



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190332 B

(45) 授权公告日 2013.03.13

(21) 申请号 201110081659.0

(22) 申请日 2011.04.01

(73) 专利权人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路  
17923 号

(72) 发明人 刘久荣 刘伟 王凤龙 邱松  
王新震 孔静 张孜君 何翠竹

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 赵会祥

(51) Int. Cl.

*C01G 49/08* (2006.01)

*G12B 17/02* (2006.01)

*H01F 1/36* (2006.01)

审查员 王晶晶

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

单分散纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种单分散纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料及其制备方法,所述四氧化三铁空心球是由单分散的尺寸为 300-900nm 的空心球组成,内部空心部分的直径约为 100-300nm,外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度约为 50-300nm。使用硫酸铁等前驱体,乙二胺等发泡剂,聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮之一或组合作为稳定剂,溶于三甘醇或乙二醇溶剂中,于 100-300℃ 反应 5-80 小时直接合成制得。所得纳米四氧化三铁空心球材料稳定性和均匀性好,具有良好电磁波吸收性能、耐腐蚀和抗氧化能力强,用作电磁波吸收材料。

1. 一种纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料的制备方法,所述纳米四氧化三铁空心球是由单分散的尺寸为 300-500nm 的空心球组成,所述空心球内部空心部分的直径为 100-200nm,所述空心球外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度为 100-150nm;

步骤如下:

使用硫酸铁或硝酸铁作为四氧化三铁的前驱体,醋酸铵或乙二胺作为产生气体软模板的发泡剂,聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮作为体系的稳定剂,上述前驱体、发泡剂、稳定剂按质量比(2-4):(1-2):(1-1.5)溶于三甘醇或乙二醇溶剂中,于 100-300℃反应 5-80 小时。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述反应的反应温度为 150-250℃,反应时间为 10-40 小时。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述前驱体、发泡剂、稳定剂的质量比为(2-3):(1-1.5):1。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述前驱体、发泡剂、稳定剂的质量比为 2:1:1。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于使用硝酸铁作为四氧化三铁的前驱体,醋酸铵作为发泡剂,聚乙烯醇作为稳定剂兼分散剂,上述原料依次按质量比 2:1:1 加入到 100ml 乙二醇溶液中于 180℃反应 15 小时制备得到单分散的纳米四氧化三铁空心球,空心球尺寸为 300-500nm,内部空心部分的直径为 100-200nm,外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度为 100-150nm;

用 VSM 磁力计对所合成的纳米四氧化三铁空心球样品进行表征的结果显示样品具有 91emu/g 的磁饱和磁化率,接近块体四氧化三铁的饱和磁化率 92emu/g,而矫顽力  $H_{c_j}$  高达 300 Oe。

## 单分散纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及到纳米四氧化三铁空心球磁性材料及其制备方法与应用,属于磁性和电磁波吸收材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着无线电技术的飞速发展,电磁波技术已经在军用和民用领域中占据了举足轻重的地位。在军用方面隐身技术一直是各国军事研究的热点,在民用方面由于微波辐射已经严重影响人类的健康因而电磁波屏蔽技术自然而然成为了一个研究热点。在这种背景下,电磁波吸收材料作为有效减少电磁波干扰的手段,能够把电磁波转换成其他形式的能量而衰减掉,也就成为了世界各国军事隐身技术和民用电磁波屏蔽领域研究的新方向。

