

文章编号: 1000-324X(2006)06-1461-06

SiO₂ 纳米壳的厚度对羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子的性能影响

童国秀, 王 维, 官建国, 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮作表面改性剂, 用溶胶 - 凝胶法, 通过控制反应时间, 在羰基铁粒子表面均匀快速地包覆不同厚度的 SiO₂ 纳米壳层, 并研究了 SiO₂ 纳米壳层厚度对羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子的抗热氧化性能、静磁性能、微波介电常数和吸波性能的影响. 结果表明: 增加 SiO₂ 纳米壳层的厚度, 羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子的抗热氧化能力提高, 比饱和磁化强度出现最大值, 矫顽力和剩余磁化强度出现最小值, 微波介电常数单调降低; 用其制备的吸波涂层材料在壳层厚度为 15nm 时, 反射损耗 ≤ -8 dB 的带宽达到最大值, 超过 10GHz.

关 键 词: 核壳结构; 羰基铁; 二氧化硅; 微波吸收

中图分类号: O 641; TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

核壳复合粒子是构筑新型功能复合材料的重要组元, 在光子带隙材料、微波吸收材料、电磁流变液、催化剂和生物等领域有重要应用^[1], 近年来备受科学家的关注. SiO₂ 作为一种常见的无机包覆材料, 具有结构和性能可控性好^[2]、在水中稳定、易表面改性等优点. 目前制备表面包裹的核壳复合粒子的常用方法有: 机械合金化法^[3,4]和溶胶 - 凝胶法^[5~7]. 机械合金化法虽然产率高, 但核壳结构不易于控制, 且球磨过程对核粒子结构、形貌和性能有影响. 与之相比, 溶胶 - 凝胶法在不影响核粒子结构和性能的前提下, 易于实现结构和性能的可控性. 目前国内外相关文献上报道的多以聚乙烯吡咯烷酮^[7]、硅烷偶联剂^[8,9]为表面活性剂, 包覆纳米级 Co、Au、Ag、Ni、CaCO₃、Al₂O₃、TiO₂、Fe 粒子, 制备技术较成熟, 但反应速度较慢, 且有关壳层厚度对核壳粒子性能的影响, 国内外相关文献上报道较少, 还有待进一步研究.

超细羰基铁粉吸收剂是一种传统的金属微粉吸波材料, 具有微波磁导率高、温度稳定性好等特点, 其缺点是抗氧化和耐腐蚀性能差、介电常数较大且频散特性差. 为此, 我们制备了一系列无机材料包覆超细羰基铁粉的磁性核壳复合粒子. 这种核壳结构由于无机外壳可以保护内核粒子, 提高它的化学稳定性. 同时, 又通过调控其组成和微观结构参数可以得到高磁化率和合适介电常数的核壳粒子^[1], 因而在微波吸收材料、磁流变液和电磁流变液方面有很好的应用. 本文以 TEOS 为硅源, 采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作表面改性剂, 根据

收稿日期: 2005-11-14, 收到修改稿日期: 2006-03-13

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-05-0660); 863 计划项目 (2005AA305G50)

作者简介: 童国秀 (1973-), 女, 硕士研究生, 讲师. 通讯联系人: 官建国. E-mail: guanjjg@mail.whut.edu.cn

非均质成核生长的原理, 通过控制包覆时间, 快速地制备壳厚可控的羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子. 研究羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子的壳层厚度与抗氧化性能、静磁性能、介电常数和吸波性能之间的变化规律.

2 实验部分

2.1 实验药品

羰基铁粉, 微米级, 江苏盱眙县天一超细金属粉末有限公司; 去离子水 (10MΩ·cm); 其他药品如聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、无水乙醇、二乙胺 (DEA)、正硅酸乙酯 (TEOS), 均为分析纯.

2.2 羰基铁 /SiO₂ 核壳复合粒子的制备

取 800mL 去离子水、定量的 PVP 和羰基铁粉依次加入到三口烧瓶中, 电动搅拌 24h 后, 离心分离出固体, 并加入到盛有 300mL 无水乙醇的三口烧瓶中, 再依次加入 DEA 2mL, 体积比为 1: 9 的 TEOS 乙醇溶液 40mL 以及体积比为 1:4 水乙醇溶液. 继续电动搅拌若干小时, 过滤, 收集固体, 并用乙醇洗涤 3 次, 在 60°C 真空干燥 1 天, 获得二氧化硅包裹羰基铁粒子样品.

