

文章编号: 1000-324X(2007)02-0293-05

钛酸钡陶瓷材料的制备及电磁性能研究

王桂芹, 陈晓东, 段玉平, 李伟平, 刘顺华, 温 斌

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116023)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备出了钛酸钡陶瓷粒子, 观察和分析了粒子的成分、形貌和微观结构及其对电磁波的吸收性能, 并测定了粉体的复介电常数和磁导率。XRD 和 TEM 分析表明制备的粒子为四方相, 粒径在 30~40nm 左右。制备的钛酸钡/环氧树脂复合吸收材料在 8~18GHz 范围内对电磁波有良好的吸收效果, 当含量为 20% 时效果最佳。最后针对其吸收特性探讨了钛酸钡粒子的吸收机理。

关 键 词: 陶瓷材料; 钛酸钡; 电磁性能; 吸波机理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Synthesis of Barium Titanate and Its Electromagnetic Properties

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

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

Abstract: The ceramic material of barium titanate (BT) was synthesized by a sol-gel method. The microstructure and morphology of the powders were characterized by IR, XRD and TEM. The dielectric constant and permeability of the mixture of BT powders and paraffin wax were measured. The microwave absorbing performance of BT powder and epoxide (EP) resin composite was studied in the frequency range of 8–18GHz. The results show that the BT powder exists in the form of tetragonal phase with the size in the range of 30–40nm. The BT/EP composite exhibits good microwave absorbing performance in the frequency range of 8–18GHz, when the content of BaTiO₃ is 20vol%, the performance is the best. The microwave absorption mechanism of BaTiO₃ powders is mainly due to the dielectric relaxation. The BT powder will be a good candidate for microwave absorbing materials.

Key words ceramic material; barium titanate; dielectric properties; microwave absorption mechanism

1 引言

钛酸钡是最早发现的钙钛矿铁电体之一, 它在不同温度下具有不同类型的晶体结构。在居里温度附近, 钛酸钡的相结构由立方相转变为四方相, 从而形成具有优良铁电和压电性能的陶瓷材料^[1,2], 因此钛酸钡在电子学、光学、声学、热学等科学领域有着广泛的应用。目前对钛酸钡的研究主要集中在超细晶粒的制备、尺寸效应、顺电相变结构、介电特性以及钛酸钡基多层陶瓷电容器 (MLCC) 等方面。有研究人员通过实验的方法制备了钛酸钡超

细粒子^[3]、钛酸钡纳米管^[4,5]和纳米纤维^[6]; 郭慧芬^[7-9]等研究了钛酸钡的晶粒尺寸与温度和相变结构之间的关系进行了研究; 许多研究人员对钛酸钡及其复合材料的介电性能进行了研究, 发现钛酸钡粉末具有较高的介电特性^[10-14]。但目前还没有发现与钛酸钡电磁波吸收性能相关方面的报道。

本工作采用溶胶-凝胶法制备了钛酸钡陶瓷粉末, 并利用红外光谱、XRD 和透射电镜等手段对其结构形貌进行了表征。除此之外, 还对其介电特性和电磁波吸收性能进行了研究。

收稿日期: 2006-04-06, 收到修改稿日期: 2006-06-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50402025)

作者简介: 王桂芹 (1961-), 女, 博士, 副教授。E-mail: wanggq611219@163.com

2 实验材料、制备及测试方法

2.1 钛酸钡陶瓷粒子的制备

称取 0.1mol/LBaCO₃(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℃ 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. 开启磁力搅拌器搅拌 3h, 得到近乎透明的凝胶体, 待其老化后取出捣碎并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℃ 下充分干燥, 然后在 900℃ 下隔绝空气煅烧 6h.

2.2 钛酸钡-环氧树脂复合平板的制备

将制得的钛酸钡粒子在丙酮中洗涤, 然后加入环氧树脂, 强力搅拌, 使钛酸钡粒子与环氧树脂胶粘润湿, 经超声分散后加入固化剂, 充分搅拌使得混合物混合均匀后浇注到 200mm×200mm 模具中, 随后真空排气并固化. 钛酸钡在复合平板中的体积分数分别为 5%、10%、20% 和 30%, 试样的厚度均为 (4.0±0.5)mm.

