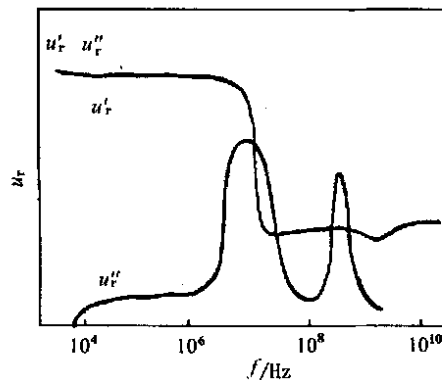


图 1 铁氧体磁导率的一般曲线

Fig. 1 Permeability curve of Fe_3O_4

以往应用的传统铁氧体吸波介质均是采用烧结铁氧体,虽然在对其进行了广泛的研究和改进后,性能得到了一定的提高,但在以下几个方面仍存在问题^[10]:(1)对单一铁氧体吸波介质来说,就目前的研究水平进一步提高磁导率有较大的困难;(2)铁氧体 X-ray 理论密度一般为 5.0 g/cm^3 左右,松装密度为 $0.6 \text{ g/cm}^3 \sim 2 \text{ g/cm}^3$,进一步降低有较大困难;(3)铁氧体吸收剂的温度稳定性差。近年来人们从多个方面对铁氧体类电磁波损耗介质进行了广泛而又深入的研究,主要集中在铁氧体及改性铁氧体的纳米化和铁氧体与其它材料复合的纳米微波损耗介质等两个方面。

中国科技大学曾恒兴^[11]按 T. Taknda 提供的氧化铁微晶生成相图(见图 2),分别讨论了针形和纺锤形 - FeOOH 纳米微晶及 Fe_3O_4 超微粉的生长机制,提出上述两种微晶形成过程均属于“溶解—析出”机制,并讨论了 FeOOH 和 Fe_3O_4 微晶的生成条件。其它有关磁性铁氧体 Fe_2O_3 纳米微粒的合成及其性能的研究文献较多^[12~15]。

笔者所在的研究小组^[16]用沉淀—氧化法合成了粒径在 20 nm ~ 80 nm 范围内的,粒径可调、分布窄的聚合物包覆的 Fe_3O_4 微球,并对其性能和应用进行了探索,进一步研究了 Fe_3O_4 /聚苯胺纳米复合材料的微波吸收性能。王晓红等^[17]用化学共沉淀宇航材料工艺 2002 年 第 5 期

法制备了平均粒径为 5 nm 的 Fe_3O_4 超微粒子,并研究了该超微粒子的磁性能、粒度与工艺条件的关系。浙江大学的韩志萍等^[18]合成了纳米 Fe_3O_4 粒子,并对其粒径及分布作了较为深入的研究,讨论了在测定时分散剂的种类和浓度对测定结果的影响。四川大学的黄婉霞等^[19]对粒径为 10 nm 和 100 nm 两种 Fe_3O_4 微粒在 1 MHz ~ 1 GHz 频率范围内的电磁波吸收性能进行了研究,认为随着微波频率的增加,纳米级 Fe_3O_4 的吸波能力逐渐增加,但 10 nm Fe_3O_4 的吸波能力大于 100 nm 的吸波能力,且粒度越小,磁损耗越大,吸波效能越高,见图 3 和图 4。北京理工大学的刘颖等^[20]则探索了平均粒径及磁性能不同的 Fe_3O_4 超微粉的制备方法。

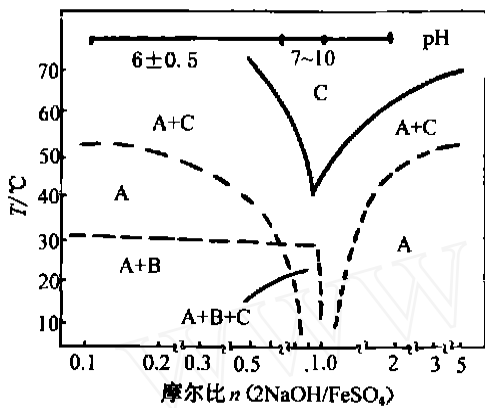


图 2 铁氧体微晶的生成相图

Fig. 2 Synthetic phase graph of Fe_3O_4 microcrystal
A 为 $-\text{FeOOH}$; B 为 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$; C 为 Fe_3O_4 。

