JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 1, January 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 2025F014

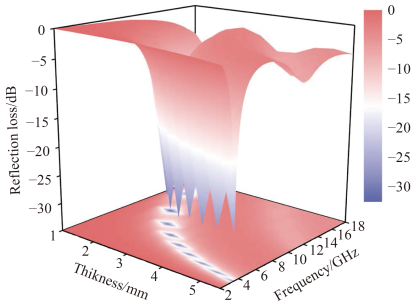
RESEARCH PAPER

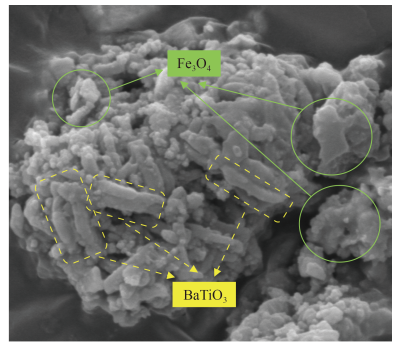
利用赤泥制备 $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ 复合材料及其吸波性能研究

力国民[1,*]，李凌霄[1]，杜秀宁[1]，贾　琨[2]，张克维[1]，梁丽萍[1,*]

（1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原 030032）

摘　要: 为了实现赤泥的资源化利用，本工作以赤泥为铁源，以可溶性淀粉为碳源，采用溶胶凝胶法和固相反应法制备 $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ 复合微波吸收材料。利用钛酸四丁酯和乙酸钡，经溶胶凝胶反应得到 $BaTiO_3$ 前驱体溶胶，将其与赤泥、可溶性淀粉混合均匀。固相反应过程中，赤泥中的 Fe_2O_3 经原位碳热还原转化为 Fe_3O_4、Fe，均匀分布于材料内部，$BaTiO_3$ 则呈针棒状。实验结果表明，通过调节固相反应温度和原料配比，可以对复合材料的物相组成、微观形貌与吸波性能进行优化。当反应温度为 700 ℃ 时，RmBTS-700-1.2 在涂层厚度为 2.0 mm 时的最低反射损耗值为−16.0 dB，有效吸收带宽可达 3.0 GHz，而 RmBTS-700-1.8 在涂层厚度为 2.0 mm 时对应 10.7 GHz 处的最低反射损耗值为−32.6 dB。本研究制备的 $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ 复合微波吸收材料兼具较强的介电损耗能力和磁损耗能力，开辟了赤泥的综合利用新途径，助推碳中和、碳达峰目标的实现。





关键词: 赤泥; 钛酸钡; 固相反应; 复合微波吸收材料

中图分类号: TB34　　**文献标识码:** A

Fabrication and electromagnetic wave absorption properties of $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ composites from red mud

LI Guomin[1,*], LI Lingxiao[1], DU Xiuning[1], JIA Kun[2], ZHANG Kewei[1], LIANG Liping[1,*]

[1] School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;
[2] Thirty-third Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030032, China

Abstract: To achieve the resource utilization of red mud, this work prepares $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ composite microwave absorbing materials using red mud as the iron source and soluble starch as the carbon source, employing sol-gel and solid-state reaction methods. First, a $BaTiO_3$ precursor sol is obtained through the sol-gel process using titanium butoxide and barium acetate, which is then mixed uniformly with red mud and soluble starch. During the solid-state reaction, Fe_2O_3 in the red mud undergoes *in situ* carbothermic reduction to form Fe_3O_4 and Fe, which are evenly distributed within the composite, and the $BaTiO_3$ exhibits a needle-like morphology. Experimental results show that by adjusting the solid-state reaction temperature and the raw material ratio, the phase composition, microstructure, and microwave absorption performance of the composites can be optimized. When the temperature is 700 ℃, RmBTS-700-1.2 exhibits a minimum reflection loss of −16.0 dB at a coating thickness of 2.0 mm, with an effective absorption bandwidth of 3.0 GHz. Meanwhile, RmBTS-700-1.8 achieves a

Received: 2025-02-28; Revised: 2025-03-31

Foundation items: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51802212), the Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Shanxi Province (YDZJSX2024D057, YDZJSX2022B017), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (202203021211188, 202103021223453), Shanxi Postgraduate Practice and Innovation Project (2024SJ307).

国家自然科学基金(51802212)，中央引导地方科技发展资金项目(YDZJSX2024D057, YDZJSX2022B017)，山西省自然科学基金(202203021211188, 202103021223453)和山西研究生实践创新项目 (2024SJ307) 资助

* Corresponding author.　E-mail: ligm@tyust.edu.cn, liangliping@tyust.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0013　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0076

minimum reflection loss of −32.6 dB at 10.7 GHz under the same coating thickness. The $Fe_xO_y/BaTiO_3/C$ composite microwave absorbing materials prepared in this study exhibit both strong dielectric loss and magnetic loss capabilities, providing a new approach for the comprehensive utilization of red mud and contributing to the realization of the carbon neutrality and carbon peak goals.

Key words: red mud; barium titanate; solid-phase reaction; composite microwave absorbing material

随着现代科学技术的飞速发展,电磁污染问题日益严重,因此,研发出能够对电磁波进行吸收和衰减的微波吸收材料已成为当前科研人员关注的焦点。微波吸收材料能够通过自身损耗与衰减机制将进入其内部的电磁波转化为热能和其他形式的能量[1]。根据损耗机制,分为电导型吸波材料、电介质型吸波材料和磁介质型吸波材料[2]。电导型吸波材料通常具有较高的电导率,如碳纤维、石墨烯、碳纳米管等。当电磁波入射到材料表面时,材料中的自由电子发生相互碰撞,产生电阻损耗[3−5]。而电介质型吸波材料能够依靠自身的极化弛豫过程对入射电磁波进行衰减,钛酸钡、碳化硅、氧化锌等都是常见的电介质型吸波材料[6−9]。另外,以铁氧体、羰基铁等为代表的磁介质型吸波材料则通过涡流损耗与磁滞损耗等机制对入射电磁波产生损耗[10−11]。

单一组分的微波吸收材料仅靠一种损耗机制很难达到“涂层厚度薄、质量轻、吸收频带宽、反射损耗强”的良好吸收效果,因此,将介电组分与磁性组分进行复合,制备具有多种损耗机制的复合微波吸收材料成为当前研究热点[12]。王乐瑶等[13]采用静电纺丝法将 $BaTiO_3$ 纳米颗粒与碳纤维前驱体进行复合,经过高温碳化过程制备了 $BaTiO_3$/CNFs 复合吸波织物,实现了复合材料阻抗匹配的合理调节。在 2.3 mm 涂层厚度下,该复合材料的最低反射损耗值 (RL_{min}) 高达−61.7 dB, 有效吸收带宽 (*EAB*) 可达 8.5 GHz。Zhang 等[14]在碳纳米管和石墨烯基体上成功负载了中空 Fe_3O_4 纳米粒子,制备得到的 CNTs/Fe_3O_4/rGO/C 复合材料兼顾了介电损耗与磁损耗,当涂层厚度为 1.9 mm 时, RL_{min} 达到了−54.4 dB。

碳纤维、碳纳米管、石墨烯等原料的价格较为昂贵,限制了其实际应用,为了降低复合微波吸收材料的制备成本,科研人员利用煤基固废、生物质碳等原料作为替代碳源,制备了性能较优的复合吸波材料。Li 等[15]以煤矸石和硝酸铁分别作为碳源和铁源,采用浸渍法和造粒技术,经过原位碳热还原反应制备了 FeG 复合吸波材料,在涂层厚度为 2.0 mm 时的 RL_{min} 达−41.9 dB, 且 *EAB* 为 4.1 GHz。课题组前期以煤气化残渣为碳基载体,通过湿化学浸渍法和焙烧处理,制备了负载 Fe_3O_4 和 Fe 的复合吸波材料,当涂层厚度为 2.0 mm 时, RL_{min} 为−25.3 dB 且 *EAB* 为 3.8 GHz[16]。

在当前对于复合微波吸收材料的研究中,磁损耗组分的来源大多以金属无机盐或者有机盐类为主。为了进一步降低复合吸波材料的制备成本,寻求一种廉价、易得的磁性组分替代品势在必行[17]。赤泥是从铝土矿中提炼氧化铝的过程中所产生污染性废物,对其进行长期堆的处置方式会造成空气、水体、土壤等的巨大污染[18]。赤泥因其富含 Fe_2O_3 而呈现红褐色,并因此得名。基于此,赤泥有望作为低成本铁源替代传统化学试剂[19]。

