

葡萄糖基碳包覆 ZnFeO 的合成及其红外发射率研究

周建华, 王涛, 王道军, 何建平

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 为抑制锌铁氧体在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 频段的红外发射, 以水热合成的 ZnFeO 粒子为种子, 进一步在葡萄糖溶液中水热合成了高分散性的碳包覆 ZnFeO 复合材料. 借助于 TEM、红外和紫外光谱技术, 证实形成了葡萄糖基碳包覆 ZnFeO 的核壳结构. 500°C 热处理后包覆层碳化程度提高, 但内核仍为氧化物. 而 1000°C 时内核发生碳热还原反应, 形成了石墨层包覆 Fe 纳米晶的结构. $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 频段的发射率测试结果表明: 葡萄糖基碳包覆样品在未经热处理时平均红外发射率降低至 0.5 以下, 500°C 热处理后平均红外发射率最低可至 0.353, 拓宽了锌铁氧体的隐身频段.

关键词: 水热合成; 碳包覆; 锌铁氧体; 红外发射率

中图分类号: TM277; TB33

文献标识码: A

Preparation and Infrared Emissivity of Glucose-based Carbon Coated ZnFeO

ZHOU Jian-Hua, WANG Tao, WANG Dao-Jun, HE Jian-Ping

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To restrain the infrared emission of zinc ferrite in $8 \sim 14 \mu\text{m}$ wave band, highly dispersed carbon coated ZnFeO nanocomposites were obtained from glucose solution under hydrothermal conditions, where ZnFeO particles prepared firstly in a simple hydrothermal route was used as the seeds. It was proved to be a core-shell structure of glucose-based carbon coated ZnFeO particles by transmission electron microscope (TEM), fourier transform infrared (FT-IR), and UV-Vis technologies. After heat-treated at 500°C , the carbonization degree of the coating is improved, but the core is still oxide. Whereas the core takes place a carbothermal reduction at 1000°C , it finally yields a structure with a graphite layer coated Fe nanocrystals. The infrared emissivity tests in $8 \sim 14 \mu\text{m}$ waveband show that it can be lowered to 0.5 by the glucose-based carbon coating without the heat treatment. After heat-treated at 500°C , it lowers the average infrared emissivity further to 0.353, which will expand the stealth band of zinc ferrite.

Key words: hydrothermal synthesis; carbon coating; zinc ferrite; infrared emissivity

锌铁氧体材料不仅具有较高的电损耗率, 还能通过磁滞损耗、畴壁共振和后效损耗等磁极化机制来吸收、衰减电磁波, 被广泛应用于雷达吸波材料领域中^[1-2]. 由于纯锌铁氧体的红外发射率较高, 限制了它在红外隐身材料领域的应用. 通常通过金属元素掺杂制成复合锌铁氧体^[3-4], 以期拓宽其隐身频段, 增强红外伪装能力, 但仍无法避免铁氧体密度大的缺点.

铁氧体与质轻的介电损耗型吸波材料进行复合, 不仅具有多重吸波特性和, 而且还能进一步降低材料的密度. 因此, 密度较小而制备工艺相对简单的碳材料在轻质隐身材料方面的应用前景十分看好^[5-6]. 比如美国 F117A 采用了添加碳分子 C60 的雷达吸波涂

层, 据称这种涂层既可以有效吸收雷达波, 还能抑制 $60\% \sim 70\%$ 的 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 及 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 红外波的发射. 也有将碳纤维掺入钕铁氧体中的报导^[7], 发现碳纤维的掺入虽然对样品吸收峰强度的影响并不明显, 但能使该涂层的匹配厚度显著降低. 碳纳米管经过磁性材料包覆或者管内填充磁性材料, 可以实现通过磁损耗与介电损耗多种机制来吸收衰减电磁波, 有较强的宽带吸收性能. 但碳纳米管制备、纯化工艺较复杂, 还需进行表面修饰才能提高填充率, 才有望进一步达到雷达、红外多波段兼容.

