

钛酸钡/钡铁氧体核/壳粒子的电磁性能

刘建华, 游 盾, 于 美, 李松梅

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 在以尿素为沉淀剂制备钛酸钡(BaTiO_3)/钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)核/壳粒子的基础上, 采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射分析仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物及 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的形貌、结构和成份进行了表征, 采用网络矢量分析仪对 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的电磁特性进行了研究. 结果表明, 均匀共沉淀制得的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子呈现核/壳结构, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 壳层对 BaTiO_3 的包覆均匀、完整、光滑; 在 2~7GHz, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 ϵ' 和 ϵ'' 分别为 10.7~17.0 和 0.3~0.6, 均高于 BaTiO_3 . ϵ' 和 ϵ'' 的增大是核/壳结构所引起的界面极化加强的结果; $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子出现了 BaTiO_3 所没有的磁性能, 其 μ' 和 μ'' 在 2~7GHz 远远高于 BaTiO_3 , 表现出了较为明显的磁损耗, 这与磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 壳层的包覆有关.

关 键 词: 均匀共沉淀; 核/壳粒子; 钛酸钡; 钡铁氧体; 电磁性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Electromagnetic Properties of $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Core/Shell Particles

LIU Jian-Hua, YOU Dun, YU Mei, LI Song-Mei

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Based on the homogeneous coprecipitation synthesis of $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles by using urea as precipitator, transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction(XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) were used to characterize the morphology, structure and composition of $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles precursor and $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles, respectively. Network vector analyzer was used to study the electromagnetic properties of the $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles in 2–7GHz. The results indicate that, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles exhibited core/shell structure. The $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ shell coated on the surface of BaTiO_3 is uniform, integrate and smooth. In 2–7 GHz, the real part (ϵ') and the imaginary part (ϵ'') of permittivity of $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles are in the range of 10.7–17.0 and 0.3–0.6, which are larger than that of BaTiO_3 . The increase of permittivity is a result of enhanced interfacial polarization caused by core/shell structure. $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles exhibited magnetic properties which are not existent in BaTiO_3 . $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles possess much larger real part (μ') and imaginary part (μ'') of permeability than that of BaTiO_3 and shown obvious magnetic loss in 2–7 GHz, which is owed to the coating of magnetic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ shell.

Key words: homogeneous coprecipitation; core/shell particles; BaTiO_3 ; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; electromagnetic

核/壳粒子是由至少两种物质所组成的复合粒子, 通常以一种物质为核, 其它物质包覆在核的表

面形成壳层^[1]。通过对核/壳粒子微结构和成份的设计和剪裁^[2], 能够使其展现出一系列新的磁、热、光、电和催化等物理化学特性^[3-6]。因此核/壳材料在传感器、药物释放、微波吸收、新型磁流体等领域具有日益广泛的应用^[7-10]。

常用的核/壳粒子的制备方法有自组装法、微乳液法、溶胶-凝胶法、化学镀法和共沉淀法等^[11-15]。其中共沉淀法由于具有操作简便、成本低廉、易于规模化等优点受到人们的重视。

为了避免和降低电磁环境污染给人类健康带来的危害, 针对电磁波吸收和屏蔽材料的研究引起了广泛关注^[16]。钛酸钡(BaTiO_3)是重要的铁电、压电陶瓷材料, 具有优良的铁电特性^[17], 能够依靠介电损耗吸收电磁波^[18]; M 型钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)具有较高的磁晶各向异性场、矫顽力和饱和磁化强度以及良好的化学抗腐蚀性能^[19], 在微波频段主要依靠磁损耗过程衰减电磁波^[20-23]。若两者以核/壳结构的方式进行复合, 则复合后的材料不仅同时具有介电损耗和磁损耗, 还会因核/壳结构所特有的界面特性诱发界面极化^[24]和磁电效应^[25]等, 这对于提高材料对电磁波的吸收强度和调整吸收频率具有重要意义。

在本研究室研究工作的基础上^[26-29], 本工作采用均匀共沉淀法制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子, 采用透射电镜(TEM), X 射线衍射仪(XRD), 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)和网络矢量分析仪对产物的形貌、结构、成份和电磁特性进行了表征。