2.3 分析测试方法

利用红外光谱, X 射线衍射仪、扫描电镜和透射电子显微镜对复合粒子进行表征. 制备的钛酸钡粒子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 实验结果及分析

3.1 钛酸钡陶瓷粒子 IR 分析

图 1 是溶胶-凝胶法制备的钛酸钡的红外吸收光谱. 主要吸收峰有: (1) 2357cm⁻¹ 吸收峰对应于晶粒中 O-H 键的伸缩; (2) 1424cm⁻¹ 吸收峰和 528cm⁻¹ 吸收峰对应于晶粒中的 O-H 键的振动; (3) 424cm⁻¹ 吸收峰对应的是 BaTiO₃ 特征吸收. 由钛酸钡的红外吸收图谱可以推断出制备的钛酸钡晶体中存在一定量的 O-H 缺陷.

3.2 钛酸钡陶瓷粒子 XRD 分析

图 2 为 900℃ 煅烧 2h 后钛酸钡粉末的 X 射线衍射谱. 经分析, 粉末含有少量 BaCO₃($\theta = 23.87^\circ$), 这可能是在干燥的过程中, 粉体与空气中的 CO₂ 反

应生成少量的 BaCO₃. 从图 2 也可以发现经 900℃ 煅烧后粉体主要是四方相的 BaTiO₃, 能反映晶相为四方的重叠衍射峰 (002)/(200) 已显现. 根据 XRD 衍射分析的 X 射线的波长 λ 、各衍射峰的半高宽 $\beta(\theta)$ 以及衍射角 θ 并利用谢乐 (Scherrer) 公式^[15]: $d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta(\theta) \cdot \cos \theta}$ (k 为常数), 计算可得粉体的平均粒径为 38.2nm.

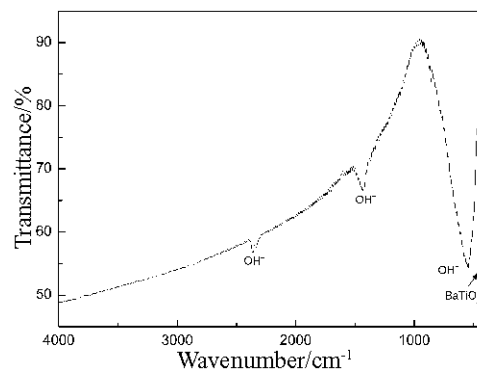


图 1 钛酸钡粒子的 FT-IR 图谱

Fig. 1 FT-IR spectrum of barium titanate particles

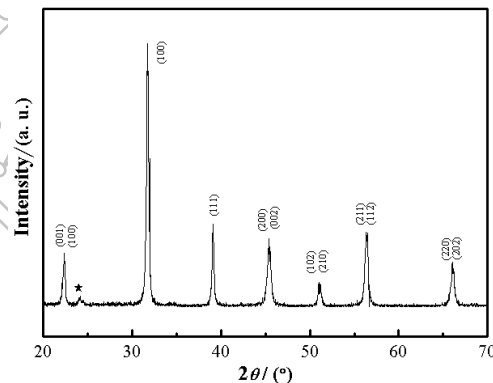


图 2 钛酸钡粒子的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of barium titanate particles

3.3 钛酸钡粒子的 TEM 分析

图 3 是钛酸钡粒子的 TEM 照片, 从图 3(a) 可知钛酸钡陶瓷颗粒呈团聚态, 平均粒径为 30~40nm, 晶格间距为 0.28nm, 这与 XRD 计算结果基本吻合. 图 3(b) 钛酸钡粒子的 SAED 花样为规则的衍射斑, 与前面的 XRD 图谱中的衍射峰相一致.