本工作在锌铁氧体的表面形成碳包覆层, 采用 XRD、TEM、红外和紫外光谱技术表征了材料的结构和包

覆效果,并探讨了包覆及热处理对红外发射率的影响.

1 实验

1.1 ZnFeO 粒子的制备

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 溶于 80mL 乙二醇,形成透明溶液. 向其中加入 7.2g 醋酸钠和 2.0g 聚乙二醇 PEG2000, 剧烈搅拌 6h 后, 将反应混合物封装到聚四氟乙烯釜中, 200℃ 水热反应 12h, 所得产物离心分离, 蒸馏水和乙醇洗涤三次, 60℃ 干燥. Zn 和 Fe 的摩尔比分别取 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 和 1:0.

1.2 碳包覆合成

取 ZnFeO 粒子 0.5g, 加入到 80mL 葡萄糖溶液 (0.5mol/L) 中, 超声波分散 30min, 倒入水热反应釜, 160℃ 水热反应 4h, 所得产物离心分离, 蒸馏水和乙醇洗涤三次, 60℃ 干燥. 在氮气保护的气氛管式炉中进行热处理, 升温速率 5℃/min, 保温 6h. 样品记为 G-ZnFeO ($x:y$)- T , 其中 G 为葡萄糖包覆, ($x:y$) 为 Zn 和 Fe 的摩尔比, T 为热处理温度, 选 250、500、750 和 1000℃.

1.3 涂层的制备

铝板经碱洗除油和硝酸出光, 烘干备用. 选用三元乙丙橡胶 (江苏省江阴福为贸易有限公司提供) 为粘结剂, 用二甲苯溶解. 加入填料 G-ZnFeO ($x:y$)- T , 质量分数为 30%. 球磨 10h, 用 QXG 型线棒涂布器将涂料涂在铝板上形成涂层.

1.4 测试与表征

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 表征样品的晶体结构. 通过 FEI Tecnai G^2 型透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的形貌和结构, 加速电压为 200kV. 红外光谱 (FT-IR) 分析在美国 Nicolet 公司的 NEXUS-670 型傅立叶变换红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片. 采用 Cary 100 紫外/可见分光光度计测试样品在乙醇溶液中的紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis). 采用中国科学院上海技术物理研究所研制的 IR-2 双波段发射率测量仪测量涂层在 8~14 μm 波段的红外发射率.

2 结果与讨论

以水热合成的 ZnFeO 为种子, 进一步在葡萄糖溶液中水热合成了核壳结构的复合物, 选取 $n(\text{Zn}):n(\text{Fe})=1:1$ 时的样品进行了结构和成分分析. 图 1 为 ZnFeO (1:1) 样品碳包覆前后以及经不同温度热处理 6h 后的 XRD 谱图. 水热合成的 ZnFeO (1:1) 样品出现的衍射峰与 JCPDS 标准卡片 (82-1042) 对应, 为尖晶石结构的铁酸锌^[8]. 尽管前驱体中 Zn 的量超过铁酸锌 (ZnFe_2O_4) 的化学计量, 但没有出现单独的氧

化锌衍射峰, 说明过量的 Zn^{2+} 进入了铁酸锌晶格中. 也表明葡萄糖水热包覆后, 水热生成的无定形碳没有影响铁酸锌的晶体结构. 750℃ 以下热处理后, 衍射峰变窄, 表明晶粒在长大, 晶粒的晶体结构趋于完整. 但这种变化不明显, 可能是碳包覆后限制了铁酸锌晶粒的长大. 而且 750℃ 时衍射峰的相对强度减弱, 样品出现了低共熔热分解现象, 与其它铁酸盐 (如 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 等) 的结果一致^[9]. 经 1000℃ 热处理后, 样品衍射峰为体心立方的金属 Fe, 这是高温下发生了碳热还原反应^[10], 沸点低的 Zn 被气化, 剩下的是金属单质 Fe.