1 试验

1.1 BaTiO_3 粉体的 Sol-Gel 制备

BaTiO_3 采用 Sol-Gel 法制备, 制备过程如下: 称取 8g 的 $\text{Ba}(\text{AC})_2$ 加入到 50mL 无水乙酸中, 在 60℃ 水浴中搅拌直至完全溶解得到溶液 A; 将 11mL 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)溶于 50mL 无水乙醇中搅拌至溶解, 在室温下剧烈搅拌直至混合均匀得到溶液 B; 然后将溶液 A 和溶液 B 在室温下混合并剧烈搅拌得到溶液 C。向溶液 C 中滴加 5mL 去离子水使其发生水解反应得到透明的溶胶; 将溶胶置于 80℃ 环境下凝胶化 24h, 最后将得到的干凝胶在 900℃ 条件下煅烧 2h, 研磨之后得到 BaTiO_3 粉末。

1.2 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的制备

$\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的制备参见文献[30], 制备包括两步, 首先制备 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物, 然后煅烧前驱物得到最终的

$\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子。

$\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物的制备过程如下: 称取一定量的分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于去离子水中, 使 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Ba}^{2+})=12:1$; 向溶液中滴加适量稀硝酸以防止初始沉淀物的生成; 然后加入适量尿素, 使尿素与金属阳离子的摩尔比(R)为 180。最后添加去离子水使得总溶液体积达到 200mL, 得到反应溶液。将适量的 BaTiO_3 粉体用去离子水和乙醇反复清洗 3 次后加入到反应溶液中, 然后将含有 BaTiO_3 粉体的反应溶液置入反应釜中, 在搅拌条件下于 100℃ 保温 24h, 室温陈化 12h。将得到的沉淀物过滤, 经去离子水和乙醇反复清洗 3 次后, 置于烘箱中于 80℃ 烘干 24h, 得到 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物。

将 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物置于马弗炉中 1000℃ 煅烧 2h 即得到 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子。

1.3 样品的表征

采用透射电镜(JEOL, JEM-2100F)对 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物和 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的形貌进行表征; 采用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/max2200PC, Cu 靶, 入射波长 0.1541 nm, 扫描速度 6°/min, 扫描范围 10°~80°)和傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet AVATAR 360, KBr 压片法, 测量范围为 400~2000 cm^{-1})对 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物和 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的结构进行表征; 采用微波网络矢量分析仪(Agilent, E8363C, 校准件型号为 E85045D, 测试软件型号为 85071E, 同轴空气线长度为 125mm)测试 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子在 2~7GHz 的复介电常数($\epsilon=\epsilon'-j\epsilon''$)和复磁导率($\mu=\mu'-j\mu''$), 采用同轴线法测试。将所制备的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子按质量比 60%与石蜡均匀混合后压制成内径 3.04mm, 外径 7mm 的环状测试样品进行测试, 具体的测试方法参见标准《射频吸波材料吸波性能测试方法》(GJB5239-2004)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 BaTiO_3 、 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物和 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 XRD 图谱。图 1a 为用 Sol-Gel 法制备的 BaTiO_3 粉体的 XRD 谱线, 该谱线与 BaTiO_3 的标准图谱 JCPDS89-1428 相符, 证明所制备的确为 BaTiO_3 。谱线衍射峰强烈, 无杂峰出现, 说明所制备的 BaTiO_3 具有较高结晶

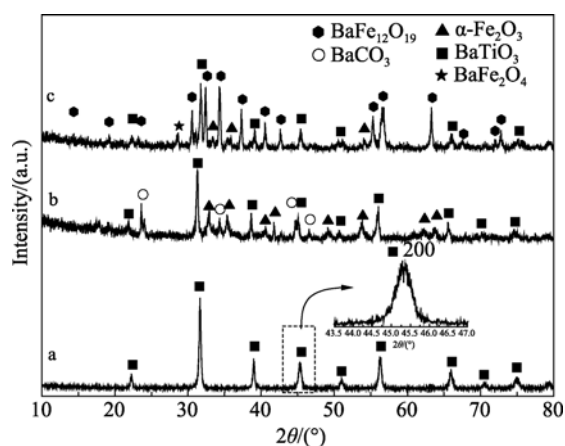


图 1 BaTiO₃(a)、BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物(b)和 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子(c)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BaTiO₃(a), BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core/shell particles precursor (b) and BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core/shell particles (c)

度且无杂质。从该图谱的放大部分可以发现, (200) 衍射峰发生了分裂, 这说明所制备的 BaTiO₃ 为四方结构^[31]。图 1b 为经均匀共沉淀反应后, 所得 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物的 XRD 谱线。其中 23.99°、24.41°、34.28°、44.67°和 46.54°处出现 BaCO₃ 的衍射峰(JCPDS 45-1471); 而 32.89°、35.36°、38.64°、41.74°、42.68°、49.08°、62.01°和 63.75°处出现 α-Fe₂O₃ 的衍射峰(JCPDS89-0598), 以上说明产物中存在 BaCO₃ 和 α-Fe₂O₃; 其余的衍射峰与 BaTiO₃ 颗粒的衍射峰一致。

