

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0127- 04

Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系红外辐射材料的 微波合成与表征^①

徐 庆^{1, 2}, 陈 文^{1, 2}, 张 枫², 袁润章¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

[摘 要] 采用微波合成法制备了 Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系红外辐射材料, 测量了微波合成粉料的红外辐射性能, 运用 XRD, IR, SEM 和图像分析等测试方法研究了合成粉料的结构和颗粒形态。结果表明, 采用微波加热在 1 000 ℃保温 10 min 和在 900 ℃保温 30 min, 均得到立方尖晶石结构的合成产物。与常规固相合成法相比, 微波合成温度减低, 反应时间缩短。合成粉料的颗粒细小均匀, 平均粒度分别为 1.175 μm 和 1.814 μm。微波合成粉料的红外辐射性能与采用常规固相合成法制备粉料的红外辐射率基本相当, 其法向全辐射率均达到 0.84。

[关键词] 微波合成; Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系; 颗粒形态; 红外辐射性能

[中图分类号] TN 219

[文献标识码] A

Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系是一类重要的红外辐射材料, 其突出优点在于具有类似于黑体的红外辐射性能, 在整个 2~ 25 μm 红外波段内都具有较高的比辐射率, 因而受到人们的极大重视, 并已在红外辐射加热节能领域得到了成功应用^[1~ 3]。目前, Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系红外辐射材料的制备通常采用常规固相合成法, 需要较高的合成温度和较长的反应时间, 增加了材料的制备成本。微波合成是一种新兴的化学合成方法, 已应用于多种类型功能材料的制备^[4~ 6]。由于微波合成能够实现低温、快速合成, 为制备红外辐射材料提供了便捷的途径。作者采用微波合成法制备了 Fe₂O₃-MnO₂-CuO-Co₂O₃ 体系红外辐射材料, 并对微波合成产物的红外辐射性能、晶相结构、显微形貌和粒度分布状况进行了表征。

1 实验

Fe₂O₃, MnO₂, CuO, Co₂O₃ 等过渡金属氧化物均采用市售分析纯试剂。以 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 为主要成分, 加入少量 CuO 和 Co₂O₃, 经配料、湿法球磨 8 h、烘干后装入刚玉坩埚内, 采用功率为 0~ 1 kW、主频为 2.45 GHz 的 TE₁₀₃ 单模腔微波合成设备制备样品。在 700~ 1 000 ℃保温 10~ 30 min 后

得到黑色粉末样品。为比较不同合成方法对合成产物结构和红外辐射性能的影响, 用常规固相合成制备同种组成样品, 合成条件为 1 150 ℃下保温 2 h。

采用 Rigaku D/max-RB 型转靶 X 射线衍射仪进行合成粉料的 XRD 测试, X 射线源为 CuK_{α1}, λ = 1.540 6 Å。在 Nicolet 60SXB 型傅立叶变换红外光谱仪上进行 IR 光谱分析, 测试波数范围是 360~ 4 000 cm⁻¹。合成粉料在乙醇中进行超声分散, 采用 SX-40 型扫描电镜进行显微形貌观察, 在 VOL-COM VDP-1750 型图像分析仪上测试合成粉料的粒度分布状况。采用 IRE-2 型红外辐射测量仪测试合成粉料的红外辐射性能, 测试温度为 50 ℃。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的晶相结构

对采用常规固相合成法所制备样品的研究表明, 样品中形成由 Fe, Mn, Cu, Co 等多种过渡金属原子构成的立方尖晶石固溶体^[7]。图 1 为采用常规加热方式(Conventional Heating, 简称 CH)和微波加热方式(Microwave Heating, 简称 MH)所制备样品的 XRD 图谱。可以看到, 在 750 ℃保温 10 min 时微波样品中已大量形成立方尖晶石固溶体, 同时样品中还存在部分尚未反应的 α-Fe₂O₃。随着合成