2.3 结构表征和性能测量

用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 400 型扫描电镜分析样品的表面形貌, 加速电压为 30.0kV. 将样品超声分散于无水乙醇中, 用吸管取出少量样品, 滴在碳支撑膜的铜网上, 在日本电子株式会社 JEOL 生产 JEM-100CX II (EM156105-32) 型透射电镜下观察粒子包覆的微观结构形貌; 用德国 NETZSCH 公司的 STA-449C 型综合热分析仪表征材料的热性能, 空气气氛, 升温速率为 10°C/min. 利用 ADE 公司生产的 Model 4HF VSM 在室温下测试材料的静磁性能. 将样品按 40% 体积比与固体石蜡加热混合均匀, 用模具制成外径 7.0mm、内径 3.02mm, 高约 3.5mm 的同轴试件后, 在美国 Agilent 公司生产 N5230 型矢量网络分析仪上用同轴法测量其在 2~18GHz 范围内的微波介电常数. 根据复合粒子的微波电磁参数的测试结果, 结合已经建立的电磁参数、吸波剂密度、体积分数的数据库和设计程序^[10], 设计模拟厚度为 1.2mm 的单层吸波涂层的吸波性能.

3 结果和讨论

3.1 形貌分析及壳层厚度控制

从图 1(a) 可以看出未包覆羰基铁粒子呈球形, 表面凹凸不平, 有较大的颗粒. 粒径分布范围较大为 1~2μm. 经过包覆处理后粒子表面有一层均匀而致密的小颗粒 (见图 1(b)), 与未包覆铁粉相比 (图 1(a)), 表面生长的颗粒更细小、均匀. 从图 2 TEM 图像可以看到: 包覆前期的核壳粒子分散性好, 表面光滑、均匀, 没有残留杂质, 随包覆时间增加, 核壳粒子表面变得粗糙, 这是由于临近 SiO₂ 胶凝点, 胶体粒子迅速长大^[11]. 壳层的厚度随包覆时间的变化规律如表 1 所示, 当包覆反应 2 天, 壳层厚度为 60nm 左右. 与其他改性剂相比, PVP 改性包覆速度快^[7], 这得益于 PVP 分子中具有强极性和形成氢键能力的酰胺结构, 对含羟基、羰基、羧基、胺基及其他活性氢原子的化合物有较强的络合能力^[12].

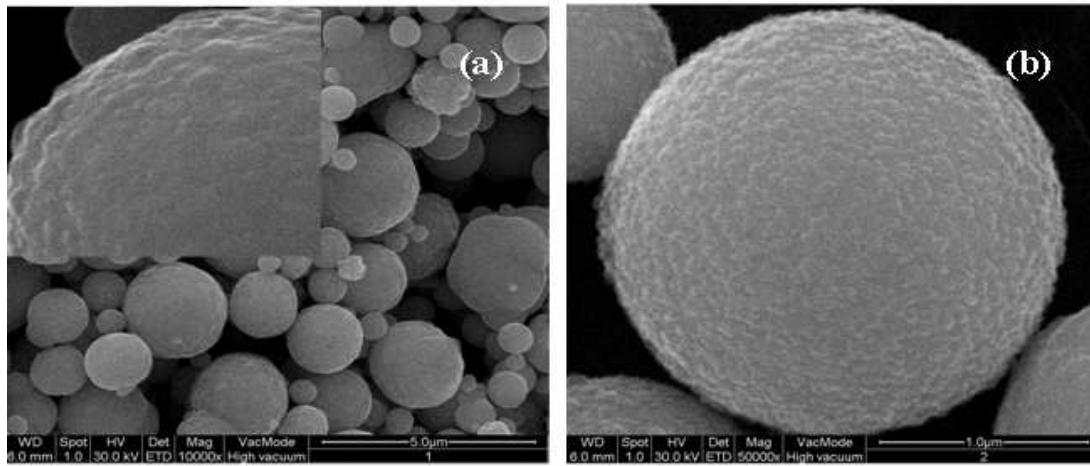


图 1 羰基铁粉 (a) 和羰基铁 / 纳米 SiO₂ 核壳复合粒子 (b) 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM morphologies of carbonyl iron particles (a) and carbonyl iron particles coated by SiO₂ nanolayer (b)