3.4 钛酸钡纳米粒子的介电性能

由于钛酸钡粒子的粒径很小, 比表面积非常大, 很难压实, 所以无法准确测量纯钛酸钡粉体的微波电磁常数. 实验研究了钛酸钡粉体在石蜡基体中的电磁特性随频率增加的变化规律. 图 4 为含有 70wt% 的钛酸钡粉体与石蜡形成的复合体在室温下的复介电常数和复磁导率在 2~18GHz 的测试曲线, ϵ' 、 ϵ'' 分别代表复合体介电常数的实部和虚

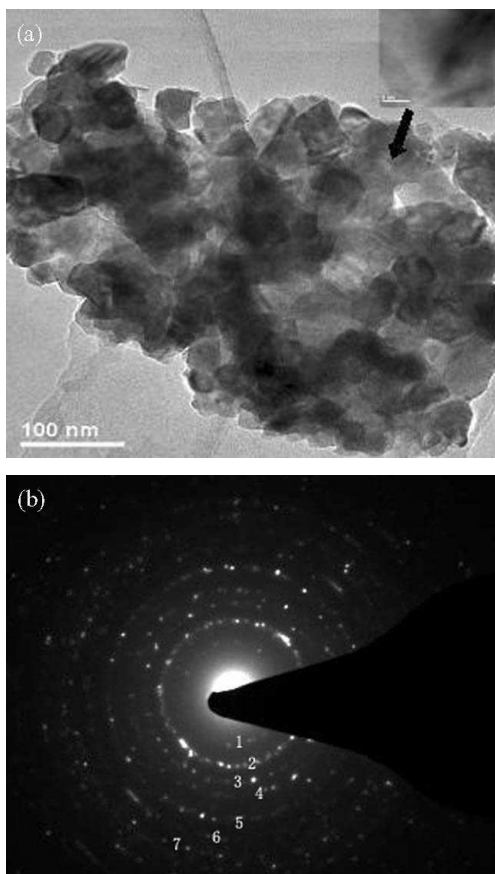


图 3 钛酸钡粒子的 TEM 形貌 (a) 及其衍射花样 SAED(b)

Fig. 3 TEM image (a) and SAED pattern (b) of nano barium titanate particles

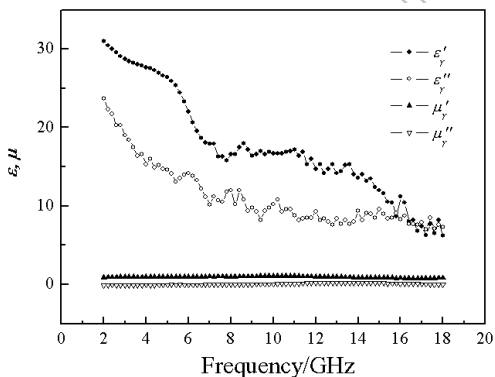


图 4 钛酸钡粒子的电磁常数

Fig. 4 Electromagnetic constant of barium titanate particles

部; μ' 、 μ'' 代表的复合体磁导率的实部和虚部. 由图中可以看出随着频率增加, 磁导率实部 μ' 接近 1, 而虚部 μ'' 接近 0, 在微波场作用下的钛酸钡粒子几乎没有任何磁性能. 因此, 钛酸钡属于介电型损耗介质, 而随着电磁波频率的增大, 介电常数的实部 ε' 和虚部 ε'' 呈逐渐减小的趋势, 具有明显

的频响特性^[13]. 而介电常数实部 ε' 仅与偶极子间的相互作用有关, 称之为偶极子-声子弛豫, 介电常数虚部 ε'' 与钛酸钡的介电损耗有关^[16].

3.5 钛酸钡 / 环氧树脂复合材料的微观组织

图 5 中 (a)~(d) 分别对应体积含量为 5%、10%、20%、30% 的钛酸钡 / 环氧树脂复合材料的断面扫描照片. 由图中可以看出, 呈白色块状的团聚态钛酸钡分布在颜色较暗的环氧树脂中, 随着钛酸钡陶瓷粒子含量的增加, 其粒子间的树脂层逐渐变薄. 图中还可看到环氧树脂基体中有少量气孔存在. 这可能是由于搅拌或丙酮、固化剂及环氧树脂作用产生的气泡没有完全释放而存留在复合材料内部.

