

羰基铁/钛酸钡复合材料的制备及吸波性能

Preparation and Microwave Absorbing Properties of $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ Composites

景红霞¹,李巧玲¹,叶云²,裴王军³

(1 中北大学 理学院化学系,太原 030051;

2 中北大学 材料科学与工程学院,太原 030051;

3 晋西工业集团 表面处理分厂,太原 030027)

JING Hong-xia¹,LI Qiao-ling¹,YE Yun²,PEI Wang-jun³

(1 Department of Chemistry,College of Science,North University of China,

Taiyuan 030051,China; 2 College of Material Science and Engineering,

North University of China,Taiyuan 030051,China;3 Branch Factory of

Surface Treatment,Jinxi Industries Group,Taiyuan 030027,China)

摘要:采用溶胶-凝胶法和物理共混法制备纳米钛酸钡和羰基铁/钛酸钡复合材料。通过 X 射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、矢量网络分析仪(PNA)等测试手段对材料的物相、形貌和性能进行了表征和分析。结果表明:所制备出的样品为粒径约 60nm 的四方晶相的钛酸钡和分散均匀的羰基铁/钛酸钡复合材料;在 0~6GHz 范围内,羰基铁/钛酸钡复合材料的吸波性能较纯羰基铁有了很大的提高,当 $w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$ 时,其吸波性能最佳,最大吸收峰值为 -22.9dB, -10dB 频宽为 2.196GHz。

关键词:羰基铁/钛酸钡;复合材料;吸波性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.07.007

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)07-0038-05

Abstract: Nano- BaTiO_3 and $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ composites were prepared by sol-gel method and physical blending. The phase, morphology and performance of materials were analyzed and characterized by XRD, TEM and PNA. The results show that the prepared samples are square crystalloid BaTiO_3 with grain size of about 60nm and the uniformly dispersed $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ composites. The microwave absorption ability of the $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ composites is greatly improved in 0-6GHz, compared with pure iron carbonyl. When the BaTiO_3 contents is 4%, it has the best wave-absorbing property, of which the maximum absorption can reach -22.9dB and superior to the -10dB bandwidth of 2.196GHz.

Key words: $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$; composite; wave-absorbing property

近年来,随着民用电子通讯技术和军用雷达探测技术的飞速发展,电磁兼容与电磁干扰问题日趋严重,因而可用于日常电磁辐射防护领域和反雷达武装的吸波材料受到了广泛的重视和深入的研究^[1-4]。现代吸波材料正朝着介电和磁性复合材料方向发展,因为通过复合既可以保持两组分的优点,又可以调节材料的电磁参数,改进匹配和吸收效果,提高综合性能^[5,6],满足新型吸波材料“薄、宽、轻、强”的要求。

羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)属于磁损耗型材料,具有较高的饱和磁化强度,稳定性强,在低频段吸波效果尤为突出,但其密度大、损耗机制单一、吸收频带窄^[7-9],

使其无法满足越来越高的应用要求。钛酸钡(BaTiO_3)是最早发现的钙钛矿铁电体之一,在居里温度附近,钛酸钡的晶体结构由立方相转变为四方相,从而具有高的介电常数以及优良的铁电性、压电性和绝缘性能等介电性能,在微波电磁场作用下,主要依靠电偶极子的取向极化和界面极化损耗衰减电磁波,是良好的介电损耗型吸波材料^[10-12]。目前,国内外有关制备羰基铁/钛酸钡复合吸波材料的研究鲜见报道。因此,本工作采用物理共混法制备羰基铁/钛酸钡复合材料,通过改变钛酸钡的含量,调节复合材料的电磁参数,使其在低频段的吸波性能有了很大的提高,并且其吸收峰向低频区移动,这对

于在低频段(0~6GHz)内获取性能优异的吸波材料有着重要意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