为了确定葡萄糖的包覆效果, 对包覆前后的样品进行了 TEM、紫外和红外光谱分析. 从图 2(a) 的 TEM 图可以看出, 水热反应得到的纳米粒子为尺寸均一的球形, 粒径在 100nm 左右. 经葡萄糖水热包覆后 (图 2(b)), 纳米粒子外围有一层无定形碳, 提高了 ZnFeO 粒子的分散性. 纳米粒子与碳的衬度差别较大, 碳包覆层的厚度约 7.5nm.

图 3 是样品包覆前后的紫外-可见光吸收光谱. 相比纯 ZnFeO (1:1) 样品, 经包覆后, 在 280nm 处出现了强烈吸收峰, 为多聚糖的特征吸收; 而 220nm 处铁酸锌的吸收峰强度减小, 结合 TEM 图可知已形成了均匀完整的包覆层. 图 4 是样品的 FT-IR 光谱. 在 ZnFeO (1:1) 的红外光谱中, 3422 cm^{-1} 附近的吸收峰可归结为吸附水的特征峰; 566 和 423 cm^{-1} 附近的吸收峰为具有尖晶石结构的金属 M—O 的振动特征吸收峰^[11], 在红外辐射下会引起偶极矩变化, 具有明显的红外活性, 相应的红外发射率较高. G-ZnFeO (1:1) 样品吸收线上较强的 1701 和 1624 cm^{-1} 特征峰表明有羰基存在^[12]; 3422 cm^{-1} 附近宽的带对应于羟基振动吸收^[13]. 在水热反应条件下, 葡萄糖的碳化过程并不完全, 形成的是含碳的多聚糖层, 从葡萄糖继承了大量羟基、羰基官能团. 值得注意的是, 566 cm^{-1} 以下的 M—O 振动吸收峰显著减弱, 说明多聚糖包覆

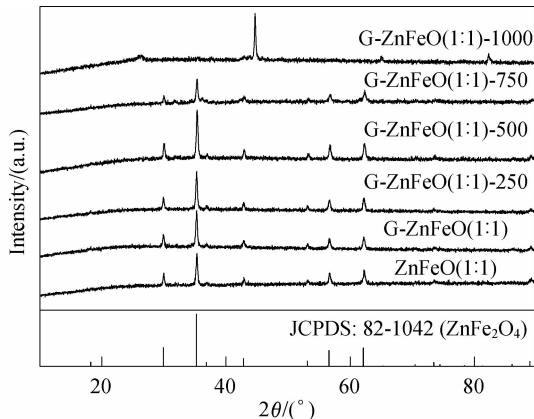


图1 样品经不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples before and after heat-treatment

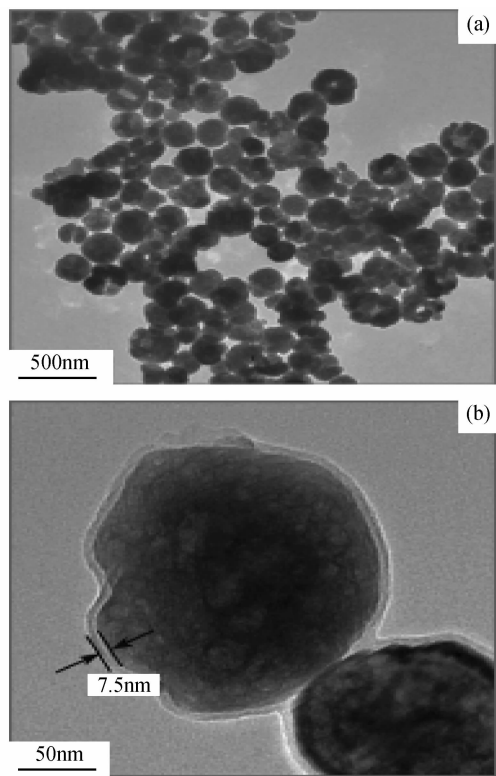


图 2 ZnFeO(1:1)包覆前后的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of the samples before and after coating
(a) ZnFeO(1:1); (b) G-ZnFeO(1:1)

