

·研究简报·

## 聚硅氮烷包敷纳米铁磁粉 PSZFe 的合成及其雷达波吸收性能研究\*

刘爱祥<sup>1</sup> 茹森焱<sup>1</sup> 孟凡君<sup>1</sup> 张维成<sup>1</sup> 张其震<sup>1\*\*</sup> 周其凤<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 山东大学化学与化工学院 济南 250100) (<sup>2</sup> 北京大学高分子系 北京 100871)

关键词 聚硅氮烷, 纳米, 铁磁粉, 吸波材料

金属磁性材料是一类很重要的雷达波吸收材料,而纳米铁磁粉是其中的佼佼者,具有质量轻、居里温度高、磁化强度高(可以是铁氧化物磁性材料的2~3倍)<sup>[1,2]</sup>、矫顽力大、雷达波吸收性能好和频带宽等优点<sup>[3]</sup>;但由于其颗粒太细,暴露在空气中即被强烈氧化,实际应用很困难,对其进行包敷处理是一种很有效的抗氧化腐蚀方法.聚硅氮烷(PSZ)做为纳米铁磁粉包敷层有很多优点:包敷层所要求的化学和力学性能可以通过调整氯硅烷单体的比例以及反应条件而实现<sup>[4]</sup>;包敷层具有高致密性、高疏水性,从而使潮气、水和氧气很难侵入;包敷层耐热性好,能适应飞行器高速运行中产生的表面高温;包敷层有很好隔离作用,能有效防止使用中纳米铁磁粉的团聚.本研究采用溶液热解法制得纳米铁磁粉,用自制的PSZ对其进行原位包敷,随后对包敷层进行紫外光辐照不熔化后处理<sup>[5]</sup>,得到了PSZ包敷纳米铁磁粉(PSZFe),其具有优良的抗氧化腐蚀性能和较好的雷达波吸收性能.

### 1 原料

甲基三氯硅烷( $\text{MeSiCl}_3$ )、二甲基二氯硅烷( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )、二苯基二氯硅烷( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ )均是吉林石化总公司工业级产品,用前蒸馏处理;甲基氢二氯硅烷( $\text{MeHSiCl}_2$ )是江苏宝应化工助剂厂工业级产品,用前重蒸;90°石油醚(bp 110℃)、S200(重芳烃溶剂, bp 270~280℃)均是扬州华伦有限公司工业级产品,用前金属钠回流,蒸馏;五羰基铁是陕西兴平化肥厂工业级产品,直接使用.所用仪器均经干燥,氨气用两个串联NaOH干燥塔干燥,氮气用没食子酸除氧,再用NaOH、 $\text{CaCl}_2$ 干燥除水.

### 2 PSZ前驱体的制备

在1000 mL的四口瓶上分别安装电动搅拌器、球形冷凝管( $\text{CaCl}_2$ 干燥管)、氨气导管和温度计,向瓶中加入450 mL石油醚、29.5 mL  $\text{MeSiCl}_3$  (0.25 mol)、41.5 mL  $\text{MeHSiCl}_2$  (0.40 mol)、12.5 mL  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (0.10 mol)和54.0 mL  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  (0.25 mol),用冰水浴将温度降至0℃,通入经过串联的两个NaOH干燥塔的氨气,控制氨气流量,维持温度于5℃以下,每隔0.5 h测一次pH,至pH为7后,继续通氨1 h,停止反应,将反应溶液用布氏漏斗抽滤除去 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 沉淀,滤液转移入1000 mL的三口瓶,首先在氮气保护下,常压蒸馏石油醚,至大部蒸出,改为减压蒸馏,在1333 Pa压力下,升温至230℃并保持1 h,除去其它高沸点杂质,降温,得到84 g透明的聚硅氮烷(Polysilazane, PSZ)前驱体.

### 3 纳米铁磁粉的制备、包敷及后处理

在带有氮气保护、回流和搅拌器的四口瓶中,加入100 g五羰基铁和200 g S200重芳烃溶剂,加热到165℃反应3 h后,加入适量的PSZ前驱体,加热回流,进行包敷处理5 h,降温,分离,得到聚硅氮烷包敷纳米铁磁粉.在氮气保护下,将得到的PSZ包敷纳米铁磁粉进行紫外光(253.7 nm左右)辐照48 h,得到PSZ包敷纳米铁磁粉PSZFe成品.