钛酸四丁酯(分析纯),醋酸钡(分析纯),羰基铁粉体(产品型号 RW,江苏天一超细金属粉有限公司),盐酸溶液(1mol/L)。

1.2 纳米钛酸钡的制备

钛酸钡采用溶胶-凝胶法制备。称取 31.3741g 的钛酸四丁酯液体,按照 $n_{Ti}:n_{Ba}=1:1$ 称取醋酸钡固体的量 23.5457g;将称好的钛酸四丁酯溶于 30mL 的乙醇中,用强磁力搅拌器使其充分混合,然后逐滴的往里滴加 1mol/L 的盐酸 30mL,继续搅拌,制得 A 液;再将醋酸钡溶解于 70mL 的蒸馏水中,在 40℃ 的水浴中使其充分溶解,待得醋酸钡完全溶解后,将其从水浴中取出冷却至室温,制得 B 液。再将 A 液置于 40℃ 的水浴中,控制温度为 40℃,往 A 液中逐滴的加入 B 液,直至完全滴完。然后经过磁力搅拌器搅拌,0.5h 后形成溶胶,再将溶胶置于室温下沉化 4h 后将其放入烘箱中,烘干 24h 后将产物放入马弗炉中煅烧,2h 后将产物随炉冷却至室温,然后取出,研磨,装袋,留待备用。

1.3 羰基铁/钛酸钡复合材料的制备

羰基铁/钛酸钡复合材料采用物理共混法制备。把不同质量比($w_{BaTiO_3}=0\%,2\%,3\%,4\%,5\%,6\%$)

的羰基铁粉体和钛酸钡,置于玻璃研钵中,研磨 2h 得到羰基铁/钛酸钡复合材料。

1.4 样品的性能及表征

样品物相和结构采用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪,CuK α 辐射,波长为 0.15418nm 分析,其形貌分析用 H-800 型透射电镜和 SU-1500 扫描电子显微镜,吸波性能利用 PNA362X 型矢量网络分析仪测试分析,将制得粉末样品研磨后用石蜡作黏结剂,按样品与石蜡质量比为 7:3 均匀混合,在温度约为 60℃ 时将其混熔,然后快速放入样品厚度为 3mm 的圆柱形模具中,待凝固后测试。

2 结果与分析

2.1 样品的物相表征及形貌分析

图 1 为不同样品的 XRD 图。从图 1 中曲线 a 可以看出,在 $2\theta=22^\circ,31^\circ,39^\circ,45.1^\circ,45.2^\circ,50^\circ,56^\circ,65^\circ$ 和 70° 的特征吸收峰分别与 BaTiO $_3$ 的 (100), (110), (111), (002), (200), (210), (211), (202), 和 (300) 晶面的衍射峰对应,表明所制备的样品为纯的具有钙钛矿结构的四方晶型 BaTiO $_3$ ^[13,14]。图 1 曲线 c 与 PDF 标准卡片(JCPDS 06-0696)的衍射峰一致,说明 Fe(CO) $_5$ 为立方晶型^[15]。图 1 曲线 b 中同时出现了 Fe(CO) $_5$ 和 BaTiO $_3$ 的特征衍射峰,而且衍射峰的位置基本一致,说明经研磨后已形成 Fe(CO) $_5$ /BaTiO $_3$ 复合体系,并且复合后羰基铁和钛酸钡的晶型都未发生改变。

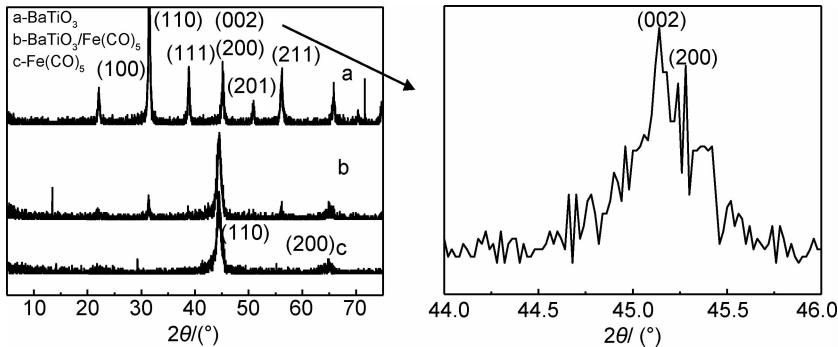


图 1 不同样品的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of different samples

