第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210058

扁平 $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ 核壳结构抗氧化和微波吸收性能

陈平安, 王 昕，朱颖丽，李享成，朱伯铨

(武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室，武汉 430081)

摘 要：以扁平化 FeCo 为核，通过水热反应法将 TiO_2 和 Fe_3O_4 包覆在 FeCo 表面，成功制备了扁平 $FeCo@TiO_2$ 和 $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ 2 种核壳结构。采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射对扁平 $FeCo@TiO_2$ 和扁平 $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ 核壳结构的微观形貌和物相组成进行了表征。结果表明：制备粉体呈片状，直径为 20～50 μm，厚度为 3～5 μm；包覆层 TiO_2 和 Fe_3O_4 均匀地分布在扁平化 FeCo 表面。通过测试样品 2～18 GHz 频率范围内的复介电常数和复磁导率，采用传输线理论计算样品的反射损耗表明，当样品厚度为 2.5 mm 时，$FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ 核壳结构在常温下的有效吸收带宽（反射损耗 RL<–10 dB 时的频带宽度）为 3.0 GHz，RL 最小值达到–35.4 dB，500 ℃空气氧化后的有效吸收带宽为 2 GHz，RL 最小值为 –29.2 dB。热重分析表明：由室温升温至 800 ℃，$FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ 增重较 FeCo 减少 20%。

关键词：铁磁性粒子；电磁波吸收；多层核壳结构；抗氧化性
中图分类号：TM25　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2203–08
网络出版时间：2021–09–03



Antioxidation and Microwave Absorption of Flattened $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ Core-Shell Composites

CHEN Ping'an, *WANG Xin*, *ZHU Yingli*, *LI Xiangcheng*, *ZHU Boquan*
(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The core-shell composites ($FeCo@TiO_2$, $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$) were fabricated *via* hydrolysis reactions with flattened FeCo as the core and TiO_2 and Fe_3O_4 as the shell. The morphology and phase composition of the core-shell composites (i.e., $FeCo@TiO_2$, $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$) were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that the core-shell composite is flattened with diameters of 20–50 μm and thicknesses of 3–5 μm. The main components of the coating layer are TiO_2 and Fe_3O_4, which are uniformly distributed on the flattened FeCo core. The complex permittivity and permeability of the samples were measured in a frequency range of 2~18 GHz, and the reflection loss of the samples was calculated based on the transmission line theory. It is indicated that the effective absorption bandwidth of the $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ samples at room temperature is 3 GHz (RL<–10 dB) with the thickness of 2.5mm, and the minimum reflection loss of the sample is –35.4 dB. The effective absorption bandwidth is 2GHz, and the minimum RL value is –29.2 dB after annealing at 500 ℃. The thermogravimetric analysis indicates that the weight gain of $FeCo@TiO_2@Fe_3O_4$ is 20% less than that of FeCo at 800 ℃.

Keywords: ferromagnetic particles; electromagnetic wave absorption; core-multishell structure; oxidation resistance

现代通信技术的发展，在带给人类便利的同时，也给人类健康和生活造成了不良影响。长期处在具有电磁辐射的环境中，会给人身体造成严重危害，包括免疫力下降、诱发癌症等[1–2]。理想的吸波材料

收稿日期：2021–01–20。　修订日期：2021–03–10。
基金项目：国家自然科学基金(51972242)资助项目。
第一作者：陈平安(1986—)，男，博士，副教授。
通信作者：朱颖丽(1993—)，女，博士，讲师；
李享成(1978—)，男，博士，教授，博士研究生导师。

Received date: 2021–01–20.　**Revised date:** 2021–03–10.
First author: Chen Pingan (1986–), male, Ph.D, Associate/Professor.
E-mail: pinganchen@wust.edu.cn
Correspondent author: ZHU YingLi (1993–), female, Ph.D, Lec.;
Li Xiangcheng (1978–), male, Ph.D, Prof.
E-mail: yinglizhu@wust.edu.cn;
lixiangcheng@wust.edu.cn

应当具有厚度薄、质量轻、吸收频带宽、吸收能力强等特点，且其化学成分及结构稳定[3]。铁磁性金属微纳米材料具有高饱和磁化强度、高 Snoek's 截止频率及高 Curie 温度[4]，并能在很宽的频率范围内实现对电磁波强吸收等优点，是制备性能优异超薄电磁波吸收涂层的理想选材[5]。但是铁磁金属微纳米颗粒在空气中容易氧化，且具有高电导率，当其尺寸大小超过涡流效应的尺寸或发生严重团聚时，会产生强烈的涡流效应，这影响了铁磁性金属微纳米颗粒作为磁电子器件或电磁波吸收材料在微波高频段的应用[6–7]。在电磁特性上，铁磁性金属微纳米材料具有高的电导率和复数磁导率，因此损耗主要为导电损耗和高的磁性损耗，但是其介电损耗明显不足[8]。因此，制备具有宽吸收频带、强吸收电磁波和优异抗氧化性能的磁性金属基电磁波吸收材料是目前主要研究方向。