本研究以赤泥作为铁源,钛酸四丁酯和乙酸钡分别作为钛源和钡源,可溶性淀粉作为碳源,通过溶胶凝胶法和高温固相反应制备了 Fe_xO_y/$BaTiO_3$/C 复合微波吸收材料。在固相反应过程中,可溶性淀粉转化生成的炭可将赤泥中的 Fe_2O_3 逐渐还原为 Fe_3O_4 和 Fe, 作为磁损耗组分,反应生成的 $BaTiO_3$ 以及剩余炭则是作为介电组分。为了进一步优化材料的微波吸收性能,通过改变原料配比来调节复合材料中介电组分的负载量,进而对材料的电磁特性进行调控。研究思路不仅可以实现复合微波吸收材料的低成本制备,同时也为赤泥的资源化利用提供了一种新路径。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验中所需的材料与试剂如下: 赤泥,取自国家电投集团山西铝业有限公司,其化学组成为 Fe_2O_3 (43.4%)、 Al_2O_3 (19.1%)、 SiO_2 (18.4%)、Na_2O (5.8%)、TiO_2 (4%)、CaO (2.6%) 以及其他组分 (6.8%); 无水乙醇、钛酸四丁酯、冰乙酸、可溶性淀粉、乙酸钡均为分析纯,购买于中国国药集团化学试剂有限公司; 去离子水为实验室自制。

1.2 样品的制备

将赤泥粉团置于烘箱中,经 120 ℃ 干燥后,利用球磨机对其进行球磨 2 h 处理,并经 120 目标准筛进行筛分得到粒径均一的赤泥粉体。在锥形瓶中依次加入 2.9 g 钛酸四丁酯、2.0 mL 冰乙酸和

10.0 mL 无水乙醇, 接着将质量浓度为 0.6 g/mL 的乙酸钡溶液缓慢加入其中, 磁力搅拌至溶胶化; 下一步在溶胶中加入 2.4 g 可溶性淀粉与 2.4 g 赤泥粉体并混合均匀, 室温下静置陈化得到凝胶, 凝胶经 80 ℃ 干燥 8 h 得到复合材料的前驱体。将前驱体研磨后置于 KBF1700 管式炉内, 在氩气气氛下焙烧 2 h, 温度为 400−1000 ℃, 升温速率为 5 ℃/min, 将样品随炉冷却得到 $Fe_xO_y/BaTiO_3$/C 复合材料。对不同焙烧温度下得到的产物进行物相、形貌与吸波性能进行分析, 确定 Fe_3O_4、Fe 组分的生成温度, 进一步改变原料配比, 探究介电组分 $BaTiO_3$ 的负载量对产物结构与性能的影响。为了方便后续研究, 将样品命名为 RmBTS-*t*-*c*, 其中, *t* 代表固相反应温度, *c* 代表原料中钛酸四丁酯与赤泥的质量比。

1.3 样品表征与测试

借助荷兰飞利浦分析仪器公司型号为 MiniFlex-600 的 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相组成进行表征; 采用英国雷尼绍公司型号为 In-Via 的拉曼 (Raman) 光谱仪对样品中碳的状态进行表征; 利用英国岛津公司型号为 Amicus 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对于样品中不同元素的化学价态进行分析; 采用日立科学仪器 (北京) 有限公司型号为 S-4800 的扫描电子显微镜 (SEM) 及其能谱仪 (EDS) 对样品的微观形貌和元素分布进行表征。

借助矢量网络分析仪 (Agilent 85050D) 对样品的电磁参数进行表征并利用同轴传输反射法对电磁参数进行测试分析。样品的测试步骤如下: 将样品粉末与石蜡按照质量比 7∶3 混合均匀并压制成内径为 3.04 mm、外径为 7.00 mm 的同心环形测试样品。利用矢量网络分析仪测定样品在室温下的传输系数 (*Γ*) 和反射系数 (*T*), 并通过公式 (1)、(2) 计算出样品在 2−18 GHz 的复介电常数 ($\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r=\mu'-j\mu''$)。基于公式 (3)−(6) 可模拟计算得到样品的反射损耗值 (*RL*)、归一化阻抗因子 (*Z*) 与本征衰减常数 (α)[20−21]。其中, Z_{in} 为电磁波垂直射入材料的输入阻抗, Z_0 为自由空间内的阻抗, *d* 为材料的涂层厚度, *f* 为电磁波频率。

$$\Gamma=\frac{Z_{in}-Z_0}{Z_{in}+Z_0}=\frac{\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}-1}{\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}+1} \quad (1)$$

$$T=\exp(-j\omega d\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}) \quad (2)$$

$$RL(\mathrm{dB})=20\lg|(Z_{in}-Z_0)/(Z_{in}+Z_0)| \quad (3)$$

$$Z_{in}=Z_0(\mu_r/\varepsilon_r)^{1/2}\tanh\left[j(2\pi fd/c)(\varepsilon_r\mu_r)^{1/2}\right] \quad (4)$$

$$Z=|Z_{in}/Z_0|=\left|(\mu_r/\varepsilon_r)^{1/2}\tanh\left[j(2\pi fd/c)(\varepsilon_r\mu_r)^{1/2}\right]\right| \quad (5)$$

$$\alpha=\left(\frac{\sqrt{2}\pi f}{c}\right)\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')+\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')^2+(\varepsilon'\mu''+\varepsilon''\mu')^2}} \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 物相组成与微观结构分析

钛酸四丁酯在酸性条件下与水发生水解, 生成 $Ti(OH)_4$ 和 C_4H_9OH, 构成 Ti-O-Ti 网络结构, 在溶液中引入乙酸钡水溶液后, Ba^{2+}随即嵌入 Ti-O-Ti 网络结构中, 缓慢形成无定形态的 $BaTiO_3$ 前驱体凝胶, 同时释放出乙酸和水[22], 上述过程所涉及的化学反应如式 (7)、(8) 所示。

$$Ti(OC_4H_9)_4+4H_2O\rightarrow Ti(OH)_4+4C_4H_9OH \quad (7)$$

$$Ti(OH)_4+Ba(CH_3COOH)_2\rightarrow BaTiO_3+2CH_3COOH+H_2O \quad (8)$$

图 1(a) 为样品 RmBTS-*t*-1.2 (*t* = 400−1000) 的 XRD 谱图, 当固相反应温度为 400−500 ℃ 时, 复合材料在 2θ = 33.2°、35.7°及 54.2°附近的衍射峰归属于 Fe_2O_3 (JPDS No.85-0599) 的 (121)、(−101) 及 (132) 晶面。同时, 复合材料在 2θ = 23.1°、27.3°及 29.7°附近的衍射峰归属于 $NaAlSiO_4$ (JPDS No.99-9983)。随着固相反应温度升高到 600 ℃, 前驱体中的无定形 $BaTiO_3$ 开始结晶, 在 2θ =31.4°、38.6°及 44.9°附近开始出现新的衍射峰, 对应于 $BaTiO_3$ (JCPDS No.31-0714) 的 (110)、(111)、(200) 晶面。当固相反应温度为 600−700 ℃ 时, 复合材料中的 Fe_2O_3 逐渐转化成为 Fe_3O_4, 2θ =35.7°、57.6°及 63.2°附近的衍射峰开始出现并尖锐, 对应于 Fe_3O_4 (JCPDS No.75-0449) 的 (311)、(511)、(440) 晶面。随着反应的继续进行, Fe_3O_4 的衍射峰逐渐变弱, 同时 Fe (JCPDS No. 87-0721) 的衍射峰逐渐加强。$BaTiO_3$ 的特征峰更加尖锐, 表明 $BaTiO_3$ 组分结晶度的升高, 固相反应过程中所涉的主要化学反应如式 (9)、(10) 所示[23]。

$$6Fe_2O_3(s)+C(s)=4Fe_3O_4(s)+CO_2(g) \quad (9)$$

$$Fe_3O_4(s)+2C(s)=3Fe(s)+2CO_2(g) \quad (10)$$

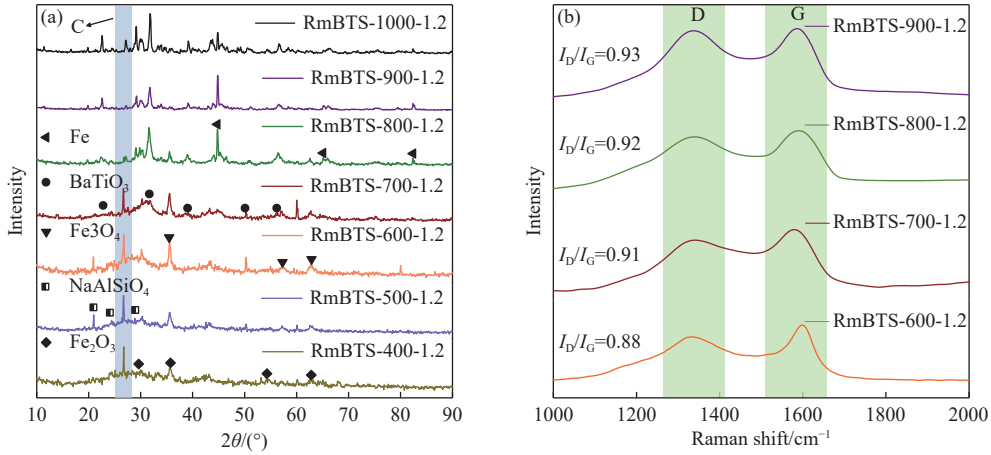


图 1　样品 RmBTS-*t*-1.2 (*t*=400−1000)的 XRD 谱图(a)和样品 RmBTS-*t*-1.2 (*t*=600−900)的拉曼光谱谱图(b)