图 1c 为 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物经 1000℃煅烧 2h 后得到产物的 XRD 谱线, 从中看到谱线中出现了 BaFe₁₂O₁₉(JCPDS 27-1029)相的衍射峰, 这说明 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物经过 1000℃煅烧后, 生成了 BaFe₁₂O₁₉。对比图 1a 和 b 可以发现, 经过煅烧反应之后, 在图 1c 中 BaCO₃ 的衍

射峰完全消失, 说明 BaCO₃ 反应消耗完全; α-Fe₂O₃ 的衍射峰基本消失, 只是在 32.89°和 35.36°处残留有两个微弱的衍射峰, 说明反应后 α-Fe₂O₃ 大部分已经反应消耗, 只有少许残留; 从对比中还能够看到, 图 1c 在 28.46°处出现了一个新的较弱的衍射峰, 这是残留的 BaFe₂O₄(JCPDS 70-2468)的衍射峰。BaFe₂O₄ 的残留说明 BaFe₁₂O₁₉ 在煅烧形成过程中, 经历了中间相 BaFe₂O₄ 的生成阶段^[19]。

2.2 TEM 表征

图 2 为 BaTiO₃、BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物和 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子的 TEM 照片。图 2(a)为 Sol-Gel 法制备的 BaTiO₃ 粉体的 TEM 照片, 由图可知, BaTiO₃ 颗粒形状不规则, 表面光滑且无其它物质存在。

图 2(b)为经均匀共沉淀反应后, 所得 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物的 TEM 照片, 据图可知, 所有的 BaTiO₃ 颗粒表面都存在包覆层, 没有单独的 BaTiO₃ 和独立于 BaTiO₃ 粒子以外的沉淀物存在, 这表明 BaTiO₃ 表面均包覆有沉淀物, 且经均匀共沉淀反应所得到的沉淀物均在 BaTiO₃ 表面生成, 由此证明经过均匀共沉淀反应后得到的 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 粒子前驱物均具有核/壳结构。由图 1b 和图 2(b)可知, 均匀共沉淀反应过程后, BaTiO₃ 表面所包覆的壳层是由 BaCO₃ 和 α-Fe₂O₃ 所组成。

均匀共沉淀法中, 采用尿素作为沉淀剂, 其在一定温度下缓慢分解产生 OH⁻, 使得溶液的 pH 值缓慢的提高。与 NaOH 等强碱沉淀剂相比, 尿素能够更好的控制沉淀物的过饱和度, 使得沉淀反应在 BaTiO₃ 表面生成, 避免了使用 NaOH 等强碱沉淀剂所导致的大量独立于 BaTiO₃ 之外的沉淀物的生成, 有效地提高了核/壳粒子的纯度。图 2(b)中没有出现独立于 BaTiO₃ 之外的沉淀物粒子就反映了均匀共