3.6 钛酸钡 / 环氧树脂复合平板的吸波性能

图 6 是钛酸钡 / 环氧树脂复合平板在 8~18GHz 频段内的反射损耗. 从图中可知, 随着钛酸钡体积含量由 5% 逐渐增加到 30% 时, 复合平板的吸波性能有很大的提高. 当钛酸钡的含量为 20% 时, 复合平板吸波性能高于 -10dB 的有效带宽约为 10GHz, 当含量达到 30% 时, 虽然吸收峰有所改善, 但有效吸收带宽却变窄. 这表明环氧树脂中钛酸钡体积含量在 20% 时钛酸钡 / 环氧树脂复合平板有较好的吸波性能. 其吸波机理可以从下面两方面来理解: 一方面, 由于钛酸钡粉末颗粒具有高的比表面积, 表面原子所占比例高, 悬挂键多, 因此表面原子受到的束缚较弱. 在外加电磁场的作用下很容易吸收能量产生极化. 从结晶学角度看, BaTiO_3 晶体是由 $[\text{TiO}_6]$ 八面体及位于八个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中央的 Ba^{2+} 构成, 当钛氧八面体中的氧与一个质子 H^+ 联接, 即构成 O-H 缺陷. 为满足电中性, 这类 O-H 缺陷需要电荷补偿. 阳离子空位呈负电性, 配位数为 6 的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体是 ABO_3 型化合物中 Ti^{4+} 离子的稳定结构, 也是 BaTiO_3 晶体基本结构单元, 因此最有可能存在的是 Ba^{2+} 空位. 在电磁场的作用下空位发生漂移, 当空位从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置的时候, 要克服一定的势垒, 从而滞后于电磁场, 出现强烈的极化弛豫, 损耗电磁波能量. 因此钛酸钡的界面极化效应是吸收材料的重要吸收机制. 另一方面, 钛酸钡陶瓷材料的晶粒较小, 晶界组元所占比重很大, 并且各组元处于既非长程有序, 又非短程有序排列状态, 晶粒的取向趋于无穷. 当电磁波入射到钛酸钡陶瓷材料上时, 钛酸钡陶瓷粒子与微波作用时产生瑞利散射, 瑞利散射使入射波在各个方向上减弱以致消失.

