

文章编号: 1000-324X(2007)03-0456-05

壳 - 芯型复合陶瓷材料的制备及其电磁特性

陈晓东, 王桂芹, 段玉平, 李伟平, 刘顺华

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116023)

摘 要: 为了提高吸波剂对电磁波的吸收性能, 采用溶胶 - 凝胶法制备了表面包覆有一定厚度的炭黑薄膜的钛酸钡复合粒子. 并利用 XRD 和 TEM 方法对其形貌结构进行了分析; 同时研究了复合粒子的导电性能、电磁参数以及对电磁波的吸收性能. 结果表明: 钛酸钡颗粒的直径在 50~70nm 之间, 包覆层厚度为 10~20nm. 包覆工艺显著改善了材料的导电性能并提高了介电常数, 而且随着复合粒子在吸波材料基体中的含量不同, 对电磁波的吸收性能也有着不同的影响: 当吸收材料中复合粒子含量达到或超过 20wt% 时, 复合粒子明显改善了吸收材料对电磁波的吸收性能.

关 键 词: 壳 - 芯型结构; 钛酸钡; 炭黑; 复合陶瓷; 电磁性能

中图分类号: O647, TQ174 **文献标识码:** A

Synthesis of Compound Ceramic with Shell-core Structure and Its Electromagnetic Characters

CHEN Xiao-Dong, WANG Gui-Qin, DUAN Yu-Ping, LI Wei-Ping, LIU Shun-Hua

(School of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: In order to improve the microwave absorption of the absorber, the compound particles of barium titanate coated with carbon black were synthesized by a sol-gel method. The microstructure and morphology of the compound powders were characterized, and dielectric properties and microwave absorption property of the composite were investigated. XRD and TEM results show that carbon black nano-films are well coated on the surfaces of barium titanate particles. The barium titanate particles are spherical, loosely agglomerate with sizes in the range of 50–70nm, and the coated film is 10–20nm thick. The dielectric and microwave absorption properties of the compound particle are improved. The results indicate that compound particles have different effects on the microwave absorption performance of the composites with different compound particle contents. When the weight content of compound particles filling to epoxide resin matrix exceeds 20wt%, the microwave absorption performance of the composite with the compound particles and epoxide resin can be improved greatly.

Key words shell-core structure; barium titanate; carbon black; compound ceramic; electromagnetic properties

1 引言

钛酸钡 (BaTiO_3 , BT) 是一种典型的钙钛矿陶瓷材料, 由于其具有高介电常数、低电容温度变化率等铁电、压电性能而被广泛地应用于多层陶瓷电容器 (MLCCS)、铁电存储器 (FRAM) 等电子器件

中^[1-3]. 因此, 研究人员对钛酸钡的制备^[4,5]、尺寸效应^[6]、铁电 - 顺电相变结构^[7,8]以及低频介电特性^[9,10]的研究表现出了极大的兴趣.

近年来随着隐身技术的飞速发展, 吸波材料的研究逐渐成为研究的热点之一^[11-13]. 钛酸钡优良的介电和耐高温性能在吸波材料中有着非常广阔

收稿日期: 2006-05-22, 收到修改稿日期: 2006-08-07

作者简介: 陈晓东 (1980-), 男, 硕士研究生. E-mail: c2b2chen@163.com

的应用前景; 炭黑 (Carbon Black, CB) 在电磁场作用下具有良好的电磁性能, 其吸波性能有着比较广泛和成熟的研究^[14,15]. 但是单一的吸波剂仍然无法满足新型吸波材料的要求, 因此吸波剂的改性研究对于改善吸波性能和拓宽吸收频段有着积极的意义.

本工作采用溶胶 - 凝胶沉淀法制备了钛酸钡 / 炭黑壳 - 芯型复合粒子, 并利用 XRD、TEM 对制备的复合粒子进行了形貌结构表征, 并对其导电性能、介电特性及其对电磁波的吸收性能进行了研究.