图 2(a)和图 2(b)分别为纳米 BaTiO $_3$ 和 Fe(CO) $_5$ /BaTiO $_3$ 复合材料的 TEM 图,图 3 为 Fe(CO) $_5$ 的 SEM 图。从图 2(a)和图 3 可以分别看出,纳米 BaTiO $_3$ 为粒径约 60nm 的四方晶体,但分散不是很均匀;Fe(CO) $_5$ 为分散均匀的球形,粒径在 100~200nm。当 BaTiO $_3$ 和 Fe(CO) $_5$ 经研磨复合后,Ba-

TiO $_3$ 均匀的分散在 Fe(CO) $_5$ 样品中,其中颜色较深的为 BaTiO $_3$,较浅的为 Fe(CO) $_5$,如图 2(b)所示,其颜色差异是因为不同物质对电子穿透性的不同造成的。

2.2 样品的电磁性能分析

介电常数(实部 ϵ' ,虚部 ϵ'')和磁导率(实部 μ' ,虚部 μ'')决定着吸波材料中电磁能的积蓄和消耗,是反

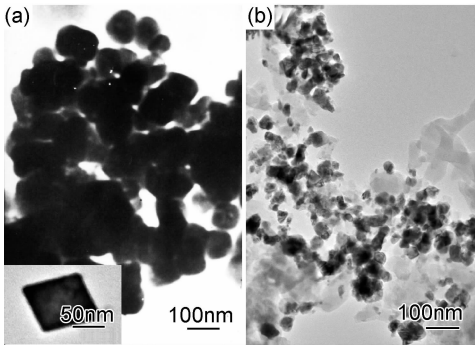


图 2 不同样品的 TEM 图

(a) BaTiO₃; (b) Fe(CO)₅/BaTiO₃ ($w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$)

Fig. 2 TEM photographs of BaTiO₃ particles (a) and Fe(CO)₅/BaTiO₃ composite (b)

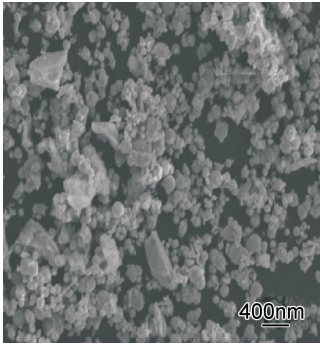


图 3 Fe(CO)₅ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM photograph of Fe(CO)₅

映吸波涂层电磁特性的重要参量。理想的吸波涂层的电磁参数必须满足匹配和衰减特性。一方面电磁波能最大限度地进入材料内部,另一方面进入材料内部的电磁波能迅速地被衰减掉,这就要求在较宽的频率内 $\mu \approx \epsilon$, 且介电损耗 $\text{tg}\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ 与磁损耗 $\text{tg}\delta_\mu = \mu''/\mu'$ 要尽可能大^[16]。因此,在固定应用频段和材料厚度的情况下,所选用材料的电磁参数(μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'')对材料的吸波性能起着决定性的作用。

图4为不同BaTiO₃含量复合材料的磁导率随频

率的变化曲线。从图 4 可以看出, BaTiO₃ 的掺入会使复合材料的 μ' 出现不同程度的下降。但是,随着 BaTiO₃ 含量的增加,复合材料的 μ'' 先增大后减小,当 $w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$ 时, μ'' 在 4.845GHz 达到最大值 4.4。这主要是由于羰基铁的密度大,与石蜡混合后,在试样中的体积密度很小,无法形成连续的微波吸收层,降低了羰基铁的磁损耗性能;而钛酸钡的密度较小,钛酸钡的掺入导致复合材料在试样中的体积密度增加,粒子间作用距离减小,使电磁波在基体中的散射增强,电磁波与粒子、粒子与粒子间的电磁耦合作用增强,因而提高了吸波材料对电磁波的吸收能力,而随着钛酸钡含量的增加,羰基铁粉含量减少时,由于羰基铁粉颗粒与颗粒之间的间距较大并且有钛酸钡隔断,难于形成连续的磁性涡流,故其 μ'' 又随之降低。

同时,从图 4 中也可看出,复合材料的 μ' 随着频率的增加明显降低,呈现出频散效应。这主要是由于在较低频率的交变磁场中,不论是畴壁位移还是磁矩转动的磁化过程都是以有限的速度进行,随着频率的增加,当频率变化时间小于羰基铁粉弛豫时间,即磁化的时间滞后于领先的磁场改变,引起羰基铁粉的磁后效效应,最终导致以其为吸收剂的复合材料电磁参数的频散效应^[7],这种效应有利于实现阻抗匹配,对实现复合材料的宽频吸收非常有利。

