第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210110

三元复合材料 Fe@(ZnO/C)的制备和吸波性能

刘　琦[1,2]，代竟雄[1,2]，胡　飞[1,2]，张之全[1,2]，徐光亮[1,2,3]

(1. 西南科技大学，环境友好能源材料国家重点实验室，四川 绵阳 621010；
2. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川 绵阳 621010；
3. 西南科技大学，核废物与环境安全国防重点学科实验室，四川 绵阳 621010)

摘　要：以间苯二酚、二水乙酸锌和七水硫酸亚铁为原料，用湿化学法和高温热处理制备了的 Fe@(ZnO/C)复合材料。结果表明：引入了纳米球链 Fe 粉后的 Fe@(ZnO/C)三元复合材料具有更优的阻抗匹配和更高的衰减系数，当频率为 10.91 GHz 匹配厚度为 2.73 mm 时，样品的最小反射损耗($r_{RL_{min}}$)达到−56.01 dB，有效吸收带宽($r_{RL_{min}}$ <−10 dB)达到 5 GHz(8.54~13.54 GHz)，表现出优异的电磁波吸收性能。

关键词：磁电协同；电磁参数；吸波性能；复合材料
中图分类号：X75　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454−5648(2021)10−2211−10
网络出版时间：2021−09−03



Preparation and Microwave Absorbing Properties of Fe@(ZnO/C) Ternary Composite

LIU Qi[1,2], *DAI Jingxiong*[1,2], *HU Fei*[1,2], *ZHANG Zhiquan*[1,2], *XU Guangliang*[1,2,3]

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
3. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Fe@(ZnO/C) composite was prepared with resorcinol, zinc acetate dihydrate and ferrous sulfate heptahydrate by a wet chemical method and a subsequent high-temperature heat treatment. The results show that Fe@(ZnO/C) ternary composite with a ball-chain Fe powder has a better impedance matching and a higher attenuation coefficient, showing a superior electromagnetic wave absorption performance. The optimum reflection loss ($r_{RL_{min}}$) is −56.01 dB at 10.91 GHz with a thickness of 2.73 mm and the effective absorption bandwidth ($r_{RL_{min}}$ <−10 dB) is up to 5 GHz (*i.e.*, 8.54–13.54 GHz).

Keywords: magnetoelectric synergy; electromagnetic parameters; absorbing properties; composite

随着便携电子通讯技术的迅速发展，电子产品在给社会带来快捷便利的同时也带来了大量的电磁辐射污染，电磁辐射不仅会对家电、军事设备、航空设施、医疗器件等的正常运行产生干扰，长期的接触电磁辐射还会影响人体健康。吸波材料作为一类可以有效吸收电磁波、减少电磁辐射的功能材料，能够为人体和电子设备提供有效的保护，因此进行有关吸波材料的研究具有十分重要的意义。

研究出吸收频带宽、厚度薄、质量轻和衰减损耗强的高性能吸波材料，一直以来是研究人员追求的目标[1]。碳材料因其质量轻、化学性能稳定、碳源原材料宽泛、制备方法简单多样等优点，在吸波领域已被广泛研究[2−4]。但碳材料因其介电常数较大，单独使用时其吸波涂层与自由空间的阻抗匹配

收稿日期：2021−02−22。　修订日期：2021−04−09。
基金项目：四川省科技计划项目(2017TD0020)；西南科技大学重点科研项目(17zx910201)；西南科技大学龙山学术人才科研支持计划(18LZX437，18LZXT09)。
第一作者：刘　琦(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：徐光亮(1965—)，男，博士，教授。

Received date: 2021−02−22.　**Revised date:** 2021−04−09.
First author: LIU Qi (1993−), male, Master candidate.
E-mail: 526869080@qq.com
Correspondent author: XU Guangliang (1965−), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xuguangliangswust@163.com

特性较差，存在吸收频带窄、吸收强度低等缺点[5–7]。因此研究人员尝试复合低介电氧化物来降低碳材料的介电常数，Li 等[8]通过水热–热处理制备的 C/ZnO 复合材料，最小反射损耗有–16.20 dB，但有效带宽($r_{RL_{min}}$ <–10 dB)可以达到 4.20 GHz。此外，高质量的吸波材料还应该满足磁导率和介电常数的有效互补，即磁电协同作用[9–10]，因此研究人员又尝试引入磁性粒子来提高材料整体的磁导率，通过优化阻抗匹配来改善吸波性能，同时引入的不同成分还可进一步增强材料的极化损耗[11–12]。Wang 等[13]采用高温热解双金属有机框架材料的方法，成功地制备了蛋黄壳结构的 Ni@C@ZnO 三元复合材料，在厚度为 2.50 mm 时，其最小反射损耗可以达到–55.80 dB，与此同时，其有效吸收带宽($r_{RL_{min}}$ <–0 dB)可以保持 4.10 GHz。Meng 等[14]通过 ZnO 来优化 Fe_3O_4 和 C 复合材料的磁电协同作用，制备的(Fe_3O_4/ZnO)@C 双核–壳结构的三元复合材料，在频率为 15.30 GHz 时，其最小反射损耗达到–40.00 dB，有效吸收带宽($r_{RL_{min}}$ <–10 dB)达到 6.50 GHz。由此可见，复合磁性粒子和低介电氧化物可以有效地提高碳材料吸波性能和有效带宽，而目前关于三元复合的 Fe@(ZnO/C)复合材料还未见报道。

本工作采用湿化学法和高温热处理制备了三元复合的 Fe@(ZnO/C)复合材料，通过复合低介电常数氧化物 ZnO 来降低 C 壳的介电常数，再引入磁性金属 Fe 为内核来提高复合材料的磁导率。制备的 Fe@(ZnO/C)复合材料由于其特殊的结构和成分组成，在改善材料体系阻抗匹配特性的同时，提高了材料的衰减系数，表现出优异的吸波性能。

1 实验

1.1 材料

二水乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2·2H_2O$)、间苯二酚($C_6H_6O_2$)、乙二醇($(CH_2OH)_2$)、硼氢化钠(BH_4Na)、氨水(NH_4OH)、甲醛(HCHO)、无水乙醇(C_2H_6O)，均为分析纯，购自成都市科隆化学品有限公司。七水硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)，分析纯，购自天津市致远化学试剂有限公司。高纯氮(N_2)，购自绵阳市昌俊气体有限公司。

1.2 ZnO/C、Fe@(ZnO/C)复合材料的制备

以酚醛树脂为胶黏剂，将生成的 ZnO 颗粒和纳米球链铁粉裹覆其中，烘干后作为前驱体备用。将 0.40 g 间苯二酚和 0.75 g 二水乙酸锌完全溶解在 65 mL 的乙二醇中，在磁力搅拌下升温至 40 ℃，然后缓慢加入 10 mL 氨水和 1 mL 甲醛，恒温搅拌持续 3 h，溶液由粉红色的透明液体逐渐转变为草绿色的浑浊液体，最后用去离子水和无水乙醇清洗 3 次，通过离心对样品进行收集，转移至 60 ℃的干燥箱中烘干，获得土黄色的 ZnO/C 前驱体。

