复合材料学报 第 20 卷 第 6 期 12 月 2003 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 6 December 2003

文章编号: 1000-3851(2003)06-0121-04

四脚状氧化锌晶须的微波电磁性能

刘建华, 孙 杰, 李松梅, 陈冬梅
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以锌粉为原料,采用碳还原剂控制法制备了四脚状氧化锌晶须。用光学显微镜、扫描电子显微镜及 X 射线衍射分析方法对产物进行了表征。实验结果表明,该晶须为纯氧化锌,属于六方晶系纤锌矿结构;整个氧化锌晶须基本为四脚状晶须结构。通过热力学分析及试验表明,在 1220～1350 K 的温度时,可以得到完整的四脚状氧化锌晶体。用波导法对所得晶须进行了磁导率和介电常数的测量。微波电磁性能试验表明,四脚状氧化锌晶须是一种介电损耗材料,具有一定的微波吸收性能。

关键词: 氧化锌晶须; 制备技术; 微波吸收材料
中图分类号: TB332 文献标识码: A

PREPARATION AND ELECTROMAGNETIC PERFORMANCE OF TETRAPOD-SHAPED ZnO WHISKERS

LIU Jianhua, SUN Jie, LI Songmei, CHEN Dongmei
(School of Materials and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Tetrapod-shaped ZnO (T-ZnO) whiskers with high purity were prepared by using a carbon-reducing agent control method in a short time. The products were characterized with optical microscope, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. It is demonstrated that the product is the pure zinc oxide with a structure of hexagonal cross sections, and that the tetrapod-shaped ZnO whiskers have the performance of dielectrical dissipation materials in the microwave electromagnetic experiment. The tetrapod-shaped ZnO whiskers would be a candidate for the microwave absorbing material.

Key words: tetrapod-shaped ZnO whiskers; preparation technology; microwave absorbing material

晶须是指具有长径比大于 10∶1,截面积小于 $5.1\times10^{-4}cm^2$ 的单晶纤维材料。一般其晶体结构完整,内部缺陷较少,晶须越细,结晶的缺陷越少;而且,其强度及模量均接近完整晶体材料的理论值,是一种性能十分优异的新型材料[1, 2]。晶须一般为针状或棒状,从八十年代中后期开始,国内外开始对四脚状氧化锌(T-ZnO)晶须进行了深入的研究[3～5]。

四脚状氧化锌晶须,微观上具有四脚状三维空间结构[6, 7]。它是包括一个中心体与四个从中心体伸出的针状晶体突出部位的结晶体。针状晶体突出部位的长度一般为 3～300 μm,基部直径一般为 0.1～14 μm,长径比一般在几十左右,任意两个针状晶体突出部位的夹角约为 109°。其作为增强材料能使复合材料的性能出现各向异性,而且其分叉树根状结构不易从基体中抽出,可消除一些相容性所带来的问题[8, 9]。氧化锌晶须是 n 型半导体,具有一定的导电性,用其制备的复合材料具有较好的抗静电性。由于四脚状氧化锌晶须的导电性、压电性及其形状的各向同性,可用作导电性填料、导电层、抗静电材料以及压电材料等方面。由于四脚状氧化锌晶须具有的潜在性能,因此在其他方面如声学方面、抗老化方面都具有广泛的应用前景。

收稿日期: 2002-12-09; 收修改稿日期: 2003-01-21
通讯作者: 刘建华, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学、材料腐蚀与防护、传感器技术、隐身材料等研究
E-mail: jhliu@buaa.edu.cn

制备四脚状氧化锌晶须的方法有模型催化剂法、气体膨胀法、碳还原剂控制法、气相反应法等方法[10,11]。本文中采用碳还原剂控制法制备了四脚状氧化锌晶须,对产物进行了表征。使用波导法对所得产物进行了磁导率与介电常数的测量,并对其电磁性能进行了研究。

1　试验部分

1.1　试剂与仪器

锌粉为分析纯(天津市天大化工实验厂生产);碳粉为分析纯(北京大力精细化工厂生产);石蜡为分析纯(上海化中康复器材厂)。原料 Zn 粉在使用前进行研磨处理,方法是在一定量去离子水中加入锌粉,以 60 r/min 的速度研磨30 min,然后将其在室温下放置 24 h,最后在电热真空干燥箱中 150℃干燥30 min。使用光学显微镜进行宏观物象观察(Nikon, ALPHAPHOT-2, YS2, Japan)。使用陶瓷纤维马弗炉(TM-6220S,北京美诚科贸集团)进行加热处理。使用自动 X 射线衍射仪(D/Max 2200PC, Rigaku, Japan, CuK_T靶,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 4°/min)进行物象分析。使用扫描电镜(HITACHI, S-530 型, Japan)进行物象观察。