为了突破 Snoek's 极限提高高频下的磁导率，研究了具有形状各向异性的片状磁性材料。如，Lv 等[9]，通过水热法制备了片状 α-Fe_2O_3，提高了高频磁导率。片状磁性材料的 Snoek's 极限可以用公式 $(\mu_i-1)f_r=\frac{2}{3}\gamma M_s\sqrt{\frac{H_\varphi}{H_\theta}}$ 表示，其中 H_θ 远小于 H_φ，μ_i 为初始磁导率，f_r 为共振频率，M_s 为饱和磁化强度，γ 为旋磁比，H_θ 为面外各向异性场，H_φ 为面内各向异性场。在相同频率下，片状磁性材料的磁导率明显高于球型磁性材料。此外，介电材料和磁性材料的结合不仅可以实现更好地阻抗匹配，还能引起磁损耗和介电损耗的协同效应，这些都有助于提高吸波性能。因此，大量研究致力于设计核壳结构复合吸波材料及其性能优化。例如，Cheng 等[10]通过自氧化反应制备了平均尺寸为 20 nm 的 Fe@α-Fe_2O_3 二元复合材料。Liu 等[11]通过溶胶–凝胶法制备了 CoNi@SiO_2@TiO_2 多壳层复合材料。Zhu 等[12]通过水热法制备 FeCo@SiO_2@TiO_2 核壳复合材料。以上研究报道的核壳结构的吸波性能都要优于单层铁磁金属的吸波性能，证明核壳结构策略的可行性。受到这些研究的启发，本研究提出了一种简便的制备具有多壳层核壳结构吸波材料的方法。选用扁平化 FeCo 为核，其具有立方尖晶石结构、高 Curie 温度、低磁晶各向异性、高饱和磁化强度(M_s)和低矫顽力(H_c)[13]。选择 TiO_2 以及 Fe_3O_4 为壳层材料，其中 TiO_2 具有热稳定性和优异的介电性能，对 TiO_2 进行氢化处理增强其偶极极化，Fe_3O_4 具有独特的磁性能和高磁损耗[14–16]。在此框架下，设计并制备了 FeCo@TiO_2 核壳结构以及 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 的多层核壳结构，以获得有效的微波吸收，并研究其电磁波吸收机理。对比本课题组之前的报道[17]，本实验在高频段的电磁波吸收能力更强，并且具有更优异的抗氧化性能。结果表明，所制备的多层核壳复合材料是很有潜力的耐高温吸波材料。

1 实验

1.1 原料

扁平 FeCo 粉、硫酸钛、氨水(质量分数为 28%)、$NaBH_4$、$FeCl_3·6H_2O$、$FeCl_2·4H_2O$、无水乙醇(≥99.7%)，以上均为国药化学试剂有限公司所购。

1.2 扁平化 FeCo@TiO_2 复合粉体制备

将 1 g 扁平 FeCo 粉加入到 100 mL 去离子水中，超声 30 min。制备 30 g 质量分数为 10%的硫酸钛溶液和 30 g 质量分数为 10%的氨水，将 2 者逐滴加入到 FeCo 与去离子水的混合液中。机械搅拌 1 h，然后静置沉淀。产物经过磁分离，去离子水和乙醇洗涤数次，然后在 80 ℃真空烘箱中干燥，得到 FeCo@TiO_2 复合粉体，记为 FCT，并将 FeCo 粉记为 FC。

1.3 扁平 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 复合粉体制备

将 1 g FCT 粉和 0.7 g $NaBH_4$ 混合均匀，研磨之后在 450 ℃、氩气气氛中烧结 2 h。产物经过磁分离，去离子水和乙醇洗涤数次，然后在 80 ℃真空烘箱中干燥，得到复合粉体。然后将 1.17 g 得到的复合粉体加入到 100 mL 去离子水中，超声分散 30 min。加入 0.35 g $FeCl_3·6H_2O$ 和 0.80 g $FeCl_2·4H_2O$ 机械搅拌 1 h。加入氨水调节 pH 值到 12，再搅拌 1 h。产物经过磁分离，去离子水和乙醇洗涤数次，然后在 80 ℃真空烘箱中干燥，得到 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 复合粉体，记为 FCTF。

为了测定复合材料在 500 ℃的抗氧化性能，将 FC、FCT 和 FCTF 样品在 500 ℃的空气中煅烧 1 h；得到的样品记作 FC500、FCT500 和 FCTF500。

1.4 性能表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD，X'Pert pro，Philips，荷兰)检测试样的物相组成成分，利用带有能量色散光谱(EDS)的 Nova NanoSem 400 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品形貌，所用样品为块状镶嵌样和粉末样。NETZSCH STA 449C 型热重分析仪(TG–DSC)对样品的热稳定性进行分析。试样与石蜡按照 7:3 的质量比混合均匀，并通过模具制备成外直径为

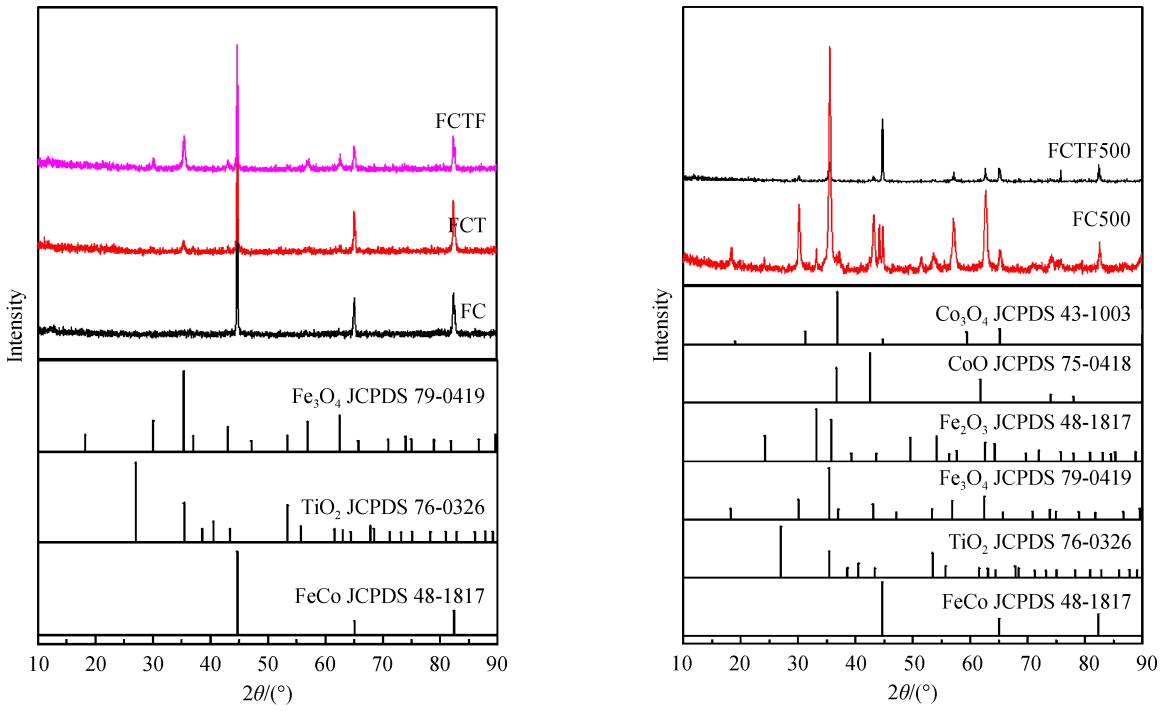
7 mm，内直径为 3 mm，厚度为 3～3.5 mm 的同轴小圆环。采用矢量网络分析仪(安捷伦 E5071C)对试样进行电磁参数表征，测试频率范围为 2.0～18.0 GHz。

