

科学研究

# BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI 三元纳米复合材料的制备及吸波性能研究

左 悦 成明亮 张 康 薄振婷 董如林\*

(江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,常州大学,常州 213164)

**摘 要** 通过溶剂热法与溶胶-凝胶法制备出钛酸钡/铁酸镍(BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)二元纳米复合材料,将 BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与苯胺进行复合,用过硫酸钾氧化得到钛酸钡/铁酸镍/聚苯胺(BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI)三元纳米复合材料。利用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、高分辨率透射电子显微镜对三元纳米复合材料的组分、形貌与微观结构进行表征。利用矢量网络分析仪对三元纳米复合材料的电磁参数进行测试。实验结果表明,当 BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米复合材料与 PANI 的质量比达到 1:1 时,制备的三元纳米复合材料样品表现出良好的反射损失特性,在 6.7GHz 处最小反射损失为 -40.3dB,此时材料厚度只有 4.5mm,且反射损失低于 -10dB 的有效频率在 5.4~8.4GHz。

**关键词** 钛酸钡,镍铁氧体,聚苯胺,吸收性能

## Preparation of BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI ternary nanocomposite and the microwave absorption property

Zuo Yue Cheng Mingliang Zhang Kang Bo Zhenting Dong Rulin

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology,  
Changzhou University, Changzhou 213164)

**Abstract** BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite was synthesized by hydrothermal and sol-gel method, which was mixed with aniline and then oxidized by potassium persulfate to obtain BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PANI ternary composite. The chemical composition, phase structure and morphology were analyzed by XRD, FT-IR and TEM while electromagnetic parameters were investigated by VNA. The results indicated that the mass ratio of PANI to BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite reached 1:1, the sample showed remarkable reflection loss characteristics, where strong reflection loss (-40.3dB at 6.7GHz), wide response bandwidth (5.4~8.4GHz over -10dB), and thin matched thickness (4.5mm) can be achieved.

**Key words** barium titanate, nickel ferrite, PANI, microwave absorption property

在科技不断发展的今天,日新月异的电子产品给人们生活带来便利的同时也产生大量的电磁辐射,电磁辐射可以打破脱氧核糖核酸(DNA),削弱生物免疫系统,因此电磁污染问题亟待解决<sup>[1-3]</sup>。纳米尺寸的钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>)因具有高介电常数、介电响应以及分散性好和成本低等特性而成为研究热点<sup>[4-5]</sup>。单相 BaTiO<sub>3</sub> 不能满足新型吸波材料“薄轻宽强”的要求,为了更好地发挥 BaTiO<sub>3</sub> 的优势,常

常将其与具有磁性损耗机制的物质,如镍单质<sup>[6]</sup>、羟基金属<sup>[7]</sup>、铁氧体<sup>[8]</sup>等复合来提高阻抗匹配特性,从而进一步改善材料的吸波性能。BaTiO<sub>3</sub> 与磁性材料复合之后,虽然可以明显改善材料的微波吸收性能,但是由于 BaTiO<sub>3</sub> 密度大的缺陷而限制了复合材料的实际应用<sup>[9]</sup>。聚苯胺(PANI)作为一种导电聚合物,具有密度小、导电率高及电磁参数可调等优势<sup>[10]</sup>,因此非常适用于吸波领域。研究发现,将无

作者简介:左悦(1991-),男,硕士,从事无机功能材料的研究。

联系人:董如林(1967-),男,博士,研究员,主要从事无机功能材料研究工作。

机材料与导电聚合物复合,一方面能够克服无机材料密度大的缺点,另一方面还可以拓宽吸波频带,使复合材料在高低频带都能有效吸收电磁波。

本研究采用溶剂热法与溶胶-凝胶法制备钛酸钡/铁酸镍( $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )二元纳米复合材料,通过原位聚合法合成  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$  三元纳米复合材料,探究不同用量 PANI 对三元纳米复合材料吸波性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯、乙酸钡、六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,国药集团化学试剂有限公司;NaOH、苯胺、柠檬酸、氨水、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、浓盐酸,江苏彤晟化学试剂有限公司;过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ),天津市光复科技发展有限公司;以上试剂除钛酸四丁酯为化学纯外,其余均为分析纯。