### 4 PSZFe的结构和性能测试

用Nicolet FT-IR 5DX红外吸收光谱仪测量PSZ红外吸收,用JEM-100cx II透射电镜(TEM)观察PSZFe颗粒形貌,用Rigaku//2000X射线衍射仪(XRD)研究PSZFe相结构,用振动样品磁强计(VSM)测量PSZFe磁性能,用HP8722ES矢量网络分析仪测算PSZFe雷达波吸收性能.

\* 2003-03-14 收稿, 2003-05-14 修稿; \*\* 通讯联系人

## 5 PSZ 前驱体、纳米铁磁粉包敷及后处理

图 1 是 PSZ 前驱体红外吸收光谱,其中  $3069\text{ cm}^{-1}$ 、 $3047\text{ cm}^{-1}$  为苯环上的 C—H 伸缩吸收, $2125\text{ cm}^{-1}$  为 Si—H 伸缩吸收, $1941\text{ cm}^{-1}$ 、 $1871\text{ cm}^{-1}$ 、 $1804\text{ cm}^{-1}$  为 Si—Ph 振动吸收, $1116\text{ cm}^{-1}$  为环状  $\text{Si}_4\text{N}_2$  骨架的吸收<sup>[6]</sup>, $700\text{ cm}^{-1}$  为 Si—C 对称伸缩吸收, $2959$ 、 $1429\text{ cm}^{-1}$  为甲基的 C—H 吸收, $1259\text{ cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 吸收, $3390\text{ cm}^{-1}$  为 N—H 伸缩吸收, $2896$  则为甲基的 C—H 吸收, $1588\text{ cm}^{-1}$  为苯环上 C=C 吸收, $905\text{ cm}^{-1}$  为 Si—N—Si 吸收.可以看出,合成的含苯基聚硅氮烷红外光谱与文献<sup>[7]</sup>报道的聚硅氮烷光谱相符,因苯基的含量较高,苯环上 C=C 和 Si—Ph 的特征吸收峰尤为明显.

25℃时,不同含量 PSZ 前驱体粘度为 15 cp (60 wt %),27 cp (65 wt %),37 cp (75 wt %).

为了避免纳米铁磁粉与空气接触而氧化,采用了在纳米铁磁粉的合成后期加入 PSZ 前驱体,对纳米铁磁粉进行原位包敷的方法,而且为了进一步提高 PSZ 交联度,采用紫外光辐照处理,最后得到具有不溶不熔 PSZ 包敷层的 PSZFe,TEM 显示其颗粒大小为 20~30 nm,XRD 显示其中的铁为  $\alpha\text{-Fe}$ .

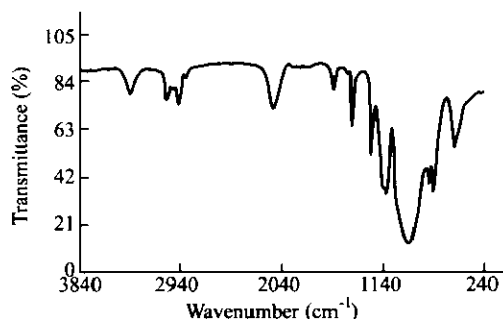


Fig. 1 The infrared spectra of PSZ precursor

二氯二甲基硅烷、三氯甲基硅烷、二氯二苯基硅烷之间的比例决定包敷层的化学、力学性能,二氯二苯基硅烷的引入提高了包敷层耐高温性及抗水性.

## 6 PSZFe 的磁性能与抗氧化腐蚀性

通常可以通过化学方法来测量铁粒子中的铁及其氧化物,并以此来判定铁粒子的氧化程度,但是由于 PSZFe 粒子表面包敷有不溶不熔的 PSZ,粒子里面又是纳米级的超细铁粉,故用化学方法很难测准 PSZFe 中铁及可能存在的微量氧化物.作为磁性吸收材料,PSZFe 的磁性能最为重要,而

$\alpha\text{-Fe}$  一旦被氧化磁性能必然有较大下降,故采用测量比饱和磁化强度  $M_s$  的变化来判定 PSZFe 的抗氧化和耐腐蚀性.