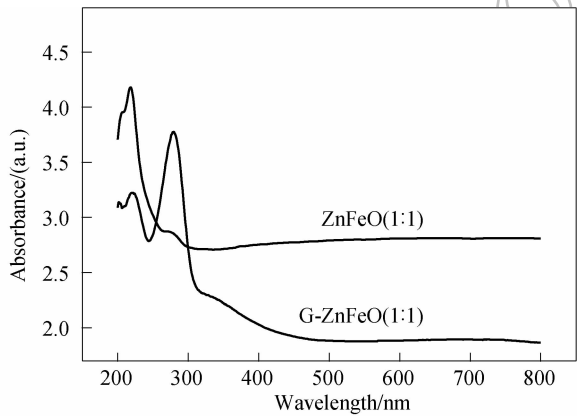


图 3 ZnFeO(1:1)包覆前后的紫外-可见光吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of ZnFeO(1:1) before and after coating

层较为完整, 这样将具有红外活性振动键完全覆盖, 会有效降低材料的红外发射率. 经 500℃ 热处理后, 全波段的相对强度明显降低, 只在 1600cm⁻¹ 出现了一个新的吸收峰, 说明葡萄糖脱水形成了共轭双键^[14], 进一步碳化.

为了获得样品经热处理后的结构特征, 对 G-ZnFeO(1:1) 在 500 和 1000℃ 热处理后进行了 HRTEM 分析. 由图 5(a) 可以看出, 热处理 500℃ 后碳层分布均匀, 边缘较未焙烧时更清晰, 显示碳化程度提高. 提高焙烧温度到 1000℃, 内核 ZnFeO 发生

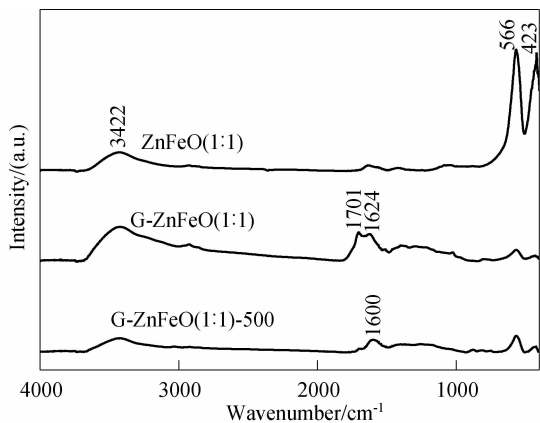
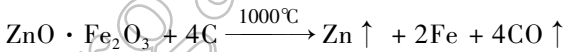


图 4 样品的傅立叶变换红外光谱
Fig. 4 FT-IR spectra of the samples

碳热还原反应, 即:



还原出来的 Zn 被气化, 只留下 Fe, 使得内核明显收缩. 碳壳层的厚度变大, 由图 5(a) 中的 8nm 变化到图 5(b) 中的 25nm 左右. 而且碳层在 Fe 纳米颗粒的催化作用^[15]下, 由无定形结构发育为石墨化结构, 如图 5(c), 碳层的晶格间距约为 0.34nm, 与石墨(002)晶面的衍射相对应. 由于石墨层的形成是吸热反应, 使得铁-碳固溶体温度降低、体积收缩^[16], 促进了石墨层向中心扩展, 金属核直径逐渐缩小. 图 5(d) 能谱也显示 500℃ 热处理后还是氧化物, 而 1000℃ 时 O 和 Zn 元素峰基本消失, 结合前面的 XRD 结果说明最后得到的是 Fe 单质.