① [基金项目] 武汉市“晨光计划”资助项目(995004088G); 材料复合新技术国家重点实验室开放基金项目

[收稿日期] 2001- 04- 19; [修订日期] 2001- 05- 17

[作者简介] 徐 庆(1966-), 男, 副教授, 博士。

温度的提高及保温时间的增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰逐渐消失。在 900 °C 保温 30 min 和在 1 000 °C 保温 10 min 时, 微波合成样品的 XRD 图谱与常规固相合成样品的 XRD 图谱完全吻合, 标志着合成反应已达到完全。

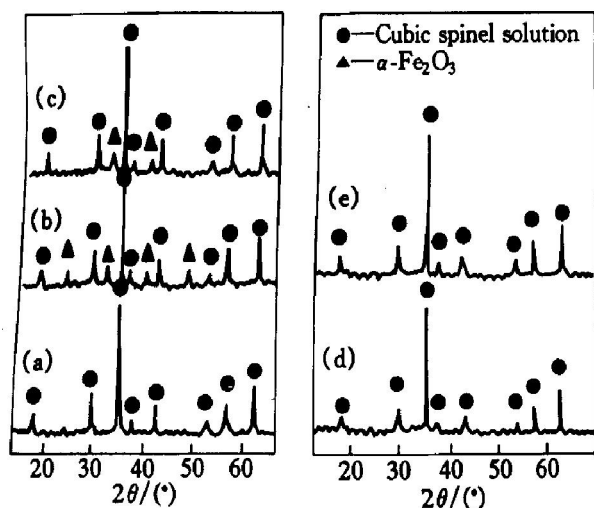


图1 合成粉料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized powders

(a) —1 150 °C, 2 h (CH); (b) —750 °C, 10 min (MH);
(c) —900 °C, 10 min (MH); (d) —900 °C, 30 min (MH);
(e) —1 000 °C, 10 min (MH)

与常规固相合成法相比, 微波合成温度明显减低, 反应时间明显缩短, 这与微波加热的独特机理有关, 主要归于微波与反应体系相互作用的非热效应^[8]。在反应体系中除 Fe_2O_3 的微波吸收能力稍弱外, MnO_2 , CuO , Co_2O_3 等均为微波吸收能力很强的高损耗物质^[9], 因而反应体系能与入射微波产生强烈的耦合。被吸收的微波能一部分表现为热效应, 使反应体系产生整体、快速的升温。另一部分则表现为非热效应, 使反应物分子的活性增强, 反应物分子的扩散能力提高^[10], 这种非热效应是合成过程能在较低的温度下快速完成的主要原因。

2.2 合成粉料的 IR 光谱

图 2 为常规固相合成粉料和微波合成粉料的 IR 光谱。各合成粉料具有相似的 IR 光谱特征, 在 400~ 800 cm^{-1} 波数范围内出现一个强吸收带。在常规固相合成粉料的 IR 光谱中, 该强吸收带的中心波数为 576 cm^{-1} 。在 900 °C 保温 30 min 和 1 000 °C 保温 10 min 的微波合成粉料的 IR 光谱中, 该强吸收带的中心波数分别为 581 cm^{-1} 和 579 cm^{-1} 。由于尖晶石中每个 O^{2-} 被 1 个四面体阳离子和 3 个八面体阳离子所共用, 因而晶格振动吸收波数(或频率)同四面体阳离子及八面体阳离子与氧之间的键

力有关^[11]。各合成粉料的 IR 光谱中吸收带中心波长的微小变化说明, 随着合成条件的不同, 立方尖晶石固溶体的四面体位置和八面体位置上过渡金属阳离子的分布状况略有差异。

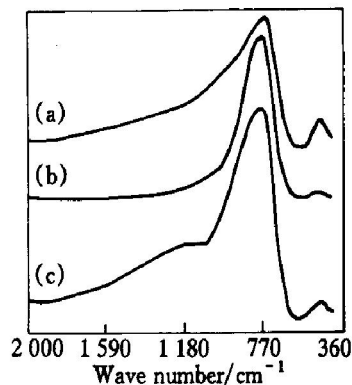


图2 合成粉料的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of synthesized powders