由图 2 中曲线(a)可以看出,含有 3 wt % PSZ 的 PSZFe,具有优良的抗氧化和耐腐蚀性,其在温度 45℃、湿度 90% 条件下,放置 60 天后的比饱和磁化强度  $M_s$  仅从 180 emu/g 降至 150 emu/g,不仅降幅小而且剩余值大.这是由于溶液热解法制得纳米铁磁粉纯度很高,其晶粒尺寸接近铁单畴粒子范围,本身具有很好的磁性能;纳米铁粒子是在氮气保护下的重芳烃溶剂中生成的,并且采用了 PSZ 前驱体进行原位包敷,避免了转移裸纳米铁磁粉可能发生的氧化;PSZ 包敷层经过紫外光后处理,高度致密,潮气、氧气和水很难侵入,使 PSZFe 具有优良的抗氧化腐蚀性,磁性能也得到了很好的保持.

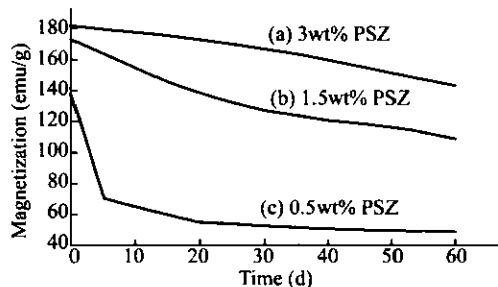


Fig. 2 Relationship between  $M_s$  and time (45℃, 90% relative humidity)

由图 2 中曲线(b)可以看出,含有 1.5 wt % PSZ 的 PSZFe,在温度 45℃、湿度 90% 条件下,放置 60 天后的  $M_s$  从 175 emu/g 降至 110 emu/g,降幅较大.图中曲线(c)是含有 0.5 wt % PSZ 的 PSZFe,可以看出,其  $M_s$  降幅更大且剩余值更小.这是由于 PSZ 包敷用量不够,达不到饱和包敷,纳米铁磁粉得不到充分保护,氧化较为严重导致磁性能降低.

实验发现,当 PSZFe 中 PSZ 大于 3 wt % 时,其比饱和磁化强度  $M_s$  不再增加,这是由于此时纳米铁粒子表面包敷的 PSZ 厚度已经足够,再增加 PSZ 厚度,它的防氧化、腐蚀保护作用也不会增加.

实验中还发现,裸纳米铁磁粉暴露在空气中,自燃并立即被氧化成红色氧化铁,磁性能很差.

## 7 PSZFe 的雷达波吸收性能

图 3 中曲线(b)是含有 3 wt% PSZ 的 PSZFe 以反射损耗表示的微波吸收曲线,在 8 ~ 18 GHz 内有较好的吸收,材料厚度为 1.5 mm 时,在 6.2 GHz 频宽内反射损耗小于 -10 dB,在 13 GHz 处最大反射损耗为 20.6 dB.这是由于用 PSZFe 制成涂层吸收体时,在轻质薄层的情况下就能达到匹配,便于雷达波进入;PSZFe 中纳米铁磁粉颗粒细小,和微米级铁磁粉相比,其比表面积增大,表面原子数大大增多,高浓度的晶界及晶界原子的悬挂键也增多;当界面受到电磁波辐射时,界面的极化和多重散射增加,又由于量子效应,使纳米铁粒子的电子能级产生劈裂,劈裂后的能级间隔正处于微波的量级范围( $10^{-2} \sim 10^{-5}$  eV),从而开辟了新的吸波通道<sup>[8,9]</sup>.球形纯铁微粒成为单畴粒子的临界半径是 18 nm<sup>[7]</sup>,粒径 20 ~ 40 nm 的 PSZFe 中铁磁粉粒子大小接近单畴粒子的范围,这样的粒子被磁化时,没有畴壁位移,只有磁化强度矢量的转动,具

有较强的磁滞损耗,有利于把吸收的微波能量转化为热能,产生较好的吸收.图 3 中曲线(a)是包敷 0.5 wt% PSZ 的 PSZFe 微波吸收曲线,其吸波性能不好.