Fe@(ZnO/C)前驱体的制备与上述 ZnO/C 类似。首先制备纳米球链 Fe 粉，将 0.72 g 七水硫酸亚铁完全溶解在装有 50 mL 去离子水的三颈烧瓶中，然后转移至水浴锅中，待硫酸亚铁溶液升温至 40 ℃，在高速机械搅拌(600 r/min)下，逐滴加入 25 mL 溶解有 1.25 g 硼氢化钠的去离子水溶液，保持恒温高速机械搅拌 30 min，最后用去离子水清洗 3 次并用强磁铁收集。待沥干水分后立即开始包覆 ZnO/C 层，在刚制备的球链铁粉中，加入 65 mL 溶解有 0.40 g 间苯二酚和 0.75 g 二水乙酸锌的乙二醇溶液，在超声处理 30 min 后，转移至 40 ℃的水浴锅中，缓慢加入 10 mL 氨水和 1 mL 甲醛，在 N_2 气氛中保持机械搅拌 3 h，最后用强磁铁进行收集，用去离子水和无水乙醇清洗 3 次后，在 60 ℃的真空干燥箱中烘干，获得紫黑色的 Fe@(ZnO/C)前驱体。

最后各称取 4 mg 的 Fe@(ZnO/C)和 ZnO/C 前驱体放入磁舟中，在真空环境煅烧，先以 10 ℃/min 的升温速率升温至 450 ℃，再以 5 ℃/min 的升温速率升温至 700 ℃(无需保温)，然后自然冷却至室温。样品最终由土黄色/紫黑色变成黑色。

1.3 电磁性能测试样品制备

将石蜡与样品按 1:1 质量比混合均匀后，装入外径 7.00 mm 内径 3.04 mm 的模具中，在 2.50 MPa 压强下压制成环进行电磁参数测定。

1.4 表征与测试设备

采用 X 射线衍射仪(X' Pert PRO 型，荷兰 PANalytic 公司)和 Raman 光谱仪(In Via 型，英国 Renishaw 公司)表征材料的物相组成。采用扫描电子显微镜(ULTRA55 型，德国 Carl 公司)和透射电子显微镜(Libra200 型，德国 Carl 公司)观察材料的形貌和微观结构。用矢量网络分析仪(N5230C 型，美国 Agilent 公司)对材料的吸波性能和电磁性能进行研究。

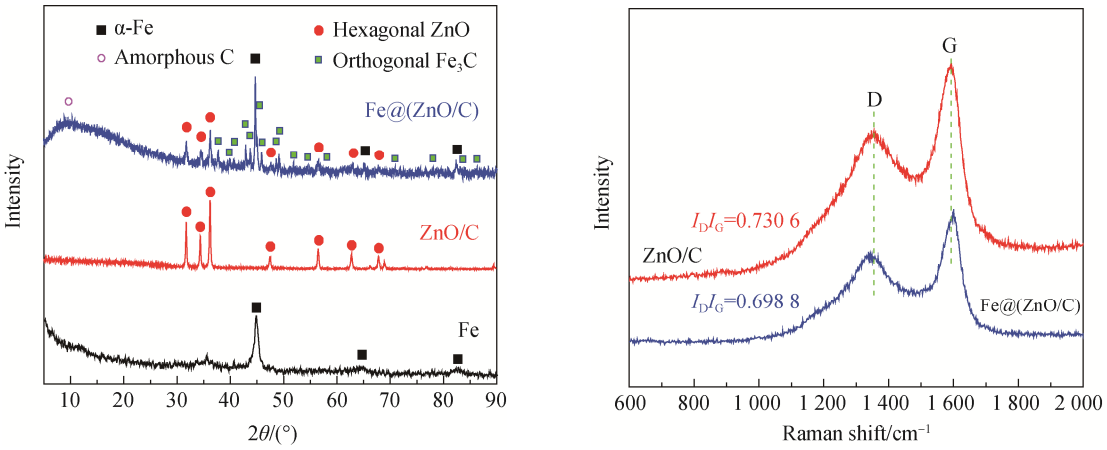
2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 为球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的 XRD 谱。由图 1a 可见，球链 Fe 与 Fe@(ZnO/C)复合材料在 2θ=44.67°、65.02°和 82.33°出现衍射峰，与 α-Fe (JCPDS 06-0696)的(110)、(200)和(211)晶面相对应，与球链 Fe 相比，Fe@(ZnO/C)复合材料的

衍射峰更加尖锐，这表明合成的 Fe@(ZnO/C)复合材料内存在着结晶度更高的 α-Fe 相，这是因为高温碳热还原和热处理后 α-Fe 晶相再结晶的结果。同时 ZnO/C 复合材料和 Fe@(ZnO/C)复合材料均在 2θ=31.76°、34.42°、36.25°、47.53°、56.60°、62.86°和 67.96°出现衍射峰，这些衍射峰与六方晶相 ZnO (JCPDS 36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面相对应，这说明在 ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料中均制备出 ZnO。另外，可以看到在 2θ=37.633°、39.80°、40.63°、42.88°、43.74°、44.99°、45.86°、48.59°和 49.11°处有些微量的衍射峰，在与标准谱比对后，发现这些衍射峰与正交晶形 Fe_3C (JCPDS 35-0772)的(121)、(002)、(201)、(211)、(102)、(031)、(112)、(131)和(221)晶面相对应。这些少量 Fe_3C 的产生归因于高温 C 原子的反应扩散，在金属 Fe 粉的表面形成渗碳体相。此外，在 2θ=10°附近，Fe@(ZnO/C)复合材料有着 C 材料特有的馒头峰，而在 ZnO/C 复合材料中，ZnO 强烈的衍射峰掩盖了 C 的馒头峰。为了进一步研究 ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料中 C 的特征信息，使用 Raman 光谱对它们进行了分析表征。

图 1b 为 ZnO/C、Fe@(ZnO/C)复合材料的 Raman 光谱。由图 1b 可见，在 1 345 cm^{-1} 和 1 596 cm^{-1} 左右有 2 个明显的特征峰，它们分别代表了碳材料所特有的 D 峰和 G 峰，其中，D 峰主要由无定型碳和缺陷产生；G 峰则主要来自 sp^2 杂化的碳原子。D 峰强度与 G 峰强度之比(I_D/I_G)通常被用来比较碳材料晶体结构的缺陷程度[15]。由图 1b 可见，ZnO/C 复合材料的 I_D/I_G=0.730 6，Fe@(ZnO/C)复合材料的 I_D/I_G=0.698 8，这表明在 Fe@(ZnO/C)复合材料中的碳比 ZnO/C 复合材料中的碳的 sp^2 结构更加有序[16]。值得注意的是与 ZnO/C 复合材料相比，Fe@(ZnO/C)复合材料的 G 峰向更高的波长偏移，这可能与碳的结构性缺陷有关，而这些缺陷有利于提高吸波性能[17]。