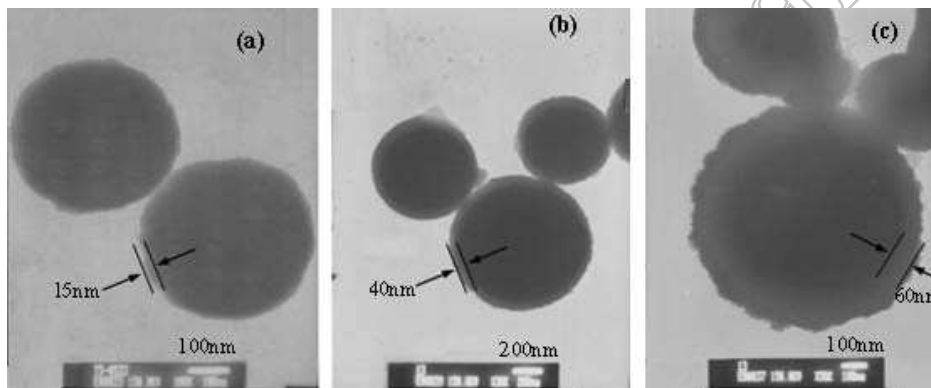


图 2 不同包覆时间羰基铁 / 纳米 SiO₂ 核壳复合粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM pictures of carbonyl iron particles coated by SiO₂ nanolayer obtained with different reaction time

(a) 16h; (b) 24h; (c) 48h

3.2 壳层厚度对热性能的影响

从图 3 可以看到: 未包覆的羰基铁粉在 100°C 就开始有明显的氧化放热现象, 放热峰较宽且两峰相连. 而包覆后的核壳粒子, 在 200°C 左右才出现氧化放热现象, 两放热峰分离. 随壳层厚度的增加, 核壳粒子在低温处的放热峰逐渐降低并向高温区平移, 而在高温处的放热峰变得尖锐. 这是由于 SiO₂ 纳米壳层阻碍作用, 使得相转变以及体积膨胀受阻, 进一步氧化变得更困难. 通过积分计算, 发现壳层为 60nm 时的 Fe/SiO₂ 核壳复合粒子的放热峰面积是未包覆的羰基铁粉放热峰面积的 84.89%, 即放热量降低了 15.11%. 这进一步说明包覆 SiO₂ 纳米壳可以提高羰基铁粒子的抗氧化性能, 随壳层厚度的

表 1 包覆时间与壳层厚度的关系

Table 1 Effect of reaction time on the shell thickness

Sample	Reaction time/h	Thickness of shell/nm
a	16	15
b	24	40
c	48	60

增加, 抗氧化能力增强.

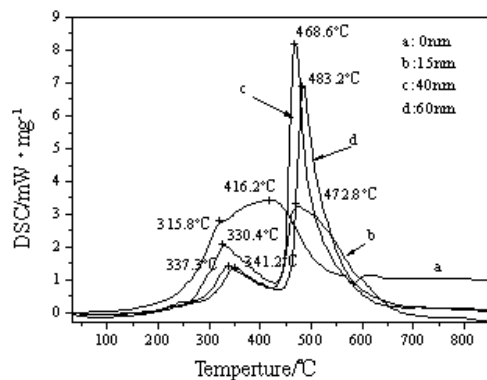


图 3 壳层厚度对 Fe/SiO₂ 核壳粒子的 DSC 曲线的影响

Fig. 3 DSC curves of Fe/SiO₂ core-shell particles obtained with different thickness of the shell

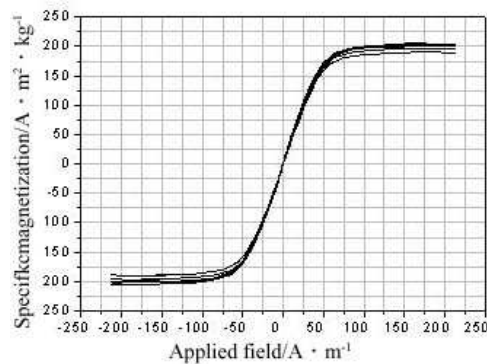


图 4 壳层厚度对 Fe/SiO₂ 核壳粒子静磁性能的影响

Fig. 4 Magnetic hysteresis loop of Fe/SiO₂ core-shell particles obtained with different thickness of the shell