Fig. 1　XRD patterns (a) of RmBTS-*t*-1.2 (*t*=400−1000) and Raman spectra (b) of RmBTS-*t*-1.2 (*t*=600−900)

为了进一步探讨样品中碳的存在状态，借助 Raman 对 RmBTS-*t*-1.2 (*t*=600−900) 进行分析，结果如图 1(b) 所示。四种样品在 1350 和 1580 cm^{-1} 处都出现了 D 峰和 G 峰，证明了经过碳热还原反应后，材料中仍然有炭剩余。D 峰与 G 峰的相对强度比 (I_D/I_G) 可用来反映材料中炭的石墨化程度，随着固相反应温度的升高，样品的 I_D/I_G 值从 0.88 升高至 0.93，表明了炭材料的石墨化度降低[24]，即高温碳热还原反应破坏了其有序结构，样品中炭缺陷变多，炭的无序度增加，导致 D 峰强度上升，与 XRD 结果基本一致。复合材料中的 C 与 $BaTiO_3$、含铁组分构成导电网络，有助于材料的电导损耗，同时，材料中炭缺陷的增加可以提供更多的活性位点，加强材料的偶极子极化，从而促进材料的极化损耗[25]。

图 2 给出了材料 RmBTS-900-1.2 的 XPS 谱图，其中，图 2(a) 为全谱谱图。样品在 285.0、530.2 eV 附近的峰位可分别对应于 C 1*s* 和 O 1*s*[26]。图 2(b)−(d) 分别为元素 Ti、Ba、Fe 的 XPS 局部放大图。其中，结合能在 458.5 和 460.0 eV 附近的峰可归于 Ti $2p_{3/2}$ 与 Ti $2p_{1/2}$ 峰；在 795.2、780.0 eV 处的峰位可对应于 Ba $3d_{3/2}$ 和 Ba $3d_{5/2}$[27]。从图 2(d) 可以看出，位于 707.1 和 720.0 eV 附近的特征峰分别对应于 Fe $2p_{3/1}$ 与 Fe $2p_{1/2}$ 的结合能[28]。同时，在 710 eV 附近没有出现 Fe $2p_{3/2}$ 的特征峰，说明材料 RmBTS-900-1.2 中不含有 $BaFeO_3$，进一步证明了材料中的含 Ba 物相为 $BaTiO_3$。

图 3 为样品 RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 的扫描电镜照片。当固相反应温度为 700 ℃ 时，从照片中可以观察到 $BaTiO_3$ 纳米棒[29](如图 3(b) 黄色线框)和 Fe_3O_4 颗粒(如图 3(b) 绿色线框)均匀分布在基体表面。样品表面颗粒比较粗糙，可能是由于可溶性淀粉热解产生的无定形碳形成网络，覆盖在 $BaTiO_3$ 纳米棒与 Fe_3O_4 颗粒表面。这种网络有助于样品电导损耗的提高，优化了材料的阻抗匹配[30]。在碳热还原反应中所释放的气体也促进了材料内部孔隙的形成，有利于电磁波在材料内部的多重散射和反射。相比较而言，RmBTS-900-1.2 的结构更加致密，$BaTiO_3$ 晶粒尺寸明显增大，针棒状结构更加清晰(如图 3(d) 黄色线框)，结晶度明显提高[31]。同时，碳热还原生成的 Fe 颗粒均匀分散在基体上(如图 3(d) 绿色线框)。图 4 为样品 RmBTS-700-1.2 的元素 mapping 结果，可见基体赤泥中的 Si、Al、Na 元素呈现均匀分布，Fe 元素和 O 元素基本呈现均匀分布，同时 Fe 元素少量区域呈现局部聚集现象，形成 Fe_3O_4 颗粒的均匀分布状态；Ba 元素与 Ti 元素分布区域重合，形成 $BaTiO_3$相；C 元素以无定形网络结构覆盖于 Fe_3O_4 和 $BaTiO_3$ 颗粒表面，形成众多有效界面 (如 C/$BaTiO_3$、C/Fe_3O_4 等)。当电磁波入射材料时，材料内部的电荷在界面处的迁移速率产生差异，电荷呈现非均匀分布，导致界面处的电荷堆积、电子跃迁和局部电场效应加强[32]，产生界面极化，有助于材料吸波性能的提升[33]。

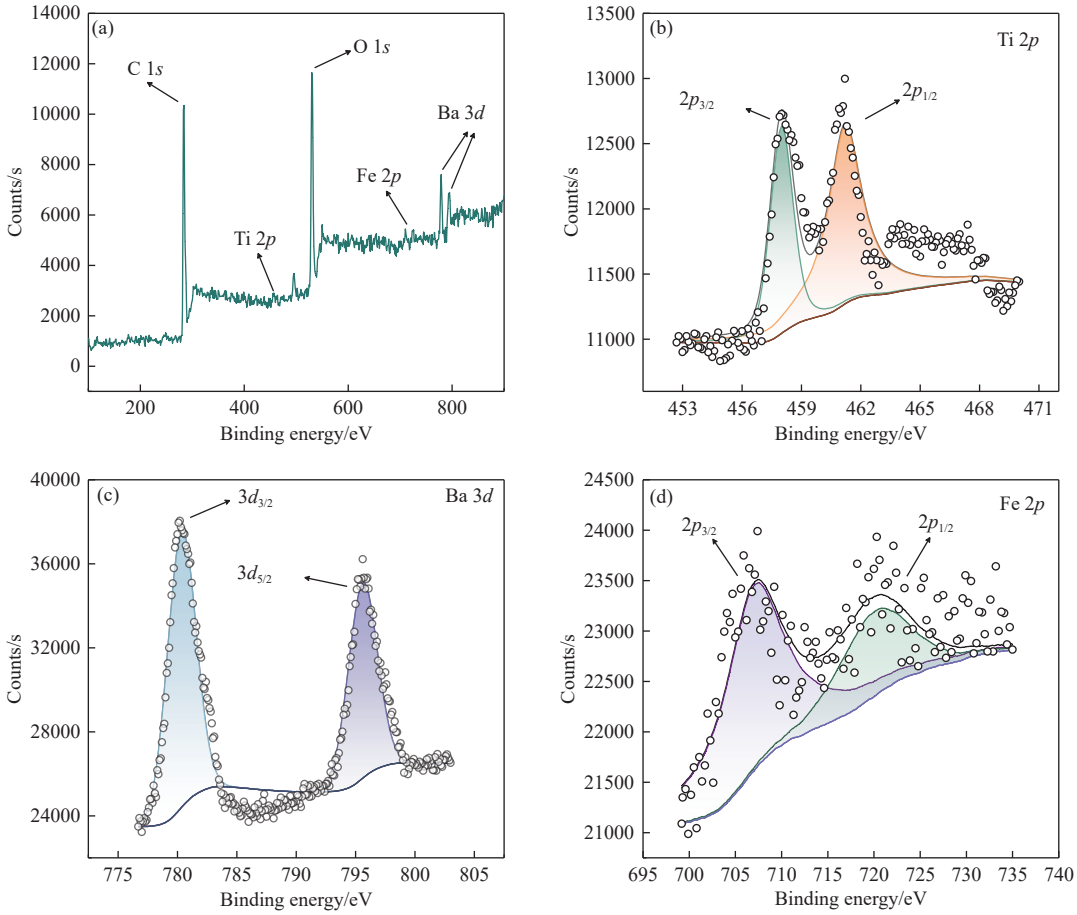
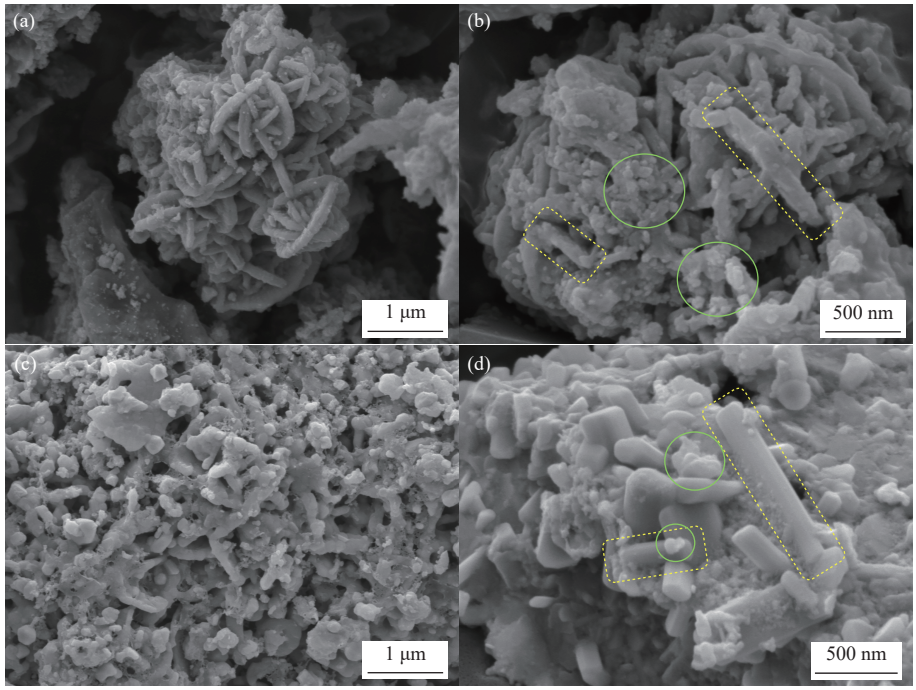