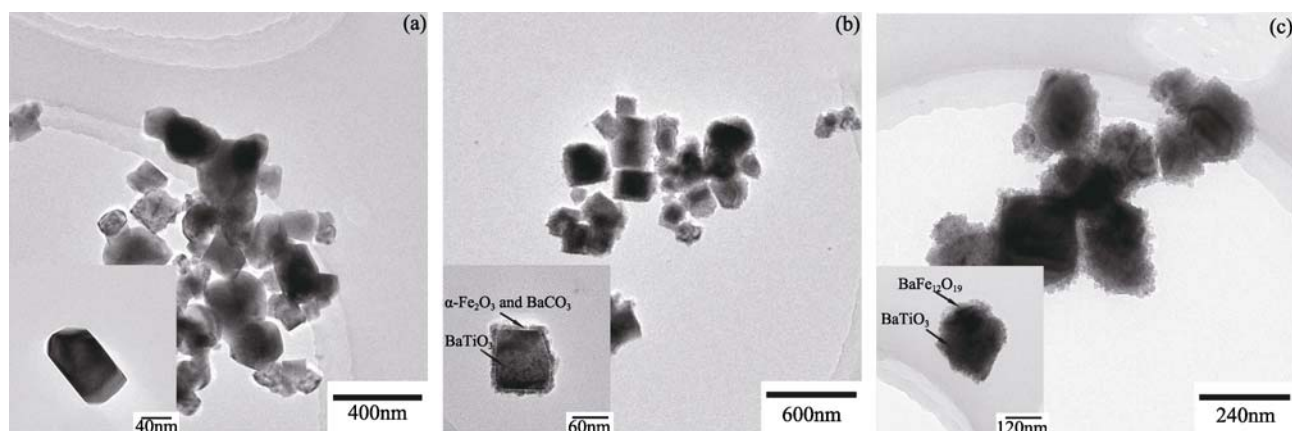


图 2 BaTiO₃(a)、BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子前驱物(b)和 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子(c)的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of BaTiO₃(a), BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core/shell particles precursor (b), BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core/shell particles (c)

沉淀法在制备核/壳粒子时的优势。

图 2(c)为 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物经 1000°C 煅烧 2h 所得产物的 TEM 照片, 从中可以看到, 煅烧后产物的微观形貌与 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物没有明显的区别, 同样呈现核/壳结构, BaTiO_3 表面的包覆层依然完整均匀, 这说明煅烧过程对微观形貌的影响很小, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物的微观形貌决定了煅烧后产物的微观形貌, 这一结果与文献报道相一致^[32]。由图 1c 和图 2(c)可知, 经过 1000°C 煅烧 2h, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物转变成成为 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子。值得一提的是, 图 1c 中尖锐的 BaTiO_3 衍射峰说明 BaTiO_3 的存在; 此外, 图 1c 中除了极少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和中间相 BaFe_2O_4 残留之外, 再没有出现其它物质的相, 由此说明, 在 1000°C 的煅烧过程中, 作为“核”的 BaTiO_3 没有与“壳”发生反应。

2.3 FT-IR 表征

图 3 为 BaTiO_3 、 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物和 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 FT-IR 图谱。 BaTiO_3 的 FT-IR 谱线如曲线 a 所示, 其中 600 和 450cm^{-1} 附近出现的宽谱吸收峰分别为 BaTiO_3 中 TiO_6 八面体的高频伸缩振动和低频弯曲振动引起的吸收峰^[33]。 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物的 FT-IR 谱线如图 3b 所示, 其中 555 和 437cm^{-1} 处出现了 Fe-O 键的伸缩振动峰^[34], 同时在 1447cm^{-1} 处出现了 CO_3^{2-} 的吸收峰^[35], 这分别由前驱物中的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 引起所致, 进一步验证了 XRD 图谱中关于前驱物中含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 的结论。另外, 曲线 b 中 1380cm^{-1} 处的吸收峰代表 NO_3^- 的伸缩振动^[36], 这是样品表面吸附 NO_3^- 所致; 1243 、 1155cm^{-1} 处

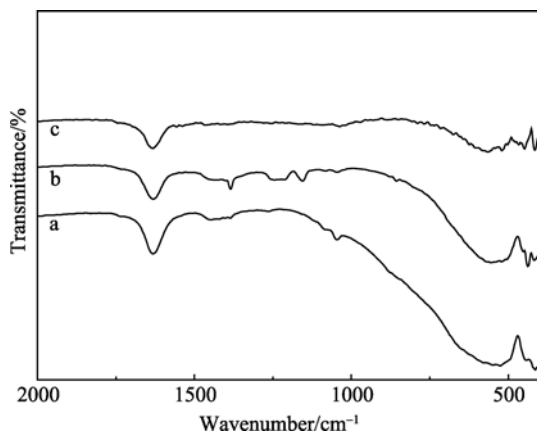


图 3 (a) BaTiO_3 , (b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子前驱物, (c) $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of (a) BaTiO_3 , (b) $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles precursor and (c) $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell particles

的吸收峰分别代表尿素中 C-N 的伸缩振动和 N-H 的面内摇摆振动^[37], 这与样品表面吸附的少量尿素分子有关。

图 3c 所示为 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 FT-IR 谱线。对比图 3c 和图 3b 可以发现, 图 3c 中 CO_3^{2-} 的吸收峰消失, 说明 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子中已不存在 BaCO_3 , 这再次证实煅烧后 BaCO_3 已消耗完毕。而在 563 和 445cm^{-1} 处 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Fe-O 键的吸收峰依然存在, 这说明煅烧后依然有少量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在, 这和 XRD 得到的结果一致。此外, 图 3c 中 NO_3^- 、 C-N 和 N-H 等处的吸收峰消失是其发生高温分解所致。