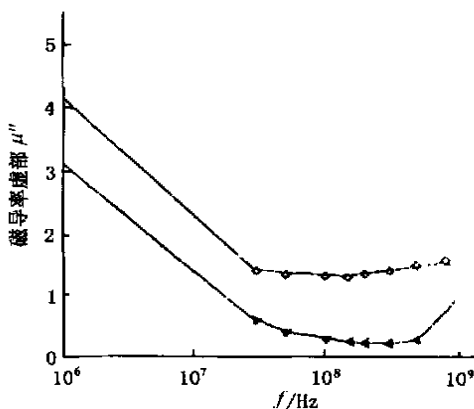


图 3 两种粒度的纳米 Fe_3O_4 的 μ'' 与 f 的关系

Fig. 3 Dependence of μ'' on f of two nanometer sized Fe_3O_4
—10 nm; —100 nm。

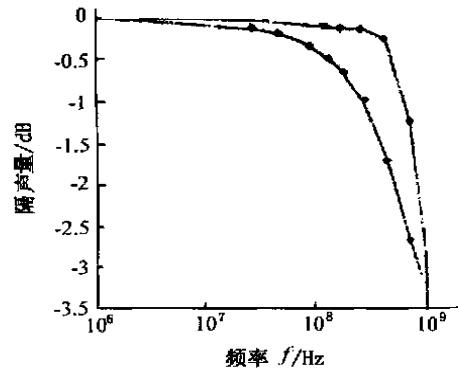


图 4 两种粒度的纳米 Fe_3O_4 的 R 与 f 的关系

Fig. 4 Dependence of R on f of two nanometer sized Fe_3O_4
—10 nm; —100 nm。

实验证明,在铁氧体晶格中用其它一些金属离子代替铁离子后将改变它的电磁性能。中国科学技术大学丁明等^[21]综述了 Fe_3O_4 和 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$ 和其它一些放射金属元素)的形成条件、晶体结构等。认为共沉淀获得的复合氧化物的磁性能大小受到 NaOH 含量多少和反应温度的影响。韩志萍等^[22]通过化学共沉淀法制备了粒径为 20 nm ~ 30 nm,饱和磁化强度、矫顽力比 Fe_3O_4 高近 3 倍的 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米晶,并讨论了制备条件对粒径和磁性能影响,认为反应温度对粒径的影响不大,对磁性能却有较大的影响(图 5 和图 6)。Adam. I. Rondinone 等^[23]合成了尖晶石类铁氧体 CoFe_2O_4 ,并测试了其磁性能,探讨了其晶体结构、测试温度对磁性能的影响,研究了饱和磁化率与平均粒径的关系。

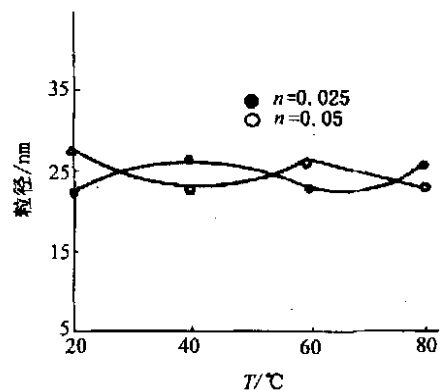


图 5 反应温度对 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 粒径的影响

Fig. 5 Influence of reaction temperature on particle diameter
of $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$
 $n = \frac{\sum[\text{Cr}^{3+}]}{\sum[\text{Fe}]}$