1.2　T-ZnO 晶须的制备

将陶瓷坩埚放入马弗炉,马弗炉在 850℃～1100℃之间以每隔 50℃的温差保持温度。将锌粉与碳按一定比例放入坩埚中,保温时间分别为 10～80 min;关闭马弗炉,取出坩埚空冷至室温,得到产物。

1.3　微波电磁性能测试

使用波导法在 8～12 GHz 频率范围内对 T-ZnO 晶须和石蜡的复相粉体的介电常数和磁导率进行测量。将所得到的 T-ZnO 晶须按不同的比例均匀分散到熔融的石蜡中[12]。把截面积为 10.16 mm ×22.86 mm的待测试样放入具有相同尺寸的波导中,测试反射系数和透射系数。使用 HB8510B 网络分析仪计算试样的介电常数和磁导率。通过软件计算并得到材料的反射率曲线。

2　结果与讨论

2.1　T-ZnO 晶须的 X 射线衍射谱分析

从获得的 XRD 图谱中可以得出,X-射线衍射谱中五个强峰d值分别为2.4754 nm、2.8134 nm、1.6248 nm、1.3782 nm 和 1.4772 nm,(见图 1)其相对强度分别为 70490、29415、20630、15625 和 15090,I/I_0 分别为 100、42、30、23 和 22。查阅 X-射线衍射卡(JCPDS CARD 5-0664)得到,ZnO 的五强峰 d 值分别为 2.476 nm、2.816 nm、1.626 nm、1.379 nm和 1.477 nm,对应的晶面分别是(101)、(100)、(110)、(112)和(103)。经过对比,可以确认所显示的峰均为氧化锌的衍射峰,说明所得到的产物为氧化锌,而且纯度很高。产物属于六方晶系(hexagonal)纤锌矿结构。

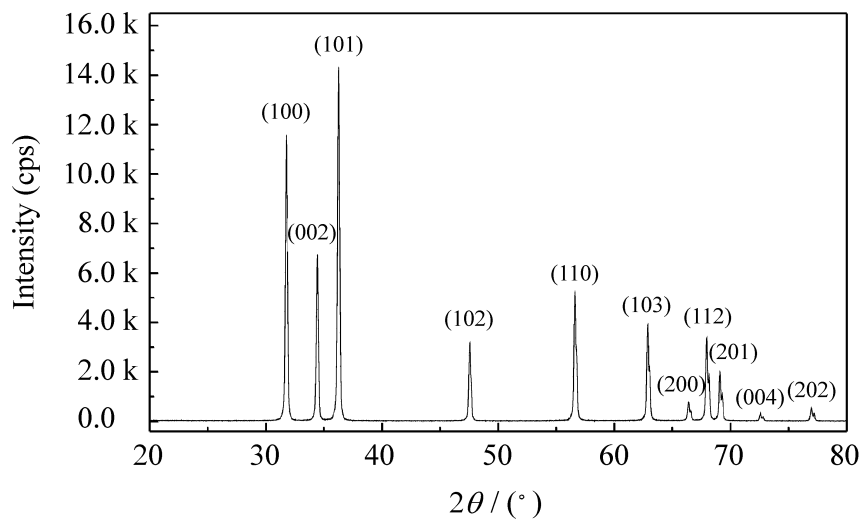

图 1　T-ZnO 晶须的 XRD 图谱

Fig. 1　X-ray powder diffraction pattern of T-ZnO whiskers

2.2　T-ZnO 晶须的显微形貌分析及扫描电镜分析

从实验中可以看出,晶须的生长对温度的依赖性很强,温度不同得到形态不同的晶体。温度过低,反应体系中反应物的过饱和度过低,晶体生长定向性差,产物中片晶、两角状晶须较多;随着温度升高,晶体生长趋于完全,得到完整晶体。晶须的生长也需要一定的时间,反应时间较短,晶须小,发育不完全,即还处于生长过程中;随着反应时间的加长,晶须生长完全,反应时间进一步加长,对产物的影响不大。这是因为氧化锌的熔点为 1720℃,在高温下氧化锌稳定存在,所以在晶须发育完全后,其形貌几乎没有变化,稳定存在。

