JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 3, March 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, 20250162

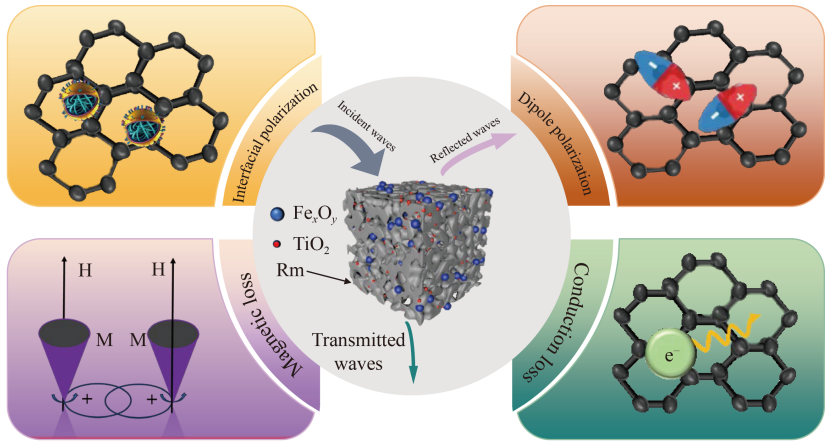
RESEARCH PAPER

基于赤泥构建 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料及吸波性能研究

力国民[1,*]，郭宇杰[1]，李凌霄[1]，贾　琨[2]，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高效利用和开发，本研究以赤泥为原料、淀粉为碳源，利用溶胶-凝胶技术与碳热还原工艺制备了 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合微波吸收材料，通过调控焙烧温度和原料配比，显著优化了 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料的最低反射损耗值（RL_{min}）及有效吸收带宽（EAB）。实验结果表明，RmCT-5.4-700 具有最佳的微波吸收性能，当涂层厚度为 2.0 mm 时，RL_{min} 达到−30.2 dB，对应的 EAB 达到 5.3 GHz；$Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料优异的吸波性能源于多种损耗机制的协同作用。碳热还原过程中碳消耗产生的缺陷会提供偶极位点，进而引发偶极极化现象，有效损耗电磁波能量，从而提升吸波性能。石墨化碳与 Fe_3O_4、Fe 颗粒共同构建起导电网络，电子在网络上迁移跳跃，由此产生导电损耗。此外，Fe_3O_4、Fe 与 TiO_2 颗粒均匀分布于赤泥基体上，形成众多的异质界面，从而引发界面极化。Fe_3O_4 和 Fe 颗粒所具备的磁损耗特性有效改善了材料的阻抗匹配特性，促使更多电磁能量进入复合材料内部并被高效吸收。本工作研究思路不仅为赤泥的资源化利用开辟了新途径，而且助推固体废弃物的高值化利用。



关键词：赤泥；溶胶-凝胶；Fe_3O_4/Fe；复合吸波材料

中图分类号：TB34　　**文献标识码：**A

Study on the construction and microwave absorption performance of $Fe_xO_y/TiO_2/C$ composites based on red mud

LI Guomin[1,*], GUO Yujie[1], LI Lingxiao[1], JIA Kun[2], 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 efficient utilization and development of red mud as a resource, this study used red mud as the raw material and starch as the carbon source. By employing sol-gel technology and carbon thermal reduction processes, $Fe_xO_y/TiO_2/C$ composite microwave absorption materials were successfully prepared. By adjusting the calcination temperature and raw material ratios, the minimum reflection loss value (RL_{min}) and effective absorption bandwidth (EAB) of the $Fe_xO_y/TiO_2/C$ composite material. Experimental results indicate that RmCT-5.4-700 exhibits the best microwave absorption performance, with RL_{min} reaching −30.2 dB and EAB reaching 5.3 GHz when the coating thickness is 2.0 mm. The excellent absorption performance of the $Fe_xO_y/TiO_2/C$ composite material stems from the synergistic effects

Received: 2025-07-01; Revised: 2025-07-31
Foundation items: Supported by the National Nature Science Foundation of China (51802212) and the Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Shanxi Province (YDZJSX2024D057, YDZJSX2022B017).
国家自然科学基金（51802212）和中央引导地方科技发展资金（YDZJSX2024D057, YDZJSX2022B017）资助
* Corresponding author.　E-mail: ligm@tyust.edu.cn, liangliping@tyust.edu.cn.
DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0021　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0137

of multiple loss mechanisms. Defects generated by carbon consumption during the carbon thermal reduction process provide dipole sites, thereby inducing dipole polarization phenomena, effectively dissipating electromagnetic wave energy and enhancing absorption performance. Graphitized carbon, Fe_3O_4, and Fe particles collectively form a conductive network, with electrons migrating and hopping within the network, thereby generating conductive loss. Additionally, Fe_3O_4, Fe and TiO_2 particles are uniformly distributed on the red mud matrix, forming numerous heterogeneous interfaces, thereby inducing interface polarization. The magnetic loss characteristics of Fe_3O_4 and Fe particles effectively improve the impedance matching properties, enabling more electromagnetic energy to enter the composite material and be efficiently absorbed. The research approach in this work not only opens up new avenues for the resource utilization of red mud but also promotes the high-value utilization of solid waste.