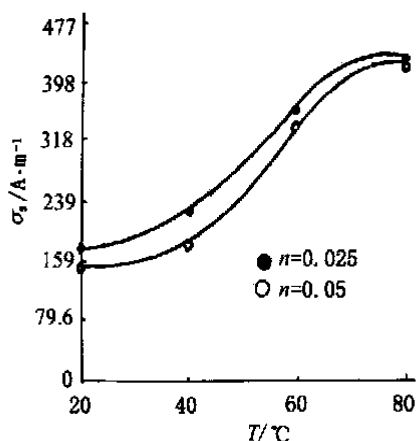


图 6 反应温度对磁性能的影响

Fig. 6 Influence of reaction temperature on magnetic property

$$n = \frac{\sum[\text{Cr}^{3+}]}{\sum[\text{Fe}]}$$

在对纳米铁氧体吸收剂进行研究的同时,人们也从各方面探索了超细铁氧体与其它材料复合形成的复合吸波介质材料,尤其是磁损耗型纳米铁氧体与电损耗型导电高分子聚合物复合材料的研究。这种复合材料从理论上说具有磁损耗和电损耗两种吸波功能,以及纳米微粒本身的吸波性能,从而可合成出质轻、宽频等性能优异的吸波介质材料。

黄婉霞等^[24]合成了 PZT/Ni-Zn 铁氧体复合吸波介质材料,并考察了该复合材料在 1 MHz ~ 1 GHz 之间的电磁特性,这种复合材料的复合介电常数和磁导率均可调。中科院北京化学所万梅香等^[25,26]将聚苯胺(PANI)溶于氮甲基吡咯烷酮(NMP)中,将之与含有表面活性剂的 Fe₃O₄ 水溶液混合的方法,合成了 PANI/纳米 Fe₃O₄ 复合吸波介质材料,并详细研究了复合物的导电性与 KOH 浓度和测试温度的关系,同时报道了复合吸波材料的磁性能。笔者所在的研究小组正致力于具有核壳结构的导电聚合物/铁氧体纳米复合吸波介质材料的研究,并取得了较好的进展。将具有磁损耗特性的改性铁氧体作为核,以具有电损耗特性的导电高分子聚合物为壳层材料的一种纳米复合物,它是将电损耗和磁损耗两种功能的材料组合起来,并发挥纳米粒子的量子尺寸效应对微波的吸收性能,有望制成高性能的微波吸收介质材料。

5 高性能吸波材料的展望

高度的军事敏感性和技术保密性使当前高性能的吸波介质的研究和应用情况的资料难于收集。但

是,世界各国都在竞相开发高性能的吸波材料。在未来战争中,只适合一二个相应频段的吸波介质将很难对今后的探测系统具有实战意义,发展多波段高性能隐身材料技术是今后吸波材料研究的努力方向。

参考文献

- 1 孟新强. 涂覆型 RAM 的研究现状和发展趋势. 现代防御技术, 2000; 28(1): 47
- 2 郭瑞萍. 国外陆军隐身技术发展动向. 国外兵器动态, 2000; (4): 1
- 3 张桂林等. 纳米材料及其技术的应用前景. 高技术通讯, 1993; (4): 33
- 4 张仲太等. 纳米材料及其技术的应用前景. 材料工程, 2000; (3): 42
- 5 汪家春等. 高速飞行器用新型轻质雷达隐身材料. 航天电子对抗, 2000; (1): 62
- 6 曾祥云等. 吸波材料(RAM)用损耗介质及 RAM 技术发展趋势. 材料导报, 1997; 11(3): 57
- 7 陈利明等. 纳米 (Fe, Ni) 合金颗粒的微观结构及其微波吸收特性. 兵器材料科学与工程, 1999; (4): 2
- 8 陆怀光等. 复合磁性吸收剂研究. 功能材料, 1995; 增刊: 266
- 9 焦桓等. 雷达吸收剂研究进展. 材料导报, 2000; 14(3): 11
- 10 邓龙江等. 磁性材料在 RAM 中的应用及其进展. 功能材料, 1999; 30(2): 118
- 11 曾恒兴. 氧化铁微晶的生长及其应用. 功能材料, 1993; 24(1): 14
- 12 Zolo R F et al. Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline - Fe₂O₃: a new optically transparent magnetic material. Science, 1992; 257(10): 219
- 13 杜惠等. 纳米 Fe₃O₄ 的合成与表征. 高等学校化学学报, 1997; 18(9): 1565
- 14 彭子飞等. 纳米 - Fe₂O₃ 磁粉的热稳定性. 材料研究学报, 1997; 11(3): 302
- 15 马子川. 亚铁盐氧化法合成纺锤形 - Fe₂O₃ 微粒条件的研究. 功能材料, 1998; 29(5): 465
- 16 高勇等. 纳米材料的性能及制备技术. 兵器材料科学与工程, 1997; (6): 64
- 17 王晓红等. 雷达吸波涂层胶粘剂的现状与发展. 高等学校化学学报, 1991; 12(5): 684
- 18 韩志萍. 反应型纳米级磁核聚烯烃类磁性高分子材料的研究 —— 纳米级 Cr_xFe_{3-x}O₄ 磁性载体的制备. 功能材料, 1996; 27(1): 81