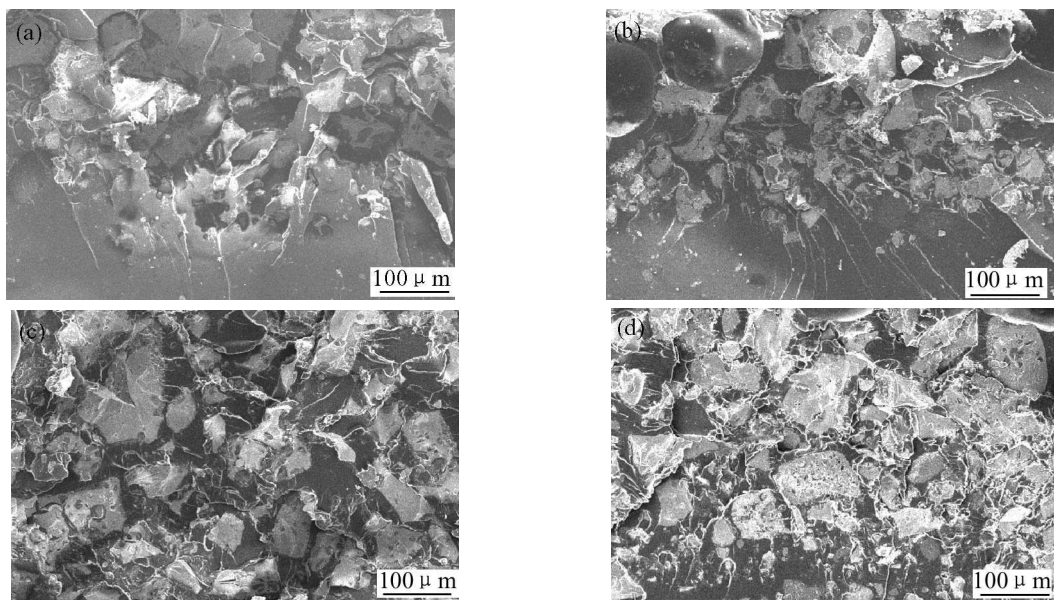


图 5 钛酸钡 / 环氧树脂复合平板的断面扫描电镜照片

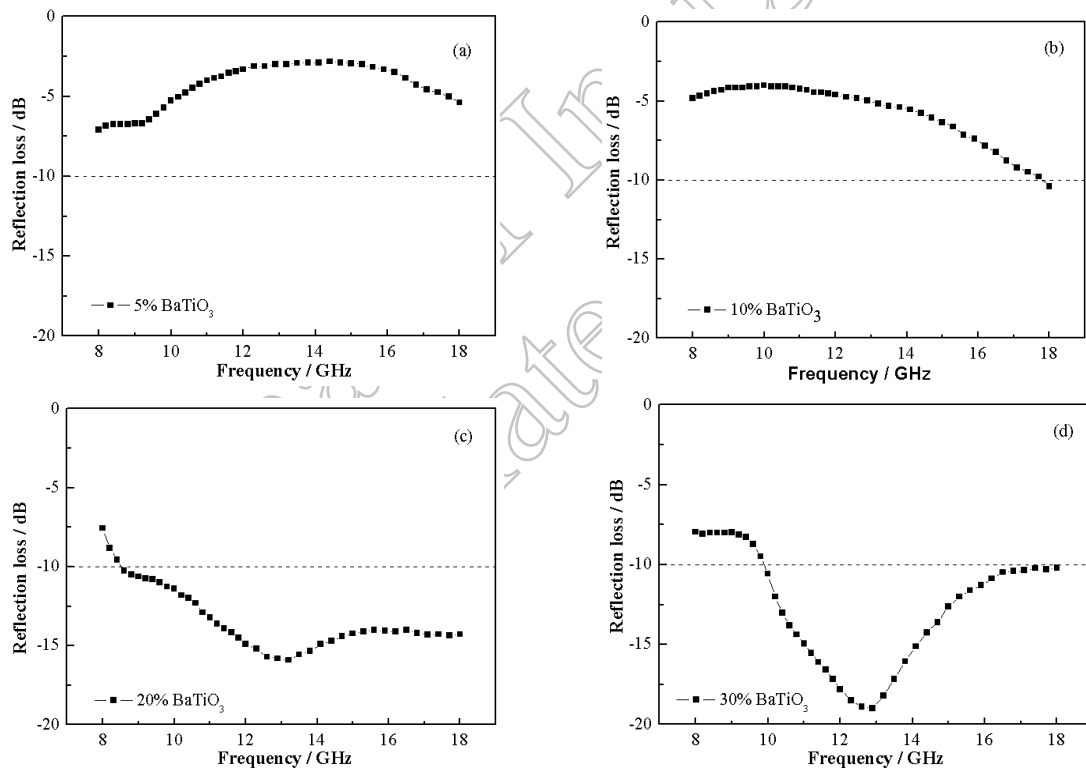
Fig. 5 SEM images of fracture surfaces of BaTiO₃/epoxide resin compositesContent of BaTiO₃: (a) 5vol%; (b) 10vol%; (c) 20vol%; (d) 30vol%

图 6 复合平板对电磁波反射损耗的影响

Fig. 6 Influence of compound plates on reflection loss of electromagnetic wave

从钛酸钡 / 环氧树脂复合平板的角度来看, 良好的吸波性能必须具备以下两个条件: 其一是材料波阻抗必须尽量与自由空间波阻抗相匹配, 以便能够使入射的电磁波最大限度地进入材料内部; 其二是材料应该具备较强的电磁波衰减特性, 以便使进入材料内部的电磁波最大限度地被损耗掉. 所以