2　结果与讨论

2.1　物相和形貌分析

利用 XRD 衍射检测 FC、FCT 和 FCTF 的物相组成。如图 1a 所示，FC 在 2θ 为 44.75°、65.11°和 82.39°处的主要衍射峰分别对应于体心立方 Fe_7Co_3 合金(空间群 $Pm\bar{3}$ m)的(110)，(200)和(211)面(JCPDS 48-1817)，从 FC 衍射谱中未发现杂质相衍射峰，说明 FeCo 具有较高的纯度。包覆后的 FCT 样品在 35.5°、43.4°和 63.1°处的 3 个衍射峰与金红石型 TiO_2 (JCDPS76-0326)的(101)，(210)和(310)晶面参数匹配。FCTF 样品经过加氢处理后对应 TiO_2 的衍射峰强度降低，这是由于氢化处理后 TiO_2 的非晶态性质和氧空位的作用导致了晶格无序[18]。在 30.1°、35.7°和 57.1°处的 3 个衍射峰与 Fe_3O_4(JCDPS79-0419)的(220)，(311)和(511)晶面参数匹配。

图 1b 为 FC500 和 FCTF500 样品的 XRD 谱。FC500 样品的衍射峰与 Fe_3O_4 (JCDPS79-0419)、Fe_2O_3 (JCDPS48-1817)、CoO (JCDPS75-0418)和 Co_3O_4 (JCDPS43-1003)标准卡片的衍射峰相吻合，而 FCHF500 样品的 XRD 曲线与 FCTF 样品差异不大，说明原料 FC 样品的抗氧化性较差，而包覆后 FCTF 样品具有良好的抗氧化性。



(a) FC, FCT and FTCF samples　　(b) FC500 and FCTF500 samples

FC – FeCo; FCT – FeCo@TiO2 composite powder; FCTF – FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 composite powder; FC500 – FC; FCTF500 – FCTF powder calcined in air at 500 ℃

图 1　FC、FCT、FCTF 样品和 FC500、FCTF500 样品的 XRD 谱以及相应标准卡片

Fig. 1　XRD patterns of the as-prepared FC, FCT, FCTF and FC500, FCTF500 samples, and corresponding standard cards

图 2a～图 2d 分别为 FC、FCT、FCT 氢化处理后和 FCTF 的扫描电子显微镜照片。如图 2a 所示，扁平化的 FeCo 呈现片状，并且表面粗糙，有利于之后 TiO_2 在其表面进行包覆。图 2b 显示 TiO_2 微球与 FeCo 片结合在一起形成核壳结构，TiO_2 均匀的分布在 FeCo 片的表面，且未改变 FeCo 的片状结构。图 2c 为将 FeCo@TiO_2 进行氢化后的形貌，FeCo 片的表面更加光滑。图 2d 为在 FeCo@TiO_2 表面包覆 Fe_3O_4 的 SEM 照片，可以发现原本较为光滑的微米片表面变得粗糙。图 2e 为 FCT 块状镶嵌样的 EDS 谱，即将一定量 FCT 样品粉末分散在配置好的三乙醇胺与环氧树脂均匀混合液中，干燥后进行切割、磨抛得到。从图 2e 可以看出 FCT 样品是以片状 FeCo 为核，TiO_2 作为壳层的复合材料。图 2f 为 FCTF 块状镶嵌样的 EDS 谱，由图 2f 可以看出在 TiO_2 层外还有一层薄的 Fe_3O_4 层，可知 FCTF 样品为以 FeCo 为核，TiO_2 和 Fe_3O_4 作为壳层的核–多壳层复合材料。

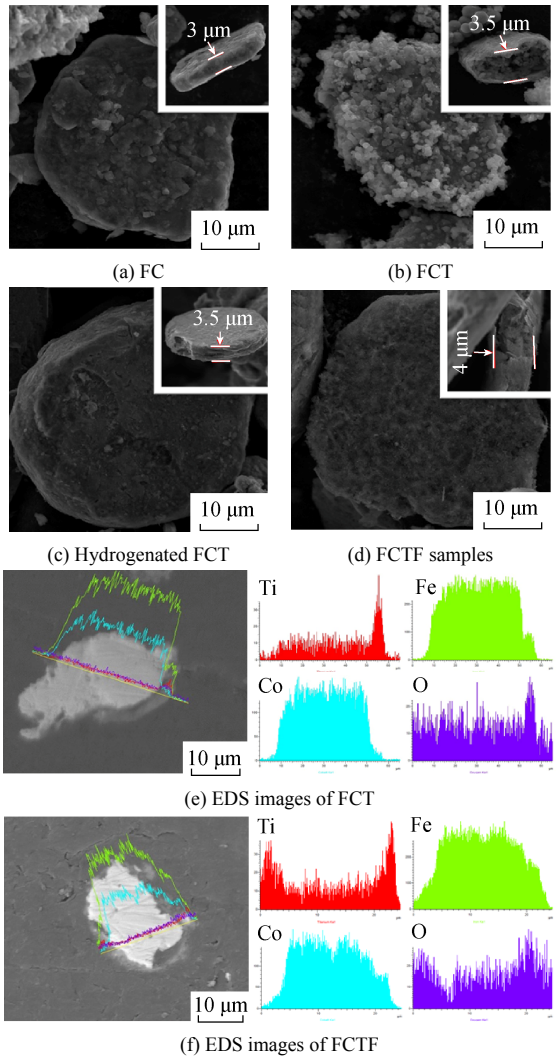


图 2 FC、FCT、FCT 氢化处理后、FCTF 样品的 SEM 照片和 FCT、FCTF 样品剖面的 EDS 谱

Fig. 2 SEM images of the FC, FCT, hydrogenated FCT, FCTF samples and EDS images of FCT, FCTF