(a) —1 150 °C, 2 h (CH); (b) —900 °C, 30 min (MH);
(c) —1 000 °C, 10 min (MH)

2.3 合成粉料的颗粒形态

图 3 为常规固相合成粉料和微波合成粉料的 SEM 照片。可以看到, 常规固相合成粉料的颗粒粒度相差很大, 存在少数由若干个小颗粒结合形成的异常大颗粒, 这是由于常规加热合成过程中粉料颗粒的轻微烧结所致。与常规固相合成粉料相比, 微波合成粉料颗粒的形状完整、规则, 颗粒粒度明显较小且较为均匀, 颗粒间结合松散, 说明由于微波合成温度低、反应时间短, 避免了合成粉料颗粒间的烧结及颗粒的长大。此外, 在不同合成条件下制备的微波合成粉料的颗粒状况也存在差别, 在 1 000 °C 保温 10 min 的微波合成粉料的颗粒更为细小均匀。这表明适当提高微波合成温度可相应缩短合成时间, 并改善粉料的颗粒形态。

图 4 为常规固相合成粉料和微波合成粉料的累积粒度分布曲线。常规固相合成粉料的颗粒粒度主要分布在 4.5 μm 以下, 在 900 °C 保温 30 min 的微波合成粉料的颗粒粒度主要分布在 3.8 μm 以下, 而在 1 000 °C 保温 10 min 的微波合成粉料的颗粒粒度则主要分布在 2.8 μm 以下。表 1 中列出常规固相合成粉料和微波合成粉料颗粒分布状况的特征参数。可见, 微波合成粉料具有较小的平均粒度和较窄的粒度分布。其中, 在 1 000 °C 保温 10 min 的微波合成粉料达到更为优良的粒度分布状况。

