复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第2 期　4 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 2　April　2007

文章编号: 1000-3851(2007)02-0018-05

二氧化硅/片状金属磁粉壳核粒子制备及电磁特性

谢建良*，陆传林，邓龙江

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室，成都 610054)

摘　要: 以正硅酸乙酯为前驱体，采用溶胶-凝胶工艺对厚度1 μm、直径5 μm 左右的片状金属磁性微粉进行表面改性，获得SiO_2/金属壳-核结构复合粒子。用SEM、TEM、RA-IR 等方法对磁粉表面SiO_2 纳米粒子膜的形貌、结构进行表征，并对改性前后磁粉/石蜡复合材料的复磁导率和复介电常数等微波电磁参数进行测试。结果表明: SiO_2 纳米粒子吸附在磁粉表面，形成高电阻率的包覆膜；将该微粉按质量比(5∶1) 与石蜡复合，在2～18 GHz 频率范围内测量介电常数，与未改性样品比较，其介电常数实部平均下降约20，虚部平均下降约7，而对应的复磁导率变化较小。用金属磁粉制备1 mm 厚的吸波涂层，涂层在8 dB 的吸收带宽由改性前的3.2 GHz (7.0～10.2 GHz) 增加到改性后的7 GHz (7.6～14.6 GHz)，改善了吸收剂的吸波性能。

关键词: 金属磁性微粉；SiO_2；表面改性；介电常数；吸波性能

中图分类号: TB333；TM25　　**文献标识码**: A

Preparation and electromagnetic properties of SiO_2/flaky metal magnetic powder composites with core-shell structure

XIE Jianliang*, LU Chuanlin, DENG Longjiang

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronics Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The surface of flaky metal magnetic powders with diameter size of 5 μm and thickness of 1 μm was modified by SiO_2. The appearance, structure and phase constitution of the powders before and after treatment were characterized by SEM, TEM and RA-IR. And the powders were randomly dispersed in paraffin at a mass ratio of 5∶1 for microwave electromagnetic parameters test and comparison in the frequency range of 2～18 GHz. The results show that a high resistivity film is formed on the powder surface, and the real and imaginary parts of complex permittivity of the sample decrease by 20 and 7 in average but the corresponding complex permeability decreases slightly. The coatings with thickness of 1 mm give a microwave absorption of 8 dB with a band width of 7 GHz (7.6～14.6 GHz) and the microwave absorption of the modified flaky metal magnetic powders is improved.

Keywords: metal magnetic powder; SiO_2; surface modification; permittivity; microwave absorption

近年来吸波材料的微波电磁参数及电磁波吸收特性研究受到广泛关注[1,2]。传统的铁氧体吸波材料，具有较低的介电常数，匹配特性较好，但由于微波复磁导率不够高，制备的涂层较厚；以片状纳米晶金属磁性微粉为代表的吸收剂微波复磁导率较大，制备的吸波涂层较薄，但由于介电常数的实部和虚部较大，在吸波材料设计过程中很难匹配设计，制备的涂层带宽和吸收率有待提高[3,4]。杨志民等[5] 利用硅烷偶联剂对吸收剂进行表面包覆处理，降低了吸收剂的介电常数，提高了其吸收性能。因此，如何降低金属磁性微粉吸收剂微波频率下的复介电常数的实部和虚部，减少涂层表面对入射电磁波的反射，使入射电磁波尽可能多地进入涂层被吸收或衰减掉，是材料研究人员近年来非常关心的事情。

二氧化硅纳米粒子因其优异特性已经被广泛地用于金属粒子改性和改变材料的光、电性质[6,7]。本文中介绍了以SiO_2 纳米粒子膜改性金属磁性微

收稿日期: 2006-05-17；收修改稿日期: 2006-07-05

基金项目: 国防预研基金(51410010204DZ02)