(a) XRD patterns　　(b) Raman spectra

图 1　球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的 XRD 谱和 Raman 谱

Fig. 1　XRD patterns and Raman spectra of ball-chain Fe, ZnO/C and Fe@(ZnO/C) composites

2.2　显微结构分析

图 2 为纳米球链 Fe 粉的扫描电子显微镜(SEM)照片，制备的铁粉为表面光滑的球链状，其直径在 80 nm 左右，长度在 0.4~1.0 μm 范围内。图 3a 和图 4a 分别为 ZnO/C 复合材料煅烧前(前驱体)和煅烧后的 SEM 照片，图 4b 为 ZnO/C 复合材料煅烧后的透射电子显微镜(TEM)照片，未煅烧前的 ZnO/C 前驱体为尺寸约 0.8 μm 且团聚严重的光滑球状颗粒，相比之下，ZnO/C 煅烧后颗粒大小明显减小，尺寸约为 0.5 μm 且团聚依旧严重，同时表面出现了尺寸约 100 nm 的不规则块状颗粒，这些块状颗粒是间苯二酚与甲醛生成的酚醛树脂在煅烧时碳化收缩，裹覆在其中的 ZnO 颗粒显现出来的结果。图 3b 和图 4c 为 Fe@(ZnO/C)复合材料煅烧前(前驱体)和煅烧后的

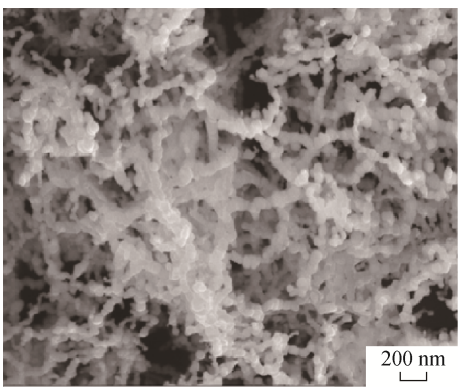
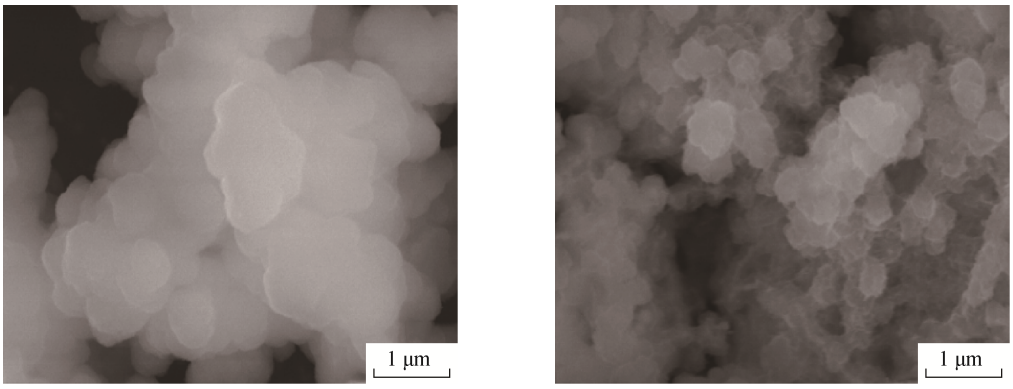


图 2　球链 Fe 粉的 SEM 照片

Fig .2　SEM images of ball-chain Fe powder

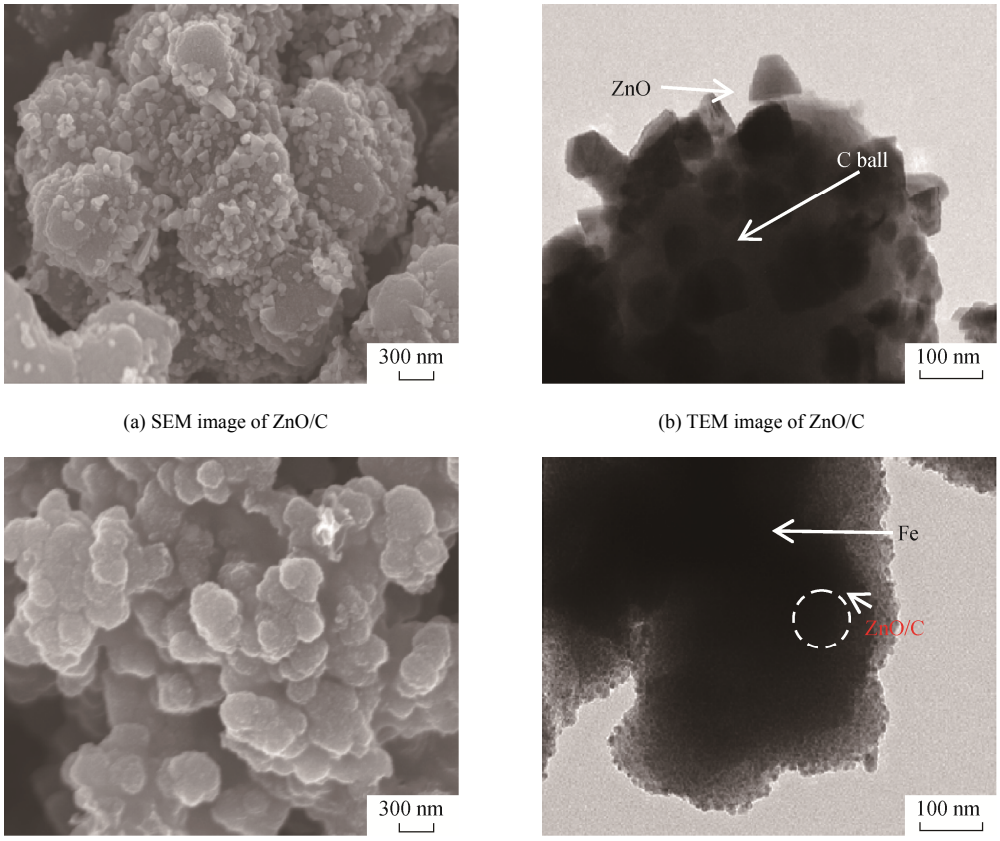
SEM 照片，图 4d 为 Fe@(ZnO/C)复合材料煅烧后的 TEM 照片，相较于 ZnO/C 复合材料，Fe@(ZnO/C)前驱体为尺寸更小的光滑球状颗粒，其大小约为 0.4 μm 且团聚严重，而煅烧后的 Fe@(ZnO/C)颗粒尺寸约为 0.2 μm，同时其表面的 ZnO 颗粒尺寸也更小(约 20 nm)，这可能是因为纳米球链 Fe 粉的加入，给 ZnO 前驱体提供了更多的异质形核界面[18]，生成了更多更细小的晶粒，同时发现在球链 Fe 表面包覆 ZnO/C 后，制备的 Fe@(ZnO/C)复合材料并未呈现出球链的形貌，由图 4c 和图 4d 可见，这是因为 ZnO/C 包覆层厚度不均(厚度在 50 nm~0.4 μm 范围内)和层间团聚严重，掩盖了球链的形貌。由图 5 可见，Fe@(ZnO/C)复合材料中存在 Fe、O、Zn 和 C 4 种元素，其中 Fe 主要分布在核心区域内，O 和 Zn 元素沿着 ZnO 颗粒零星的分散在外围更大的区域，C 元素由于其包覆 Fe 和 ZnO，分布在所有区域。