2.2 抗氧化性能

针对材料的抗氧化性进行研究，在空气中以 10 ℃/min 的速率升温至 800 ℃的热重曲线如图 3 所示。随温度升高，FC 样品在 730 ℃时质量不再增加，即 FeCo 被完全氧化。而 FCT 样品在 800 ℃时仍在增重，说明样品未被完全氧化，FCT 样品的增重较 FC 样品减少了 10%。FCTF 样品在 800 ℃时也在继续增重，在 800 ℃时，FCTF 样品的增重较 FC 样品减少了 20%。这是由于 TiO_2 和 Fe_3O_4 壳层在高温下阻隔了 FeCo 与空气进一步接触，改善了 FeCo 的抗氧化性能。

2.3 电磁性能

图 4 为 FC、FCT 和 FCTF 样品在 2～18 GHz 时的复介电常数和复磁导率。FC 样品的介电实部 ε' 在频率低于 12 GHz 时，在 13.2～11.4 之间波动，然后减小到 7.2，这种变化趋势符合频率色散效应，而介电常数虚部 ε''在频率低于 12.3GHz 时约为 0.7，而后增加到 2.2。与 FC 相比，FCT 样品的 ε'增加到 14.6，说明引入介电材料 TiO_2 可以提高复合材料的介电常数。低介电常数 Fe_3O_4 的引入，导致 FCTF 样品的 ε'值在 11.2 左右。此外，FCT 和 FCTF 样品 ε''曲线在 12～18 GHz 范围内存在共振峰。原因是 FeCo–TiO_2、FeCo–Fe_3O_4 和 TiO_2–Fe_3O_4 的特殊核壳结构具有显著增强界面相互作用，其所产生的界面极化与自由电荷在不同组分界面的截留有关[19–20]。FC 样品的磁导率实部 μ'和虚部 μ''值随着频率的增加总体上是从 1.42 降到 0.46，在 10～18 GHz 范围内出现共振峰，这是由于表面效应和电子自旋共振[21]。在 FeCo 表面包覆非磁性材料 TiO_2 后，FCT 样品的 μ'值有所下降，而包覆磁性材料 Fe_3O_4 后略有上升。FCT 的 μ''值在频率低于 12 GHz 时较高，从 2.50 降至 0.48。FCT 样品在 2～8 GHz 范围内存在共振峰，这是由于自然共振所引起的[22]。FCTF 样品的 μ'值稳定在 0.3 左右。结果表明，TiO_2 和 Fe_3O_4 包覆层的加入改善了 FeCo 核的电磁匹配，其代价是复合磁导率略有下降。FC、FCT 和 FCTF 样品的 $\tan\delta_\varepsilon$ 值在 2～18 GHz 范围内，包覆样品都高于未包覆的 FeCo 样品。相对较高的介电常数和 $\tan\delta_\varepsilon$ 值表明，复合材料的介电损耗高于 FC 样品，这是由于高介电的 TiO_2 可以有效提高材料的介电损耗。对比 FC、FCT 和 FCTF 样品的 $\tan\delta_\mu$ 值，可以看出 FCT 样品在 2～14 GHz 频率范围内具有较高的磁损耗，在 FeCo 表面包覆 TiO_2，使其更有效地耗散磁能，从而提高了在 2～14 GHz 频率内的磁损失性能。此外，FeCo 和 TiO_2 的结合是介电损耗和磁损耗的协同效应，这将导致输入阻抗随着趋肤深度的降低而更好地适配[23]。因此，微波吸收能力会因协同作用而提高。

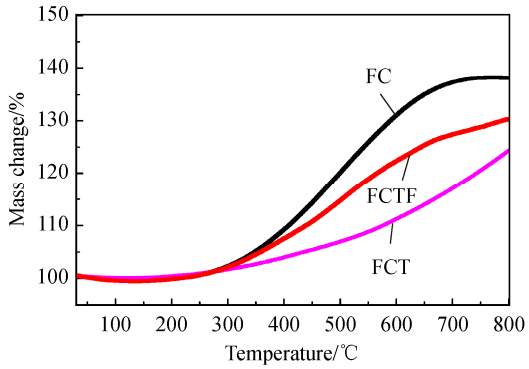
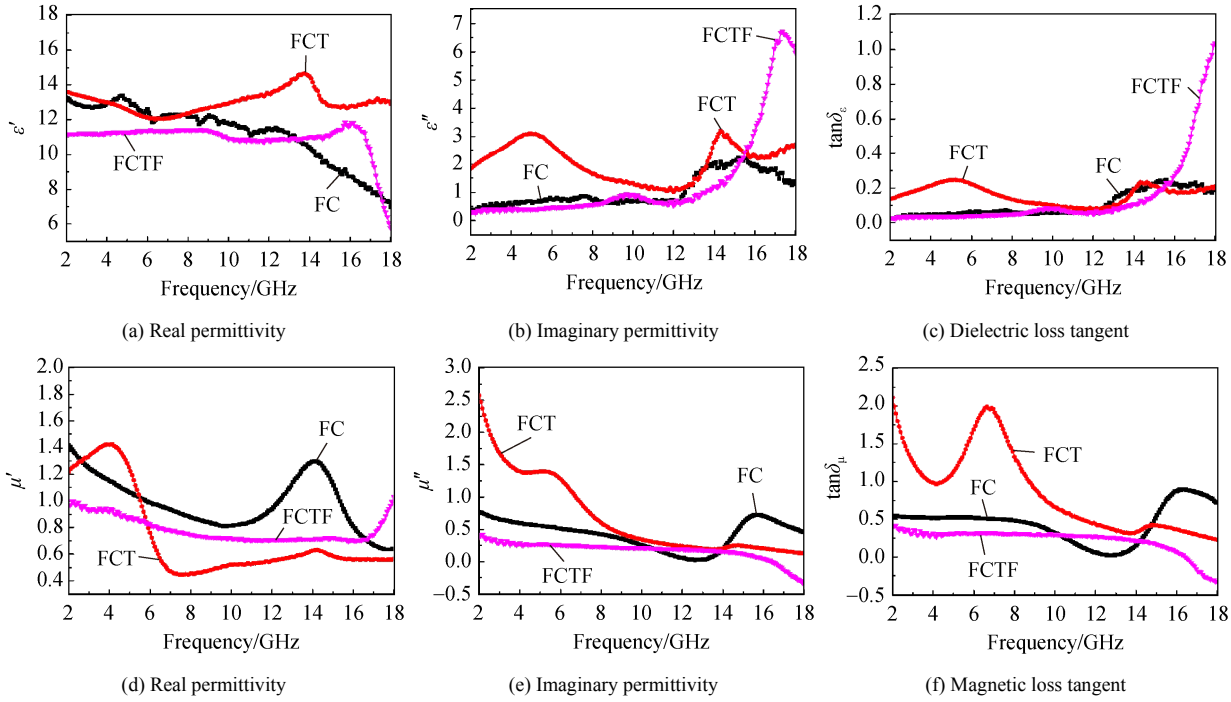