X 射线衍射仪(XRD, DMax2500 型),日本理学公司;高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JLM-2100 型),日本 JEOL 公司;矢量网络分析仪(VNA, N5244A 型),美国安捷伦公司,将样品与石蜡按质量比 1:2 混合,压制成 O 型圆环,圆环外径为 7.00mm,内径为 3.04mm,厚度为 2mm,测试范围 2~18GHz。

### 1.2 $\text{BaTiO}_3$ 纳米颗粒的制备

将 60mL 无水乙醇滴加到 2.919mL 钛酸四丁酯中,搅拌 30min;称取 2.190g 乙酸钡溶于少量蒸馏水中,然后滴加到钛酸四丁酯的乙醇溶液中,得到乳白色混合溶液。用 NaOH 溶液调节混合溶液 pH=13,将混合溶液移至反应釜,于 180℃ 反应 12h,取出反应物进行过滤、洗涤、烘干,得到  $\text{BaTiO}_3$  纳米颗粒,简称为 BT 纳米颗粒。

### 1.3 $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 二元纳米复合材料的制备

分别称取 0.300g  $\text{BaTiO}_3$ 、1.114g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.102g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  加入到 60mL 蒸馏水中,搅拌均匀。将 2.7g 柠檬酸加入混合液中搅拌 1h,滴加氨水调节 pH=7,将溶液置于 80℃ 环境恒温蒸发,直到出现黏稠状凝胶物。将胶状物于 180℃ 烘干,用酒精燃烧,得到的产物于 900℃ 高温煅烧 3h,即得到  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  二元纳米复合材料,简称为 BT/NFO 二元纳米复合材料。

### 1.4 $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ 三元纳米复合材料的制备

称取 0.5g BT/NFO,与 0.5mL 苯胺一同加入

60mL 盐酸(1mol/L)中,超声 30min,然后将溶有 1.25g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的 20mL 蒸馏水溶液滴加到上述混合溶液中,于 5℃ 搅拌 12h,终止反应后进行过滤、洗涤、烘干,得到  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ -3 三元纳米复合材料,简称为 BT/NFO/PANI-3。保持实验条件不变,只改变 PANI 的用量,制备三元纳米复合材料的原料及其配比如表 1 所示。

表 1 制备 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料的原料及其配比

| 样品编号          | (BT/NFO)/<br>g | PANI/<br>g | $m(\text{BT/NFO}):$<br>$m(\text{PANI})$ |
|---------------|----------------|------------|-----------------------------------------|
| BT/NFO/PANI-1 | 1              | 0.3        | 3:10                                    |
| BT/NFO/PANI-2 | 1              | 0.5        | 2:1                                     |
| BT/NFO/PANI-3 | 1              | 1.0        | 1:1                                     |

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 BT 纳米颗粒、BT/NFO 二元纳米复合材料、BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料、PANI 的 XRD 谱图。从 BT 的 XRD 谱图可以看出,在衍射角  $2\theta=21.9^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 、 $38.6^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $50.8^\circ$ 、 $55.8^\circ$ 、 $65.4^\circ$  和  $74.7^\circ$  处出现的衍射峰,分别与 BT 的(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)和(103)晶面对应。而在 BT/NFO 二元纳米复合材料的 XRD 谱图中,除了有 4 个 BT 的特征峰之外,在衍射角  $2\theta=18.4^\circ$ 、 $30.3^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $53.8^\circ$ 、 $57.2^\circ$  和  $62.8^\circ$  处还出现了新的衍射峰,分别对应  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面。从 PANI 的 XRD 谱图看出,在衍射角  $2\theta=20.47^\circ$  和  $25.13^\circ$  处出现 2 个宽度比较大的衍射峰,对应 PANI 的(100)、(110)晶面。与 BT/NFO 二元纳米复合材料和纯 PANI 的 XRD 谱图相比,BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料包含了两者的特征峰,只是谱图中 PANI 的特征峰较弱。这是因为 PANI 本身峰强度较弱。