- 19 黄婉霞等. 纳米级 Fe_3O_4 对电磁波的吸收效能研究. 功能材料, 1999;30(1):105
- 20 刘颖等. 平均粒径大小及磁性能不同的 Fe_3O_4 超微粉的制备. 功能材料, 1993;24(1):20
- 21 Mounen N et al. Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluid. J. Phys. Chem., 1996;100:1 867
- 22 韩志萍. 反应型纳米级磁核聚烯烃类磁性高分子材料的研究: ——纳米级 Fe_3O_4 超微粒的粒径分布测定. 功能材料, 1996;27(6):513
- 23 Liu Chao, Rondinone A J et al. Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. Pure Appl. Chem., 2000;72(1,2):37
- 24 黄婉霞等. PZT/Ni - Zn 铁氧体复合材料电磁特性研究. 功能材料, 1996;27(5):431
- 25 Meixiang Wan et al. Electrical and ferromagnetic behavior of polyaniline composite. Synthetic Metals, 1996;78:27
- 26 Meixiang Wan et al. Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1998;36:2 799

(编辑 李洪泉)

欢迎订阅 2003 年《材料导报》(月刊)

刊号:ISSN 1005-023X CN50-1078/TB 邮发代号:78-93 广告经营许可证:渝工商广许可号 020530 号

材料导报:由科学技术部高新技术发展及产业化司、国防科工委科技与质量司指导,科技部西南信息中心主办。1987年9月创刊,国内外公开发行。本刊信息量大,覆盖面广,是中国科技论文源统计期刊,CNKI期刊全文数据库收录期刊。

办刊宗旨:反映材料科技发展动态和国家宏观政策;跟踪原创国际科研新动向;评述材料研究进展及产业化进程;报道国内新材料和新技术的使用;探讨传统材料产业改造中的问题;跟踪WTO对中国材料及产业的影响;展示国家相关材料计划实施及研究开发新成果;促进高新技术新材料的发展及产业化;为我国材料科技起引导作用。

所设栏目:材料科技发展综述;新材料新技术介绍;材料产业论坛;材料研究论文;国际动态及快讯;博士论文摘要等。

读者对象:从事材料规划、决策的各级领导和管理人员;从事材料研究开发的科研工作者;有关大专院校师生;从事材料生产、应用和经营的工矿企业、公司的技术人员与领导等。

《材料导报》每月15日出版,每期20多万字,定价:10.00元/册

重庆市渝中区胜利路132号或重庆市2104信箱,材料导报社,邮编:400013

电话/传真:(023)63505701,E-mail:mat-rev@swic.ac.cn;mat-rev@163.com;Web:www.mat-rev.com

开户银行:重庆市商业银行七星岗支行

户名:重庆西信天元数据资讯有限公司(材料)

帐号:20109042028