[0003] 磁损失、介电损失和导电损失材料均可以用来作为电磁波吸收体,而磁损失材料成为当前研究的热点,因为从它可以制备出更薄的电磁波吸收体。对于磁性电磁波吸收材料,材料的磁导率和介电常数决定了它的吸收性能。作为传统的磁性电磁波吸收材料,铁氧体具有强磁性和低导电率,例如:  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  等已经得到人们广泛的研究和关注 [参见文献: J. Appl. Phys. 88, 348 (2000), J. Magn. Magn. Mater. 256, 340 (2003)]。但由于材料本身的 Snoek 局限性,铁氧体适用于 MHz 频率范围 [参见文献: Physica 14, 207 (1948)]。在高频率的 GHz 范围内,由于磁导率急剧减小,铁氧体在高频率范围中的吸收性能大大降低,导致其吸收层的厚度增加。然而金属磁体具有很高的饱和磁化率,它的 Snoek 局限性在很高的频率范围,即使在高频的范围中它的磁导率还能保持很高。但是当金属磁体用于电磁波吸收材料时也存在一个严重的问题,通常它们有很高的导电率,在电磁波环境中产生的涡流损失可以使材料的磁导率减小,从而严重影响材料的吸收性能。为了减少涡流损失就需要使用纳米尺寸金属磁体作为电磁波吸收材料,同时将纳米金属磁体颗粒均匀分布在非导体介质中或者在磁体颗粒的表面包裹一层非导电薄膜用来抑制涡流损失。Fe/ZnO, Fe/SiO<sub>2</sub>, Ni 和 Fe/ 铁氧体, Fe/ 稀土氧化物等金属磁体和金属氧化物纳米复合体的电磁波吸收性能已经有了报道,参见文献: IEEE Trans. Magn. 35, 3502 (1999), J. Appl. Phys. 87, 5627 (2000), J. Nanoparticle Research 11, 2097-2104 (2009), Appl. Phys. Lett. 88, 062503 (2006), J. Alloys Compd. 330, 301 (2002)。然而金属磁体纳米复合材料还存在许多缺陷致使其应用受到极大地限制: (1) 纳米金属磁体的颗粒尺寸大小、形态以及均匀性等明显影响它的吸波性能,所制备的吸波材料稳定性差; (2) 纳米金属磁体具有较大的比重,抗氧化性差; (3) 其复杂的制备工艺和较高的制作成本也难以满足大规模工业化生产的需求。

[0004] 四氧化三铁除了具有较高的饱和磁化率外还具有很高的磁各向异性值,使其在高频 GHz 范围内还具有高磁导率;四氧化三铁抗氧化性好,能保证材料的使用寿命;空心四氧化三铁材料还有比重小的优点。迄今为止,未见国内外有关于纳米四氧化三铁空心球作为 GHz 范围的电磁波吸收剂的相关报道。

## 发明内容

[0005] 本发明针对现有电磁波吸收材料存在的不足,提供一种单分散纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料及其制备方法。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明采用一步溶剂热法合成纳米四氧化三铁空心球,本发明制得的纳米四氧化三铁空心球具有饱和磁化率高,矫顽力大,电磁波吸收性能好,轻质,抗氧化能力好,制备工艺简单以及成本低等特点。

[0008] 术语说明:

[0009] 空心球的尺寸,是指空心球的外径。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明的技术方案如下:

[0012] 一种纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料,是由单分散的尺寸为 300-900nm 的空心球组成,所述空心球内部空心部分的直径约为 100-300nm,所述空心球外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度约为 50-300nm。

[0013] 根据本发明,优选的,一种纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料,是由单分散的尺寸为 300-500nm 的空心球组成,所述空心球内部空心部分的直径为 100-200nm,所述空心球外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度为 100-150nm。

[0014] 本发明的纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料的制备方法,使用硫酸铁( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )之一或组合作为四氧化三铁的前驱体,乙二胺(EDA)、醋酸铵( $\text{NH}_4\text{Ac}$ )、尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )之一或组合作为产生气体软模板的发泡剂,聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)之一或组合作为体系的稳定剂,上述前驱体、发泡剂、稳定剂按质量比(2-4):(1-2):(1-1.5)溶于三甘醇(TEG)或乙二醇(EG)溶剂中,于 100-300°C 反应 5-80 小时,一步溶剂热法合成制得。

[0015] 根据本发明,优选的,上述反应的反应温度为 150-250°C。

[0016] 根据本发明,优选的,上述反应的反应时间为 10-40 小时。

[0017] 根据本发明,优选的,前驱体、发泡剂、稳定剂的质量比为(2-3):(1-1.5):1,最优选的前驱体、发泡剂、稳定剂的质量比为 2:1:1。

[0018] 本发明的制备方法中,溶剂三甘醇或乙二醇的用量不必特别限定,以常规溶解量为宜。

[0019] 根据本发明,进一步优选的制备方法如下:

[0020] 使用硝酸铁作为四氧化三铁的前驱体,醋酸铵作为发泡剂,聚乙烯醇作为稳定剂兼分散剂,上述原料依次按质量比 2:1:1 加入到 100ml 乙二醇溶液中于 180°C 反应 15 小时制备得到单分散的纳米四氧化三铁空心球,空心球尺寸为 300-500nm,内部空心部分的直径为 100-200nm,外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度为 100-150nm。