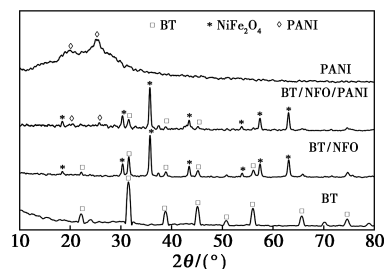


图 1 BT 纳米颗粒、BT/NFO 二元纳米复合材料、BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料及 PANI 的 XRD 谱图

## 2.2 TEM 分析

图 2 为 BT 纳米颗粒、BT/NFO 二元纳米复合材料、BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料的 TEM 图。由图 2(a)看出,BT 主要以圆形颗粒为主,粒径在 20~30nm 之间。由图 2(b)看出,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 主要以不规则的几何形状存在,粒径在 50~100nm,同时也发现存在 BT。从图 2(c)能够清晰地看到 BT/NFO 被 PANI 包裹,BT/NFO/PANI 的成分与 XRD 分析结果一致。

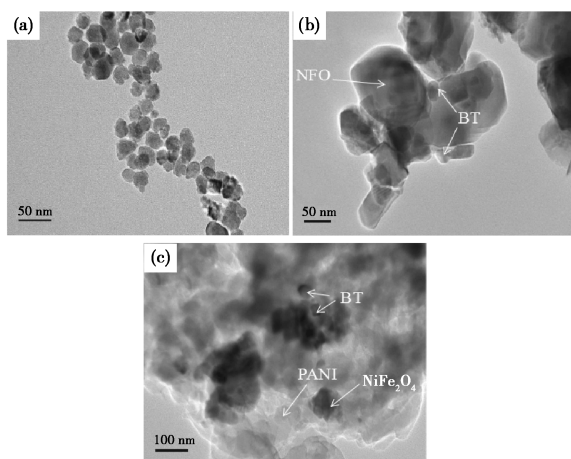


图 2 BT 纳米颗粒(a)、BT/NFO 二元纳米复合材料(b)、BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料(c)的 TEM 图

图 3 为 BT/NFO 二元纳米复合材料的 HRTEM 图及其局部放大图。从图 3(b)看出:通过计算 A 处和 B 处的晶格条纹,得到晶面间距分别为 0.160nm、0.125nm,分别与 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的(511)晶面和 BT 的(310)晶面对应。

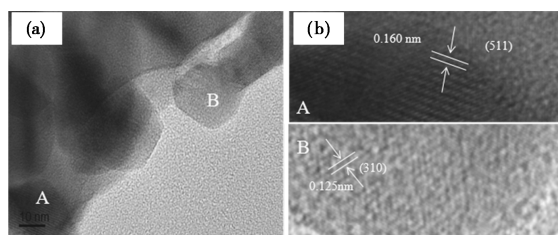


图 3 BT/NFO 二元纳米复合材料的 HRTEM 图(a)及其局部放大图(b)

## 2.3 介电常数及磁导率分析

图 4(a)和图 4(b)分别为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品介电常数实部( $\epsilon'$ )与虚部( $\epsilon''$ )在频率 2~18GHz 范围的曲线图。从图看出:BT/NFO/PANI-1 的  $\epsilon'$  值在 4.24~5.73 之间,其  $\epsilon''$  在 0.9~2.4 之间;BT/NFO/PANI-2 的  $\epsilon'$  值在 4.32~6.63 之间,其  $\epsilon''$  在 1.8~3 之间;BT/NFO/PANI-3 的  $\epsilon'$  值在 5.57~8.8 之

间,而其  $\epsilon''$  在 1.9~4.8 之间,随着 PANI 用量的增加, $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  的值明显增加。由于 PANI 在复合材料中的质量比逐渐增加,从而使得 PANI 分子形成的导电网络更加完善<sup>[11]</sup>,因此复合材料介电常数增大。图 4(c)和图 4(d)分别为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的磁导率实部( $\mu'$ )及虚部( $\mu''$ )在频率 2~18GHz 范围的曲线图。从图看出:BT/NFO/PANI-1 和 BT/NFO/PANI-3 的  $\mu'$  值在 0.95~1.23 之间波动变化;BT/NFO/PANI-2 的  $\mu'$  值在 1.05~1.28 之间波动变化;3 个样品的  $\mu''$  值相差不大,几乎都在 -0.10~0.2 范围内波动变化;与其他 2 个样品的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  值相比,BT/NFO/PANI-2 的  $\mu'$  值和  $\mu''$  值很小,说明 BT/NFO/PANI-2 磁损耗能力较弱。