图 3 FC、FCT 和 FCTF 样品的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of samples with FC, FCT and FCTF



ε' is red part of complex permittivity; μ' is real part of complex permeabitity; ε'' is imaginary part of complex permeabitity; μ'' is imaginary part of complex permeabitity.

图 4　FC、FCT 和 FCTF 样品的介电常数、介电损耗正切值、复磁导率和磁损耗正切值

Fig. 4　Complex permittivity, dielectric loss tangent, complex permeability and magnetic loss tangent of the FC, FCT and FCTF sample

FeCo 颗粒在高温下容易被氧化，会大大降低吸波材料的电磁波吸收性能。为了研究高温氧化后材料的电磁吸收性能的影响，测量了 FC500、FCT500 和 FCTF500 样品的复介电常数和磁导率(图 5)。FC500 样品的复介电常数和复磁导率与 FC 相比急剧下降。2 GHz 时，ε'和 μ'分别从 13.26、0.38 降至 3.42、0.25，ε''和 μ''的值几乎为零。复介电常数和复磁导率的降低是由于 FeCo 被氧化生成了非磁性的 Fe_3O_4 和 Co_3O_4 引起的，这些低的复介电常数和复磁导率会导致阻抗匹配变差及电磁波吸收性能减弱。FCT500 样品的 ε'值随着频率的增加，从 12.7 升高至 20.2 再降到 2.1，在整个频率范围内都高于 FCT 样品，这是由于退火过程消除了部分气孔和缺陷所导致的。FCT500 样品的 ε''值在频率范围内，在 1.1～3.0 之间，与 FCT 样品的 ε''值的变化趋势相似，在 2～8 GHz 之间存在一个共振峰。相比之下，FCTF500 样品的 ε'值基本保持不变，在高频处略有增加，这是由于多重界面极化的缘故。FCTF500 样品的 ε''值在 8.0～12.4 之间，略高于 FCTF 样品，这是由于 TiO_2 和 Fe_3O_4 壳层有效地改善了 FeCo 核的抗氧化性能，氧化过程中消除了气孔和缺陷，以及高介电材料 TiO_2 的贡献。FCT500 和 FCTF500 样品的 μ'和 μ''值仅略小于氧化前的样品，尤其是 FCTF500 样品。氧化后的高复介电常数和磁导率会导致高的介电损耗和磁损耗。得到了退火后样品的 $\tan\delta_\varepsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 曲线(图 5c 和图 5f)，FC500 样品几乎没有介电损耗和磁损耗，而其他氧化后样品的 $\tan\delta_\varepsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 值依然很高。例如，FCTF500 样品的 $\tan\delta_\varepsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 最大值分别为 0.74 和 0.38。

2.4　吸波性能

为了评估材料的吸波性能，目前通用的方法是根据传输线理论[24]来计算材料的反射损耗(r_{RL})，公式如下：

$$r_{RL}=20\lg\left|\frac{Z_{in}-Z_0}{Z_{in}+Z_0}\right| \tag{1}$$

$$Z_{in}=Z_0\left(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}\right)^{1/2}\tan h\left\{j\left(\frac{2\pi fd}{c}\right)\left(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}\right)^{1/2}\right\} \tag{2}$$

其中，RL 为反射损耗值，Z_{in} 为输入阻抗，Z_0 为自由空间阻抗，μ_r 为相对磁导率，ε_r 为相对介电常数，h 为普朗克常数，f 为电磁波频率，d 为材料厚度，c 为电磁波在自由空间的传播速度。

反射损耗值低于–10 dB (r_{RL}<–10 dB)代表超过 90%的电磁波都能被吸收，被称为有效的电磁波吸收。

图6a为FC、FCT和FCTF样品在厚度为2.5 mm时，在频率6.0、7.2 GHz和10.6 GHz处的RL最小值，分别为–9.5、–11.5 dB和–35.4 dB，并且FCTF样品的有效吸波带宽为3 GHz (8.9～11.9 GHz)。结果表明，包覆的样品比未包覆的样品表现出更强的电磁波吸收性能。并且FCTF样品在厚度为2.5 mm