图 2 为在 1000℃、0.5 h 条件下所得产物的显微照片,可以看出,所得产物均为四角状。图 3 为在 950℃, 0.5 h 条件下所得产物的 SEM 照片。从扫描电镜照片可以看出,晶须外观形貌平滑。为提高晶须形貌照相的清晰度,样品进行过真空喷金处理。样品多为四脚状,针部长约 20～50 μm,基部直径为 0.8～1.5 μm,长径比为 10～15,每两根相邻针间夹角近似 109°。

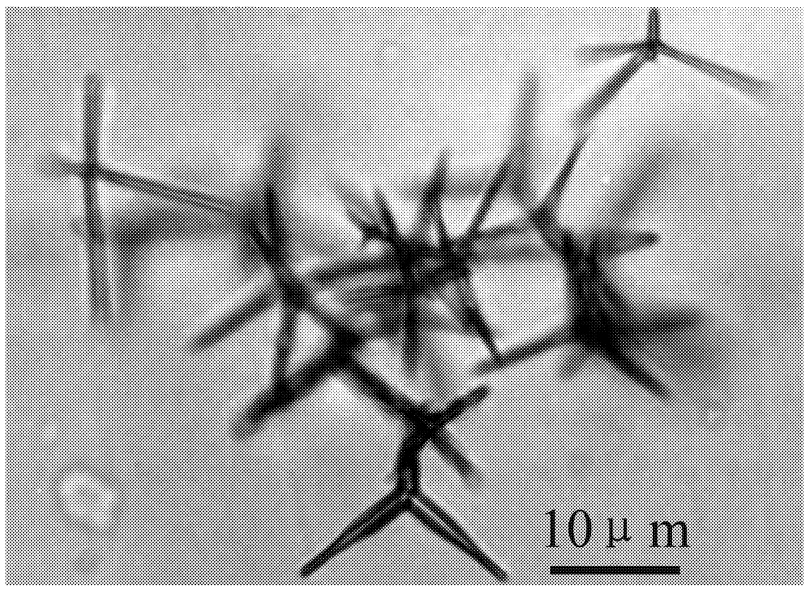

图 2 氧化锌晶须的显微形貌(1000℃, 0.5 h)

Fig. 2 Photograph of T-ZnO at 1000℃ for 0.5 h

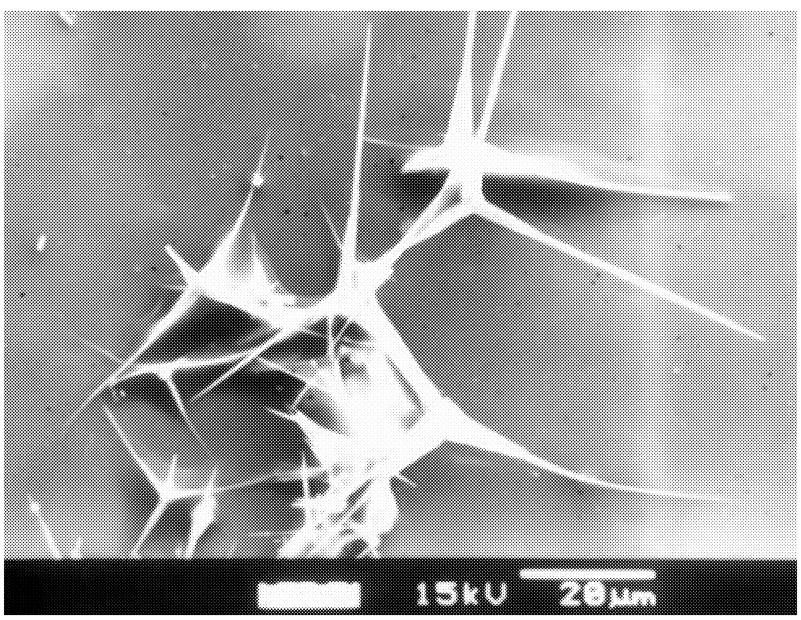

图 3 氧化锌晶须的 SEM 形貌(950℃, 0.5 h)