图 2　RmBTS-900-1.2 的 XPS 谱图(a)及不同元素 Fe 2*p* (b)、Ba 3*d* (c)、Ti 2*p* (d)的局部放大

Fig. 2　XPS pattern of RmBTS-900-1.2 (a) and detail enlargement pattern of different elements, Fe 2*p* (b), Ba 3*d* (c), Ti 2*p* (d)



(a), (b): RmBTS-700-1.2; (c), (d): RmBTS-900-1.2.

图 3　样品的 SEM 图像

Fig. 3　The SEM images of samples

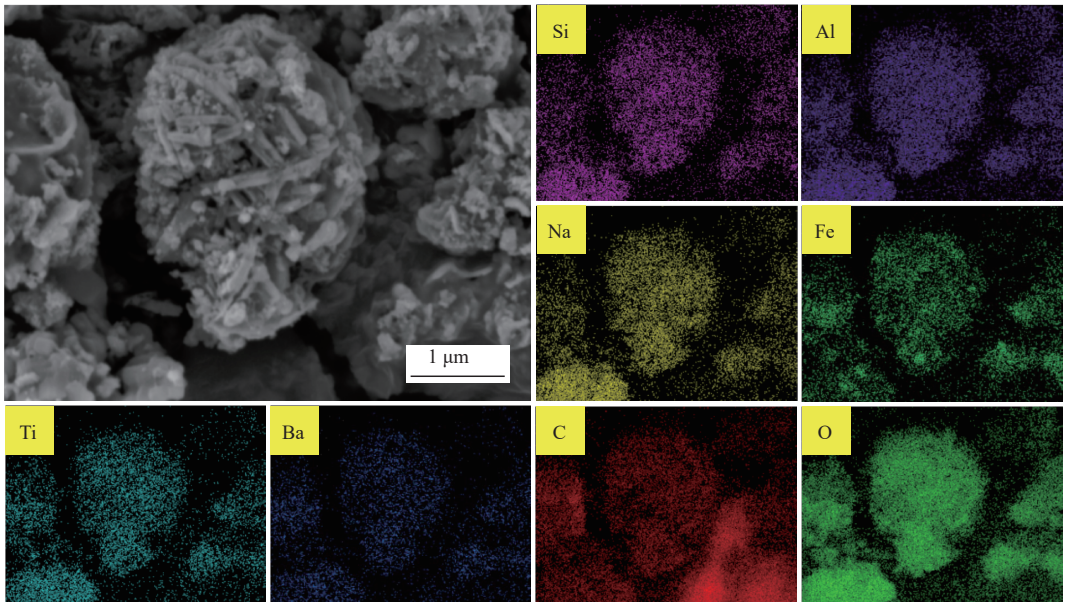
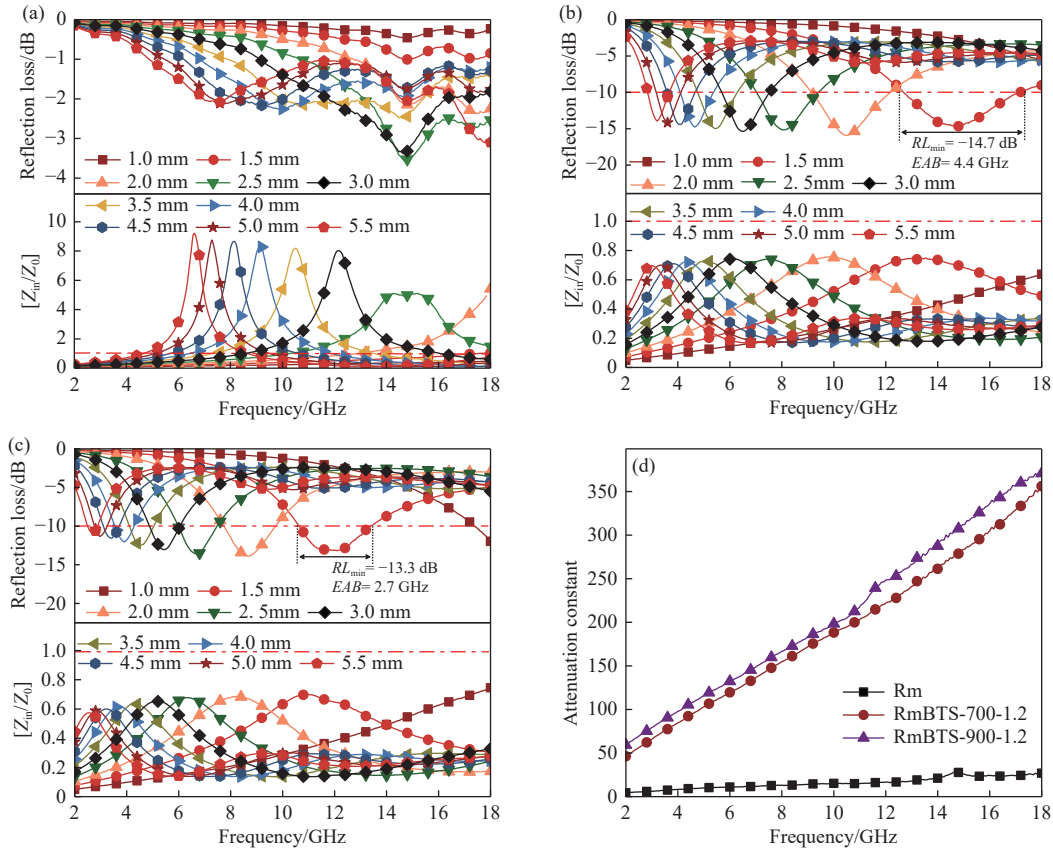


图 4　RmBTS-700-1.2 的元素分布图像

Fig. 4　The elemental mappings of RmBTS-700-1.2

2.2　微波吸收性能评价

电磁波吸收材料的吸波性能可以通过归一化阻抗因子 ($Z = Z_{in}/Z_0$)、反射损耗值 (RL) 及本征衰减常数 (α) 来表征。图 5(a)−(d) 给出了赤泥 (Rm)、RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的三个参数在不同涂层厚度下随频率的变化。



(a): Rm; (b): RmBTS-700-1.2; (c): RmBTS-900-1.2; (d): attenuation constant (α) curves.