2.4 电磁性能

将 BaTiO_3 和 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子分别与石蜡混合, 质量百分比均为 60%, 压制成环状样品后测试其在 $2\sim 7\text{GHz}$ 的复介电常数和复磁导率, 结果如图 4 和图 5 所示。

图 4 为 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子和 BaTiO_3 的复介电常数。据图可知, BaTiO_3 的 ϵ' 和 ϵ'' 在 $2\sim 7\text{GHz}$ 几乎不变, 分别维持在 4.6 和 0.06 左右。当 BaTiO_3 表面包覆 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 后, 所得到的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子在 $2\sim 7\text{GHz}$ 内的 ϵ' 明显升高, 在测试频率内其值均大于 BaTiO_3 的 ϵ' ; 在 $2\sim 5\text{GHz}$ 内, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子的 ϵ' 随着频率的升高变化很小, 基本维持在 10.7 左右; 而当频率进一步升高到 $5\sim 7\text{GHz}$ 内时, ϵ' 的升高速率显著提高, 在 7GHz 处, ϵ' 达到 17 左右。

$\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子的 ϵ'' 在 $2\sim 5\text{GHz}$ 内约为 0.3~0.6, 明显高于 BaTiO_3 ; 与 ϵ' 曲线类似, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子的 ϵ'' 曲线在 $2\sim 5\text{GHz}$ 内变化不大, 基本呈现出与频率无关的直线, 但是当频率升高到 $5\sim 7\text{GHz}$ 时, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子的 ϵ'' 急剧升高, 最终达到 1.3 左右。由于 ϵ' 和 ϵ'' 分别代表了介电极化和介电损耗, 因此 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核壳粒子的介电极化和介电损耗都要高于单相的 BaTiO_3 。通常来讲, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的介电常数要远小于 BaTiO_3 , 当在 BaTiO_3 中掺入 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之后, 理应会导致整体材料复介电常数的下降, 但是从图 4 中的结果来看, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 掺入后反而导致复介电常数的增加, 这与 BaTiO_3 和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之间存在的核壳结构形式有关。

作为一种铁电材料, BaTiO_3 具有很高的电阻率^[18]。在 BaTiO_3 的点阵结构中, Ti^{4+} 位于 O^{2-} 八面体的间隙中。在室温时, 由于 Ti^{4+} 离子偏离 O^{2-} 八面体间隙的中心位置, 因而 BaTiO_3 内部存在固有偶极

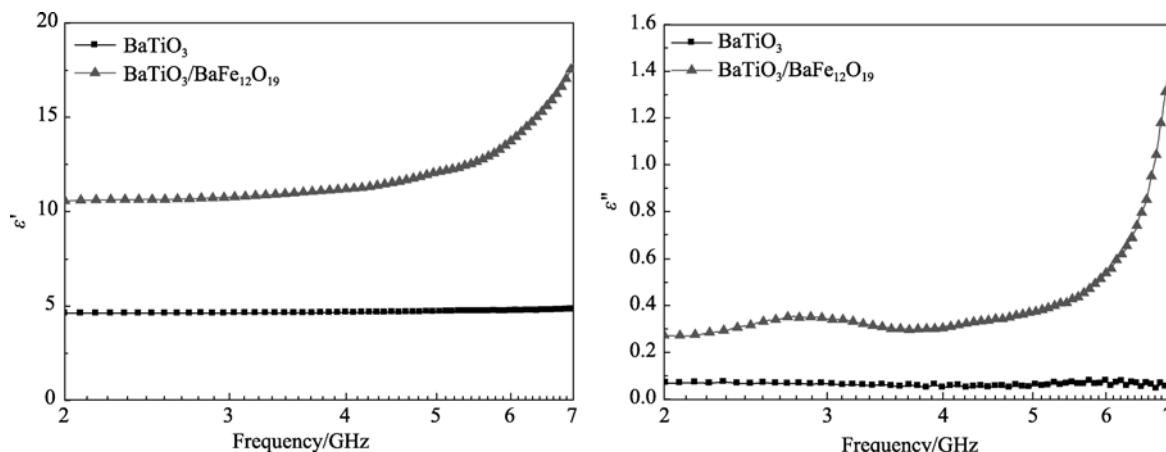


图 4 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子和 BaTiO₃ 的复介电常数
Fig. 4 Permittivity of BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core-shell particles and BaTiO₃