Fig. 3 SEM micrograph of T-ZnO whiskers at 950℃ for 0.5 h

2.3 碳还原剂控制法制备氧化锌的热力学分析

由文献可知[13], 下述反应为反应炉内的化学反应:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$Zn(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$$

$$Zn(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$$

$$C(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

$$Zn(s) \rightarrow Zn(g)$$

$$Zn(l) \rightarrow Zn(g)$$

从其热力学原理可以得出, 固体碳与氧结合生成 CO_2, 反应系统自由能最低, 反应耗费相当数量的氧。在高于 1220 K(947℃)时, 碳与氧反应生成 CO 的反应自由能将低于锌固体和锌蒸汽与氧反应生成 ZnO 的反应自由能。因此, 在高于 1220 K 的温度进行反应时, 碳还原剂有利于在炉内气氛中形成弱氧化的气氛, 使反应气氛中氧的分压减小, 会有利于大长径比晶须的生成。

反应产物之所以具有不同的微观形貌, 与其反应条件有关。根据晶须的生长机理[3], 可以得出, 反应过程中气相反应物的过饱和度对产物影响很大, 不同的制备条件导致其锌蒸气分压与氧分压的匹配互不相同, 针状晶须的大小对反应气氛的依赖性很强, 因此产物具有不同的形貌。从产物的显微形貌分析以及扫描电镜形貌分析中可以印证这一点。

2.4 T-ZnO 晶须的电磁性能研究

图 4 分别为石蜡与 T-ZnO 晶须混合物的电导率 4(a)和磁导率 4(b)曲线。从图中可以看出, 样品的磁导率虚部都接近于零, 说明样品不是磁损耗型介质, 而其介电常数的虚部较大, 说明氧化锌样品属于电损耗介质。根据公式