表 2 壳层厚度与 Fe/SiO₂ 核壳粒子静磁性能的关系

Table 2 Magnetic properties with different shell thickness

Thickness of shell/nm	$M_s/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c/A \cdot m^{-1}$	$M_r/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$
0	190.1	0.039	0.185
15	201.1	0.037	0.165
40	205.1	0.051	0.237
60	197.2	0.067	0.318

3.3 壳层厚度对静磁性能影响

从图 4 磁滞曲线可以看出, 羰基铁包覆后形状相同, 仍然有很好的铁磁性. 从表 2 可以看出: 随着壳层厚度的增加, 复合粒子的饱和磁化强度 M_s 先增加后减小, 而矫顽力 H_c 和剩余磁化强度 M_r 则先减小后增大. 当厚度为 40nm 时, 饱和磁化强度 M_s 为最大值, 比包覆前提高了 7.9%, 当壳层厚度为 15nm 时, 矫顽力 H_c 和剩余磁化强度 M_r 分别为最小值, 比包覆前降低了 5.8%, 10.8%. 此时核壳粒子的软磁性能最佳. 产生该现象的原因为: 核壳包覆初期, 薄而光滑的纳米壳层提高粒子分散性和表面对称性, 减小了由于团聚和表面磁结构变化产生的磁各向异性^[13,14], 因而饱和磁化强度增大, 矫顽力和剩余磁化强度减小. 随着 SiO₂ 纳米壳进一步增大, 磁性核体积比减小, 单位体积的原子磁矩的数目减小, 导致饱和磁化强度 M_s 降低^[15]. 同时壳层厚度增大, 粒子空间间隔增大, 使粒子对外磁场的变化响应减慢, 矫顽力和剩余磁化强度增大, 核壳粒子的软磁性能下降. 此外静磁性能与核壳粒子的表面形貌、壳层晶型、超交换作用非线性磁性结构有关. 这说明控制纳米壳的厚度可以调节核壳粒子的静磁性能.

3 壳层厚度对介电常数和吸波性能的影响

图 5 为 Fe/SiO₂ 核壳粒子的微波介电常数随壳层厚度的变化. 从图中可以看到, 核壳复合粒子的微波介电常数较原料羰基铁粒子有较大降低, 这得益于核壳纳米复合结构使得导

电的 Fe 粒子被 SiO₂ 壳层彼此绝缘^[3]. 相似的结构使得不同纳米壳层厚度的样品微波介电常数随频率增加有相近的谱图, 随着壳层厚度的增加核壳复合粒子的微波介电常数依次下降, 且随频率增加变化较为平坦.

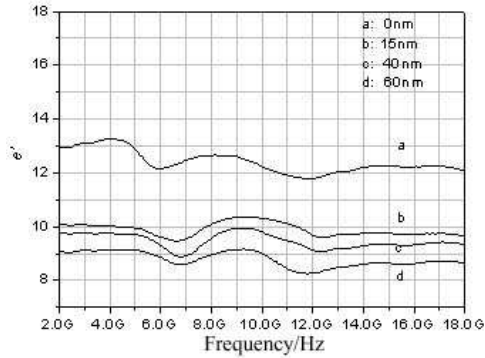


图 5 壳层厚度对 Fe/SiO₂ 核壳粒子介电常数实部的影响

Fig. 5 Real parts of the permittivity of Fe/SiO₂ core-shell particles obtained with different thickness of the shell

从图 6 中可以看出: 在体积分数和吸波涂层厚度相同的条件下, 随 SiO₂ 纳米壳层增加, 反射率曲线逐渐向高频段飘移, 这是由于壳层厚度增加导致介电常数降低. 设定特定吸收值为 -8dB, 当壳层厚度为 15nm 左右时, 此时有效吸收带宽最大为 10.5GHz. 这是由于一定厚度的 SiO₂ 纳米壳可以调节磁性金属粒子的微波介电常数, 改善了材料的频散特性, 真正达到阻抗匹配, 提高吸波材料的微波吸收性能.