通讯作者: 谢建良，硕士，副教授，主要从事电子功能材料研究　E-mail: lclwolflcl@yahoo.com.cn

粉的制备方法, 并分析了SiO_2/ 金属(SiO_2/ Me) 壳-核结构, 结果表明这是一种降低金属磁性微粉介电常数的有效方法。

1 实 验

本实验以正硅酸乙酯(TEOS) 为前驱体, 氨水为催化剂, 异丙醇为共溶剂, 采用溶胶- 凝胶工艺对片状金属磁性微粉吸收剂进行表面改性。在三口烧瓶中加入100 mL 异丙醇和5 g 金属磁性微粉, 超声分散1 h。待微粉均匀分散后, 加入适量去离子水和氨水(使整个体系的pH 值保持在9 左右), 边搅拌边滴加10 mL 预先制备的TEOS 混合溶液(将TEOS 和异丙醇按体积比1∶9 均匀混合)。机械搅拌12 h 后, 静置, 去其清液, 用水和无水乙醇充分洗涤, 抽虑, 110 ℃真空干燥4 h, 制得SiO_2/ Me 复合材料。用SEM、TEM 观察金属磁性微粉被改性前后的形貌; 用RA-IR 分析金属磁性微粉表面官能团的变化。

将改性前后的金属磁性微粉与固体石蜡按一定质量比(5∶1) 在石蜡融化状态下混合均匀, 于专用模具中压制成同轴样品, 用Hp8720ET 测量样品在2 ～18 GHz 范围内的介电常数和磁导率; 将改性前后的金属磁性微粉、环氧树脂和溶剂按一定质量比(2.5∶1∶40) 混合, 均匀喷涂在200 mm×200 mm 的铝基板表面, 制备1 mm 厚的吸波涂层, 用Hp8720ET 测量样板在2 ～18 GHz 范围内的吸收率。

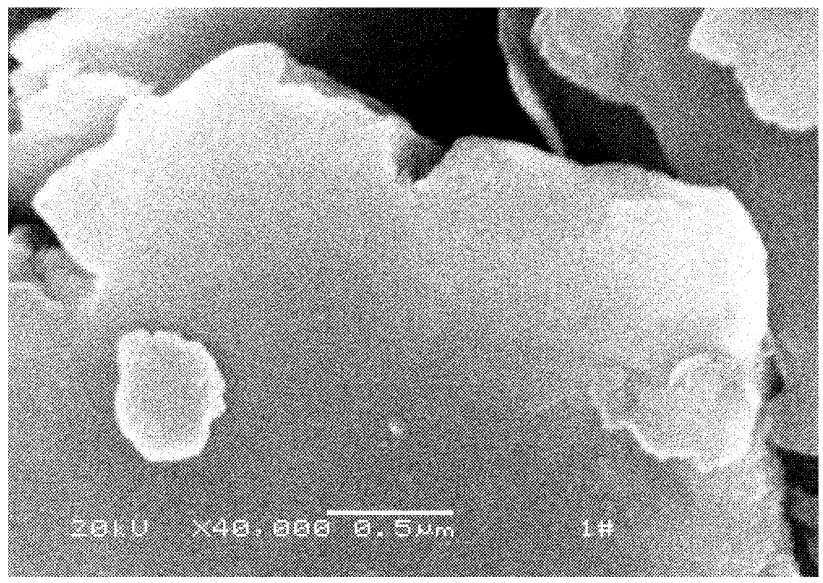
2 结果和讨论

2.1 金属磁性微粉的SEM、TEM 及RA-IR 分析

图1 为金属磁性微粉改性前后的SEM 图。从图1 可以看出, 改性前的金属微粉表面光滑; 改性后的金属微粉表面粗糙, 可以看到一些颗粒较大的SiO_2 纳米粒子。

图2 为金属磁性微粉改性后的TEM 图。从图2 可以看出, 改性后的金属微粉表面有一层极薄的膜相物质, 其厚度约60 ～80 nm, 呈现出明显的壳- 核结构。图1 和图2 表明, 片状金属微粉在改性前后发生了明显变化, 改性后的微粉表面包裹了一层膜相物质。

图3 为改性前后金属磁性微粉的RA-IR 图。从图3 可以看出, 改性后的金属微粉在1124 cm^{-1} 和1020 cm^{-1} 处出现Si—O—Si 键和Si—O—Me