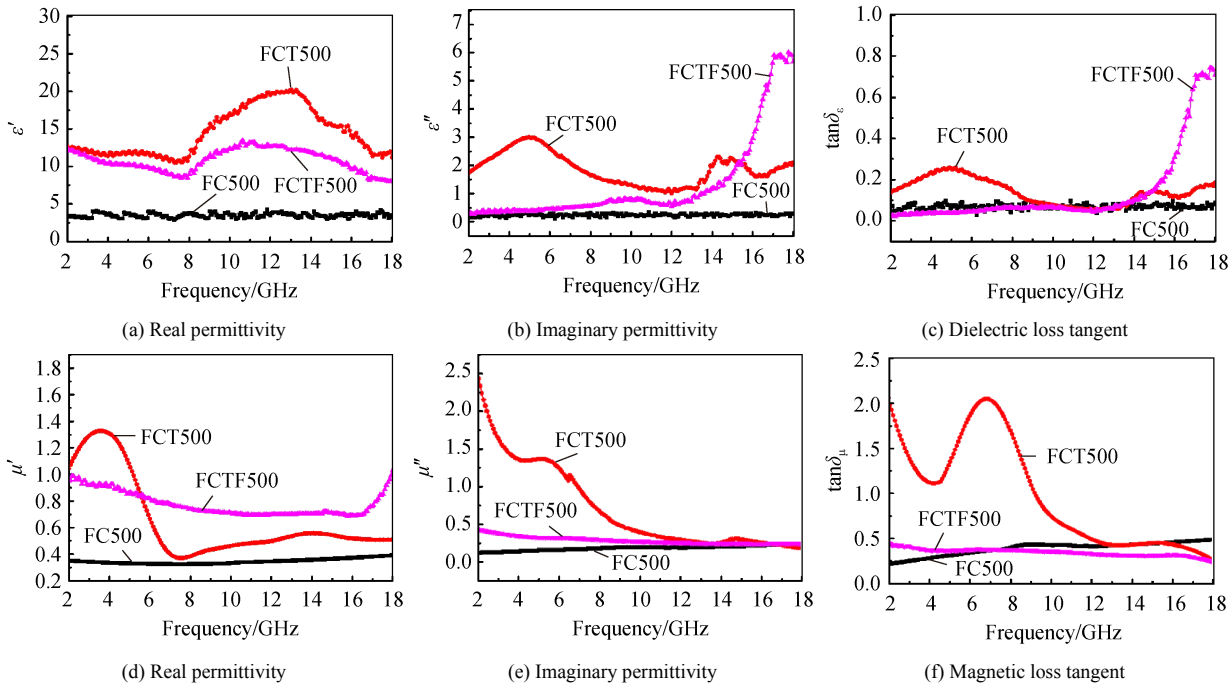


图5 FC500、FCT500和FCTF500样品的介电常数、介电损耗正切值、复磁导率和磁损耗正切值

Fig. 5 Complex permittivity, dielectric loss tangent, complex permeability and magnetic loss tangent of the FC500, FCT500 and FCTF500 sample

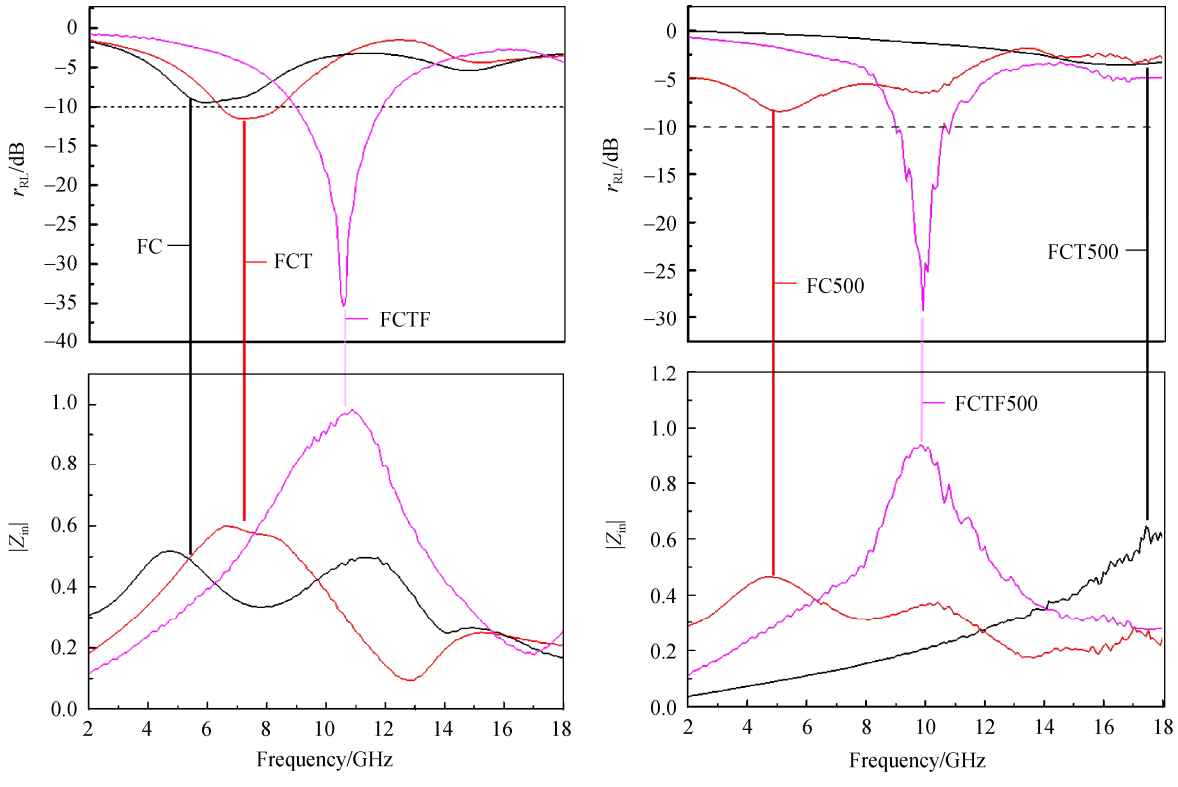


图6 FC、FCT、FCTF和FC500、FCT500、FCTF500样品在2.5 mm的RL和$|Z_{in}|$曲线

Fig. 6 Calculated RL and $|Z_{in}|$ curves of the FC, FCT, FCTF and FC500, FCT500, FCTF500 samples at 2.5 mm