当复合平板中钛酸钡含量较少时 (5vol%~10vol%), 虽然试样与自由空间的阻抗匹配较好, 但较小的钛酸钡含量引起的界面极化效应相对较弱, 而且钛酸钡偏聚现象较为严重, 因而对电磁波的损耗也就较弱; 当含量逐渐升高到 20vol% 时, 钛酸钡在微波场的作用下能引起强烈的界面极化, 对入

射电磁波有较大的损耗, 而且较好的阻抗匹配使得工作带宽能达到 10GHz 左右. 但是, 并非钛酸钡含量越高越好. 从图 6(d) 可以发现, 钛酸钡含量达到 30vol% 时, 虽然反射损耗峰值在 12.8GHz 达到 -18dB 左右, 但是吸收材料在整个 8~18GHz 频段内的工作带宽与 20vol% 时相比有所下降. 这可能是由于钛酸钡在平板中含量很高时, 大量钛酸钡粒子间距变小而形成较好的链状分布, 从而影响与自由空间的波阻抗匹配而导致其吸收效果下降. 因此, 复合平板中钛酸钡体积含量在 20vol% 时对电磁波的吸收效果比较理想.

4 结论

1. 采用溶胶-凝胶法可以制备出四方相钛酸钡粒子, 且通过电磁常数分析可知, 钛酸钡属于介电损耗型吸波材料, 且其介电常数的实部和虚部 ϵ' 、 ϵ'' 随着频率的增大有逐渐减小的趋势.

2. 钛酸钡/环氧树脂复合平板对电磁波有较好的损耗特性, 当钛酸钡粒子体积含量达到 20% 时, 在 8~18GHz 频段内有较好的吸收性能和较宽的工作带宽, 而体积含量达到 30% 其吸波性能却有所下降.

参考文献

[1] lines M E, Glass A M. Principles and Applications of Ferro-

electrics and Related Matertials. Oxford: Clarendon Press, 1997.

[2] Cardarelli F. Materials Handbook. Springer, 2001.

[3] 栾伟玲, 高 廉, 郭景坤 (LUAN Wei-Ling, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **13**(4): 457-462.

[4] 赵建玲, 王晓惠, 李龙土. 稀有金属, 2005, **29**(4): 526-529.

[5] Zhao J L, Wang X H, Chen R Z, et al. Solid State Communications, 2005, **134**: 705-710.

[6] Junhan Yuh, Juan C Nino, Wolfgang M Sigmund. Materials Letters, 2005, **59**: 3645-3647.

[7] 郭惠芬, 张兴堂, 刘 兵. 物理化学学报, 2004, **20**(2): 164-168.

[8] 徐存英, 张鹏翔, 严 磊. 物理学报, 2005, **54**(11): 5089-5092.

[9] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. Journal of the American Ceramic Society, 1989, **72**: 1555.

[10] Zhang J, Yin Z, Zhang M S. Thin Solid Films, 2000, **375**: 255-258.

[11] 黄集权, 杜丕一, 翁文剑 (HUANG Ji-Quan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(5): 1106-1112.

[12] Kuo Dong-Hau, Wang Chih-Hung, TSAI Wen-Ping. Ceramics International, 2006, **32**: 1-5.

[13] Jeon J H, Hahn Y D, KiM H D. Journal of European Ceramic Society, 2001, **21**: 1653-1656.

[14] Fu C L, Yang C R, Chen H W, et al. Materials Science and Engineering B, 2005, **119**: 185-186.

[15] 王英华. X 光衍射技术基础. 原子能出版社, 1987.

[16] 万梅香. 物理学报, 1992, **41** (6): 917-923.

[17] 赵东林. 耐高温雷达波吸收剂的制备及其性能研究. 西北工业大学博士学位论文, 1999.