(a) ZnO/C precursor (b) Fe@(ZnO/C) precursor

图 3 ZnO/C 前驱体和 Fe@(ZnO/C)前驱体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ZnO/C precursor and Fe@(ZnO/C) precursor

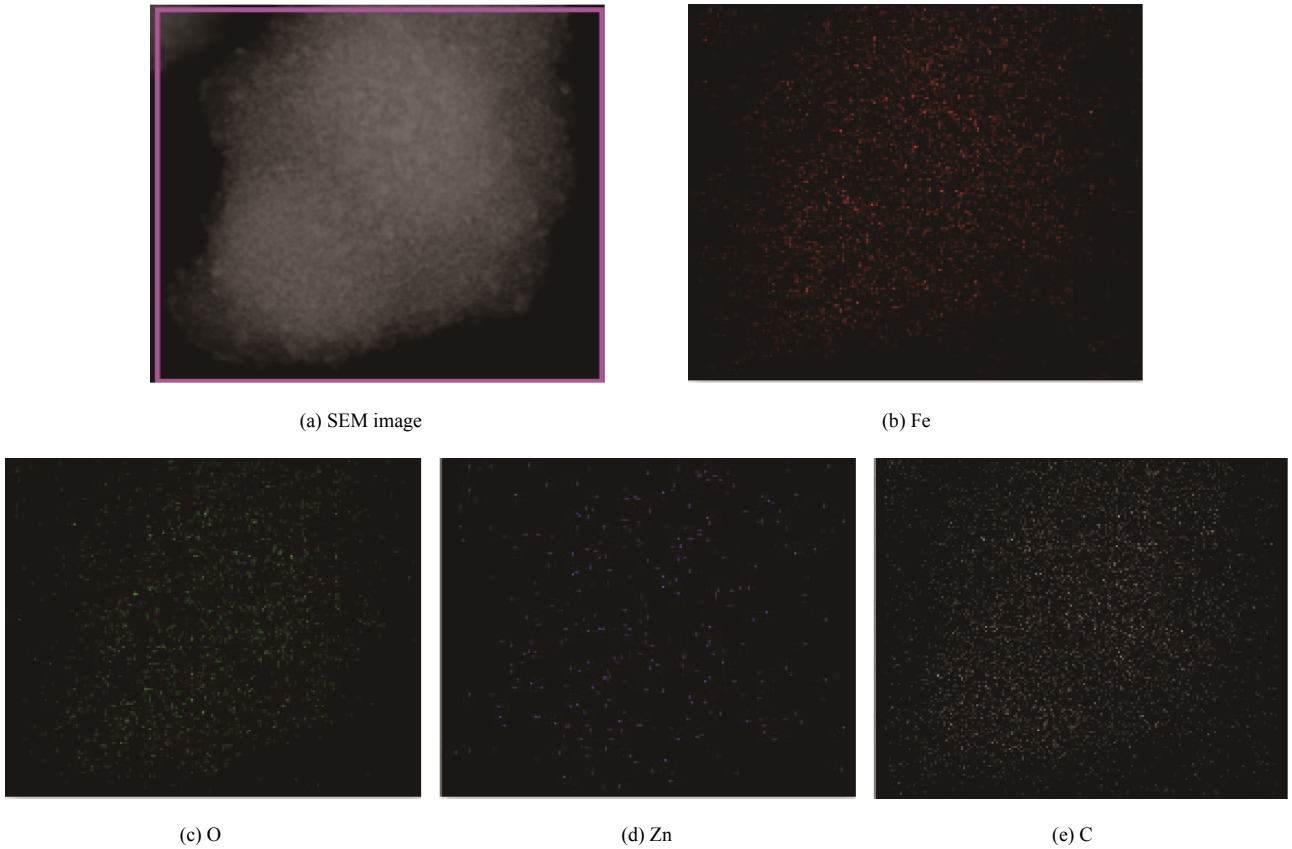


(a) SEM image of ZnO/C (b) TEM image of ZnO/C

(c) SEM image of Fe@(ZnO/C) (d) TEM image of Fe@(ZnO/C)

图 4 ZnO/C、Fe@(ZnO/C)复合材料在 700 ℃煅烧后的 SEM 照片和 TEM 照片

Fig. 4 SEM images and TEM images of ZnO/C and Fe@(ZnO/C) composites after calcination at 700 ℃



(a) SEM image　(b) Fe　(c) O　(d) Zn　(e) C

图 5　Fe@(ZnO/C)复合材料的元素分布

Fig. 5　Elemental distribution of Fe@(ZnO/C) composite

2.3　电磁参数分析

复介电常数和复磁导率的实部和虚部分别代表着材料本身对电磁波的储存和损耗的能力[19–20]。图 6 分别为球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的复介电常数(ε_r)的实部(ε')和虚部(ε'')、复磁导率(μ_r)的实部(μ')和虚部(μ'')、介电损耗正切($\tan\delta_\varepsilon$)和磁损耗正切($\tan\delta_\mu$)随频率变化的关系曲线。由图 6a 和图 6b 可见，球链 Fe 的介电常数 ε'和 ε''最大，Fe@(ZnO/C)次之，ZnO/C 最小。对于球链 Fe，其介电损耗以电导损耗和电子极化为主，得益于球链 Fe 粉之间的导电网络和较高的电导特性[21–22]，因而具有较高的介电常数。对于 ZnO/C 复合材料，由于 ZnO 的半导体特性和碳材料的低电导特性[12, 23]，其介电损耗以界面极化、偶极子极化和电子极化为主。而在 Fe@(ZnO/C)复合材料中，由于 ZnO/C 层会阻碍球链 Fe 粉之间导电网络的形成，在一定程度上抑制了电导损耗和球链 Fe 粉之间的空间电荷极化，同时其界面极化、偶极子极化和电子极化也在发挥作用，使得其介电常数较球链 Fe 粉有所降低，较 ZnO/C 复合材料有所增加，其介电损耗以电导损耗、界面极化、偶极子极化和电子极化为主。