时的$|Z_{in}|$值也最接近 1.0。因此，良好的阻抗匹配特性也有助于提高 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 核壳结构的电磁吸收性能。图 6b 中 FC500、FCT500 和 FCTF500 样品的反射损耗曲线显示了它们的电磁波吸收能力。在频率为 17.4 GHz、厚度为 2.5 mm 时，FC500 样品的反射损耗最小值为–7.1 dB，表明电磁波吸收能力减弱，造成这种变化的主要原因是 FeCo 在 500 ℃时被氧化。相比之下，经过氧化后的包覆样品仍能保持较高的吸波性能。FCT500 和 FCTF500 样品在厚度为 2.5 mm 时的反射损耗最小值在频率 5.0 GHz 和 9.9 GHz 处分别为–8.5 dB 和–29.2 dB，而且 FCTF500 样品的$|Z_{in}|$值仍最接近 1.0，表明包覆样品在氧化后仍然具有良好的阻抗匹配和电磁波吸收性能。

介电弛豫是吸波材料重要的机理。极化和相关的弛豫过程增强了微波吸收的性能。根据 Debye 弛豫理论，ε'和 ε''的关系可以表示为[25]：

$$\left(\varepsilon'-\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\right)^2+(\varepsilon'')^2=\left(\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \tag{3}$$

其中，ε'为相对介电常数实部，ε''为相对介电常数虚部，ε_s 为静态介电常数，ε_∞为随频率变化的介电常数的极限值。因此，ε'和 ε''的函数关系是一个半圆，每一个半圆对应一个 Debye 弛豫过程。由图 7 可见，FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 样品有 4 个半圆，意味着存在 4 个 Debye 弛豫过程。可能出现的 4 个弛豫过程如下：FeCo–TiO_2、TiO_2–Fe_3O_4、FeCo–Fe_3O_4、Fe_3O_4–石蜡界面在遇到外加电磁场时，诱导电荷滞后造成弛豫损耗，从而增加介电损耗[26]。因此，半圆形的增加是由于核–多壳层结构的引入。

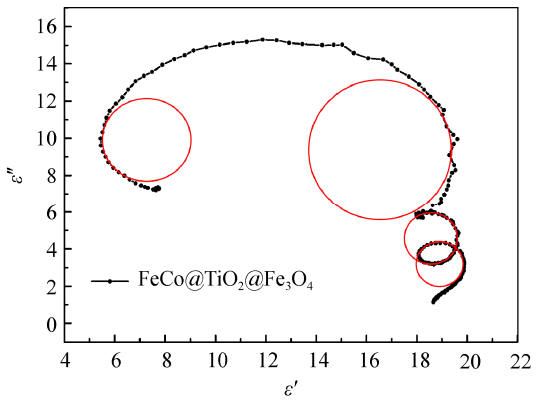


图 7　FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 样品的 Cole-Cole 图

Fig. 7　Cole–Cole semicircles for FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 sample

为了说明所设计样品的优越性，图 8 为基于上述分析的 FCTF 样品的电磁波吸收原理图。入射电磁波进入复合材料后被损耗吸收，包括 3 个方面的电磁损耗：电导损耗、介电极化损耗和磁损耗。首先，通过引入介质层可以适当地调节样品的电磁参数，从而大大改善了 FeCo 核的低阻抗匹配，更多的微波可以进入材料而不被反射。其次，FeCo 核的固有铁磁谐振和交换模式谐振以及复合材料的偶极弛豫，特别是由 FCTF 样品的核–多壳结构引起的多重界面极化、多重反射和散射，显著提高了电磁波的衰减和吸收。最后，TiO_2 和 Fe_3O_4 壳有利于储存空间电荷，并且 TiO_2 和 Fe_3O_4 相互之间，与 FeCo 核之间都会产生界面极化；同时 TiO_2 和 Fe_3O_4 的引入会产生更多缺陷，从而产生更多的缺陷偶极极化，介电损耗增加。因此，所合成的核–多壳层复合材料具有出色的电磁波吸收能力。

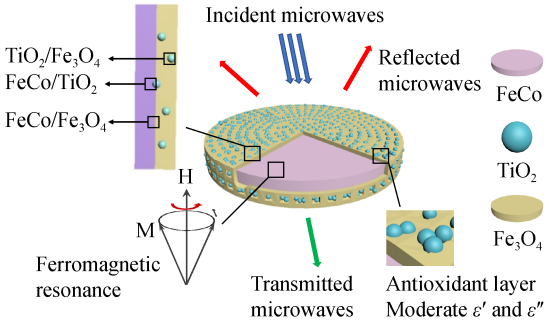


图 8　电磁波吸收原理图

Fig. 8　Absorption principle diagram of electromagnetic wave

3　结论

通过水热反应，成功制备了 2 种核壳结构的复合材料，FeCo@TiO_2 和 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4。在复合材料 FeCo@TiO_2 中，TiO_2 均匀的包覆在扁平化 FeCo 核的表面，而 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 复合材料具有核–多壳结构，FeCo 核和 Fe_3O_4 壳内嵌有 TiO_2，这些多层结构起到了优化 FeCo 性能的作用。FeCo@TiO_2 和 FeCo@TiO_2@Fe_3O_4 的 RL 最小值分别为–11.5 dB 和–35.4 dB，相较于 FeCo 的–9.5 dB，核壳结构微波吸收能力明显增强。这主要是由于 FeCo 的磁损耗和 TiO_2 的介电损耗的协同作用，以及引入 Fe_3O_4 的多重界面极化，改善了阻抗匹配。此外，由于 TiO_2 和 Fe_3O_4 壳层对 FeCo 核具有保护作用，核–多壳层样品在 500 ℃氧化后仍能表现出良好的电磁波吸收性能，FCTF500 的 RL 最小值可以保持在–29.2 dB。由室温升温至 800 ℃，FCT 样品的增重较 FC 样品减少了 10%，FCTF 样品的增重较 FC 样品降低了 20%，说明包覆后材料具有优异的抗

氧化性能和电磁波吸收性能。制备的核壳结构复合吸波材料在常温和高温下都具有优良的强电磁波吸收，表明它们在厚度薄的强电磁波吸收材料方面有着广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 郑海康, 武志红, 张路平, 等. 念珠状碳化硅/二氧化硅纳米线的制备及电磁波吸收性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 49(1): 8–14.
ZHENG Haikang, WU Zhihong, ZHANG Luping, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 49(1): 8–14.