图 5 为不同 BaTiO₃ 含量复合材料的介电常数随频率的变化曲线。从图 5 可以看出, BaTiO₃ 的掺入对复合材料的 ϵ' 和 ϵ'' 都有较大的提高,当 $w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$ 时,其 ϵ' 和 ϵ'' 分别在 3.912GHz 和 5.154GHz 具有最大值 15.7 和 16.8,随着 BaTiO₃ 含量的增大,复合材料的 ϵ' 略微减小,而 ϵ'' 缓慢增大,这主要是由于:一方面钛酸钡属于介电型材料,因而钛酸钡的掺入会使整个复合体系的介电常数增大;另一方面由于羰基铁的存在,在羰基铁和钛酸钡之间形成大量的界面,增强了不同介质之间的界面极化,表现出实部和虚部增加。

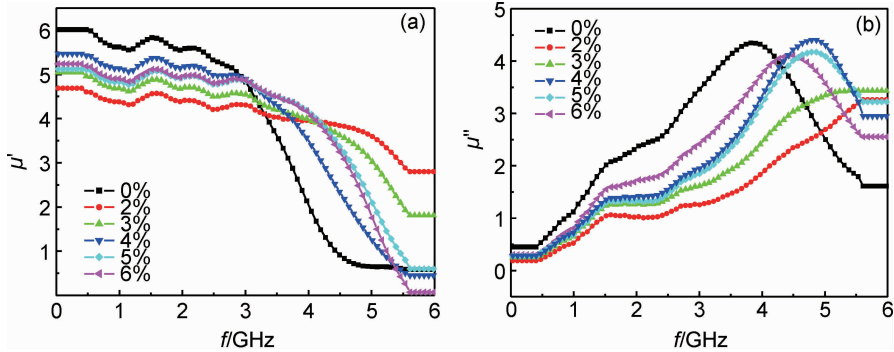


图 4 不同 BaTiO₃ 含量复合材料的磁导率随频率的变化曲线 (a) 实部; (b) 虚部

Fig. 4 Permeability versus frequency for the composites with different BaTiO₃ contents

(a) real part; (b) imaginary part

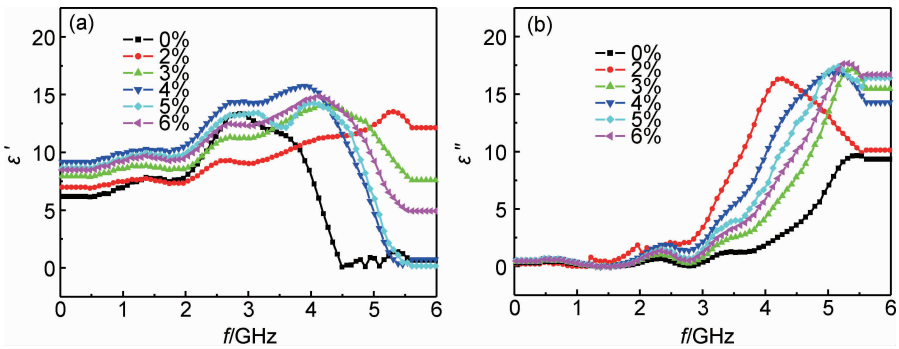


图 5 不同 BaTiO₃ 含量复合材料的介电常数随频率的变化曲线 (a)实部;(b)虚部
Fig. 5 Permittivity versus frequency for the composites with different BaTiO₃ contents
(a) real part; (b) imaginary part

根据传输线理论,对于单层材料构成的微波吸收体,电磁波垂直入射时其反射系数为:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\left(j \frac{2\pi}{\lambda} \right) d \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \quad (2)$$

$$R_L(\text{dB}) = 20 \times \lg |\Gamma| \quad (3)$$

式中, d 为材料厚度, λ 为电磁波的频率, μ_r 和 ϵ_r 分别是材料的复数相对磁导率和相对介电常数, Γ 为反射参数, Z_{in} 为吸波材料表面处的输入阻抗。