2 实验部分

2.1 钛酸钡 / 炭黑粒子的制备

称取 0.1mol/L BaCO₃(分析纯) 加入乙酸溶液中 (40mol 乙酸: 60mol 去离子水), 并将其置于温度约为 50°C 的水浴中充分搅拌使之完全溶解. 将 0.1mol 钛酸丁脂 (化学纯) 溶于盛有 0.6mol 异丙醇的烧杯中, 在室温下用玻璃棒剧烈搅拌约 0.5h, 再向其中滴加 0.3mol 乙酸, 再搅拌 0.5h, 使其成为透明的钛酰型化合物溶液, 在室温下将两种溶液混合均匀搅拌 0.5h 后得到透明淡黄色溶液. 将 2g 经酸、碱、丙酮充分洗涤后的 N234 炭黑加入该溶液中, 开启磁力搅拌器搅拌 3h, 得到黑色的凝胶体, 取出后用过滤漏斗在真空抽滤瓶下洗涤、抽滤, 并在真空干燥箱中约 80°C 下充分干燥, 然后在 700°C 下隔绝空气煅烧 3h, 取出冷却后, 经研磨得到钛酸钡 / 炭黑复合粒子.

2.2 钛酸钡 / 炭黑复合粒子微波吸收材料的制备

按钛酸钡 / 炭黑复合粒子在环氧树脂基体中的质量百含量 5%、10%、15%、20%、25% 和 30% 加入相应的复合粒子, 充分搅拌后浇铸形成厚度为 4mm 的 200mm×200mm 的矩形试样, 待测其反射损耗. 并与相同百分含量的纯炭黑 / 环氧树脂复合平板进行对比, 研究钛酸钡 / 炭黑复合粒子在吸收材料中质量百含量对电磁波吸收性能的影响.

2.3 分析与测试

利用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 对复合粒子进行表征. 根据 GB1410 三电极法测试钛酸钡以及复合颗粒的体电阻率. 复合粒子和钛酸钡的介电常数测试采用同轴反射传输法测量系统, 测试频段范围为 2~18GHz. 试样反射损耗性能评价按 GJB2038-94 标准在无回波暗室中采用弓形法测试, 测试频段为 8~18GHz.

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为经 700°C 退火热处理 2h 后的钛酸钡 / 炭黑复合粒子的 XRD 图谱, 由 XRD 结果可知复合粒子中主要含有钛酸钡和炭黑两相, 还有少量碳酸钡存在. 碳酸钡的存在一部分可能是由于在退火过程中炭黑与钛酸钡反应生成; 另一部分可能是在研磨过程中与空气中的二氧化碳和水分子相互作用而产生的. 复合粒子中炭黑、钛酸钡和碳酸钡的含量 (质量分数) W_C 、 W_{BT} 和 W_{BC} 按下式计算^[16]:

$$W_C(\%) = \frac{I_C}{I_C + I_{BT} + I_{BC}} \times 100 \quad (1)$$

$$W_{BT}(\%) = \frac{I_{BT}}{I_C + I_{BT} + I_{BC}} \times 100 \quad (2)$$

$$W_{BC}(\%) = 1 - W_C - W_{BT} \quad (3)$$

式中, I_C 、 I_{BT} 、 I_{CB} 分别为炭黑、钛酸钡和碳酸钡的最强峰的衍射强度, 经计算复合粒子中炭黑、钛酸钡和碳酸钡的质量百分含量分别为 8.3%、89.3% 和 2.4%.