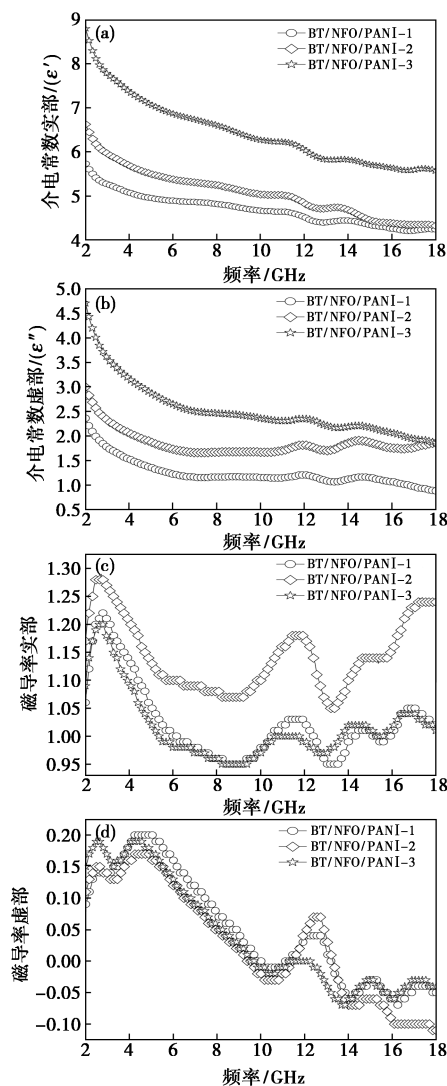


图 4 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品介电常数实部(a)、介电常数虚部(b)、磁导率实部(c)与磁导率虚部(d)的曲线图

实验过程中还发现,在频率为 2.5GHz、4.4GHz、12.4GHz 和 15GHz 处分别出现共振峰。在频率 2~18GHz 区间,磁导率虚部所出现的损耗峰一般是由自然共振和涡流损耗造成的<sup>[12]</sup>。如果磁损耗峰是由涡流损耗引起,则  $C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1}$  ( $C_0$  为涡流损耗,  $f$  为电磁波频率),  $C_0$  不受频率影响,因此是个常数。图 5 为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的涡流损耗图。由图看出,  $C_0$  在频率 14~18GHz 范围内几乎不变。因此,在 ~2.5GHz, ~4.4GHz, ~12.4GHz 的峰可以认为是由自然共振导致的,而 ~15GHz 处的峰是涡流损耗形成的。

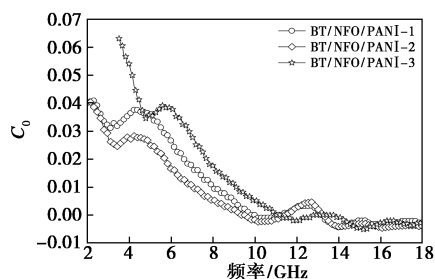


图 5 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的涡流损耗图

## 2.4 电磁波衰减常数分析

好的吸波材料具有良好的衰减常数,衰减常数计算公式如下<sup>[13]</sup>:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}} \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为衰减常数;  $c$  为光速,取  $3 \times 10^8$  m/s;  $f$  为电磁波频率, Hz。

图 6 为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的电磁波衰减常数曲线图。从图可知:随着 PANI 用量的增加,电磁波衰减常数渐渐增加。整体来看, BT/NFO/PANI-3 的电磁波衰减常数值相对较大,意味着能够损耗更多的电磁波。