将测量所得的电磁参量数据代入上述公式,通过计算获得各样品的反射系数曲线,见图 6,并将相关数据列于表 1。可以看出,在 0~6GHz 范围内,羰基铁/钛酸钡复合材料的吸波性能较纯羰基铁有了很大的提高,有效吸收频带拓宽,而且其吸收峰向低频区移动。同时可以看出,随着钛酸钡含量的增大,复合材料的吸收峰值先减小后增大,当 $w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$ 时,复合材料的吸波性能最佳,其最大吸收峰值为 -22.9dB,

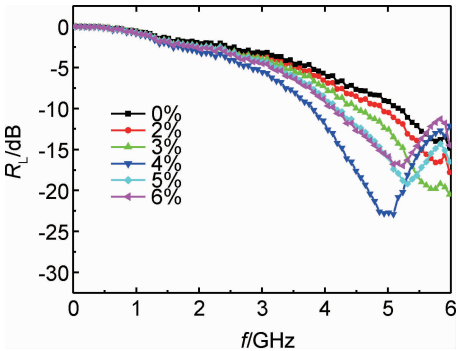


图 6 不同 BaTiO₃ 含量复合材料的反射率曲线
Fig. 6 Reflectivity curves of the composites with BaTiO₃ contents

-10dB 频宽为 2.196GHz,覆盖了 3.804~6.000GHz 频域。表明介电损耗型钛酸钡与磁损耗型羰基铁进行复合,适量钛酸钡的掺入能有效地减弱羰基铁颗粒之间的传导性,提高复合材料的介电性,使其更好地满足电磁匹配特性,使更多频段的电磁波能够进入复合材料内部而被衰减掉,从而提高了复合材料的吸波性能。

表 1 不同 BaTiO₃ 含量复合材料的吸波特性参数

Table 1 Wave-absorbing properties parameters of the composites with BaTiO₃ contents

$w_{\text{BaTiO}_3} / \%$	Absorbing peak/dB	Peak point/GHz	-10dB bandwidth/GHz	Covering frequency domain/GHz
0	-13.9	5.756	0.844	5.156-6.000
2	-16.7	5.801	1.092	4.908-6.000
3	-20.1	5.728	1.519	4.481-6.000
4	-22.9	5.023	2.196	3.804-6.000
5	-19.3	5.302	1.852	4.148-6.000
6	-16.8	5.191	1.878	4.122-6.000

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法制备出粒径约 60nm 的四方晶相纳米 BaTiO₃。

(2)采用物理共混法制备出 Fe(CO)₅/BaTiO₃ 复

合材料,其中 BaTiO₃ 均匀地分散在 Fe(CO)₅ 样品中,并且复合后各自的晶型都未发生改变。

(3)在 0~6GHz 范围内,当 $w_{\text{BaTiO}_3} = 4\%$ 时,复合材料的吸波性能最佳,其最大吸收峰值为 -22.9dB, -10dB 频宽为 2.196GHz。表明介电损耗型钛酸钡

与磁损耗型羰基铁进行复合,通过改变钛酸钡的含量,调节 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的电磁参数,可制备出性能优异的吸波材料。