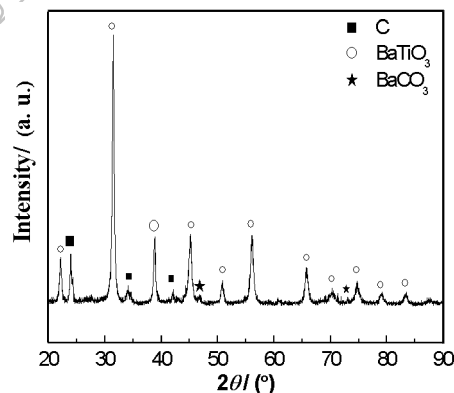


图 1 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of compound particles of carbon black and barium titanate

3.2 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的 TEM 分析

图 2 是钛酸钡 / 炭黑复合粒子的 TEM 照片, 从图可以看到碳酸钡外表面包覆着一层比较致密的炭黑薄膜. 钛酸钡大体呈球状分布, 粒径为 50~70nm; 包覆层厚度约为 10~20nm. 由于炭黑有较好的吸附性能, 因此包覆层之间相互粘结, 复合粒子整体表现为多个复合粒子相互连接形成颗粒直径为 150~200nm 的“大颗粒”分布状态.

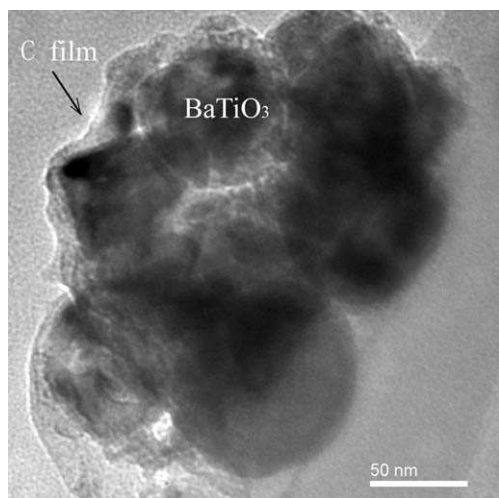


图2 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of the compound particles of carbon black and barium titanate

3.3 钛酸钡 / 炭黑复合粒子导电性能分析

根据 GB1410 三电极测试方法, 测得钛酸钡、炭黑和钛酸钡 / 炭黑复合粒子的体电阻率如表 1 所示. 从表 1 所示的电压和电流值, 并根据计算公式: $\rho_v = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{d} = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi \times (5.055)^2}{4 \times 0.1}$ (其中 U 为电压, I 为电流, S 为有效电极面积, d 为测试试样厚度) 计算出试样的体电阻率. 可以发现炭黑导电性能较好, 钛酸钡 / 炭黑复合粒子导电性能次之, 钛酸钡导电性能最差, 钛酸钡电阻率很高, 属于绝缘体; 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的体电阻率与钛酸钡粒子相比, 降低了近 8 个数量级. 这是由于炭黑粒子对钛酸钡进行了表面包覆, 使得钛酸钡 / 炭黑复合粒子比钛酸钡有了较好的导电性能.

表 1 钛酸钡、炭黑及钛酸钡 / 炭黑复合粒子的导电性能
Table 1 Conductivity of barium titanate, carbon black and compound particles of carbon black and barium titanate

Sample	U/mV	I/A	$\rho_v/\Omega \cdot \text{cm}$
Barium titanate	2.022×10^3	0.61×10^{-3}	6.6526×10^8
Carbon black	0.124	0.2433	2.0456×10^{-1}
Compound particles	5.049	0.2409	8.4126

3.4 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的介电性能

微波与凝聚态物质之间的作用可以用复介电常数 $\epsilon(\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'')$, ϵ' 、 ϵ'' 分别代表微粒的介电常数的实部和虚部)、复磁导率 ($\mu = \mu' - j\mu''$, μ' 、 μ'' 代表微粒的磁导率的实部和虚部) 来描述^[17]. 本文将质量百分含量为 70% 的吸波剂粉末加入到熔融的石蜡基体中, 并在专用模具中压制成厚度为 2mm, 内径 $\phi 3\text{mm}$, 外径 $\phi 7\text{mm}$ 的环形试样, 采用 HP8722ES 网络法测试粉末的电磁常数, 使用夹具为同轴反射