[0021] 本发明的反应原理如下:

[0022] 在 100-400°C 条件下反应体系中首先产生 50-100 纳米左右的四氧化三铁颗粒,在溶液中有发泡剂分解产生细小的气泡,四氧化三铁颗粒自组装在小的气泡的周围形成了空心球,所得空心球的平均尺寸大约为 500 纳米。所述的稳定剂同时还兼有分散剂的作用。

[0023] 反应温度与发泡剂的加入量是影响空心球的尺寸与结构最主要的两个因素。当四氧化三铁的前驱体与发泡剂的加入质量比为 2 : 1, 于 180℃ 反应, 可制备得到直径 300-500nm 的空心球, 所述空心球内部空心部分的直径约为 100-200nm (实施例 1)。当温度提高到 300℃, 反应后制备得到直径约为 900nm 的空心球 (实施例 2)。当温度提高到 400℃, 反应后制备得到直径约为 1 微米的空心球。如果保持反应温度 180℃ 不变, 而在反应体系中不加发泡剂最后制备得到尺寸大约 500 纳米的四氧化三铁实心球。

[0024] 本发明的纳米四氧化三铁空心球具有很高的饱和磁化率 (大于 90emu/g), 大的矫顽力  $H_{cj}$  (可达 3000e), 即使在高频的范围中它还能保持很高磁导率, 是制备薄的电磁波吸收层的优选材料。经实验测定在 1.5-4GHz 频率范围表现出优异的电磁波吸收 ( $RL < -10dB$ )。纳米四氧化三铁空心球还具有质量轻、抗氧化性好、价廉等特点, 因此用本发明的纳米四氧化三铁空心球材料制备出在高频 GHz 范围电磁波吸收体, 具有优异的电磁波吸收性能和重要实际应用价值。

[0025] 本发明所述的纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料的应用, 具体可用作下列之一的材料: 1、无线电通讯系统中电磁屏蔽材料, 2、防高频、微波加热设备的电磁辐射和泄漏材料, 3、构造微波暗室的材料, 4、隐身技术用材料, 5、磁性流体材料。

[0026] 优选的, 本发明所述的纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料的应用, 用于制作 1.5-4GHz 频率范围的电磁波吸收体。

[0027] 本发明与现有技术相比具有以下优良效果:

[0028] (1) 合成空心球状四氧化三铁的工艺简单, 不需要复杂的硬件设备, 反应温和, 对环境无污染, 制作成本较低。

[0029] (2) 制备的空心球状四氧化三铁的颗粒尺寸和分布均匀, 磁性能好, 质量轻, 抗氧化和耐腐蚀能力强。

[0030] (3) 由本空心球状四氧化三铁制备的电磁波吸收体具有吸波性能好, 吸收频率覆盖范围宽, 吸收层厚度薄, 质量轻的特点, 可运用于无线电通讯系统中电磁屏蔽、防高频和微波加热等设备的电磁辐射和泄漏、构造微波暗室以及隐身技术等领域。

## 附图说明

[0031] 图 1 为实施例 1 所得纳米四氧化三铁空心球的 XRD 衍射图谱。

[0032] 图 2 为实施例 1 所得纳米四氧化三铁空心球的扫描电镜图 (a), 透射电镜图 (b)

[0033] 图 3 为实施例 1 所得纳米四氧化三铁空心球的磁学性能测试曲线。

[0034] 图 4 为实施例 1 所得纳米四氧化三铁空心球的介电常数曲线 (a) 和磁导率曲线 (b)。

[0035] 图 5 为实施例 1 所得纳米四氧化三铁空心球的电磁波吸收曲线。

[0036] 图 6 为对比例 2 所得纳米四氧化三铁壳状结构的扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0038] 实施例及对比例中测定磁性能的仪器是 VSM 磁力计 (Tamakawa, TM-VSM2014-MHR), 测定电磁波吸收的仪器是 Agilent Technologies E8363A 电磁波矢量网

络分析仪。

[0039] 实施例中所所述纳米四氧化三铁空心球的尺寸是指空心球的外径。

[0040] 实施例 1 :

[0041] 一种纳米四氧化三铁空心球电磁波吸收材料,是由单分散的直径 300-500nm 的空心球组成,所述空心球内部空心部分的直径约为 100-200nm,所述空心球外壳由 50-100nm 的四氧化三铁颗粒构成,厚度约为 100-150nm。