$$tg\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$$

计算复合材料的介电损耗, 如图 5 所示。从图中可以看出, 介电损耗随着频率的增加而减小, 并且其介电损耗比较高。材料的介电特性决定于原子、分子的

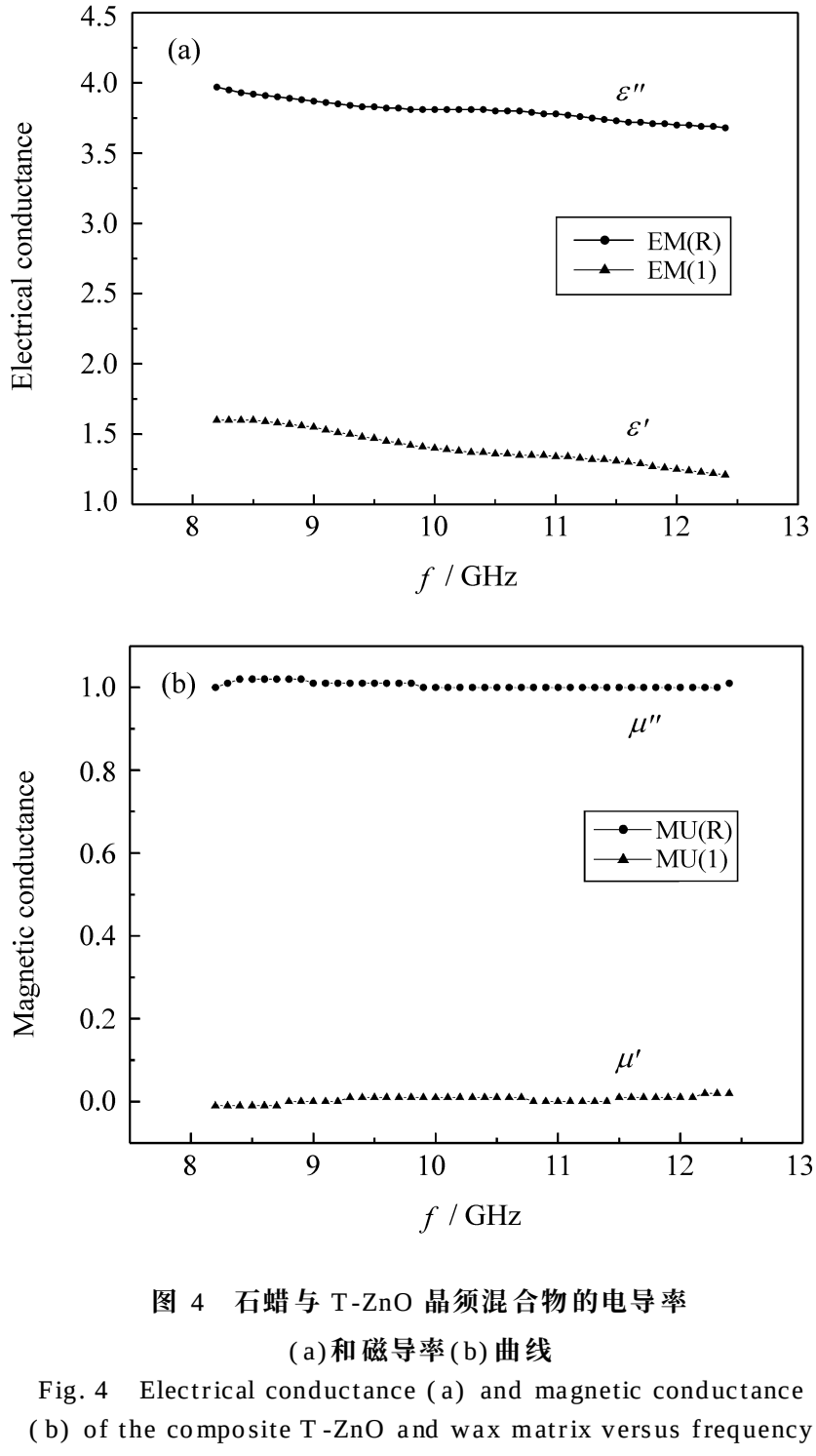

图 4 石蜡与 T-ZnO 晶须混合物的电导率(a)和磁导率(b)曲线

Fig. 4 Electrical conductance (a) and magnetic conductance (b) of the composite T-ZnO and wax matrix versus frequency

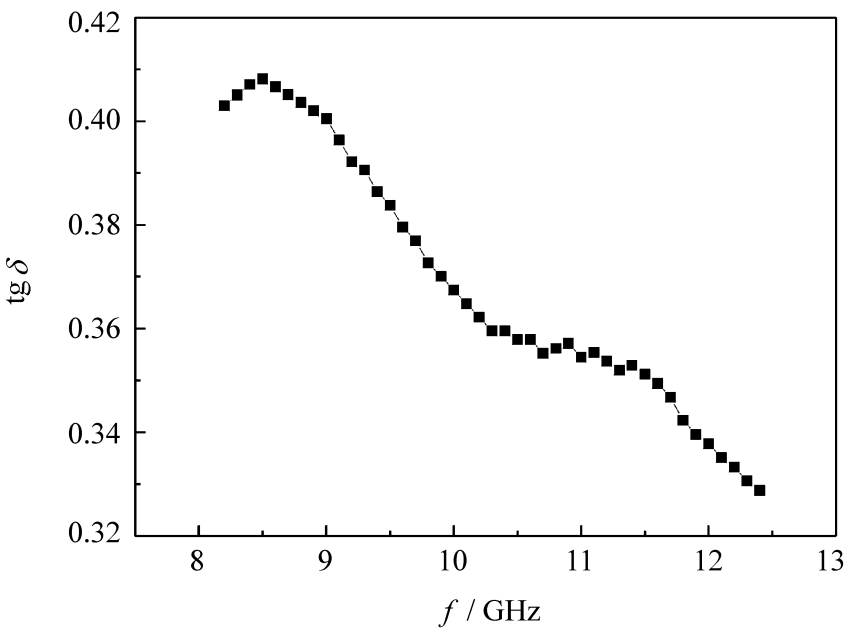

图 5　T-ZnO 复合材料的介电损耗曲线

Fig. 5　tgWcurve of the T-ZnO composite

偶极矩。在外加电场的情况下,具有偶极矩的极性物质产生极化,主要有电子极化、离子极化、转向极化、界面极化[14]。氧化锌是有代表性的极性单体,所以其电损耗机制可能由于电子极化、离子极化导致的,又由于有晶格缺陷,如 O^{2-} 空穴等,因此可能还因为其晶格缺陷引起的极化,同时也存在转向极化。

图 6 为经过计算后得到的样品反射率与频率的关系曲线,从曲线中可以直观看出,在 8～12 GHz 的范围内,其反射率最大可以达到- 6 dB,说明 T-ZnO具有明显的微波吸收性能。