法传输系统. 图 3 为室温下钛酸钡 / 炭黑复合粒子和钛酸钡粒子分别与石蜡基体复合在 2~18GHz 频段内的电磁常数测试曲线. 由图 3 可以看出钛酸钡和复合粒子磁导率实部接近 1, 而虚部几乎为零, 因而钛酸钡和复合粒子对电磁波均表现为介电型损耗. 并且在 2~18GHz 内随着频率增加, 钛酸钡和复合粒子的介电常数都呈下降趋势, 都具有频响效应^[18]. 由图 3(a) 和 3(b) 对比分析可以得出复合粒子的介电常数比钛酸钡粒子的介电常数明显增大. 主要是因为炭黑的加入使得复合体系表现为绝缘体和导体的过渡状态, 导电炭黑在电磁场的作用下可以更大程度上的诱发钛酸钡的极化, 使得单位体积上的材料具有较大的电容量, 介电常数得到进一步提高.

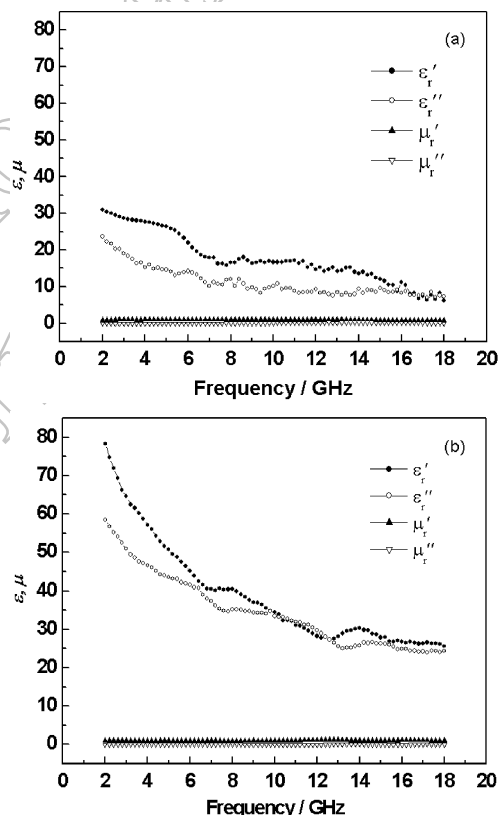


图 3 (a) 钛酸钡粒子的电磁常数 (b) 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的电磁常数

Fig. 3 (a) Electromagnetic constant of barium titanate particles, (b) electromagnetic constant of carbon black/barium titanate particles

3.5 钛酸钡 / 炭黑复合粒子的吸收特性

图 4 为钛酸钡 / 炭黑复合粒子和纯炭黑粒子分别与环氧树脂混合制备的吸收材料在 8~18GHz 频段内的反射损耗. 当吸收材料中吸波剂的质量百分含量分别为 5%、10% 和 15% 时, 复合粒子与环氧树脂形成的吸收材料与纯炭黑 / 环氧树脂制备的