[0042] 使用硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 作为四氧化三铁的前驱体,醋酸胺 ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) 作为发泡剂,聚乙烯醇 (PVA) 作为稳定剂兼分散剂,上述原料依次按质量比 2 : 1 : 1 加入到 100ml 乙二醇 (EG) 溶液中于 180℃ 反应 15 小时制备得到单分散的纳米四氧化三铁空心球。

[0043] X 射线粉末衍射图谱 (XRD) (如图 1) 表明所合成的四氧化三铁为面心结构,并且和标准衍射数据比对表明合成的四氧化三铁纯度很高,无杂质存在。扫描电子显微镜 (SEM) (图 2, a) 和透射电子显微镜 (TEM) (图 2, b) 表征表明,合成的纳米四氧化三铁空心球是一种尺寸 300-500 纳米的中空纳米材料,其内部空心部分的直径约为 100-200 纳米,其外壳厚度约为 100-150 纳米,且由颗粒大小为 50-100 纳米左右的四氧化三铁颗粒构成。

[0044] 用 VSM 磁力计对所合成的纳米四氧化三铁空心球样品进行表征的结果显示样品具有 91emu/g 的磁饱和磁化率,接近块体四氧化三铁的饱和磁化率 (92emu/g),而矫顽力  $H_{c,j}$  高达 3000e (参见图 3)。

[0045] 将制得的纳米四氧化三铁空心球粉体按质量比 68% 的比例与环氧树脂混合后压成环状样品 ( $D_{\text{外}} \times d_{\text{内}} \times h = 7 \times 3.04 \times 1.5\text{mm}$ ), 相关参数  $\mu_t$  和  $\epsilon_r$  用 Agilent Technologies E8363A 电磁波矢量网络分析仪测得,反射损失由  $\mu_r$ 、 $\epsilon_r$ 、吸收频率和样品的厚度决定。测得的  $\epsilon_r'$  和  $\epsilon_r''$  在 0.05-7GHz 范围内几乎保持一个常数,其值分别为 12.6 和 0.8,  $\mu_r'$  的最大值为 2.7,  $\mu_r''$  的最大值为 0.96 (如图 4),其吸收峰最小值为 -42.7dB (分贝),吸收率小于 -10dB (完全吸收) 的带宽为 2.6GHz,其电磁波吸收曲线如图 5 所示。

[0046] 对比例 1 :

[0047] 如实施例 1 所述,所不同的是用氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ ) 替代硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 作为四氧化三铁的前驱体,不使用发泡剂,制备得到单分散的纳米四氧化三铁实心球。

[0048] X 射线粉末衍射图谱表明合成的四氧化三铁为面心结构,并且和标准衍射数据比对表明合成的四氧化三铁纯度很高,无杂质存在。扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征表明,合成的纳米四氧化三铁实心球的尺寸大约 500 纳米。

[0049] 将制得的纳米四氧化三铁实心球粉体按质量比 68% 的比例与环氧树脂混合后压成环状样品 ( $D_{\text{外}} \times d_{\text{内}} \times h = 7 \times 3.04 \times 1.5\text{mm}$ ), 相关参数  $\mu_r$  和  $\epsilon_r$  用 Agilent Technologies E8363A 电磁波矢量网络分析仪测得,反射损失由  $\mu_r$ 、 $\epsilon_r$ 、吸收频率和样品的厚度决定。测得的  $\epsilon_r'$  和  $\epsilon_r''$  在 0.05-76Hz 范围内几乎保持一个常数,其值分别为 10 和 0.2,  $\mu_r'$  的最大值为 3.0,  $\mu_r''$  的最大值为 1.1,吸收率小于 -20dB 的频率范围为 1.5-3.16Hz。

[0050] 对比例 2 :

[0051] 如实施例 1 所述,所不同的是起始原材料的加入比例硝酸铁 : 醋酸胺 : 聚乙烯醇为 2 : 1 : 4 质量比,制备得到单分散的纳米四氧化三铁壳状结构,尺寸大约 300-500 纳米。X 射线粉末衍射图谱表明合成的四氧化三铁为面心结构,并且和标准衍射数据比对表明合

成的四氧化三铁纯度很高,无杂质存在。扫描电子显微镜 (SEM) 表征表明大部分的壳状结构出现破损,甚至呈半球状 (图 6)。

[0052] 实施例 2:

[0053] 如实施例 1 所述,所不同的是用硫酸铁 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 替代硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) 作为四氧化三铁的前驱体,乙二胺作为发泡剂,聚乙烯吡咯烷酮作为稳定剂和分散剂在乙二醇溶液中于  $300^\circ\text{C}$  反应 30 小时制备得到单分散的纳米四氧化三铁空心球。

[0054] X 射线粉末衍射图谱 (XRD) 表明合成的四氧化三铁为面心结构,并且和标准衍射数据比对表明合成的四氧化三铁纯度很高,无杂质存在。扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征表明,合成的纳米四氧化三铁空心球是一种尺寸约 900 纳米的中空纳米材料,其内部空心部分的直径大约为 300 纳米,其外壳厚度大约为 150 纳米、且由颗粒大小为 100-150 纳米左右的四氧化三铁颗粒构成。磁力计对样品进行表征的结果显示样品具有  $90\text{emu/g}$  的磁饱和磁化率和  $2600\text{e}$  的矫顽力 ( $H_{c,j}$ )。

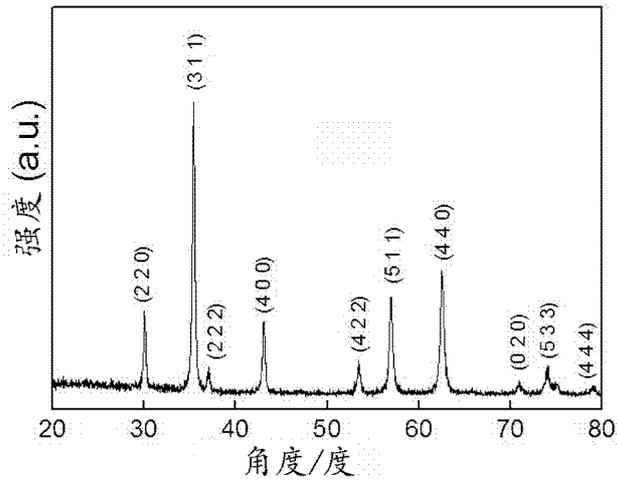


图 1

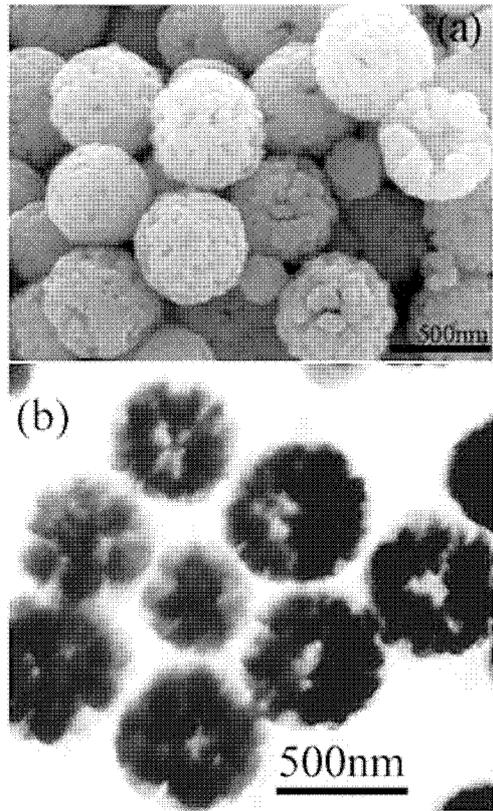


图 2

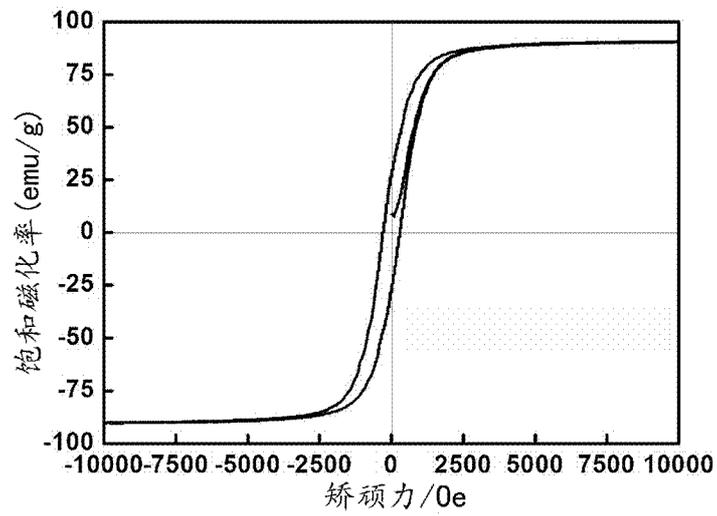


图 3

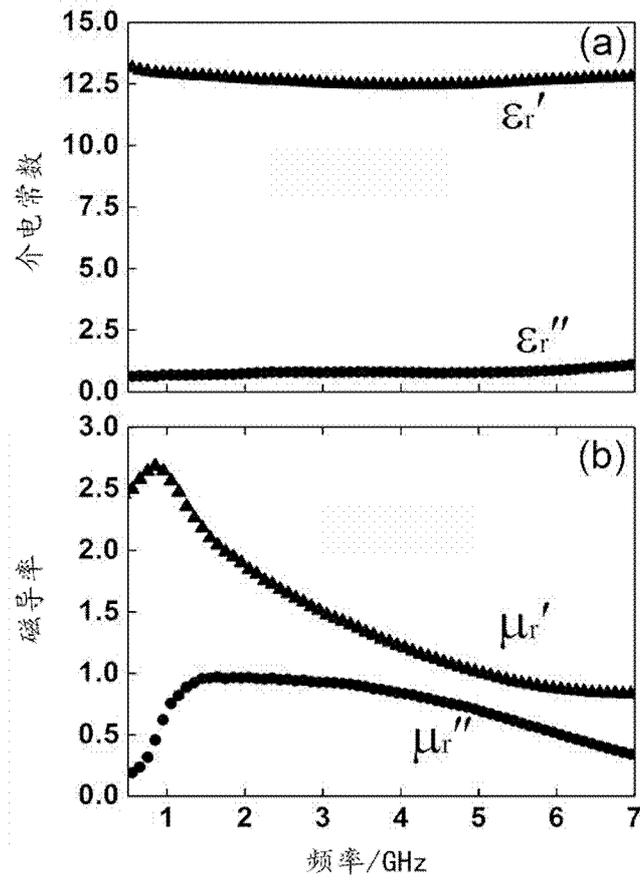


图 4

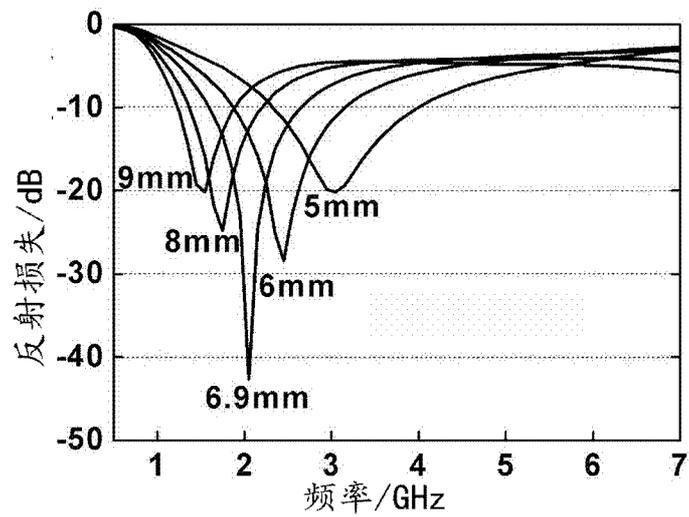


图 5

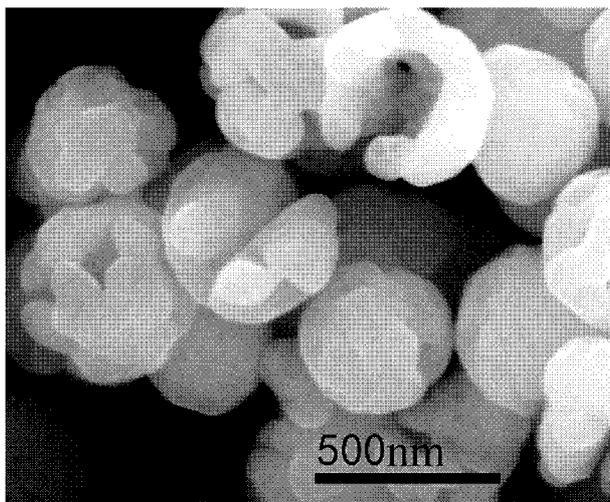


图 6