图 6c 和图 6d 分别为磁导率的实部和虚部，可以发现球链 Fe 的磁导率 μ'和 μ''总体上最高，这是因为球链 Fe 粉本身具有较高的饱和磁化强度和 Snoek 极限[22, 24]，其磁损耗主要来自涡流损耗和磁滞损耗的协同作用。对于 ZnO/C 复合材料，由于 ZnO 和 C 的抗磁特性，其磁储存和磁损耗能力应该不是很好。尽管如此，由于材料低频的自然共振和高频的交换共振的影响，ZnO/C 复合材料的 μ'和 μ''仍存在一些共振峰。对于 Fe@(ZnO/C)复合材料，由于 ZnO/C 作为电子不活跃层，在一定程度上会抑制高频时 Fe 粉表面趋肤效应的产生和内部的涡流损耗[25]，从而使得 Fe@(ZnO/C)的磁导率位于球链 Fe 和 ZnO/C 复合材料之间。Fe@(ZnO/C)复合材料的 μ'和 μ''曲线的共振峰主要来自于涡流损耗、磁滞损耗和共振等机制的共同作用。

图 6e 和 6f 分别为球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的 $\tan\delta_\varepsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 曲线，$\tan\delta_\mu$ 与 μ''随频率变化规律趋于一致，在 2~18 GHz 的频率范围内，球链 Fe 的 $\tan\delta_\varepsilon$ 大于 $\tan\delta_\mu$，对于 ZnO/C 复合材料，在 2~10.5 GHz 和 14.45~15.5 GHz 的频率范围内它的

$\tan\delta_\mu$ 大于 $\tan\delta_\varepsilon$，在 10.5~14.45 GHz 和 15.5~18 GHz 的频率范围内它的 $\tan\delta_\varepsilon$ 大于 $\tan\delta_\mu$。对 Fe@(ZnO/C)复合材料而言，在 2~18 GHz 频率内 $\tan\delta_\varepsilon$ 远大于 $\tan\delta_\mu$，这表明纳米球链 Fe 粉的引入对提高介电损耗的贡献远大于提高磁损耗的贡献，Fe@(ZnO/C)复合材料以介电损耗为主。

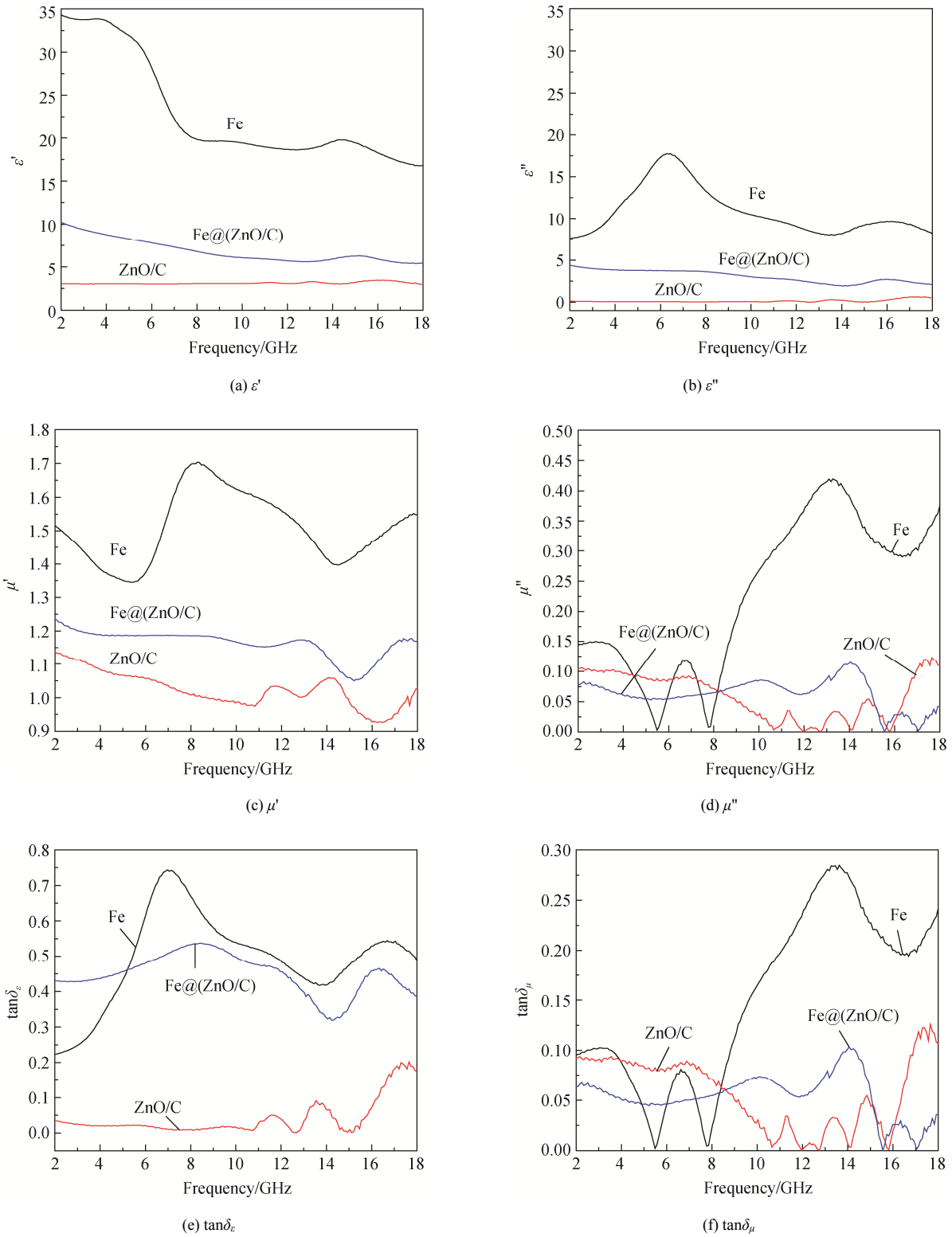


图 6 球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的介电常数的实部(ε')和虚部(ε")，磁导率的实部(μ')和虚部(μ")，介电损耗正切($\tan\delta_\varepsilon$)和磁损耗正切($\tan\delta_\mu$)

Fig. 6 Real part (ε') and imaginary part (ε") of permittivity, real part (μ') and imaginary part (μ") of permeability, dielectric loss ($\tan\delta_\varepsilon$) and magnetic loss ($\tan\delta_\mu$) of ball-chain Fe, ZnO/C and Fe@(ZnO/C) composites