[2] SOURAV, BISWAS, INJAMAMUL, et al. Absorption-Dominated Electromagnetic Wave Suppressor Derived from Ferrite-Doped Cross-Linked Graphene Framework and Conducting Carbon[J]. ACS mater & interf, 2017, (9): 3030–3039.

[3] 成来飞, 莫然, 殷小玮, 等. 吸波结构型陶瓷基复合材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1738–1747.
CHENG Laifei, MO Ran, YIN Xiaowei, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(12): 1738–1747.

[4] CHEN N, JIANG J T, XU C Y, et al. Rational Construction of Uniform CoNi-Based Core-Shell Microspheres with Tunable Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Scient Rep, 2018, 8(1): 3196.

[5] FAN G, JIANG Y, XIN J, et al. Facile Synthesis of Fe@Fe_3C/C Nanocomposites Derived from Bulrush for Excellent Electromagnetic Wave-Absorbing Properties[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(23): 18765–18774.

[6] ZHOU S, HUANG Y, LIU X, et al. Synthesis and Microwave Absorption Enhancement of CoNi@SiO_2@C Hierarchical Structures[J]. Ind Eng Chem Res, 2018: 5507–5516.

[7] KUANG D, HOU L, WANG S, et al. Facile synthesis of Fe/Fe_3C-C core-shell nanoparticles as a high-efficiency microwave absorber[J]. Appl Surf Sci, 2019, 493: 1083–1089.

[8] YANG Z, LI Z, YU L, et al. Achieving high performance electromagnetic wave attenuation: a rational design of silica coated mesoporous iron microcubes[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(36): 7583–7588.

[9] LV H , LIANG X , CHENG Y , et al. Coin-like α-Fe_2O_3@$CoFe_2O_4$ core-shell composites with excellent electromagnetic absorption performance[J]. Acs Appl Mater Interf, 2015, 7(8): 4744–4750.

[10] YE CHENG, GUO Y, ZHANG Z, et al. Achieving the broader frequency electromagnetic absorber by development of magnetic core-shell composite with tunable shell/core sizes[J]. Appl Surf Sci, 2018, 434: 763–770.

[11] LIU Q, CAO Q, BI H, et al. CoNi@SiO_2@TiO_2 and CoNi@Air@TiO_2 Microspheres with Strong Wideband Microwave Absorption[J]. Adv Mater, 2016, 28(3): 486–490.

[12] ZHU Y, LI X, CHEN P, et al. Synthesis, oxidation resistance and microwave absorbing properties of FeCo-based heterostructures[J]. Ceram Int, 2020, 46(15): 23985–23996.

[13] LI S, HUANG Y, DING L, et al. Synthesis and enhancement of microwave absorption property by coating silicon dioxide and polyaniline for Fe-Co alloy[J]. J Magnetism Magnetic Mater, 2019, 486: 165259.

[14] SINGH S K, AKHTAR M J, KAR K K. Impact of Al_2O_3, TiO_2, ZnO and $BaTiO_3$ on the microwave absorption properties of exfoliated graphite/epoxy composites at X-band frequencies[J]. Composites, 2019, 167(JUN.15): 135–146.

[15] JIANG X, ZHANG Y, JIANG J, et al. Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO_2: A Positron Annihilation Study[J]. J Phys Chem C, 2015, 116(42): 22619–22624.

[16] LIANG H , XING H , QIN M , et al. Bamboo-like short carbon fibers@Fe_3O_4@phenolic resin and honeycomb-like short carbon fibers@Fe_3O_4@FeO composites as high-performance electromagnetic wave absorbing materials[J]. Compos: A Appl Sci Manufactur, 2020, 135: 105959.

[17] 李晶, 朱颖丽, 李享成, 等. FeCo@纳米SiO_2的抗氧化及吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1135–1142.
LI Jing, ZHU Yingli, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1135–1142.

[18] JIANLE X, XIAOSI Q, YUAN S, et al. Tuning the Electromagnetic Synergistic Effects for Enhanced Microwave Absorption Via Magnetic Nickel Core Encapsulated in Hydrogenated Anatase TiO_2 Shell[J]. Acs Sustain Chem Eng, 2018, 6(9): 12046–12054.

[19] ZHANG A, ZHANG X, LI Y, et al. Three-dimensional architecture of absorbers for enhancement of the absorbing properties of MWNTs[J]. J Appl Poly Sci, 2019, 136, 47566.

[20] ZHANG G, BRANNUM D, DONG D, et al. Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene/$BaTiO_3$ Nanocomposite Dielectrics[J]. Chem Mater, 2016, 28(13): 4646–4660.

[21] ZHANG X F, GUO J J, QIN G W. Assembled micro-nano particles with multiple interface polarizations for electromagnetic absorption at gigahertz[J]. Appl Phys Letters, 2014, 104(25): 252404.

[22] GOPAL, DATT, CHETAN, et al. Ferromagnetic resonance of $NiCoFe_2O_4$ nanoparticles and microwave absorption properties of flexible $NiCoFe_2O_4$-carbon black/poly(vinyl alcohol) composites[J]. Phys Chem, 2017, 19(31): 20699–20712.

[23] WANG L, GUAN Y, QIU X, et al. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework[J]. Chem Eng J, 2017, 326: 945–955.

[24] CHEN X, JIA Z, FENG A, et al. Hierarchical Fe_3O_4@carbon@MnO_2 hybrid for electromagnetic wave absorber[J]. J Collo Inter Sci, 2019, 553: 465–474.

[25] LI S, HUANG Y, DING L, et al. Synthesis and enhancement of microwave absorption property by coating silicon dioxide and polyaniline for Fe-Co alloy[J]. J Magne Magne Mater, 2019, 486:165259.

[26] ZHAO B, SHAO G, FAN B, et al. Facile preparation and enhanced microwave absorption properties of core–shell composite spheres composited of Ni cores and TiO_2 shells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(14): 8802–8810.