2.4 合成粉料的红外辐射性能

常规固相合成粉料的红外辐射性能见表 2。其中, F1 为全波段法向比辐射率, F2 为 8 μm 前截止

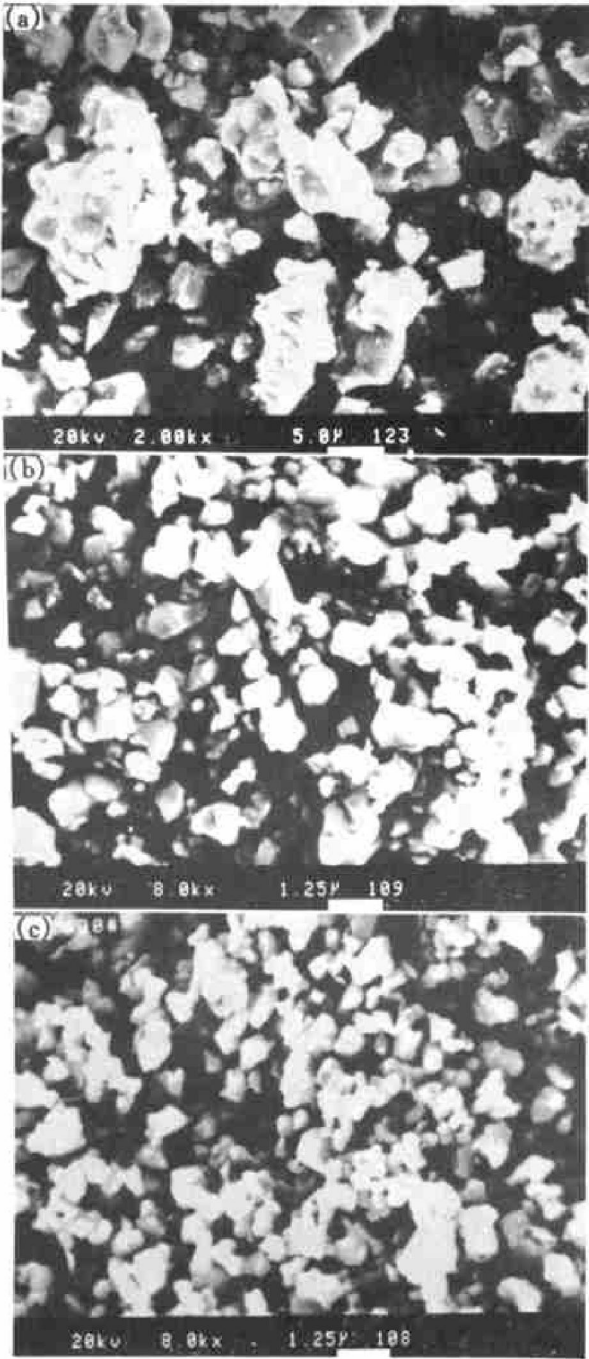


图 3 合成粉料的显微形貌

Fig. 3 SEM micrographs of synthesized powders
(a) $-1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h(CH); (b) $-900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min(MH);
(c) $-1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min(MH)

的比辐射率, F3, F4, F5 和 F6 分别为表示中心波长为 $8.3\text{ }\mu\text{m}$, $9.5\text{ }\mu\text{m}$, $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $12.5\text{ }\mu\text{m}$ 、带宽为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的窄波段比辐射率, F7 为 $14\text{ }\mu\text{m}$ 前截止的比辐射率。有研究表明, 颗粒的粒度状况对粉料的红外辐射性能有重要影响, 粒度减小有利于增大颗粒的散射系数和粉料的红外辐射率^[12]。表 2 中测试结果显示, 微波合成粉料与常规固相合成粉料在对应波段的红外辐射率仅存在微小差别, 可归于测试误差的影响。因此, 对本文中各合成粉料而言, 粉料的粒度分布状况对红外辐射性能无明显影响。

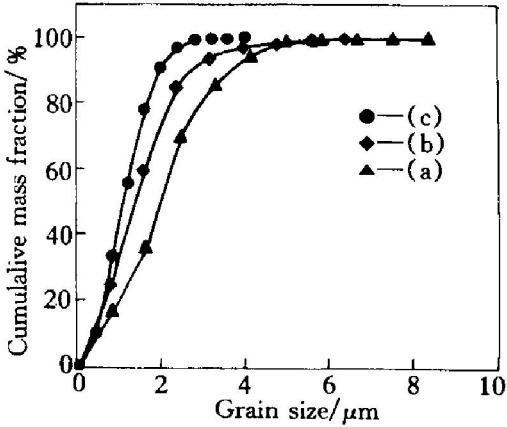


图 4 合成粉料的累积粒度分布曲线

Fig. 4 Cumulative particle size distribution curves of synthesized powders
(a) $-1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h(CH); (b) $-900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min(MH);
(c) $-1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min(MH)

表 1 合成粉料的颗粒粒度特征参数

Table 1 Particle size characteristics of synthesized powders

Synthesis condition	Smallest size/ μm	Largest size/ μm	Average size/ μm	Specific area / (m^2g^{-1})
$1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h(CH)	0.529	14.692	2.328	3.4
$900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min(MH)	0.431	7.608	1.814	8.7
$1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min(MH)	0.211	3.695	1.175	9.4

表 2 合成粉料的红外辐射性能

Table 2 Infrared radiation properties of synthesized powders

Synthesis condition	Infrared emissivity						
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
$1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h(CH)	0.84	0.91	0.82	0.91	0.93	0.91	0.93
$1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min(MH)	0.84	0.91	0.83	0.91	0.93	0.91	0.93
$900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min(MH)	0.83	0.90	0.82	0.90	0.91	0.90	0.92