2.4　吸波性能分析

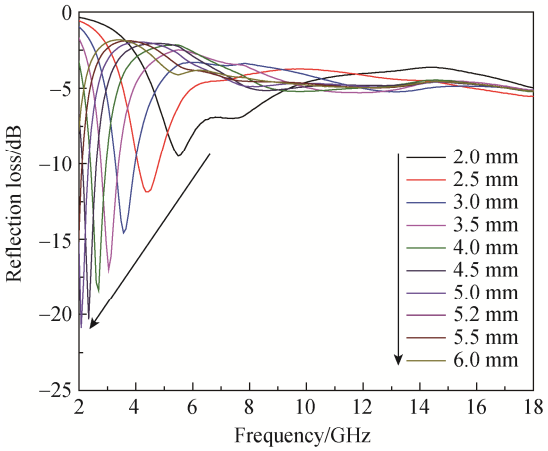
根据经典传输线理论，反射损耗($r_{RL_{min}}$)是表征材料电磁波损耗能力的重要指标，可以由样品测试的复介电常数和复磁导率计算得到[26]：

$$Z_{in}=\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh\left(\frac{j2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right) \quad (1)$$

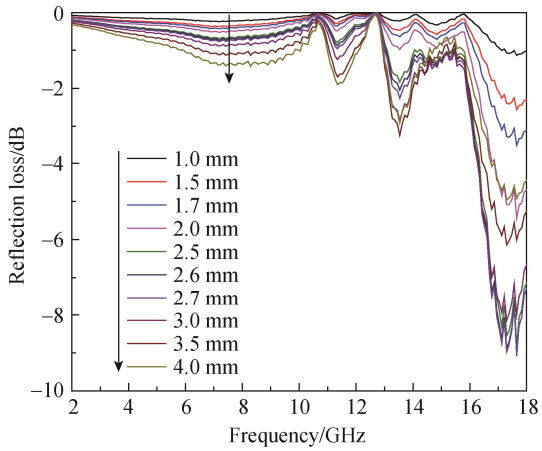
$$r_{RL_{min}}=20\lg\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \quad (2)$$

式中：Z_{in} 为吸收体的输入阻抗；ε_r 为相对复介电常数；μ_r 为相对复数磁导率；f 为电磁波的频率；d 为吸波涂层的厚度；c 为电磁波在自由空间的速率。

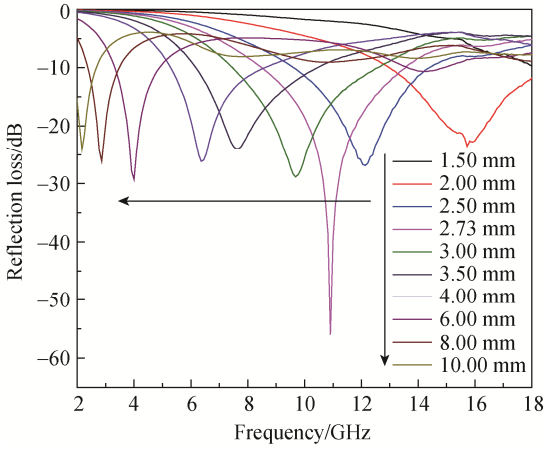
图 7 为 ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料在不同厚度的反射损耗与频率变化关系的曲线。由图 7a 和图 7b 可见，球链 Fe 的反射损耗曲线吸收峰主要集中在 2~5 GHz 的低频段，最小反射损耗在 2.00 GHz，厚度为 5.20 mm 时达到–21.30 dB，随着厚度的增加其吸收峰逐渐向低频偏移；而 ZnO/C 复合材料的反射损耗曲线吸收峰主要集中在 16~18 GHz 的高频段，最小反射损耗在 17.65 GHz，厚度为 2.70 mm 时达到–9.05 dB，同时在 11.40 GHz 和 13.50 GHz 左右各出现有吸收峰，随着厚度的增加，各吸收峰对应的频率没有出现明显的偏移。由图 7c 可见，在引入纳米球链 Fe 粉后极大地改善了复合材料的吸波性能，Fe@(ZnO/C)复合材料的最小反射损耗在 10.91 GHz，厚度为 2.73 mm 时达到–56.01 dB。另外，随着 Fe@(ZnO/C)复合材料厚度的增加，吸收峰逐渐从高频向低频偏移，并且所有吸收峰的强度均小于–10 dB，当厚度分别为 2.00、2.73、4.00 mm 和 6.00 mm 时，其有效吸收带宽($r_{RL_{min}}$ < –10 dB)覆盖频率分别为 12.99~18.00、8.54~13.54、5.24~8.54 GHz 和 3.32~4.88 GHz。Fe@(ZnO/C)复合材料优异的吸波性能，可能与提高了材料的衰减系数和优化了材料的阻抗匹配特性有关。



(a) Reflection loss of ball-chain Fe



(b) Reflection loss of ZnO/C



(c) Reflection loss of Fe@(ZnO/C)

图 7　球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的反射损耗

Fig. 7　Reflection loss of ball-chain Fe, ZnO/C and Fe@(ZnO/C) composites

吸波材料的电磁波吸收损耗能力主要由衰减系数和阻抗匹配来决定，其中衰减系数(α)常被用于表征材料对入射电磁波的衰减能力，可以由式(3)计算[27]：

$$\alpha=\frac{\sqrt{2}\pi f}{c}\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')+\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')^2+(\mu'\varepsilon''+\mu''\varepsilon')^2}} \tag{3}$$

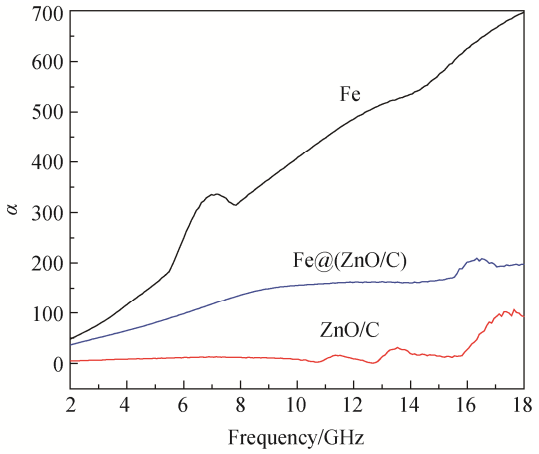
球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的衰减系数α曲线如图8a所示。由图8可见，在2~18 GHz的频率范围内，衰减系数总体上随着频率的增加而增加，这表明球链 Fe、ZnO/C 复合材料和 Fe@(ZnO/C)复合材料在高频的衰减能力更强。然而结合上述各样品的反射损耗曲线和电磁参数曲线分析，可以发现：对于球链 Fe 粉，虽然具有更高的介电常数、磁导率、损耗正切值和衰减系数，但其反射损耗吸收峰主要集中在低频段，其整体吸波性能(特别在中高频段)要弱于 Fe@(ZnO/C)复合材料，这是由于它在高频时趋肤效应增强，造成阻抗匹配特性较差[28]。对于 ZnO/C 复合材料，其衰减常数分别在 11.45 GHz、13.50 GHz 和 17.50 GHz 频率处的峰，与上述反射损耗吸收峰对应频率一致，再结合上述磁导率与介电常数在该频率的变化关系分析，可以推断这是高频介电弛豫和磁损耗共振共同作用的结果，且主要以介电损耗为主。Fe@(ZnO/C)复合材料的衰减常数位于球链 Fe 和 ZnO/C 复合材料之间，在 16.45 GHz 频率存在有最高峰，结合上述介电常数和介电损耗正切值曲线在该频率的变化关系分析，这主要是高频介电弛豫的结果，而在上述反射损耗中并没有在该频率表现出最强电磁波吸收，这应该与材料在该频率阻抗不匹配有关。