图 5　样品的反射损耗(RL)曲线和归一化阻抗因子(Z)曲线

Fig. 5　Reflection loss (RL) curves, impedance-matching characteristic (Z) curves for samples

其中, 归一化阻抗因子 Z 可以反映材料的阻抗匹配程度, Z 值越接近 1, 表示材料具有良好的阻抗匹配度, 意味着更多的电磁波能够进入材料内部而被衰减[34]。Rm 的阻抗因子在不同的涂层厚度下均大于 1, 即赤泥的阻抗失配严重, 这种现象在引入介电组分 C 及 $BaTiO_3$ 之后得到有效调节, 明显可见 RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 的 Z 值接近 1。反射损耗值 (RL) 反映了吸波材料对入射电磁波的损耗能力。当 RL 值低于−10 dB 时, 对应于 90% 以上的吸波效率, 并将达到有效吸波的频率范围称为有效吸收带宽 (EAB)[35]。从图 5(a)−(c) 可知, Rm 的 RL 值在 2−18 GHz 均高于 −4.0 dB, 显示出较差的反射损耗能力, 而 RmBTS-700-1.2 在涂层厚度为 1.5 mm 时的最小反射损耗值 (RL_{min}) 为−14.7 dB, EAB 达到 4.4 GHz, 当涂层厚度为 1.5 mm 时, RmBTS-900-1.2 在 11.6 GHz 处的 RL_{min} 为−13.3 dB, EAB 为 2.7 GHz。相较于赤泥, RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 拥有更低的反射损耗值与更宽的有效带宽。除 Z 值与 RL 值之外, 本征衰减常数 (α) 也是反应材料微波吸收性能的参数。如图 5(d) 所示, Rm 的 α 值明显低于其余两种样品, 表现出较差的电磁波衰减能力, RmBTS-700-1.2 的 α 值略低于 RmBTS-900-1.2 的 α 值, 综上分析可知, 材料的微波吸收性能是由其阻抗匹配特性与本征衰减特性共同决定的。

为更进一步探讨样品的微波吸收机理, 图 6 给出了三种样品的复介电常数 ($\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r=\mu'-j\mu''$) 随频率的变化。

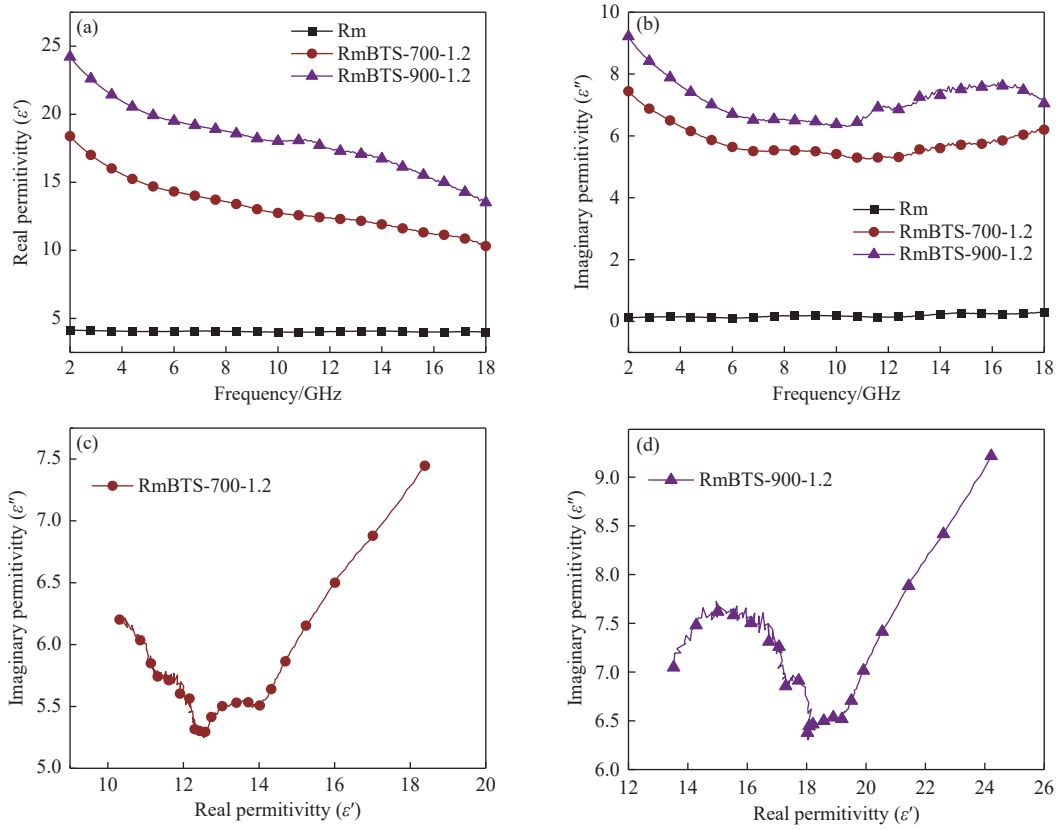


图 6　Rm、RmBTS-t-1.2 (t=700、900)的介电常数实部(a)与虚部(b)随频率的变化及样品 RmBTS-t-1.2 的 Cole-Cole 曲线: t=700 (c); t=900 (d)

Fig. 6　Frequency dependence curves of the real part (a) and imaginary part (b) of permittivity constant for Rm and RmBTS-t-1.2 (t=700, 900) and Cole-Cole plots of sample RmBTS-t-1.2: t=700 (c); t=900 (d)

图 6(a)、(b) 分别为样品介电常数实部 (ε') 和虚部 (ε'') 曲线, 其中, ε'表示样品对电能的存储能力, ε''表示样品对电能的损耗能力[36]。其中, Rm 的 ε'值稳定在 4.0 左右, 而 RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的 ε'值则分别在 10.3−18.4 与 13.5−24.2 波动, 呈现频散现象, 符合介电材料的典型特征[37]。样品 Rm、RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的 ε''值分别在 0.1−0.3、5.3−7.4 及 6.4−9.2 浮动, RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的 ε'值和 ε''值都明显高于 Rm 的 ε'值和 ε''值, 进一步证实 C 与

$BaTiO_3$ 组分的引入显著提升了材料的介电损耗能力。同时, RmBTS-700-1.2 的 ε'值和 ε''值均略低与 RmBTS-900-1.2 的 ε'值和 ε''值, 这可能是由于 RmBTS-900-1.2 内部的炭缺陷更多、无序度更高引起的。过多的炭缺陷和无序结构为材料的极化过程提供了更多的中心位点, 从而加剧了电荷在炭缺陷和界面处的局部积累, 增强了材料的极化能力, 有效提升了材料的介电性能[38]。图 6(c) 与图 6(d) 展示了 RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 的 Cole-Cole 曲线, 便于揭示材料中漏导损耗与极化损耗在介电损耗机制中的作用。根据 Debye 弛豫方程[39], Cole-Cole 曲线上每一个半圆都代表一次德拜弛豫过程, 两种样品均存在多个 Cole-Cole 半圆, 表明样品内部存在多次弛豫极化现象[40]。在电磁波的作用下, 材料内部的极性分子(如 $BaTiO_3$ 等) 中的正负电荷中心发生位移, 形成电偶极矩, 对电磁波能量产生消耗, 加剧了材料的偶极子极化损耗[41]; RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 的 Cole-Cole 曲线末端都有明显的线性拖尾, 意味着由碳组分构成的导电网络为材料提供了较为显著的漏导损耗[42]。

除介电损耗之外, 磁损耗也是电磁波吸收材料的工作机理之一。图 7(a) 和图 7(b) 分别为 Rm、RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的相对复磁导率实部 (μ') 及虚部 (μ'') 曲线。