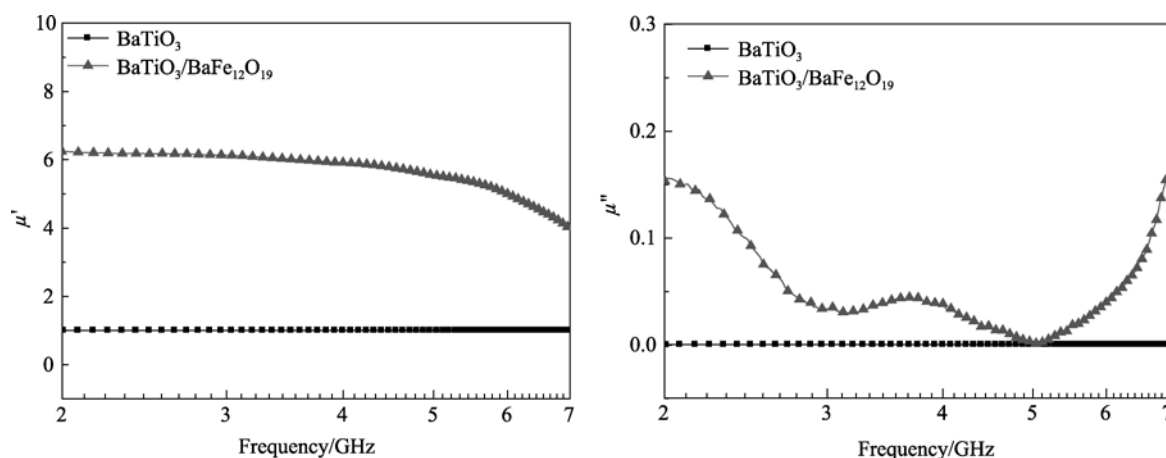


图 5 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子和 BaTiO₃ 的复磁导率
Fig. 5 Permeability of BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ core-shell particles and BaTiO₃

子. 在 2~7GHz, 取向极化是 BaTiO₃ 主要的极化形式. 此外, 测试时 BaTiO₃ 与绝缘体石蜡构成了一个异质材料体系, 界面极化也会成为 BaTiO₃ 重要的极化形式, 由于 BaTiO₃ 具有很高的电阻率, 因此在微波电场中电荷的移动较为困难, 这使得界面极化过程与取向极化过程相比, 居于次要地位. 由于电子极化和离子极化过程发生的频率不在 2~7GHz 内, 因此 BaTiO₃ 在 2~7GHz 内不会发生电子极化和离子极化过程.

当 BaTiO₃ 的表面包覆 BaFe₁₂O₁₉ 之后, 形成了核/壳结构的复合粒子. 这种结构使得 BaTiO₃ 与 BaFe₁₂O₁₉ 之间产生了大量的界面, 由于 BaFe₁₂O₁₉ 的电阻率要比 BaTiO₃ 低几个数量级, 因此电荷移动变得容易, 加之大量界面的存在, 最终导致界面极化过程大大增强, 进而使得 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核壳粒子的 ϵ' 升高, 此时, 界面极化变成了与取向极化同等重要的极化机制.

在异质材料体系中, 2~7GHz 内的 ϵ'' 是由直流和交流电导以及极化弛豫过程共同作用的结果, 如式 (1) 所示^[37]:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} + \epsilon''_{ac} \quad (1)$$

其中 ϵ'' 为复介电常数虚部, σ_{dc} 为直流电导率, ϵ''_{ac} 为交流损耗对 ϵ'' 贡献的部分, ϵ_0 为真空的介电常数, ω 为圆频率.

由于 BaFe₁₂O₁₉ 的电阻率要比 BaTiO₃ 小, 因此, 当 BaTiO₃ 表面包覆 BaFe₁₂O₁₉ 之后, 使得 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子的电导率要高于 BaTiO₃. 而电导率上升会同时提高 σ_{dc} 和 ϵ''_{ac} , 由式 (1) 可知, 随着 σ_{dc} 和 ϵ''_{ac} 的提高, BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子的 ϵ'' 也相应升高了.

对于 BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ 核/壳粒子而言, 其 ϵ' 和 ϵ'' 在 5~7GHz 内的同时急剧升高, 这是典型的共振型响应曲线, 这种共振型的响应一方面的可能性是

来源于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中固有电偶极矩在该频率范围内发生的共振过程, 另一方面也可能是由于界面极化形成的电偶极矩的共振过程. 由于没有观察到 BaTiO_3 的 ϵ' 和 ϵ'' 在此频率内发生此种变化, 因此, 可以推测 ϵ' 和 ϵ'' 在 5~7GHz 内的同时急剧升高不会是因为 BaTiO_3 的极化过程所导致, 只可能是由于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 对 BaTiO_3 的表面包覆所引起.