优异的吸波材料具有优良的衰减系数和阻抗匹配[29]，阻抗匹配特性要求电磁波入射到材料的表面时，材料尽可能的减少反射波的产生[30]。因此，阻抗匹配是表征材料入射电磁波进入吸波材料内部能力的重要指标，其计算公式为[31]：

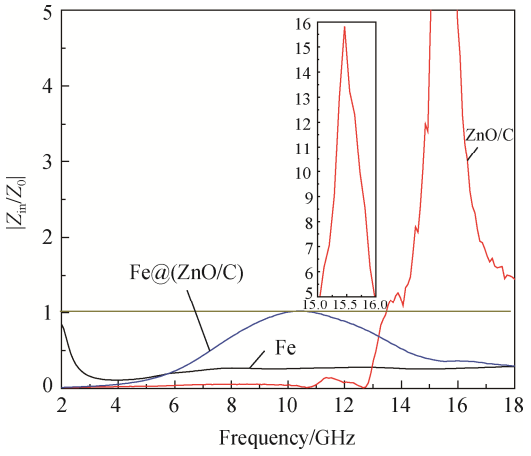
$$Z=\left|\frac{Z_{\text{in}}}{Z_0}\right|=\sqrt{\frac{u_{\text{r}}}{\varepsilon_{\text{r}}}}\tanh\left(\frac{j2\pi fd}{c}\sqrt{\mu_{\text{r}}\varepsilon_{\text{r}}}\right) \tag{4}$$

式中：Z_0为自由空间的波阻抗。

由式(4)可得，除了频率和匹配厚度外，阻抗匹配曲线的相关特性主要由材料的介电常数和磁导率来主导，适宜的介电常数和磁导率可以有效改善材料的阻抗匹配[32]。理论上 Z 值越接近于 1，表明电磁波越能最大程度地入射进吸波材料的内部，相应的反射损耗越高[33]。图 8b 分别为球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料在最佳反射损耗厚度的阻抗匹配曲线。当厚度为 5.20 mm 频率为 2 GHz 时，球链 Fe 的 Z 值最接近 1，随着频率的增加 Z 值急剧降低，与上述反射损耗表现一致，这说明造成球链 Fe 高频吸收弱的主要原因是高频阻抗不匹配。另外，当厚度为 2.70 mm 频率为 17.65 GHz 时，ZnO/C 复合材料的 Z 值达到 15.83，这是因为介电常数远高于其磁导率造成的严重阻抗不匹配，电磁波无法深入材料内部，这也是造成 ZnO/C 复合材料吸波性能弱的主要原因之一。相比之下，Fe@(ZnO/C)复合材料在厚度为 2.73 mm 频率为 10.91 GHz 时，吸波材料的 Z 值十分接近 1，说明电磁波能尽可能多的进入 Fe@(ZnO/C)复合材料内部，进而产生能量消耗。结果表明，纳米球链 Fe 粉的引入优化复合材料的磁电协同作用，极大地改善复合材料的阻抗匹配特性。



(a) Attenuation coefficients



(b) Impedance matching $|Z_{\text{in}}/Z_0|$

图 8 球链 Fe、ZnO/C 和 Fe@(ZnO/C)复合材料的衰减系数(α)和阻抗匹配

Fig. 8 Attenuation coefficients (α) and impedance matching $|Z_{\text{in}}/Z_0|$ of ball-chain Fe, ZnO/C and Fe@(ZnO/C) composites

基于以上分析，可以证实 Fe@(ZnO/C)复合材料优异的吸波性能，得益于其高强度的衰减系数和适宜的阻抗匹配。纳米球链 Fe 粉的引入，不仅改善了复合材料在部分频段内的磁导率，还对 ZnO 颗粒尺寸的细化和复合材料整体介电常数的提高有着促进作用。与纳米球链 Fe/Fe_3C/C 复合材料相比(最优反射损耗(–58 dB)时的有效带宽($r_{RL_{min}}$ <–10 dB)只有 2.5 GHz 左右)[25]，ZnO 的引入优化了复合材料的磁电协同作用，在保持电磁波强吸收的同时，实现了有效带宽($r_{RL_{min}}$ <–10 dB)的拓宽。其优异的吸波性能使得 Fe@(ZnO/C)复合材料有望成为一种极具潜力的电磁波吸收材料。

3　结论

通过湿化学法和高温热处理制备了具有优异吸波性能的 Fe@(ZnO/C)三元复合材料。复合低介电常数氧化物 ZnO 降低 C 壳的介电常数，再复合磁性金属 Fe 为内核优化复合材料的磁导率。通过优化磁电协同作用改善了 Fe@(ZnO/C)复合材料的阻抗匹配，在提高了复合材料的电磁波衰减能力的同时，拓宽了有效吸收频率范围。制备的 Fe@(ZnO/C)复合材料在厚度为 2.73 mm 频率为 10.91 GHz 时，其最佳反射损耗达到–56.01 dB。当匹配厚度超过 1.50 mm 后，所有反射损耗吸收峰均小于–10 dB，并且随着模拟厚度的增加，吸收峰逐渐从高频向低频偏移，当匹配厚度分别为 2.00、2.73、4.00 mm 和 6.00 mm 时，其有效吸收带宽($r_{RL_{min}}$ <–10 dB)覆盖频率分别为 12.99~18.00、8.54~13.54、5.24~8.54 GHz 和 3.32~4.88 GHz。

参考文献:

[1] ZHOU X, JIA Z, FENG A, et al. Synthesis of porous carbon embedded with NiCo/$CoNiO_2$ hybrids composites for excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. J Colloid Interf Sci, 2020, 575: 130 2021, 49(6): 1125–1134.139.