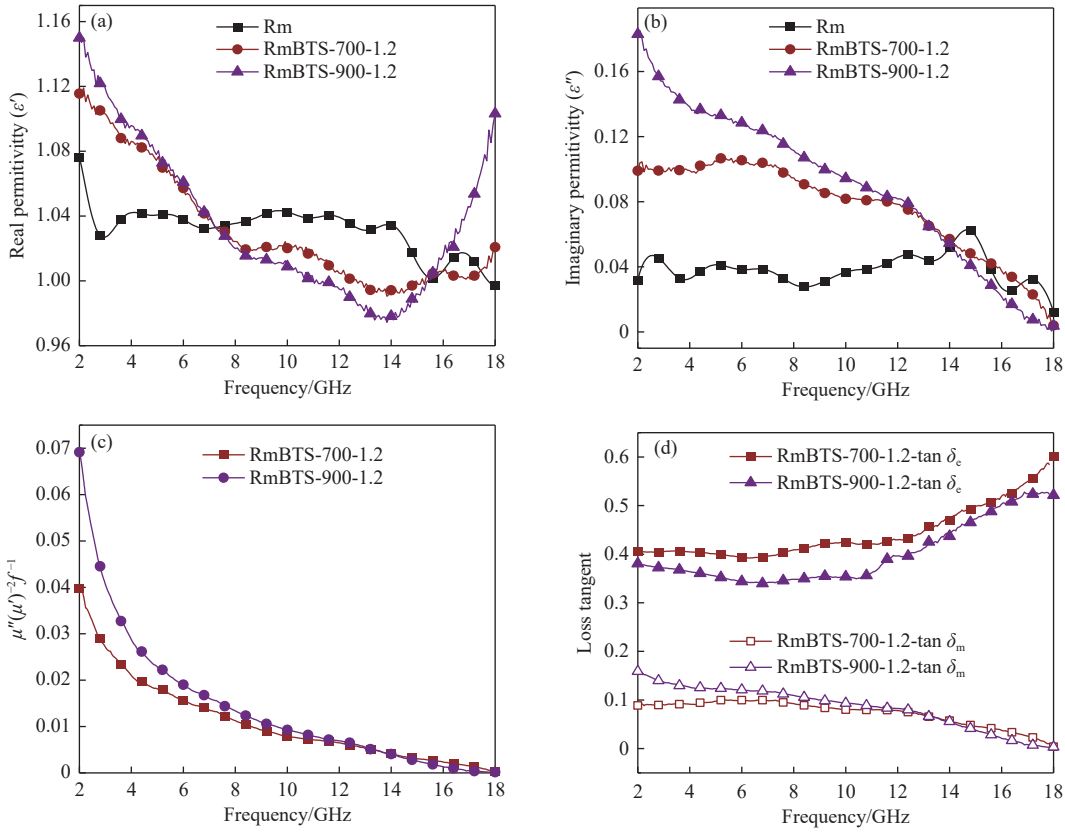


图 7　RmBTS-*t*-1.2 (*t*=700、900)的磁导率实部(a)与虚部(b)随频率的变化、$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 曲线(c)及损耗正切值曲线(d)

Fig. 7　Frequency dependence curves of the real part (a) and imaginary part (b) of permeability constant for RmBTS-*t*-1.2 (*t*=700、900), $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ curves (c) and loss langent curves (d) for samples RmBTS-*t*-1.2 (*t*=700, 900)

与介电常数类似, μ'与 μ''值分别反映微波吸收材料的磁存储能力和磁损耗能力[43]。三种样品的 μ'值分别在 1.00−1.07、0.99−1.11 和 0.97−1.15 变化, 而 μ''值则在 0.01−0.04、0.01−0.11 以及 0.01−0.19 变化, 相比于 Rm, RmBTS-700-1.2 与 RmBTS-900-1.2 的磁损耗能力皆有一定程度的提升。同时发现, 三种样品的 μ'和 μ''曲线均在 5.1、12.3 和 16.0 GHz 附近出现波动。图 7(c) 为 RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的 $C_0(C_0=\mu''(\mu')^{-2}f^{-1})$ 曲线, C_0 值是判断涡流损耗是否参与材料磁损耗的重要参数[44], 图 7(c) 显示, RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-900-1.2 的 C_0 曲线在低频范围内随频率的升高而快速下降, 在高频范围内则下降速率较慢。此外, 材料的磁损耗机制涉及磁滞损耗、畴壁共振、涡流损

耗、自然共振与交换共振，而畴壁共振通常出现在 1−100 MHz 的频率，磁滞损耗通常在弱电磁场下产生，在本研究中暂不讨论[45]。因此，三种样品的 μ'和 μ''曲线在 5.1 GHz 处的波动现象可用自然共振机制解释，而在 12.3 与 16.0 GHz 处的波动可归因于交换共振[46]。样品 RmBTS-700-1.2、RmBTS-900-1.2 的损耗正切值曲线 ($\tan\delta_e$ 及 $\tan\delta_m$) 如图 7(d) 所示。两种样品的 $\tan\delta_e$ 曲线均在 $\tan\delta_m$ 曲线之上，表明两种样品都以介电损耗为主。

2.3 介电组分负载量对吸波性能的影响

为了进一步探讨介电组分 $BaTiO_3$ 负载量对复合材料微波吸收性能的影响，选定固相反应温度为 700 ℃，通过改变原料赤泥与乙酸钡、钛酸四丁酯的质量比，从而对 $BaTiO_3$ 的负载量进行调节，并对复合材料物相组成、微观形貌及其电磁特性进行分析，进一步优化 RmBTS-700-*c* 的微波吸收性能。

图 8(a) 为 RmBTS-700-*c* (c = 0.6、1.2、1.8) 的 XRD 谱图，可知产物的主要物相仍为 $BaTiO_3$、C 和 Fe_3O_4。发现 RmBTS-700-0.6 的 XRD 谱线上出现了可归属于 Fe 的衍射峰，推测是由于原料中炭的相对质量分数增加而引起碳热还原反应加剧，进一步推动 Fe_3O_4 还原为 Fe。同时，随着 $BaTiO_3$ 负载量的增加，其在 2θ = 31.4°、38.6°、44.9°附近的衍射峰变得更加尖锐，标志着 $BaTiO_3$ 结晶度的提升。从图 8(b) 的中可以看出，材料中炭的状态随 $BaTiO_3$ 负载量的变化不大，是由于固相反应中炭组分始终过量造成的。此外，随着材料中 $BaTiO_3$ 负载量增加，样品的微观结构没有发生明显改变。

图 9(a) 所示为 RmBTS-700-0.6、RmBTS-700-1.2 和 RmBTS-700-1.8 在涂层厚度均为 2.0 mm 时的 *RL* 曲线。

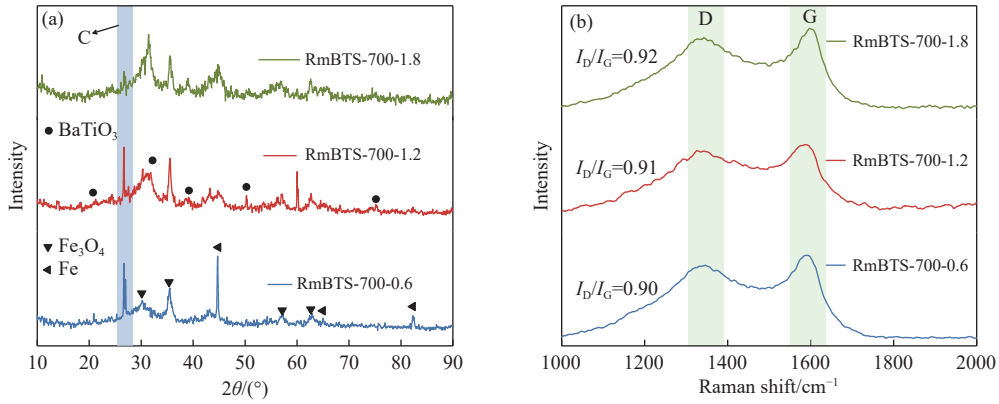


图 8　RmBTS-700-*c* (c = 0.6、1.2、1.8)的 XRD 谱图(a)和拉曼光谱图(b)

Fig. 8　XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of RmBTS-700-*c* (c = 0.6, 1.2, 1.8)

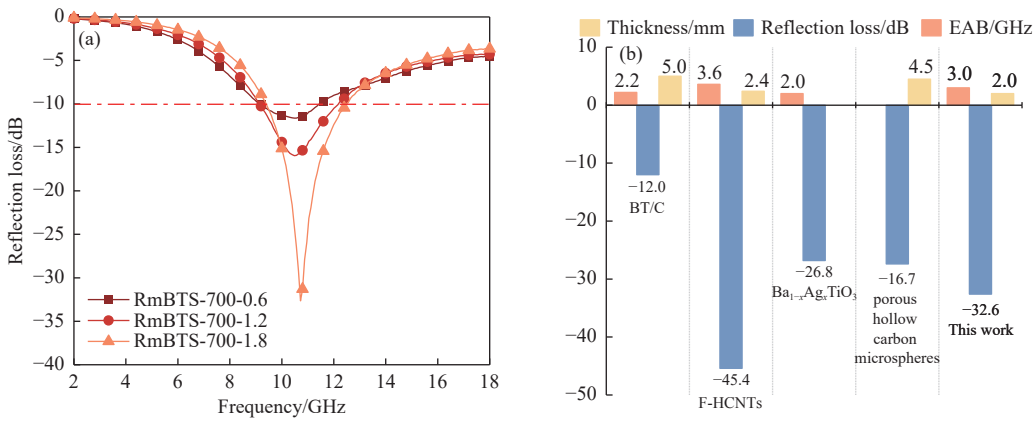


图 9　RmBTS-700-*c* (c = 0.6、1.2、1.8)在 2.0 mm 涂层厚度下的反射损耗曲线(a)及与其他复合材料的微波吸收性能对比(b)