3 结论

采用微波合成法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO-Co}_2\text{O}_3$ 体系红外辐射材料, 在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 和在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 均得到立方尖晶石结构的合成产物。微波合成粉料具有较小的平均粒度和较窄的粒度分布, 适当提高微波合成温度可相应缩短合成时间并改善合成粉料的粒度分布状况。

[REFERENCES]

[1] Takashima H, Matsubara K, Nishimura Y, et al. High

- efficiency infrared radiant using transitional element oxide [J]. Journal of Japanese Ceramic Society, 1981, 89 (12): 655– 661.
- [2] YANG Jun(杨 钧), TANG Da-xin(汤大新), WANG Hui(王 卉), et al. 锰、铁、钴、铜氧化物陶瓷及其复合体的红外与热应力性质 [J]. Journal of Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1990, 18(4): 322– 328.
- [3] TU Ping-liang(屠平亮), CHEN Jian-kang(陈建康), ZHOU Jian-chu(周建初). 高发射率节能涂料及其应用 [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 1993, 12(6): 436– 440.
- [4] XU Xiurting(徐秀廷), Cui DE-liang(崔得良), Feng Shou-hua(冯守华), et al. SrCeO_3 的微波合成及导电性质研究 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(10): 1519– 1521.
- [5] LIU Han-xing(刘韩星), LIU Zhi-jian(刘志坚), OUYANG Shi-xi(欧阳世翕). 微波合成 SrTiO_3 的工艺、结构与性能研究 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1998, 14(7): 624– 629.
- [6] HUO Di(霍 地), ZHANG Jin-song(张劲松), YANG Yong-Jin(杨永劲), et al. 混合导体 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_y$ 粉末的微波合成与表征 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2000, 14(5): 505– 508.
- [7] XU Qing, CHEN Wen, YUAN Run-Zhang. Microstructure an infrared emissivity at normal temperature in transitional metal oxides system ceramics [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, 2000, 15(2): 15– 20.
- [8] Jacob J, Chia J H L, Boey F Y C. Review —thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(21): 5321– 5327.
- [9] JIN Qin-han(金钦汉), DAI Shu-shan(戴树珊), HUANG Ka-ma(黄卡玛). Microwave Chemistry(微波化学) [M]. Beijing: Science Press, 1999. 17– 19.
- [10] Booske J H, Cooper R F, Dosbson I. Mechanism for nonthermal effects on ionic mobility during microwave processing of crystalline solid [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(2): 495– 499.
- [11] WEN Lu(闻 轲). The infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学) [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1988. 115– 116.
- [12] XU Ming-xia(徐明霞), CHEN Chun-lin(陈春林), XU Ting-xian(徐廷献), et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系纳米粉的微观结构与红外发射性质 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2000, 17(2): 159– 162.

Microwave synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO-Co}_2\text{O}_3$ system infrared radiation materials

XU Qing^{1, 2}, CHEN Wen^{1, 2}, ZHANG Feng², YUAN Run-zhang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] Infrared radiation materials of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO-Co}_2\text{O}_3$ system were synthesized by microwave heating, and infrared radiation properties of synthesized powders were measured. XRD, IR, SEM and image analysis were used to investigate the microstructure and morphology characteristics of powders. The results show that powders with a cubic spinal structure were produced by heating at 1 000 °C for 10 min or at 900 °C for 30 min in microwave field, indicating apparent decrease of synthesis temperature and time compared with conventional heating. Microwave-synthesized powders have significant advantages of small particle size and narrow particle size distribution over conventionally-synthesized powders. The powders synthesized at 1 000 °C for 10 min and at 900 °C for 30 min in microwave field exhibit average particle sizes of 1.175 μm and 1.814 μm , respectively. No remarkable difference was detected between infrared radiation properties of powders synthesized by microwave heating and conventional heating respectively, which exhibit total emissivities of 0.84.

[Key words] microwave synthesis; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO-Co}_2\text{O}_3$ system; morphology of particles; infrared radiation properties

(编辑 朱忠国)