4 结论

以微米羰基铁与 TEOS 等为原料, 以 PVP 为表面改性剂, 通过控制反应时间, 用溶胶-凝胶法快速地制备了不同厚度的 SiO₂ 纳米壳包覆羰基铁的核壳复合粒子. 与羰基铁相比, Fe/SiO₂ 核壳复合粒子具有较低的微波介电常数、优良的软磁性能和抗氧化性能. 当壳层厚度为 15nm 时, 此时复合粒子的软磁性能和频散特性最佳, -8dB 有效带宽可达 10GHz. 这为改善传统的磁性金属吸收剂的吸收性能提供了新的制备工艺, 有利于制备结构和性能可控的核壳复合粒子.

参考文献

- [1] 官建国, 邓惠勇, 王维, 等. 化学进展, 2004, **16** (3): 321-334.
- [2] 高国华, 官建国, 何玲燕, 等. 武汉理工大学学报, 2004, **26** (9): 1-3.
- [3] 王 维, 官建国, 王 琦, 等 (WANG Wei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 599-607.
- [4] 王建平, 罗河烈. 物理学报, 1995, **12**: 2000-2006.
- [5] Jiang Z, Xie T, Geng B Y, *et al*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, **7**: 812-814.
- [6] Tang N J, Zhong W, Jiang H Y, *et al*. *Solid State Communications*, 2004, **132**: 71-74.
- [7] Christina Graf, Dirk L J Vossen, Arnout Imhof, *et al*. *Langmuir*, 2003, **19**: 6693-6700.

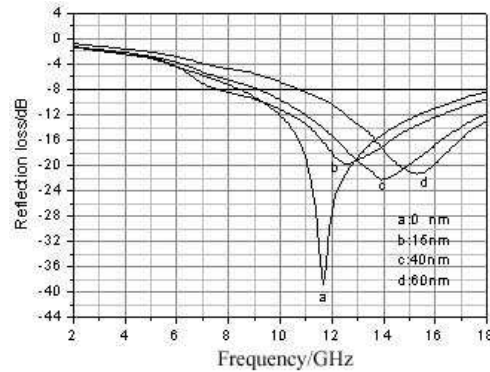


图 6 壳层厚度不同的 Fe/SiO₂ 核壳粒子反射率损耗曲线

Fig. 6 Simulated reflectivity curves of Fe/SiO₂ core-shell particles obtained with different thickness of the shell

- [8] Martino A, Yamanaka S A, Loy D A. *Chem. Mater*, 1997, **9** (2): 423–428.
- [9] Liz-Marzan L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, 1996, **12**: 4329–4335.
- [10] 甘治平, 官建国, 邓惠勇, 等. 电子学报, 2003, **31** (6): 918–920.
- [11] John D Wright, Nico A J M Sommerdijk. Gordon and Breach Science Publishes, 2001. 23–30.
- [12] 汪立德. 现代化工, 1995, **9**: 21–25.
- [13] 李国栋. 当代磁学, 第一版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 142–143.
- [14] 倪棋梁, 张建成, 刘建敏, 等. 物理化学学报, 2003, **19** (10): 944–947.
- [15] LI Z W, CHEN L, ONG C K, *et al.* *Journal of Materials Science*, 2005, **40**: 719–723.

Properties of Fe/SiO₂ Core-shell Composite Particles with Different Nanoshell Thickness

TONG Guo-Xiu, WANG Wei, GUAN Jian-Guo, ZHANG Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Using a sol-gel route with polyvinyl pyrrolidone as the surfactant, the carbonyl iron microparticles were uniformly and fleetly coated by SiO₂ nanoshell, whose thickness was conveniently different by changing reaction time. The influences of shell thickness on the properties of the Fe/SiO₂ core-shell particles were studied. The results show that increasing the thickness of SiO₂ nanoshell (D_{shell}), the anti-oxidation property of the Fe/SiO₂ core-shell composite particles is obviously improved while microwave permittivity decreased monotonously. The saturation magnetization shows a maximum value while both the coercivity and remnant magnetization show minimum values at $D_{\text{shell}}=15\text{nm}$. Meanwhile, the radar absorbing coating based on the Fe/SiO₂ core-shell composite particles with $D_{\text{shell}}=15\text{nm}$ shows a maximum bandwidth of more than 10GHz, in which the reflective loss is less than -8dB.

Key words core-shell particles; carbonyl iron; silica; microwave absorbing