将不同 Zn 含量对应的样品与三元乙丙橡胶混匀, 选择干膜厚度约 35μm 的涂层, 测试了在 8 ~ 14μm 波段的红外发射率, 结果如图 6, 其中横坐标 0、0.33、0.5、0.67 和 1 的点分别对应样品中 Zn 和 Fe 摩尔比 0:1、1:2、1:1、2:1 和 1:0. 从图中可以看出, 经葡萄糖水热包覆但未经热处理的样品(曲线 b), 红外发射率降低至 0.5 以下, 而纯氧化锌和氧化铁样品降幅甚至达到 0.2. 说明多聚糖包覆层可以屏蔽纯氧化物中具有红外活性的振动吸收, 加上多聚糖大量的悬挂键使得界面极化^[17], 造成多重散射, 有效降低了铁酸锌的红外发射率, 拓展了隐身频段. 较低温度的热处理使得碳层的孔隙率增加, 散射效率进一步提高, 500℃ 时红外发射率出现最小值, 如 G-ZnFeO(2:1) 样品可以达到 0.353. 进一步提高热处理温度, 虽然碳热还原可以形成 Fe 纳米晶, 但是被同时形成的石墨层包覆, 红外发射率也升高到 0.7 以上(曲线 e 和 f), 因而对红外探测仪反而具有“显形”作用. 另一方面, 已有的研究结果认为这样的 Fe 纳米晶包覆在石墨层中, 具有极高的化学稳定性和热稳定性, 并能同时实现对电磁波的介电损耗和磁损耗^[18], 从而有望作为多波段兼容的轻质隐身材料.

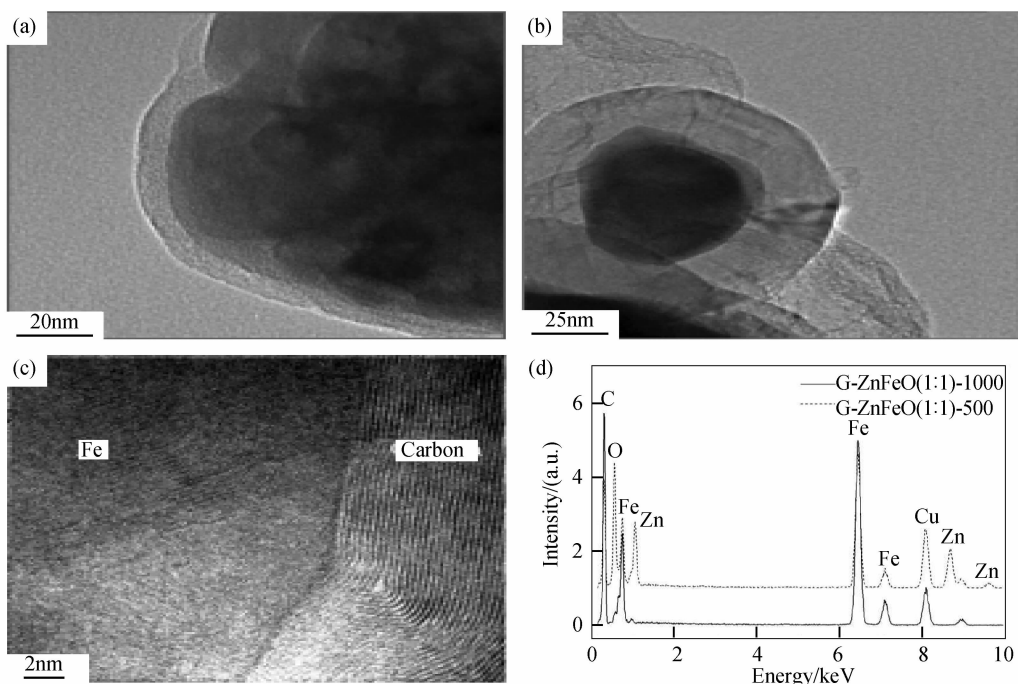
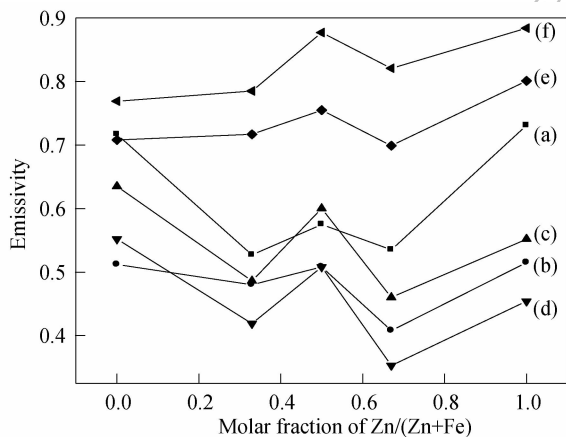