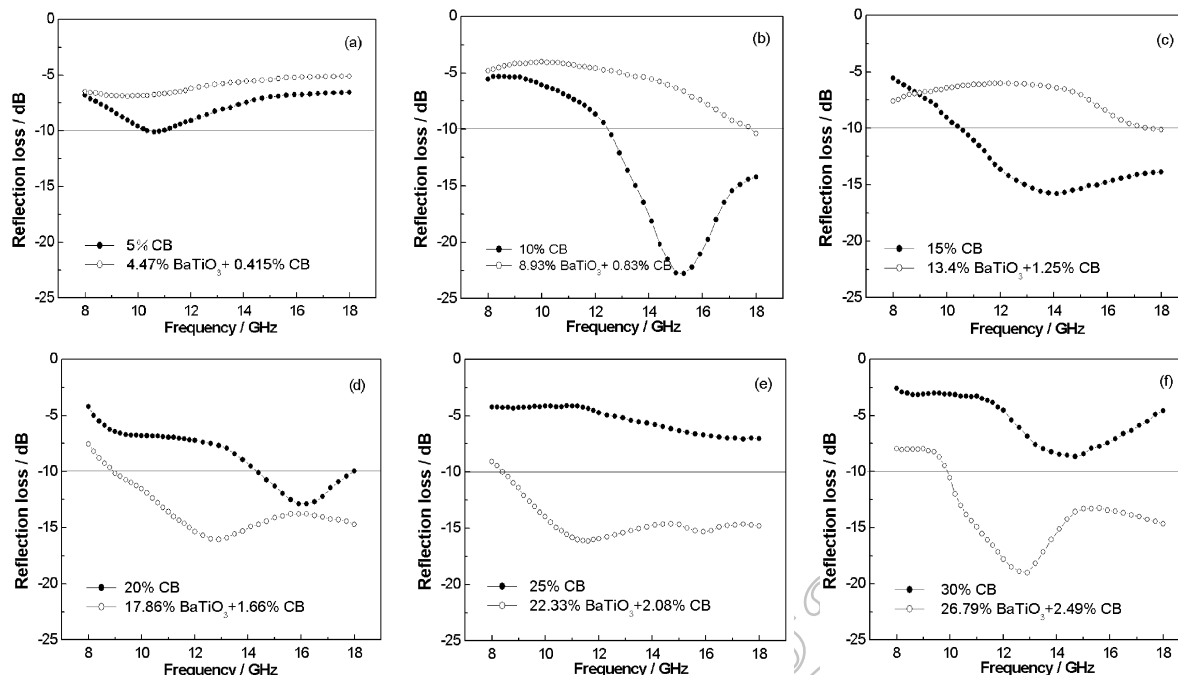


图4 钛酸钡 / 炭黑复合粒子对电磁波的反射损耗

Fig. 4 Reflection loss curves of the compound particles and the pure carbon black particles in (8–18)GHz

吸收材料相比, 钛酸钡 / 炭黑粒子并未提高吸收材料的吸波效能 (如图 4(a)、4(b)、4(c)) 反而有所下降. 当吸波剂在环氧树脂基体中的含量逐渐增加到 20wt% 或者更高含量时, 复合粒子与环氧树脂形成的吸收材料的有效工作带宽 (优于 -10dB) 明显增加, 大大改善了吸收材料对电磁波的吸波效能 (如图 4(d)、4(e)、4(f)), 并且复合粒子对电磁波的吸收能力与纯炭黑相比, 有了很大的提高.

这是因为在环氧树脂基体中吸波剂含量较低时 (<20wt%), 由于炭黑 / 环氧树脂试样电阻率较高, 与空气波阻抗匹配较好, 所以电磁波在试样表面反射较小, 大部分电磁波能进入试样内部并通过试样的电阻损耗而部分被衰减. 复合粒子中的钛酸钡呈绝缘性, 与纯炭黑 / 环氧树脂试样相比, 复合粒子 / 环氧树脂试样的体电阻率进一步提高, 但在吸收剂低含量下靠电阻损耗机制来衰减电磁波的试样来说, 电阻率的提高无疑将减弱试样对电磁波的损耗. 此时由于吸波剂的低含量以及钛酸钡粒子被包覆, 钛酸钡的介电极化损耗较小. 结果如图 4(a)、4(b)、4(c). 当环氧树脂基体中吸波剂含量较高时 (>20wt%), 纯炭黑 / 环氧树脂试样中有着较发达的导电网络, 试样与空气的波阻抗匹配较差, 试样表面对电磁波的反射较大, 严重影响了对电磁波的吸收. 当加入炭黑与钛酸钡形成壳-芯复合粒子后, 由表 1 可知, 复合粒子的电阻率明显降低, 因此复合粒子 / 环氧树脂试样的体电