(a) Before modification

(b) After modification

图1 改性前后金属磁性微粉的SEM

Fig.1 SEM images of the metal magnetic powder before and after modification

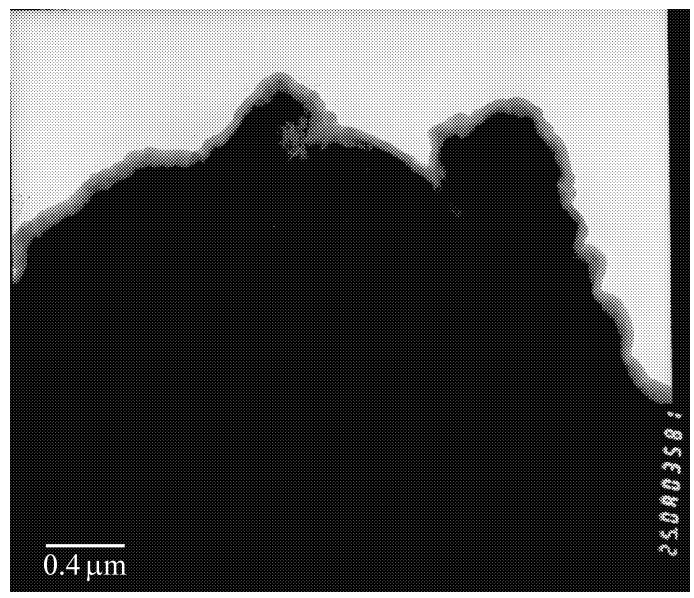


图2 改性后金属磁性微粉的TEM

Fig.2 TEM image of the metal magnetic powder after modification

键的特征吸收峰。碱性条件下TEOS 水解过程是一种亲核反应[8], 半径较小的OH^- 离子直接对硅原子核发动亲核进攻, 使硅原子核带负电, 并导致电子云向另一侧的—OC_2H_5 基团偏移, 使该基团的Si—O 键被削弱而最终断裂, 完成水解反应:

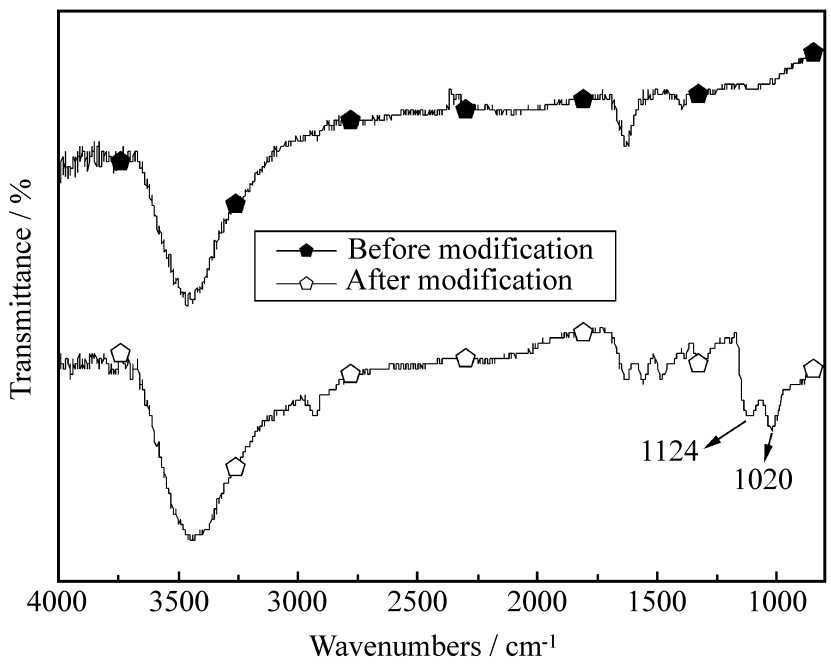
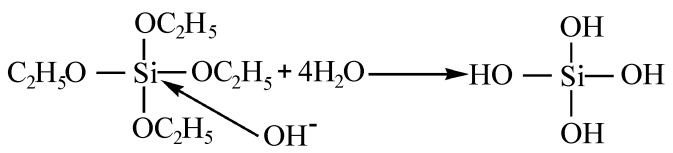