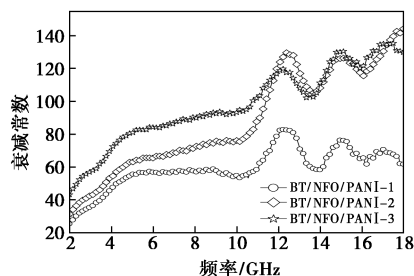


图 6 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的电磁波衰减常数曲线图

## 2.5 阻抗匹配特性分析

虽然吸波材料的衰减能力对其吸波性能有重要影响,但是其阻抗匹配也是不可忽略的因素,两者缺一不可。出色的阻抗匹配可以减少电磁波在材料表面的反射。当自由空间中材料界面的输入阻抗 ( $Z_{in}$ ) 与自由空间的固有阻抗 ( $Z_0$ ) 相等,即  $Z_{in} = Z_0$  时,意味着电磁波全都入射到材料的内部。阻抗匹配的计算方法见式(2)<sup>[14]</sup>:

$$\Gamma = (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0) \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh[j(2\pi f d / c) \sqrt{\epsilon_r \mu_r}]} \quad (3)$$

式中,  $\Gamma$  为界面反射系数;  $Z_{in}$  为自由空间中材料界面的输入阻抗;  $Z_0$  为自由空间的固有阻抗;  $f$  为电磁波频率, Hz;  $d$  为吸波层厚度, mm;  $c$  为光速, m/s;  $\epsilon_r$  为材料的复介电常数 ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ );  $\mu_r$  为材料的复磁导率 ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ )。

图 7 为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的阻抗匹配曲线图。由图可知, BT/NFO/PANI-3 在频率 6~7GHz 之间阻抗匹配值最接近 1, 且是 3 组样品中阻抗匹配最好的。因此,电磁波入射其表面时,反射的量最少。

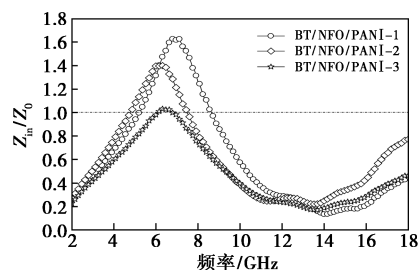


图 7 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的阻抗匹配曲线图

## 2.6 反射损失分析

为更深入地研究 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料的吸波性能,将测得的复合材料介电常数和磁导率代入传输线理论公式,计算出复合材料在频率 2~18GHz 范围和不同厚度条件下的反射损失。反射损失计算方法见式(4):

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (4)$$

式中,  $RL$  为反射损失, dB。

图 8 为 PANI 用量不同的 BT/NFO/PANI 三元纳米复合材料样品的反射损失曲线图。从图 8 (a) 看出: BT/NFO/PANI-1 的吸波能力随着其厚度的增加而提高, 由于目前要求吸波材料的厚度要尽量薄, 所以只讨论厚度为 5mm 的复合材料。当

BT/NFO/PANI-1 厚度达到 5mm 时,其吸波性能最佳,最小反射损失为 -12.7dB,出现在频率 7.3GHz 处;反射损失超过 -10dB 的频率仅为 1.8GHz,离“薄轻宽强”的要求仍然相差甚远。与 BT/NFO/PANI-1 相比,BT/NFO/PANI-2 的吸波性能略微提高,最小反射损失为 -16.2dB,其厚度也为 5mm[见图 8(b)],反射损失超过 -10dB 时,频率在 5.5~7.8GHz 之间。从图 8(c)看出:BT/NFO/PANI-3 的吸波性能随着其厚度的增加先提高后降低;当三元纳米复合材料厚度为 4.5mm 时,最小反射损失为 -40.3dB,发生在频率 6.7GHz 处,这与其最佳的阻抗匹配所在频率几乎一致;BT/NFO/PANI-3 反射损失低于 -10dB 的有效频率在 5.4~8.4GHz 之间,带宽为 3GHz。