Fig. 9　Reflection loss curves for RmBTS-700-*c* (c = 0.6, 1.2, 1.8) with a 2.0 mm coating thickness (a) and microwave absorption performance comparison with other composite microwave absorbing materials (b)

图 9(a)可知，RmBTS-700-0.6 在 10.6 GHz 处的 RL_{min}=−11.6 dB，*EAB* 为 2.2 GHz，RmBTS-700-1.2 的 RL_{min} 值为−16.0 dB，*EAB* 达到 3.0 GHz，而 RmBTS-700-1.8 在 10.6 GHz 处的 RL_{min}=−32.6 dB，*EAB* 为 3.0 GHz。相比之下，RmBTS-700-1.8 显示出较为优异的微波吸收性能，证明 $BaTiO_3$ 负载量的提高可以对材料的介电性能起到良好的调控作用。图 9(b)罗列出已公开复合材料的微波吸收性能[13,14,42,47]，对比发现，本研究所制备的 Fe_xO_y/$BaTiO_3$/C 复合材料具有低成本、制备工艺相对简便的优势，为高值化利用赤泥与低成本制备复合微波吸收材料提供了一种可行的方案。

2.4 微波吸收机理

Fe_xO_y/$BaTiO_3$/C 复合材料的微波吸收机理如图 10 所示。首先，随着固相反应温度的升高和碳热还原反应的推进，赤泥中的 Fe_2O_3 被逐步还原为 Fe_3O_4 和 Fe，经过溶胶-凝胶和固相反应过程产生的 $BaTiO_3$ 均匀负载在赤泥的 $NaAlSiO_4$ 基体上。可溶性淀粉热解为无定形碳，覆盖于 $NaAlSiO_4$ 基体、Fe_3O_4/Fe 颗粒与 $BaTiO_3$ 颗粒上，形成导电网络，有助于提升复合材料的漏导损耗。其次，多相体系(C、Fe_3O_4/Fe、$BaTiO_3$)中存在大量电导率不同的有效界面，导致电荷在相界面处积累，从而引起界面极化[48]。同时，碳热还原反应过程中对于材料中碳的消耗造成了大量炭缺陷，提供了许多活性位点，在外加电磁场下，电荷在这些缺陷处富集，有助于材料的偶极子极化，与界面极化共同推进材料的极化损耗[49]。此外，材料中的 Fe_3O_4、Fe 组分提供的磁损耗可以与介电损耗协同作用，优化了阻抗匹配特性，进而对入射电磁波起到较高的衰减作用。

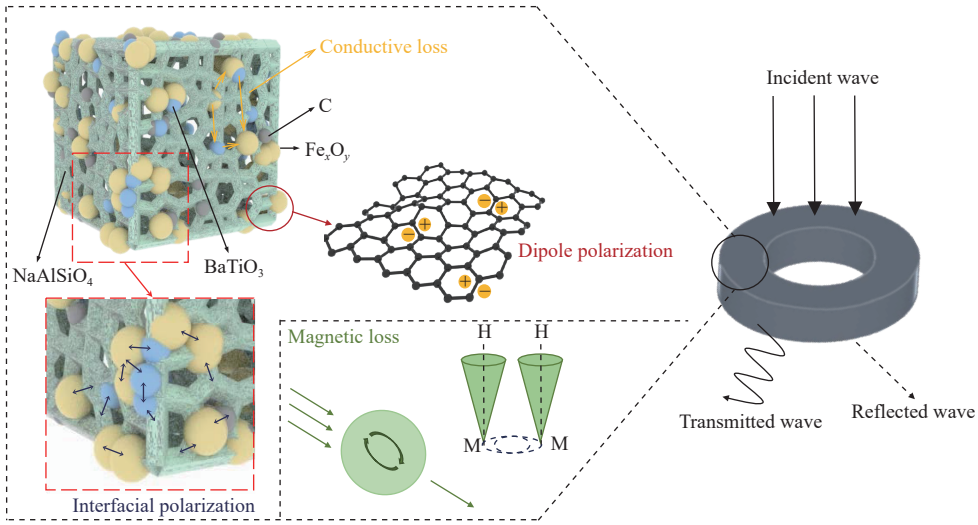


图 10　Fe_xO_y/$BaTiO_3$/C 复合材料的微波吸收机理示意图

Fig. 10　Schematic of the microwave absorbing mechanism for Fe_xO_y/$BaTiO_3$/C composites

3　结　论

本研究回收利用赤泥作为铁源，采用溶胶-凝胶法与碳热还原法制备了 Fe_3O_4/$BaTiO_3$/C 及 Fe/$BaTiO_3$/C 复合微波吸收材料，通过优化固相反应温度与原料配比控制复合材料的物相组成，进而对材料的微波吸收性能进行调控。RmBTS-700-1.8 在涂层厚度为 2.0 mm 时 *EAB* 达 3.0 GHz，RL_{min} 为−32.6 dB。复合材料良好的吸波性能归因于介电组分 $BaTiO_3$、C 与磁性组分 Fe_3O_4/Fe 之间的协同作用，使得材料兼具优异的阻抗匹配特性和衰减能力。本研究思路不仅实现了复合微波吸收材料的低成本制备，而且开辟了赤泥的高值化和资源化利用途径。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突

参考文献

[1] 谭俊杰, 赵国梁, 徐晨. 陶瓷基吸波复合材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(5): 849−863.
(TAN Junjie, ZHAO Guoliang, XU Chen. Progress of ceramic-based composites for microwave absorption[J]. J Ceram, 2023, 44(5): 849−863.)

[2] MOHAPATRA P P, SINGH H K, DOBBIDI P. Advancements in electromagnetic microwave absorbers: Ferrites and carbonaceous materials[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2025, 337: 103381.

[3] ZHANG S Y, LI W L, WU H J, et al. Multi-optimized flexible graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/ferroferric oxide nanopaper with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2023, 6(5): 154.

[4] SHI S H, MOU P P, WANG D, et al. Co/carbon nanofiber with adjustable size and content of Co nanoparticles for tunable microwave absorption and thermal conductivity[J]. J Mater, 2024, 10(1): 124−133.

[5] LIU X W, YU L H, ZHU G Z, et al. Hollow porous FeCo/Cu/CNTs composite microspheres with excellent microwave absorption performance[J]. Nano Res, 2024, 17(11): 9857−9864.

[6] 贺正义. 钛酸钡/碳复合材料的制备及吸波性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2019.
(HE Zhengyi. Preparation and microwave absorption properties of barium titanate/carbon composites[D]. Haikou: Hainan University, 2019.)

[7] MAO B X, XIA X S, QIN R R, et al. Microstructure evolution and microwave absorbing properties of novel double-layered SiC reinforced SiO_2 aerogel[J]. J Alloys Compd, 2023, 936: 168314.

[8] WANG X Y, LIANG Y, WEI S C, et al. Preparation and absorbing property analysis of ZnO-doped magnetic graphene composite material[J]. J Magn Magn Mater, 2022, 556: 169450.

[9] 邓小妹, 蒋肖, 黄俊, 等. 一维碳化硅纳米材料的制备及其电磁波吸收应用进展[J]. 聊城大学学报 (自然科学版), 2025, 38(2): 232−250.
(DENG Xiaomei, JIANG Xiao, HUANG Jun, et al. Progress in preparation and electromagnetic wave absorption application of one-dimensional silicon carbide materials[J]. J Liaocheng Univ (Nat Sci Ed), 2025, 38(2): 232−250)

[10] PAN J L, ZHANG R J, LING J, et al. Controllable preparation and microwave absorption properties of shape anisotropic Fe_3O_4 nanobelts[J]. J Mater, 2021, 7(5): 957−966.

[11] HUANG X Y, XIE G Z, XIE N Y, et al. Fabrication and microwave absorption properties of the flaky carbonyl iron/graphene oxide composite in S-band[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2023, 34(2): 109.

[12] GREEN M, CHEN X B. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption[J]. J Mater, 2019, 5(4): 503−541.

[13] 王乐瑶, 王霄寒, 吴永鹏, 等. $BaTiO_3$/碳纳米纤维网状复合吸波织物的制备及其吸波性能研究[J]. 航空材料学报, 2024, 44(5): 187−195.
(WANG Leyao, WANG Xiaohan, WU Yongpeng, et al. Preparation and wave-absorbing properties of $BaTiO_3$/carbon nanofiber mesh composite wave-absorbing fabric[J]. J Aeronautical Mater, 2024, 44(5): 187−195.)