阻率有所减小, 这有利于电磁波进入试样内部. 此时, 试样对电磁波的电阻损耗、钛酸钡自身的介电损耗以及炭黑导电网络诱发界面极化是复合粒子 / 环氧树脂试样损耗电磁波的主要机理, 它与纯炭黑复合试样相比, 对电磁波有着更大的损耗, 如图 4(d)、4(e)、4(f) 所示. 而且随着吸收剂含量的增加, 复合粒子 / 环氧树脂试样对电磁波的损耗也增大. 这主要是因为大量炭黑表面的电场作用下能更大程度上诱发钛酸钡极化, 并且钛酸钡粒子之间通过隧道效应发生强烈的极化弛豫效果, 从而进一步使试样表面的极化效应增强. 因此, 制备的复合粒子与环氧树脂形成的吸收材料在吸收剂含量较高时对电磁波的吸收来自多重方面的贡献, 对拓宽吸收工作带宽有重要作用, 是一种比较有应用价值的吸收材料.

4 结论

1. 采用溶胶-凝胶法制备了钛酸钡粒子, 并通过原位复合制备了钛酸钡 / 炭黑复合粒子. 研究分析表明, 复合粒子中主要含有钛酸钡和炭黑, 炭黑粒子包覆在钛酸钡表面形成壳-芯型复合粒子.

2. 用包覆工艺使得复合粒子与纯钛酸钡相比, 导电性有了很大提高. 复合粒子的复介电常数随频率的增加而逐渐降低, 具有频响特性. 介电损耗主要来自炭黑的导电损耗和钛酸钡本身的极化损耗以及由炭黑诱发产生的界面极化弛豫损耗.

3. 复合粒子在吸波材料基体中的含量对电磁波的吸收性能有着不同的影响: 当吸收材料中复合粒子的含量低于 20wt% 时, 复合粒子并未提高吸波材料的吸波效果; 当复合粒子含量达到或超过 20wt% 时, 炭黑和钛酸钡形成的壳-芯型复合粒子极大地提高了吸波材料对电磁波的吸收效果。

参考文献

- [1] Cohen R E. *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. Nature*, 1992, **358**: 136–138.
- [2] Savakus H, Klicker K, Newnham R. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78**: 2945–2955.
- [3] Kuo D H, Wang C H, Tsai W P. *Ceramics International*, 2006, **32**: 1–5.
- [4] Kozuka H, Higuchi A. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**: 33–38.
- [5] Frey M H, Payne D A. *Chemistry of Materials*, 1995, **7**: 123–129.
- [6] 郭慧芬, 张兴堂, 刘 兵, 等. 物理化学学报, 2004, **20** (2): 164–168.
- [7] Nakamura T, Sakudo T, Ishibashi Y, *et al.* *Ferroelectricity Involved in Structural Phase Transition*, Shokabo, Tokyo, 1998. 47–170.
- [8] 范仰才, 蒋力立, 唐芯桂, 等 (FAN Yang-Cai, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2000, **15** (5): 797–801.
- [9] Jeon J H, Hahn Y D, Kim H D. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**: 1653–1656.
- [10] 黄集权, 杜丕一, 翁文剑 (HANG Ji-Quan, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2005, **20** (5): 1106–1112.
- [11] 赵彦波, 刘顺华, 管洪涛 (ZHAO Yan-Bo, *et al.*). 硅酸盐学报 (*Journal of the Chinese Ceramic Society*), 2006, **34** (2): 225–228.
- [12] 赵东林, 沈曾民 (ZHAO Dong-Lin, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2005, **20** (3): 608–612.
- [13] Kao Chen-Feng, Yang Chiao-Ling. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**: 1365–1368.
- [14] Dishovsky N, Grigorova M. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35** (3): 403–409.
- [15] Motojima S, Hoshiya S, Hishikawa Y. *Letters to the Editor/Carbon*, 2003, **41**: 2653–2689.
- [16] Chen J, Martin P H. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73**: 68–73.
- [17] Jonscher A K. *Dielectric Relaxation in Solids* London: Chelsea Dielectric press, London, 1983. 138.
- [18] 赵东林. 耐高温雷达波吸收剂的制备及其性能研究. 博士学位论文, 西安: 西北工业大学, 1999.