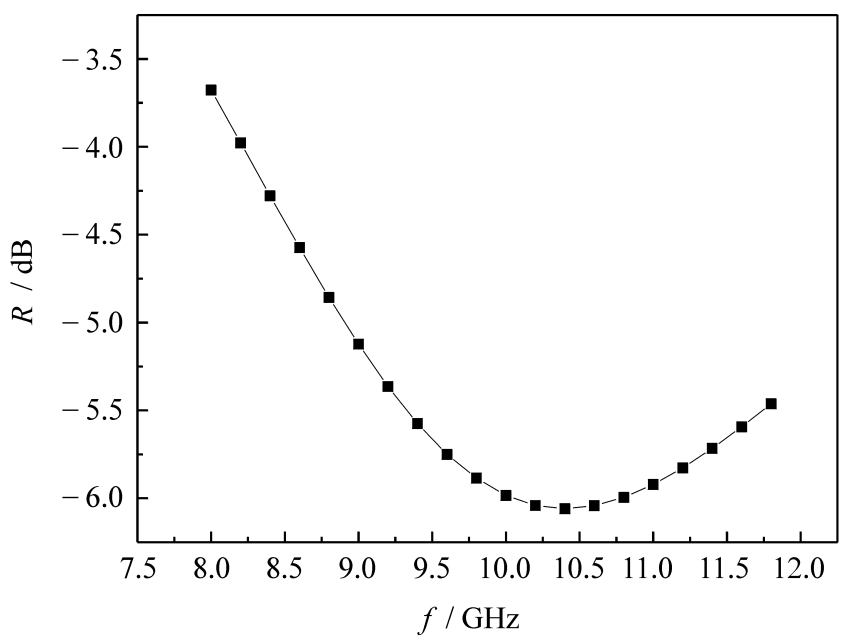

图 6　T-ZnO 复合材料的频率-反射率曲线

Fig. 6　Reflectivity-frequency (R-f) curve of the T-ZnO composite

3　结　论

(1) 采用碳还原剂控制法制备了纯的四脚状氧化锌晶须,属于六方晶系(hexagonal)纤锌矿结构。其针部长约 20～50 μm,基部直径为 0.8～1.5 μm,长径比为 10～15,每两根相邻针间夹角近似 109°。

(2) 四脚状氧化锌晶须的磁导率虚部非常小,而其介电常数的虚部较大,四脚状氧化锌晶须属于电损耗介质。

(3) 四脚状氧化锌晶须具有明显的微波吸收性能。

参考文献:

[1] 袁建君, 方　琪, 刘智恩. 晶须的研究进展 [J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 1.

[2] 潘金生, 陈永华. 晶须及其应用 [J]. 复合材料学报, 1995, 12(4): 1.

[3] 陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 等. 四肢状氧化锌晶须的制备及微观形成研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 172.

[4] Chang Y S, Ting J M, Growth of ZnO thin films and whiskers [J]. The solid Films, 2001, 398- 399: 29.

[5] 吴华武, 张宇翔, 张克锭, 等. 氧化锌晶须的制备方法及其装置 [P]. CN1099816A, 1995.

[6] Hu J Q, Wong N B, et al. Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers [J]. Chem Mater, 2002, 14: 1216.

[7] Zhou Z W, Deng H, Yi J, et al. A new method for preparation of ZnO oxide whiskers [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(10/11): 1563.

[8] 吕越峰, 吴化武. 四脚状氧化锌晶须的制备、性能及应用 [J]. 化学通报, 1996(11): 15.

[9] 宾万达, 潘朝群. 刺状氧化锌晶须的特点、应用和制备 [J]. 湖南有色金属, 1998, 14(5): 38.

[10] Hu J Q, Ma X L, Xie Z Y, et al. Characterization of zinc oxide crystal whiskers grown by thermal evaporation [J]. Chem Phys Letters, 2001, 344: 97.

[11] Higashi Y, Eizo A, Toshihiro M, et al. Zinc oxide whiskers having a tetrapod cystalline form and method for making the same [P]. Ep 0324797 A1, 1988.

[12] 赵东林, 周万成. 纳米 Si/C/N 复相粉体的微波吸收特性 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 65.

[13] 李树尘. 碳还原剂控制氧化锌晶须生长工艺方法 [P]. CN1101952. 1995.

[14] 钟维烈. 铁电体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 320.