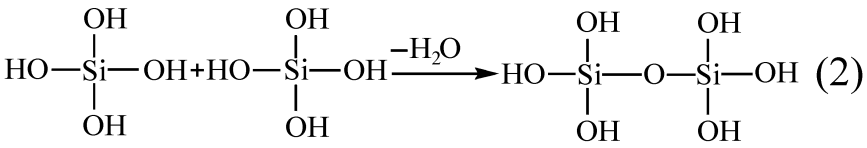
图3　改性前后金属磁性微粉的RA-IR 图

Fig.3　RA-IR images of the metal magnetic powder before and after modification



(1)

水解生成的硅醇Si(OH)$_4$发生缩聚反应，形成活性极强的低聚物吸附在金属粒子表面：



(2)

同时低聚物上多余的Si —OH 与金属微粉表面上的—OH 形成氢键，加热固化过程中伴随脱水反应而与金属形成Si —O —Me 共价键。SiO_2 纳米粒子膜的形成如图4 所示。

2.2　SiO_2 膜对金属磁性微粉介电常数和磁导率的影响

图5 为改性前后金属磁性微粉介电常数的变化图。从图5 可以看出，改性后的金属磁性微粉介电常数明显降低。在含有金属微粉等强散射体的随机混合媒质中，金属微粉可以等效为电偶极子并存在强烈的相互作用，由于改性后的金属微粉表面形成致密、均匀的SiO_2 绝缘薄膜，各个粒子被薄膜隔离开来，减少了粒子作为电偶极子的极化强度，导致其本征介电常数 ε_n 降低。由于微粉表面形成的SiO_2 膜较薄，在其体积含量作忽略不计的情况下，媒质等效介电常数 ε_{ff} 的 Bruggeman 公式[9,10] 如下：

$$f_m \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{ff}}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_{ff}} + (1 - f_m) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{ff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{ff}} = 0 \qquad (3)$$

其中：ε 为石蜡媒质的介电常数；ε_n为金属微粉介电常数；f_m 为金属微粉的体积分数。由式(3) 可得

$$\varepsilon_{ff} = \frac{1}{4}[(3f_m - 1)\varepsilon_n + (2 - 3f_m)\varepsilon] + \sqrt{[(3f_m - 1)\varepsilon_n + (2 - 3f_m)\varepsilon]^2 + 8\varepsilon\varepsilon_n} \qquad (4)$$

从式(4) 可得：当金属 ε_n 降低时，混合媒质 ε_{ff} 必然降低。同时绝缘薄膜阻断了金属微粉形成的导电网络，降低了整个网络的电导率。由 $\varepsilon'' = \sigma/\omega$可知，网络电导率减小表现为其介电常数虚部降低。

图6 为改性前后金属磁性微粉磁导率的变化图。从图6 可以看出，改性后的金属磁性微粉磁导率变化较小。微粉表面形成的SiO_2 膜较薄，对单个磁性微粉的磁导率 μ_n 影响不大。根据有效媒质近似理论[9,10]：