[2] WEN B, YANG H, LIN Y, et al. Controlling the heterogeneous interfaces of S, Co co-doped porous carbon nanosheets for enhancing the electromagnetic wave[J]. J Colloid Interf Sci, 2020, 586: 208–218.

[3] 武志红, 蒙真真, 邓悦, 等. 分级多孔碳复合吸波材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1125–1134.
WU Zhihong, MENG Zhenzhen, DENG Yue, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1125–1134.

[4] QIN F, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles[J]. J Appl Phys, 2012, 111(6): 061301.

[5] 解帅, 冀志江, 杨洋, 等. 炭黑–矿棉基双层吸波材料的微波吸收性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 526–531.
XIE Shuai, JI Zhijiang, YANG Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(4): 526–531.

[6] XIONG J, XIANG Z, ZHAO J, et al. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bimetallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. Carbon, 2019, 154: 391–401.

[7] 丁冬海, 白冰, 肖国庆, 等. 燃烧合成碳化硼粉体及其介电吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 343–350.
DING Donghai, BAI Bing, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 343–350.

[8] LI M, YIN X, XU H, et al. Interface evolution of a C/ZnO absorption agent annealed at elevated temperature for tunable electromagnetic properties[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(9): 5305–5315.

[9] SU X, WANG J, ZHANG X, et al. Synergistic effect of polyhedral iron-cobalt alloys and graphite nanosheets with excellent microwave absorption performance[J]. J Alloy Compd, 2020, 829: 154426.

[10] 杨亚楠, 夏龙, 张昕宇, 等. Fe_3O_4@锂铝硅微晶玻璃/还原氧化石墨烯复合材料的制备和吸波性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2651–2664.
YANG Yanan, XIA Long, ZHANG Xinyu, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2019, 36(11): 2651–2664.

[11] XIANG J, ZHANG X, YE Q, et al. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption[J]. Mater Res Bull, 2014, 60: 589–595.

[12] 龚雷, 刘敏, 向军. ZnO 纳米颗粒锚定的亚微米碳纤维的制备及其吸波性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(11): 2113–2123.
GONG Lei, LIU Ming, XIANG Jun. Chin J Inorg Chem(in Chinese), 2020, 36(11): 2113–2123.

[13] WANG L, YU X, LI X, et al. MOF-derived yolk-shell Ni@C@ZnO Schottky contact structure for enhanced microwave absorption[J]. Chem Eng J, 2019, 383: 123099.

[14] MENG X, LIU Y, HAN G, et al. Three-dimensional (Fe_3O_4/ZnO)@C double-core@shell porous nanocomposites with enhanced broadband microwave absorption[J]. Carbon, 2020, 162: 356–364.

[15] FENG T, XIE D, ZHAO H, et al. Tunable transport characteristics of p-type graphene field-effect transistors by poly (ethylene imine) overlayer[J]. Carbon, 2014: 424–430.

[16] MENG X, ZHANG J, XIONG L, et al. *In-situ* growth of Fe/Fe_3O_4/C hierarchical architectures with wide-band electromagnetic wave absorption[J]. Ceram Int, 2018, 44(17): 21933–21941.

[17] WANG K, WAN G, WANG G, et al. The construction of carbon-coated Fe_3O_4 yolk-shell nanocomposites based on volume shrinkage from the release of oxygen anions for wide-band electromagnetic wave absorption[J]. J Colloid Interf Sci, 2017,511: 307–317.

[18] CHOPRA N, WU J, SHI W. Solution growth of ZnO microwires and grass architectures[J]. Mater Sci Eng B-Adv, 2013, 178(11): 785–793.

[19] LI F, ZHUANG L, ZHAN W, et al. Desirable microwave absorption performance of $ZnFe_2O_4$@ZnO@rGO nanocomposites based on

controllable permittivity and permeability[J]. Ceram Int, 2020, 46(13): 21744–21751.

[20] 汪心坤, 赵芳, 王建江. $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的电纺制备及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 161–168.
WANG Xinkun, ZHAO Fang, WANG Jianjiang. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 161–168.

[21] LU B, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles[J]. J Magn Magn Mater, 2008, 320(6): 1106–1111.

[22] TONG G, WU W, GUAN J, et al. Solution synthesis and novel magnetic properties of ball-chain iron nanofibers[J]. J Mater Res, 2011, 26(20): 2590–2598.

[23] LIU X, GENG D, SHANG P, et al. Fluorescence and microwave-absorption properties of multi-functional ZnO-coated α-Fe solid-solution nanocapsules[J]. J Phys D: Appl Phys, 2008, 41: 175001.

[24] PAN J, SUN X, WANG T, et al. Porous coin-like Fe@MoS_2 composite with optimized impedance matching for efficient microwave absorption[J]. Appl Surf Sci, 2018, 457: 271–279.

[25] SUN J C, HE Z, DONG W, et al. Broadband and strong microwave absorption of Fe/Fe_3C/C core-shell spherical chains enhanced by dual dielectric relaxation and dual magnetic resonances[J]. J Alloy Compd, 2018, 782: 193–202.

[26] WEI B, ZHOU J, YAO Z, et al. Excellent microwave absorption property of nano-Ni coated hollow silicon carbide core-shell spheres[J]. Appl Surf Sci, 2020, 508: 145261.1–145261.13.

[27] Singh S, Maurya A K, Gupta R, et al. Improved microwave absorption behavioral response of Ni/SiC and Ni/SiC/graphene composites: A comparative insight[J]. J Alloy Compd, 2020, 823: 153780.

[28] 周晨晖. 磁性金属/介电复合材料的制备及电磁波吸收性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 4.
ZHOU Chenhui. Synthesis and electromagnetic wave absorbing performance of magnetic metal/dielectric composites (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang Univesity, 2019: 4.

[29] 周伟, 张玉婷, 王晶晶, 等. SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 复合材料的微观结构与吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1877–1888.
ZHOU Wei, ZHANG Yuting, WANG Jingjing, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1877–1888.

[30] WANG H, XIANG L, WEI W, et al. Efficient and lightweight electromagnetic wave absorber derived from metal organic frameworks encapsulated cobalt nanoparticles[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(48): 42102–42110.

[31] SHU R, LI W, WU Y, et al. Nitrogen-doped Co-C/MWCNTs nanocomposites derived from bimetallic metal–organic frameworks for electromagnetic wave absorption in the X-band[J]. Chem Eng J, 2019, 362: 513–524.

[32] QIU J, WU X, QIU T. High electromagnetic wave absorbing performance of activated hollow carbon fibers decorated with CNTs and Ni nanoparticles[J]. Ceram Int, 2016: 5278–5285.

[33] ZHU L, ZENG X, LI X, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic Fe_3O_4/graphene composites with good electromagnetic microwave absorbing performances[J]. J Magn Magn Mater, 2016, 426: 114–120.