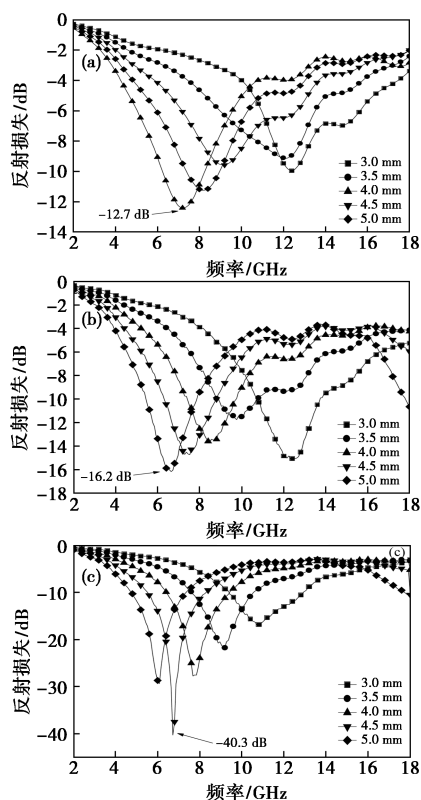


图8 PANI用量不同的BT/NFO/PANI三元纳米复合物样品的反射损失曲线图

[(a)BT/NFO/PANI-1;(b)BT/NFO/PANI-2;  
(c)BT/NFO/PANI-3]

磁波的性能主要取决于2个因素:能量消耗和阻抗匹配特性。由于PANI和BaTiO<sub>3</sub>都属于介电材料,而镍铁氧体为磁损耗材料,三者复合之后可以有效调节介电损耗与磁损耗之间的平衡即阻抗匹配,从而使入射的电磁波更容易进入吸波材料内部而尽量避免其反射。其次,由于PANI分子之间能

够构建良好的导电网络,有利于促进电磁波的损耗。同时,在PANI的分子链中一般都有许多的极化子,在电磁波影响下会发生取向极化、界面化等多种极化,从而提高材料对电磁波的衰减能力<sup>[15-16]</sup>。最后,BaTiO<sub>3</sub>的介电极化和自发极化也能够增强复合材料的损耗能力<sup>[17]</sup>。在制备的3个样品中,BT/NFO/PANI-3因拥有最优的阻抗匹配和最大的衰减能力(如图8所示),从而表现出最佳的吸波能力。

### 3 结论

通过溶剂热法与溶胶-凝胶法合成了BT/NFO/PANI三元纳米复合材料。随着PANI用量的增加,复合材料的损耗能力与阻抗匹配得到明显改善,这归功于PANI分子形成了完善的导电网络,使得复合材料内部的介电损耗与磁损耗相平衡以及复合材料之间的大量极化。当PANI与BT/NFO二元纳米复合材料的质量比达到1:1时,BT/NFO/PANI-3三元纳米复合材料样品表示出优良的吸波性能,其最小反射损失可以达到-40.3dB,此时厚度只有4.5mm,而且低于-10dB的有效频率达到了3GHz。

### 参考文献

- [1] Deng J, Wang Q, Zhou Y, et al. Facile design of a ZnO nanorod-Ni core-shell composite with dual peaks to tune its microwave absorption properties[J]. RSC Advances, 2017, 7(15): 9294-9302.
- [2] Verma M, Singh A P, Sambyal P, et al. Barium ferrite decorated reduced graphene oxide nanocomposite for effective electromagnetic interference shielding[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(3): 1610-1618.
- [3] He J Z, Wang X X, Zhang Y L, et al. Small magnetic nanoparticles decorating reduced graphene oxides to tune electromagnetic attenuation capacity[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(29): 7130-7140.
- [4] Wan S Y, Urban J J, Gu Q, et al. Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe microscopy[J]. Nano Letters, 2002, 2(5): 447-450.
- [5] Sakabe Y, Yamashita Y, Yamamoto H. Dielectric properties of nano-crystalline BaTiO<sub>3</sub> synthesized by micro-emulsion method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12): 2739-2742.
- [6] Shi G M, Li Y F, Ai L, et al. Two step synthesis and enhanced microwave absorption properties of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> coated Ni nanocomposites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 680(2): 735-743.
- [7] Qing Y, Zhou W, Luo F, et al. Optimization of electromagnetic matching of carbonyl iron/BaTiO<sub>3</sub> composites for microwave absorption[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2011, 323(5): 600-606.

(下转第134页)