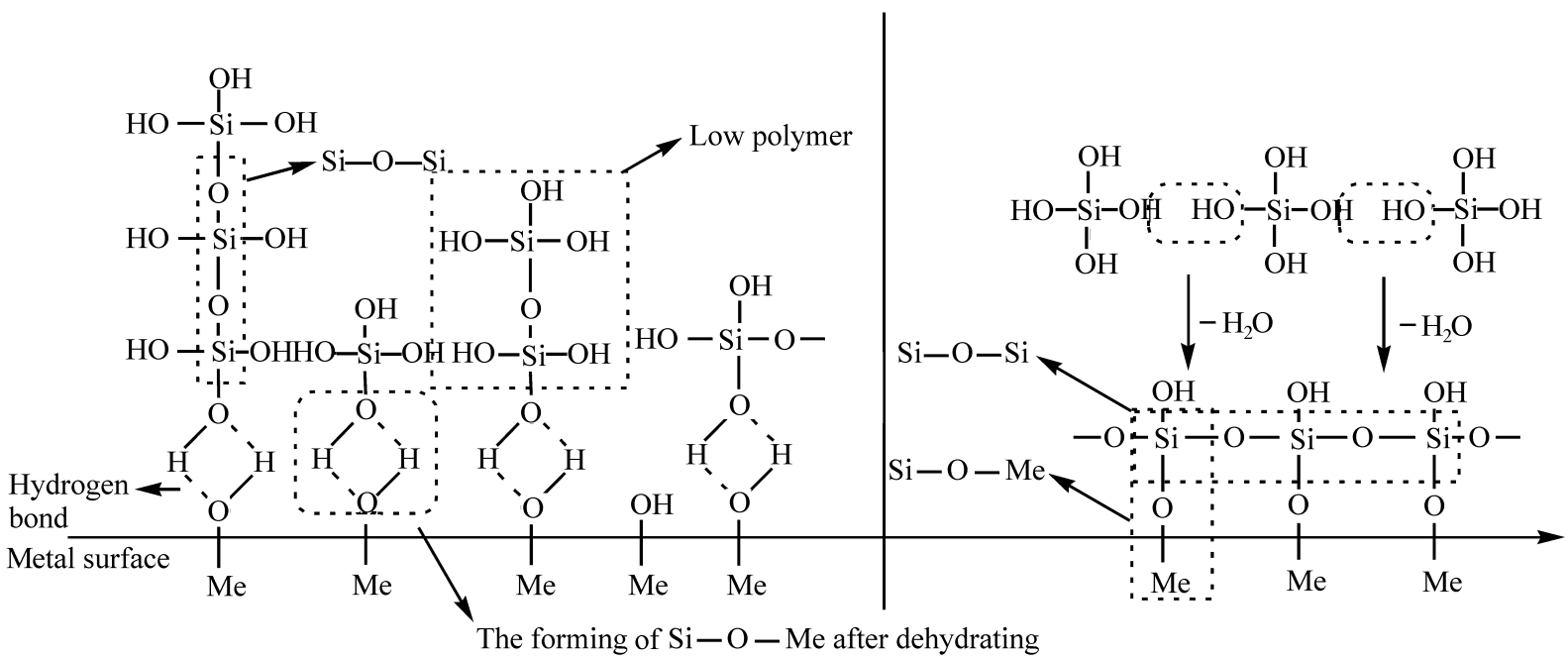
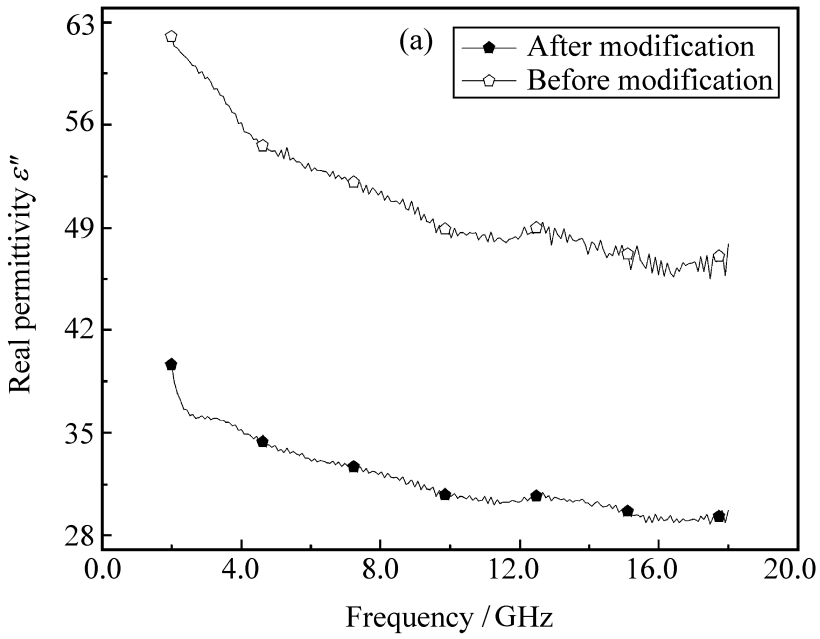