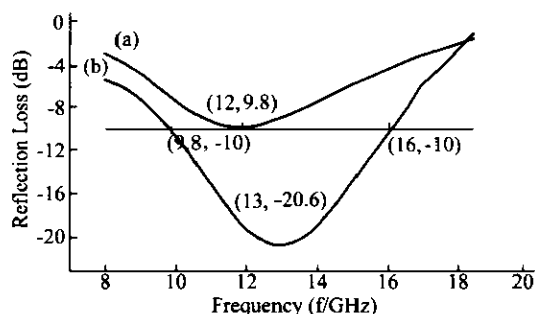


Fig. 3 Microwave absorption curves of PSZFe

综上所述,含 3% PSZ 的纳米铁磁粉 PSZFe,颗粒细小均匀、磁性能好、抗氧化、耐腐蚀,对雷达波吸收能力较强,是一种很有开发前景的雷达波吸收材料.

## REFERENCES

- 1 Wang Jianhua(王建华). Journal of Magnetic Materials and Devices(磁性材料及器件),1993,24,15 ~ 19
- 2 Sugita N, Maekawa M, Ohta Y, Okinaka K, Nagai N. IEEE Transactions on Magnetics, 1995, 31(6):2854 ~ 2858
- 3 Willian A. US patent, 5298903. 1994-03-29
- 4 Song Yongcai(宋永才), Li Qunli(李群力), Fen Chunxiang(冯春祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (1):1 ~ 6
- 5 Ji Faxiang(吉法祥), Chen Minghua(陈明华), Ye Mingquan(叶明泉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (3):120 ~ 124
- 6 Tilo Vaahs, Marcellus Peuckert, Martin Bruck. US patent, 4742143. 1993-03-23
- 7 Bao Xujin, Edirisinghe Mohan J. J Mater Chem, 2000, 10:395 ~ 401
- 8 Jiao Heng(焦恒). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺), 2001, (5):9 ~ 11
- 9 Guo Yicheng(郭贻诚). Iron Magnetism(铁磁学). Beijing(北京):People Education Publishing House(人民教育出版社), 1965. 217 ~ 222

## PREPARATION AND MICROWAVE-ABSORBING PROPERTY OF NANOSIZE PSZFe MAGNETIC PARTICLES

LIU Aixiang<sup>1</sup>, RU Miaoyan<sup>1</sup>, MENG Fanjun<sup>1</sup>, ZHANG Weixian<sup>1</sup>, ZHANG Qizhen<sup>1</sup>, ZHOU Qifeng<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(<sup>2</sup> Institute of Polymer Science, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The preparation and microwave-absorbing behavior of nanosize PSZFe magnetic particles were studied. Nanosize PSZFe magnetic particles were prepared as following: nanosize Fe particles generated by thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in organic solvents were encapsulated with synthesized polysilazane (PSZ) precursor and then irradiated under ultraviolet light. PSZFe particles were characterized by using transmission electron microscope (TEM), X-Ray powder diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM), and their microwave-adsorbing properties were measured by means of a vector network analyzer. The influence of the polysilazation layer on corrosion and magnetization of PSZFe particles and the relationship between polysilazation layer and microwave-absorbing behavior of PSZFe particles were investigated. Results showed that the average diameter of PSZFe particles was 30 nm, the structure of iron in PSZFe magnetic particles was  $\alpha$ -Fe. The formation of a PSZ layer on nanosize Fe particles enhanced the corrosion resistance of PSZFe. In addition, PSZFe particles coated with 3 wt% PSZ demonstrated high corrosion resistance and fine microwave-absorbing ability as well. The reflection loss was less than -10 dB in the range of 9.8 ~ 16 GHz, and a reflection loss value of -20 dB was detected at 13 GHz.

**Key words** Polysilazane, Nanometer, Iron magnetic particle, Microwave-absorbing material