图5 G-ZnFeO(1:1)经热处理后的TEM照片

Fig. 5 TEM images of G-ZnFeO(1:1) after heat-treatment

(a) G-ZnFeO(1:1)-500; (b) G-ZnFeO(1:1)-1000; (c) HRTEM image of G-ZnFeO(1:1)-1000 (b); (d) EDS for (a, b)

图6 样品在8~14 μm 波段的红外发射率Fig. 6 Infrared emissivity of the samples in 8~14 μm waveband

(a) ZnFeO; (b) G-ZnFeO; (c) G-ZnFeO-250; (d) G-ZnFeO-500; (e) G-ZnFeO-750; (f) G-ZnFeO-1000

3 结论

采用水热合成法对锌铁氧体粒子进行了葡萄糖基碳包覆, 包覆层均匀完整。经过1000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 形成了单分散的石墨层包覆Fe纳米晶, 具有极高的热稳定性。葡萄糖水热包覆但未经热处理时, 样品在8~14 μm 频段的平均红外发射率降到了0.5以下, 500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后红外发射率出现最小值。葡萄糖基碳包覆使锌铁氧体粒子具有良好的红外隐身性能, 也有望进一步作为多频段兼容的轻质隐身材料。

参考文献:

- [1] Peng C H, Hwang C C, Wan J, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, **117**(1): 27-36.
- [2] Yusoff A N, Abdullah M H. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **269**(2/3): 271-280.
- [3] Chen N, Mu G H, Pan X F, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **139**(2/3): 256-260.
- [4] Tang X, Hu K. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **139**(2/3): 119-123.
- [5] Wang G Q, Chen X D, Duan Y P, et al. *J. Alloys Compd.*, 2008, **454**(1/2): 340-346.
- [6] 谢伟, 程海峰, 楚增勇, 等 (XIE Wei, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(3): 481-485.
- [7] Shen G Z, Xu M, Xu Z. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **105**(2/3): 268-272.
- [8] Deng H, Li X L, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**(18): 2782-2785.
- [9] 张春雷, 李爽, 彭艳兵, 等. *高等学校化学学报*, 1998, **19**(10): 1537-1541.
- [10] Yu T, Deng Y H, Wang L, et al. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(17): 2301-2306.
- [11] Shan Y, Zhou Y M, Cao Y, et al. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(10): 1655-1660.
- [12] He N Y, Guo Y F, Deng Y, et al. *Chinese Chem. Lett.*, 2007, **18**(4): 487-490.
- [13] Wang Z F, Xiao P F, He N Y. *Carbon*, 2006, **44**(15): 3277-3284.
- [14] Sun X M, Li Y D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(5): 597-601.
- [15] Liu Q L, Zhang D, Fan T X, et al. *Carbon*, 2008, **46**(3): 461-465.
- [16] 赵木, 宋怀河, 连文涛, 等 (ZHAO Mu, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2007, **22**(4): 599-603.
- [17] 孙艳青, 周钰明 (SUN Yan-Qing, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2007, **22**(2): 227-231.
- [18] 吕瑞涛, 康飞宇, 韦进全, 等 (LÜ Rui-Tao, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(1): 23-28.