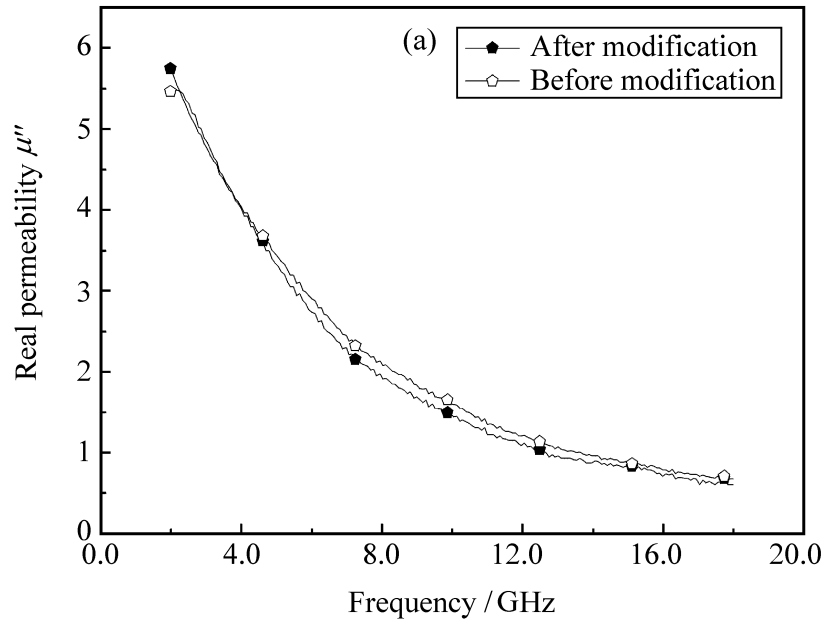
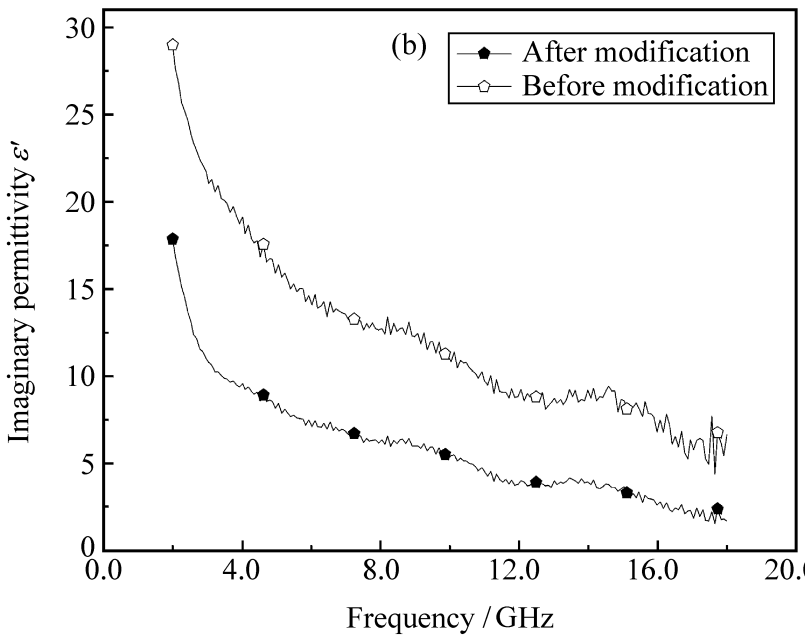