作为一种非磁性的材料, BaTiO_3 在 2~7GHz 内的 μ' 和 μ'' 分别为 1 和 0, 这说明 BaTiO_3 在 2~7GHz 内不存在磁损耗. 当 BaTiO_3 表面包覆 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 后, 所得 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 μ' 和 μ'' 在 2~7GHz 远远高于 BaTiO_3 . 在 2~5GHz 内, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 μ' 近乎一条不随频率变化的直线, 其值约为 6.1 左右, 这表明在此频率内, 材料极化过程中磁矩的转向和排列过程还能够跟上外场的变化, 因此 μ' 与频率无关; 而在 5~7GHz 内, μ' 随频率升高而出现较为明显的降低, 这一方面是因为, 材料内部的极化过程中磁矩的转向和排列过程已经开始跟不上外场的变化, 磁矩的转向和排列无法充分的进行; 另一方面也可能是因为随着频率的升高, 高频下产生的涡流加剧, 从而使得 μ' 下降.

此外由图 5 可知, $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 μ'' 不再是 0, 由于 μ'' 是材料磁损耗的表征, 这说明当 BaTiO_3 表面包覆 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之后, 所获得的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子在 2~7GHz 内出现了磁损耗.

通过对复磁导率的分析可知, BaTiO_3 在 2~7GHz 内没有磁损耗, 而 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子则表现出了较为强烈的磁损耗. 显而易见, 磁损耗应来源于 BaTiO_3 粒子表面的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 包覆层. 综合之前对于复介电常数的分析可以看出, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 对 BaTiO_3 的表面包覆为材料引入了磁性, 所获得的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子在 2~7GHz 内同时具有了介电损耗和磁损耗, 且介电损耗明显提高.

3 结论

通过对以尿素为沉淀剂, 采用均匀共沉淀法制备的 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的形貌、结构、成份和电磁特性的表征和测试发现: $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒子呈现核壳结构, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 壳层对 BaTiO_3 的包覆均匀、完整、光滑; 在 2~7GHz, 由于核/壳结构导致的界面极化加强, 使得 $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子的 ϵ' 和 ϵ'' 分别为 10.7~17.0 和 0.3~0.6, 均高于 BaTiO_3

的 4.6 和 0.06; $\text{BaTiO}_3/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 核/壳粒子出现了 BaTiO_3 所没有的磁性能, 其 μ' 和 μ'' 在 2~7GHz 远远高于 BaTiO_3 , 表现出了较为明显的磁损耗, 这与磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 壳层的包覆有关.

参考文献:

- [1] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O'Connor C J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(9): 3893–3946.
- [2] Yang Z Z, Niu Z W, Lu Y F, *et al.* Templated synthesis of inorganic hollow spheres with a tunable cavity size onto core-shell gel particles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, **42**(17): 1943–1945.
- [3] Melo L G C, Menard D, Ciureanu P, *et al.* Coupled core-shell model of magnetoimpedance in wires. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(3): 1331–1335.
- [4] Zeng T F, Liu W. Phonon heat conduction in micro- and nano-core-shell structures with cylindrical and spherical geometries. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(7): 4163–4168.
- [5] Van de Coevering R, Alferts A P, Meeldijk J D, *et al.* Ionic core-shell dendrimers with an octacationic core as noncovalent supports for homogeneous catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(39): 12700–12713.
- [6] Ivanov S A, Piryatinski A, Nanda J, *et al.* Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(38): 11708–11719.
- [7] Ravel B, Carpenter E E, Harris V G. Oxidation of iron in iron/gold core/shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2002, **91**(10): 8195–8197.
- [8] Huo Q S, Liu J, Wang L Q, *et al.* A new class of silica cross-linked micellar core-shell nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(19): 6447–6453.
- [9] Xu P, Han X J, Wang C, *et al.* Synthesis of electromagnetic functionalized nickel/polypyrrole core/shell composites. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**(34): 10443–10448.
- [10] Xu X B, Ge M Y, Wang C, *et al.* High temperature stable monodisperse superparamagnetic core-shell iron-oxide/ SnO_2 nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(18): 183112–1–3.
- [11] Sacanna S, Philipse A P. A generic single-step synthesis of monodisperse core/shell colloids based on spontaneous pickering emulsification. *Advanced Materials*, 2007, **19**(22): 3824–3826.
- [12] Cho S J, Kauzlarich S M, Olamit J, *et al.* Characterization and magnetic properties of core/shell structured Fe/Au nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(11): 6804–6806.