参考文献

- [1] 周长,方庆清,闫方亮,等. ZnO -羰基铁复合纳米粒子的吸波特性[J]. 磁性材料及器件, 2010, 41(5): 27—30.
ZHOU Chang, FANG Qing-qing, YAN Fang-liang, et al. Microwave absorption properties of ZnO -carbonyl iron nanocomposites[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2010, 41(5): 27—30.
- [2] YANG Rui-gang. Electromagnetic properties and microwave absorption properties of BaTiO_3 -carbonyl iron composite in S and C bands[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323 (13):1805—1810.
- [3] 胡书春,黄真浩,金金,等. 导电炭黑/磁性氧化物复合吸波剂的制备与表征[J]. 材料导报, 2011, 25(1), 135—137.
HU Shu-chun, HUANG Zhen-hao, JIN Qian, et al. Preparation and characterization of composite microwave absorber of conductive carbon black and magnetic oxides[J]. Materials Review, 2011, 25(1), 135—137.
- [4] 邓智平,刘朝辉,周国柱,等. 平面各向异性羰基铁/铁氧体复合吸波材料的设计[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 104—107.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu, et al. Design of absorber of the planar anisotropic carbonyl-iron/ferrite composites[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 104—107.
- [5] 唐欣,赵斌元,胡克鳌. 聚苯胺/钡铁氧体复合材料制备及电磁性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(5): 45—47.
TANG Xin, ZHAO Bin-yuan, HU Ke-ao. Study on the synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-barium ferrite composites[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29 (5): 45—47.
- [6] 王洪全,廖家轩,潘笑风,等. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的制备及微波性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 483—486.
WANG Hong-quan, LIAO Jia-xuan, PAN Xiao-feng, et al. Preparation and microwave-absorption properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(Suppl 2): 483—486.
- [7] 李晓光,吕华良,姬广斌,等. 球磨钢珠配比对片状羰基铁粉吸波性能影响的研究[J]. 航空材料学报, 2013, 33(5): 46—53.
LI Xiao-guang, LV Hua-liang, JI Guang-bin, et al. Effect of milling steel ball ratio on microwave absorbing properties of flake carbonyl iron[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33 (5): 46—53.
- [8] 赵海涛,马瑞廷,于洪浩,等. 羰基铁/聚苯乙烯复合材料的制备及微波吸收性能[J]. 功能材料, 2011, 42(增刊 2): 299—301.
ZHAO Hai-tao, MA Rui-ting, YU Hong-hao, et al. Preparation and microwave-absorbing properties for the composites of carbon-
- yl iron/ polystyrene composites[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(Suppl 2): 299—301.
- [9] 吴广利,段玉平,周文龙,等. 羰基铁与炭黑共混制备吸波涂层的研究[J]. 安全与电磁兼容, 2011, (1): 41—43.
WU Guang-li, DUAN YU-ping, ZHOU Wen-long, et al. Study on the preparation of microwave absorbing coating employing carbon-yl-iron and carbon black[J]. Safety & EMC, 2011, (1): 41—43.
- [10] LINES M E, CLASS A M. Principles and Applications of Ferro-electrics and Related Materials[M]. Oxford: Clarendon Press, 1997.
- [11] BUSCAGLIA M T, BUSCAGLIA V, VIVIANI M, et al. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO_3 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20 (12), 1997—2007.
- [12] CHEN Xiao-dong, WANG Gui-qin, DUAN Yu-ping, et al. Microwave absorption properties of barium titanate/epoxide resin composites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40 (6): 1827—1830.
- [13] 张栋杰,姚熹. BaTiO_3 铁电微晶立方-四方相变热力学分析[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(5): 442—444.
ZHANG Dong-jie, YAO Xi. Investigation on thermodynamics of cubic-tetrahedral transition in BaTiO_3 microcrystal[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2003, 31(5): 442—444.
- [14] 郭惠芬,张兴堂,刘兵,等. 纳米晶钛酸钡的 Sol-gel 法制备及其尺寸效应[J]. 物理化学学报, 2004, 20(2), 165—167.
GUO Hui-fen, ZHANG Xing-tang, LIU Bing, et al. Preparation of nanometer-sized BaTiO_3 crystallites by sol-gel method and size effects on structure[J]. Physico-chimica Sinica, 2004, 20 (2): 165—167.
- [15] 王超. 改性羰基铁粉复合材料的制备与吸波性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
WANG Chao. Preparation and microwave absorbing properties of modified carbonyl iron powder composite materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [16] 童国秀,官建国,张五一,等. 纳米铁纤维与羰基铁粉共混制备轻质宽带吸波涂层材料[J]. 金属学报, 2008, 44(8):1001—1005.
TONG Guo-xiu, GUAN Jian-guo, ZHANG Wu-yi, et al. Preparation of light radar absorbing materials with broad bandwidth by mixing iron nanofibers with carbonyl iron particles[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(8):1001—1005.

基金项目:国家自然科学基金项目(20871108,51272239);中北大学科学基金项目(2013-10)

收稿日期:2013-09-10;修订日期:2014-10-25

通讯作者:景红霞(1982—),女,副教授,博士,研究方向超细材料制备及应用,联系地址:山西省太原市学院路 3 号中北大学理学院化学系(030051),E-mail: jhx820215@126.com