图4　金属表面上SiO_2 膜形成过程示意图

Fig.4　The forming of SiO_2 film on the surface of metal







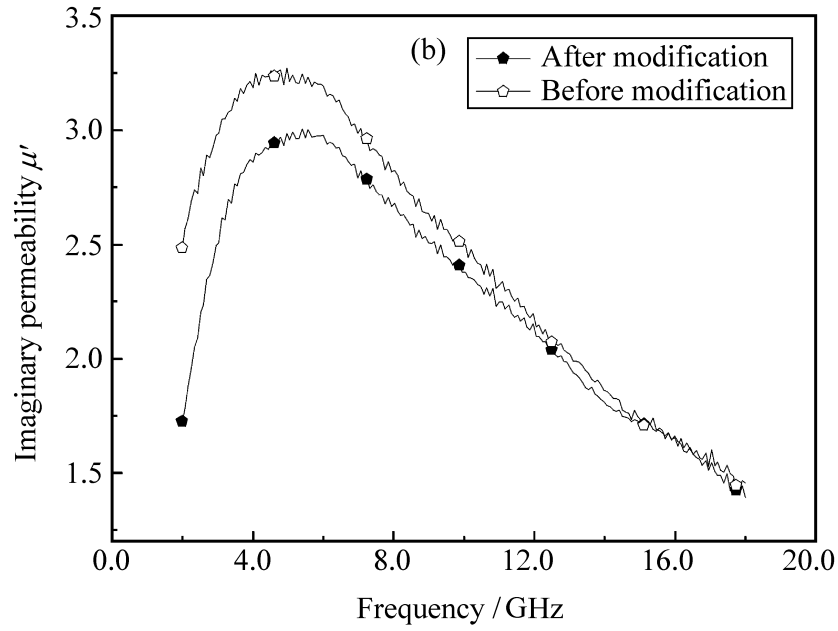


图5　改性前后金属磁性微粉介电常数的变化

Fig.5　Changes of permittivity of the metal magnetic powder before and after modification

图6　改性前后金属磁性微粉磁导率的变化

Fig.6　Changes of permeability of the metal magnetic powder before and after modification

$$\mu_{eff} = \mu_t \frac{2\mu_t + \mu_m + 2V_m(\mu_m - \mu_t)}{2\mu_t + \mu_m - V_m(\mu_m - \mu_t)} \quad (5)$$

其中：μ_{eff} 为混合媒质等效磁导率；μ_t 为石蜡媒质的磁导率；μ_m 为金属微粉磁导率；V_m 为金属微粉所占的体积。当 μ_m、V_m 在处理前后变化不大时，对混合媒质等效磁导率 μ_{eff} 的影响就比较小。

2.3　SiO_2 膜对金属磁性微粉吸收特性的影响

为了比较改性前后材料电磁波吸收特性的变化，将金属微粉吸收剂按重量比70 %与树脂复合制备1 mm 厚的吸波涂层。图7 为改性前后金属磁性微粉吸收性能的变化图。从图7 可以看出，吸波涂层吸收率的极值由改性前的8.8 dB 提高到改性后的9.3 dB；8 dB 的吸收带宽由改性前的3.2 GHz (7.0～10.2 GHz) 增加到改性后的7 GHz(7.6～14.6 GHz)。改性后的金属磁性微粉吸收剂由于介电常数明显降低了，减少了吸波涂层的阻抗失配，使吸波涂层吸收带宽和吸收性能都有明显改善。

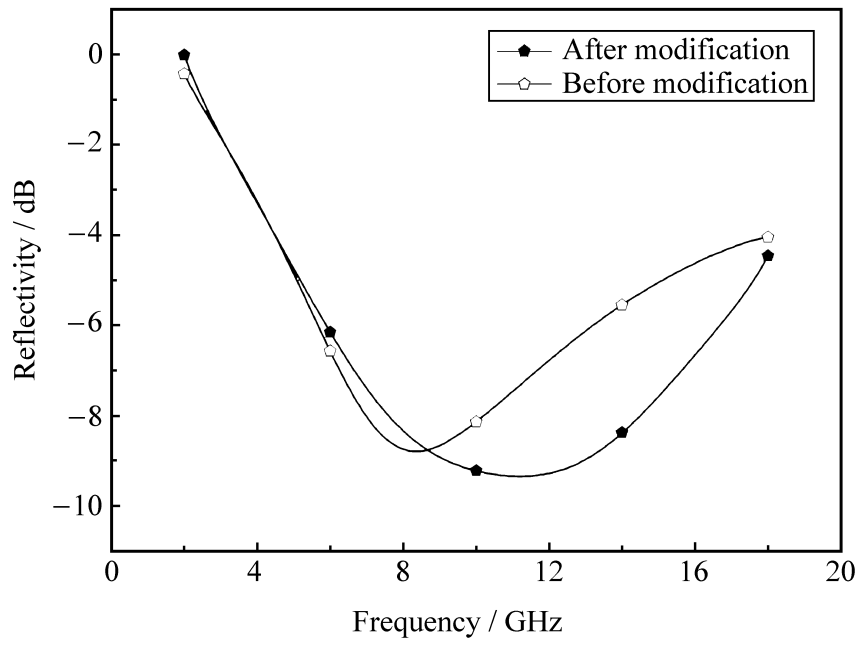


图7　改性前后金属磁性微粉吸收率的变化(d = 1 mm)