- [13] Lee S W, Drwiega J, Mazyck D, *et al.* Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst - barium ferrite/silica/titania. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **96(2/3)**: 483–488.
- [14] Zhao W, Zhang Q Y, Zhang H P, *et al.* Preparation of PS/Ag microspheres and its application in microwave absorbing coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **473(1/2)**: 206–211.
- [15] Zhang L Y, Li Z W. Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites with core-shell structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469(1/2)**: 422–426.
- [16] Petrov V M, Gagulin V V. Microwave absorbing materials. *Inorganic Materials*, 2001, **37(2)**: 93–98.
- [17] Buscaglia M T, Buscaglia V, Viviani M, *et al.* Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO_3 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(12)**: 1997–2007.
- [18] Qing Y C, Zhou W C, Luo F, *et al.* Optimization of electromagnetic matching of carbonyl iron/ BaTiO_3 composites for microwave absorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, **323(5)**: 600–606.
- [19] Mali A, Ataie A. Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by Sol-Gel combustion route. *Scripta Materialia*, 2005, **53(9)**: 1065–1070.
- [20] Choopani S, Keyhan N, Ghasemi A, *et al.* Static and dynamic magnetic characteristics of $\text{BaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321(13)**: 1996–2000.
- [21] Aksit A C, Onar N, Ebeoglugil M F, *et al.* Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113(1)**: 358–366.
- [22] Ohlan A, Singh K, Chandra A, *et al.* Conducting ferromagnetic copolymer of aniline and 3,4-ethylenedioxythiophene containing nanocrystalline barium ferrite particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **108(4)**: 2218–2225.
- [23] Tang X, Yang Y G, Hu K A. Structure and electromagnetic behavior of $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{Ni}_{0.8}\text{Ti}_{0.7})_x\text{O}_{19-0.8x}$ in the 2-12 GHz frequency range. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477(1/2)**: 488–492.
- [24] Tang X, Yang Y G. Surface modification of M-Ba-ferrite powders by polyaniline: towards improving microwave electromagnetic response. *Applied Surface Science*, 2009, **255(23)**: 9381–9385.
- [25] Devan R S, Chougule B K. Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101(1)**: 0141091–0141096.
- [26] Sun J, Li S M, Liu J H. Synthesis and Dielectric Properties of NiFe_2O_4 Nanocrystalline by Sol-Gel Auto-combustion Method. 7th International Conference on Measurement and Control of Granular Materials, Proceedings, 2006: 63–66.
- [27] Liu J H, Zhou X M, Li S M. Electroless plating of nickel on the surface of polyaniline microtubules and electromagnetic property study. *Acta Chimica Sinica*, 2006, **64(2)**: 163–168.
- [28] Liang X, Liu J H, Li S M, *et al.* Study on mechanical properties of a new type micro/nano metal material based on bacteria shape. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10(8)**: 5335–5338.
- [29] Sun J, Liu J H, Li S M. Synthesis and electromagnetic properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20(5)**: 1077–1082.
- [30] Liu J H, You D, Yu M, *et al.* Preparation of BaTiO_3 - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ core-shell structure particles by homogeneous coprecipitation. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011, **27(5)**: 1254–1260.
- [31] Yan T, Shen Z G, Zhang W W, *et al.* Size dependence on the ferroelectric transition of nanosized BaTiO_3 particles. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **98(2/3)**: 450–455.
- [32] Ul H I, Akhtar K. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles. 11. Nickel and its compounds on manganese compounds. *Chemistry of Materials*, 1997, **9(12)**: 2659–2665.
- [33] Lee B, Zhang J P. Preparation, structure evolution and dielectric properties of BaTiO thin films and powders by an aqueous Sol-Gel process. *Thin Solid Films*, 2001, **388(1/2)**: 107–113.
- [34] Ristic M, Musc S, Godec M. Properties of $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles precipitated by hydrolysis of Fe^{3+} ions in perchlorate containing aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **417(1/2)**: 292–299.
- [35] Temuujin J, Aoyama M, Senna M, *et al.* Crystallization of M-type hexagonal ferrites from mechanically activated mixtures of barium carbonate and goethite. *Bull. Mater. Sci.*, 2006, **29(5)**: 457–460.
- [36] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析. 北京: 高等教育出版社, 2000: 87–94.
- [37] Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. 1978.