[14] ZHANG K C, ZHANG Q, GAO X B, et al. Effect of absorbers' composition on the microwave absorbing performance of hollow Fe_3O_4 nanoparticles decorated CNTs/graphene/C composites[J]. J Alloys Compd, 2018, 748: 706−716.

[15] LI G M, MAO L T, ZHU B S, et al. Novel ceramic-based microwave absorbents derived from gangue[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 14283−14245.

[16] 力国民, 侯如愿, 毛璐涛, 等. 利用煤气化残渣构建 Fe_3O_4 和 Fe 负载的碳基复合吸波材料[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(4): 562−570.
(LI Guomin, HOU Ruyuan, MAO Lutao, et al. Fe_3O_4 and Fe loaded carbon matrix composite microwave absorbents by recycling of coal gasification residue[J]. J Fuel Chem Technol, 2023, 51(4): 562−570.)

[17] LI X, ZHANG Y, CUI J W, et al. Heterogeneous interface engineering of spindle shaped Fe/C through optimizing impedance response for enhanced microwave absorption and thermal conductivity[J]. Colloids Surf, A, 2024, 703: 135372.

[18] MI H C, YI L S, WU Q, et al. A review of comprehensive utilization of red mud[J]. Waste Manage Res, 2022, 40(11): 1594−1607.

[19] LI G M, WANG C, DU X N, et al. One-step synthesis of low-cost and high-efficiency Fe_xO_y/C composite microwave absorbents from coal char and red mud[J]. J Environ Chem Eng, 2025, 13(1): 115232.

[20] SHI Y X, LIANG B Q, GAO H, et al. Research progress on spherical carbon-based electromagnetic wave absorbing composites[J]. Carbon, 2024, 227: 119244.

[21] LI T T, WANG C, AN Y, et al. Tunable and ultraefficient microwave absorptivity in SnO_2/Sn/rGO composites via enhanced polarization effect[J]. J Alloys Compds, 2023, 930: 167250.

[22] ZANFIR A V, VOICU G, JINGA S I, et al. Low-temperature synthesis of $BaTiO_3$ nanopowders[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 1672−1678.

[23] YU Q C, DENG Y, FENG Y B, et al. Phase transformation of alumina, silica and iron oxide during carbothermic reduction of fly ash for ceramics production[J]. Metals, 2021, 11(8): 1165.

[24] ROY D, KANOJIA S, MUKHOPADHYAY K, et al. Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: Principles and case studies[J]. Bull Mater Sci, 2021, 44(1): 31.

[25] LIU J L, ZHANG S Y, QU D, et al. Defects-rich heterostructures trigger strong polarization coupling in sulfides/carbon composites with robust electromagnetic wave absorption[J]. Nano-Micro Lett, 2025, 17(1): 24.

[26] QAHTAN T F, OWOLABI T O, ALHAKAMI F S, et al. Low-energy argon ion beam irradiation for the surface modification and reduction of graphene oxide: Insights from XPS[J]. Radiat Phys Chem, 2025, 226: 112235.

[27] 涂雪松. 高介电常数 SiC@$BaTiO_3$/聚合物的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2024.
(TU Xuesong. Preparation and properties of SiC@$BaTiO_3$/polymers with high dielectric constant[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2024.)

[28] 张奇. 基于 Fe_3O_4 的钛、钌基复合纳米材料的合成及光催化性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
(ZHANG Qi. Synthesis and photocatalytic performance of Fe_3O_4-based titanium/ruthenium composite nanomaterials [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.)

[29] SURMENEV R A, CHERNOZEM R V, SKIRTACH A G,

et al. Hydrothermal synthesis of barium titanate nano/microrods and particle agglomerates using a sodium titanate precursor[J]. Ceram Int, 2021, 47(7): 8904−8914.

[30] ZHANG Z Y, YIN X Q, ZHANG F, et al. Surface morphology modulation and wave-absorbing properties of C@TiO_2 composite microspheres[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2024, 35(5): 356.

[31] TOMAR R, SURANA K, GUPTA P, et al. Tin doped barium titanate ($BaTiO_3$) synthesized through molten salt method as promising dielectric material[J]. Asian J Chem, 2021, 33(9): 2212−2218.

[32] 武志红, 李嘉仪, 李鹏, 等. 生物质衍生多孔碳基吸波材料的吸波机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(1): 161−172.
(WU Zhihong, LI Jiayi, LI Peng, et al. Absorption mechanism of biomass-derived porous carbon-based microwave absorbing materials[J]. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(1): 161−172.)

[33] WU Z H, CHANG J J, GUO X Y, et al. Honeycomb-like bamboo powders-derived porous carbon with low filler loading, high-performance microwave absorption[J]. Carbon, 2023, 215: 118415.

[34] WANG T S, WANG X G, TANG D Y, et al. Research progress of ceramic-based absorbing composite materials[J]. Acad J Sci Technol, 2023, 8(3): 24−28.

[35] JIANG B, QI C L, YANG H, et al. Recent advances of carbon-based electromagnetic wave absorption materials facing the actual situations[J]. Carbon, 2023, 208: 390−409.

[36] KIM S H, LEE S Y, ZHANG Y L, et al. Carbon-based radar absorbing materials toward stealth technologies[J]. Adv Sci, 2023, 10(32): 2303104.

[37] PENG H Y, ZHANG D, XIE Z P, et al. Recent advances in structural design of carbon/magnetic composites and their electromagnetic wave absorption applications[J]. Small, 2025: 2408570.

[38] ZHANG S J, ZHENG J J, LV C P, et al. Synergistic enhancement of defect-induced polarization and built-in electric field effect in carbon hybrids towards efficient electromagnetic wave absorption[J]. Carbon, 2025, 234: 120037.

[39] FU J Y. On the theory of the universal dielectric relaxation[J]. Philos Mag, 2014, 94(16): 1788−1815.

[40] CHANG J J, WU Z H, NIU D, et al. Facile synthesis of $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$/$NiFe_2O_4$/CeO_2-codoped bamboo powders-derived porous carbon composites with optimized impedance matching for enhanced microwave absorption performance[J]. Adv Eng Mater, 2025, 27(10): 2402971.

[41] GUO X Y, WU Z H, CHANG J J, et al. Preparation of high-performance bitumen carbon-based microwave absorbing materials from different coal bitumens toward efficient treatment of industrial waste bitumen[J]. Sustainable Mater Technol, 2024, 40: e00966.

[42] YIN X Q, CHANG Y Q, ZHANG Z Y, et al. Structure construction and wave-absorbing properties of mesoporous hollow carbon microspheres[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2023, 34(30): 2039.

[43] ZHOU Y, CHEN L Y, JIAN M L, et al. Recent research progress of ferrite multielement microwave absorbing composites[J]. Adv Eng Mater, 2022, 24(12): 2200526.

[44] CHEN G L, LIU R Q, FENG D. Investigation and optimization of Co doped Zinc Ferrite composites for improved microwave absorption performance[J]. Mater Today Commun, 2025, 43: 111780.

[45] WANG L, DUAN X M, LIU S J, et al. Synergistic microwave absorption effect of graphene-BN-Fe_3O_4 composite at thin thickness[J]. Appl Surf Sci, 2024, 675: 160959.

[46] 朱保顺. 基于粉煤灰的微波吸收材料制备及性能研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2022.
(ZHU Baoshun. Preparation and properties of microwave absorbing materials based on fly ash[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2022.)

[47] ZHANG M, ZHENG J, LIANG L, et al. Preparation and microwave absorption properties of Ag-doped $BaTiO_3$ nanocomposites[J]. J Magn Magn Mater, 2014, 368: 198−201.

[48] ZHAO Y P, LIN Z C, HUANG L, et al. Simultaneous optimization of conduction and polarization losses in CNT@NiCo compounds for superior electromagnetic wave absorption[J]. J Mater Sci Technol, 2023, 166: 34−46.

[49] ZHANG Z Y, ZHAO Y H, LI Z H, et al. Synthesis of carbon/SiO_2 core-sheath nanofibers with Co-Fe nanoparticles embedded in via electrospinning for high-performance microwave absorption[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2022, 5(1): 513−524.

作者简介:



力国民 (1984), 博士, 副教授, 研究方向为固废资源化利用和陶瓷复合微波吸收材料的开发, ligm@tyust.edu.cn。



梁丽萍 (1970), 博士, 教授, 主要从事先进陶瓷材料研发与煤基固废高效利用的研究工作, liangliping@tyust.edu.cn。