Fig.7　Changes of absorption of the metal magnetic powder before and after modification (d = 1 mm)

3　结　论

以异丙醇为共溶剂，正硅酸乙酯在碱性条件下

发生水解聚合反应，生成活性极强的低聚物吸附在金属粒子表面，通过在磁性微粉表面形成Si—O—Me键和Si—O—Si键，从而包覆一层致密均匀的SiO_2纳米粒子膜，在复磁导率变化不大的情况下，明显降低金属磁性微粉的介电常数。用改性前后的金属磁性微粉制备1 mm厚吸波涂层，8 dB的吸收带宽由改性前的3.2 GHz(7.0～10.2 GHz)增加到改性后的7 GHz(7.6～14.6 GHz)，明显改善了片状金属磁性微粉吸收剂的吸收特性。

参考文献:

[1] 毛卫民，方　鲲，吴其晔，等. 导电聚苯胺/羰基铁粉复合吸波材料[J]. 复合材料学报，2005，22(1)：11-14.
Mao Weimin，Fang Kun，Wu Qiye，et al. Conductive polyaniline/iron carbonyl powder composite material for wave absorbing [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(1)：11-14.

[2] 赵乃勤，曹　婷，师春生，等. 碳纤维(碳毡)/树脂复合吸波材料的研究[J]. 复合材料学报，2003，20(5)：63-67.
Zhao Naiqin，Cao Ting，Shi Chunsheng，et al. Mcrowave absorbing properties of carbon fiber (carbon fiber felt)/epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，20(5)：63-67.

[3] 周佩珩，邓龙江，翁小龙. 磁性纳米晶颗粒电磁特性研究进展[J]. 隐身技术，2005(4)：28-33.
Zhou Peiheng，Deng Longjiang，Weng Xiaolong. Status and advance in the research on electromagnetic properties of magnetic nanocrystalline [J]. Stealth Technology，2005(4)：28-33.

[4] Zhou Peiheng，Deng Longjiang，Xie Jianliang，et al. Nanocrystalline structure and particle size effect on microwave permeability of FeNi powders prepared by mechanical alloying [J]. Magnetism and Magnetic Materials，2005，292：325-331.

[5] 杨志民，毛昌辉，杨　剑，等. 低频(3 GHz)微波吸收材料电磁参数匹配特性的研究[J]. 稀有金属，2004，28(6)：1006-1009.
Yang Zhimin，Mao Changhui，Yang Jian，et al. Matching characteristic of electro-magnetic parameters of microwave absorbing materials for low frequency (3 GHz) [J]. Chinese Journal of Rare Metals，2004，28(6)：1006-1009.

[6] Vishwas V Hardikar，Egon Matijevic. Coating of nanosize silver particles with silica [J]. Colloid Interface Sci，2002，221(1)：133-136.

[7] Ung T，Liz Marzan L M，Mulvaney P. Optical properties of thin films of Au/SiO_2 particles [J]. Phys Chem B，2001，105(17)：3441-3452.

[8] 赵　丽，余家国，程　蓓，等. 单分散二氧化硅球形颗粒的制备与形成机理[J]. 化学学报，2003，61(4)：562-566.
Zhao Li，Yu Jiaguo，Cheng Bei，et al. Preparation and formation mechanisms of monodispersed silicon dioxide spherical particles [J]. Acta Chimica Sinica，2003，61(4)：562-566.

[9] Wu L Z，Ding J，Jiang H B，et al. Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites [J]. Magnetism and Magnetic Materials，2005，285(1/2)：233-239.

[10] 高正娟，曹茂盛，朱　静. 复合吸波材料等效电磁参数计算的研究进展[J]. 宇航材料工艺，2004(4)：12-15.
Gao Zhengjuan，Cao Maosheng，Zhu Jing. Development in study of effective electromagnetic parameters of absorbing composite [J]. Aerospace Materials & Technology，2004(4)：12-15.