Key words: red mud; sol-gel; Fe_3O_4/Fe; microwave absorbing composites

在 5G 技术蓬勃发展的当下, 以电磁波为载体的各类电子设备广泛普及, 极大地便利了日常生活, 但随之产生的电磁污染问题也日益严峻, 引发了社会各界的广泛关注[1]。在此形势下, 研发具备“厚度薄、质量轻、吸收强、频带宽、易制备”特性的高性能电磁波吸收材料, 不仅具有重大的现实意义, 更蕴含着极高的应用价值, 因而吸引了众多科研工作者投身其中[2]。

铁氧体作为一种经典的磁损耗型吸波材料, 应用范围极为广泛, 如 Fe_3O_4、$CoFe_2O_4$、$BaFe_{12}O_{19}$ 等均属此类, 不但具备较高的磁导率与矫顽力, 还呈现出吸收能力强以及制备工艺简便等诸多优势[3]。然而, 单独将铁氧体用作吸波材料, 其弊端也较为明显, 主要体现在吸收带宽不足以及磁性易受到温度限制, 在高温下易失去磁性, 丧失吸波能力[3]。为弥补上述不足, 通过将碳基材料与铁氧体复合, 巧妙融合铁氧体的磁损耗特性与碳材料的介电损耗特性, 从而实现两种材料优势的相互补充, 大幅增强复合材料的吸波能力[4]。当前, 广泛应用的这类复合材料涵盖了铁氧体/石墨烯复合材料[5]、铁氧体/碳纤维复合材料[6]以及铁氧体/碳纳米管复合材料[7]。在相关研究实践中, 诸多成果令人瞩目。例如, He 等[8]将溶胶-凝胶衍生的 $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ 与氧化石墨烯偶联, 利用抗坏血酸进行还原, 合成了铁氧体/RGO 复合材料, 展现出优异的微波吸收性能。实验数据表明, 当氧化石墨烯与铁氧体颗粒的质量比为 1∶2 时, 所制备样品的 RL_{min} 为−45.25 dB, 其 EAB 可达到 4.75 GHz。Wang 等[9]通过一步水热法合成了硫化铜/钴铁氧体/多壁碳纳米管($CuS/CoFe_2O_4$/MWCNT)复合微波吸收材料。实验结果表明, 当匹配厚度为 1.77 mm 时, EAB 可达到 5.26 GHz。Cheng 等[10]运用水热法制备了一种新型钴铁氧体($CoCrFeO_4$)/碳纤维(CF)复合吸波材料。实验发现, 当碳纤维和钴铁氧体的质量比为 1∶4 时, 所制备的样品在测试频率为 9.25 GHz 时, 其 RL_{min} 为−24.10 dB。

上述石墨烯、碳纳米管、碳纤维等原料的价格昂贵, 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, 科研人员利用生物质碳、煤基固废等原料作为替代碳源, 制备了性能较优的复合材料。Su 等[11]以木耳为生物质碳前驱体, 硝酸铁为铁源, 经高温碳化制得 Fe/Fe_3O_4/BC 复合材料。实验结果表明, 当匹配厚度为 2.06 mm 时, 其 RL_{min} 为−30.41 dB, EAB 为 2.45 GHz。Li 等[12]以煤气化残渣为碳源、硝酸铁为铁源, 通过浸渍法与原位碳热还原技术相结合, 制备出 Fe/CGR 复合吸波材料。研究显示, 当 Fe^{3+}浓度为 1.0 mol/L 时, 该材料表现出卓越的微波吸收特性: 在 2.5 mm 涂层厚度下, 其最小反射损耗(RL_{min})低至−39.3 dB; 同时, 当厚度减至 1.5 mm 时, 有效吸收带宽(EAB)可达到 4.1 GHz。

尽管关于低成本合成复合型微波吸收材料的研究报道较多, 但绝大多数研究仍依赖于低成本的碳基材料作为介电成分, 而磁性部分则主要采用高纯度的无机化学品, 这不仅提高了成本, 还不可避免地加剧了环境污染。鉴于此, 探索一种经济实惠的原料以充当复合材料中的磁性成分, 无疑将成为未来吸波材料演进的主流方向。赤泥是拜耳法生产氧化铝时产生的强碱性红褐色固体废渣。根据统计数据显示, 每提炼 10^3 kg 氧化铝大约会产生 $(1-2.5)\times10^3$ kg 赤泥[13]。目前, 赤泥主要处置方式为露天堆存, 这不仅占用大量土地资源, 其长期暴露于环境中还会对土壤、地下水及大气造成严重污染[14]。近年来, 本课题组已经回收利用赤泥来制备复合微波吸收材料, 证实利用赤泥中的 Fe_2O_3 作为磁损耗组分的可行性[15]。

基于上述, 本研究以赤泥为原料, 淀粉为碳源, 通过溶胶-凝胶法结合碳热还原工艺制备 Fe_xO_y/TiO_2/C 复合微波吸收材料。重点探究了不同焙烧温度及原料配比对材料物相组成、微观结构、电磁参数及吸波特性的影响规律。结果表明, RmCT-5.4-700 展现出最佳的微波吸收性能: 在

2.0 mm 涂层厚度下, RL_{min} 为−30.2 dB, 对应 EAB 达 5.3 GHz。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料赤泥(Rm)来自中国国家电投集团山西铝业有限公司, 具体成分见表 1。可溶性淀粉、钛酸四丁酯、冰醋酸和无水乙醇均为分析纯, 购自国药集团, 去离子水为实验室自制。

表 1 赤泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of red mud

Composition	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	TiO_2	Others
Content/%	19.06	18.42	43.36	5.83	2.58	3.96	6.79

1.2 样品制备

将赤泥放置于烘箱中对其进行 120 ℃ 干燥处理, 放入球磨机进行球磨 2 h, 再经 120 目标准筛进行筛分得到粒径均一的赤泥粉体备用。在烧杯中加入 10 mL 无水乙醇置于磁力搅拌器上, 以 500 r/min 转速搅拌。逐滴加入 8.5 g 钛酸四丁酯, 持续搅拌 30 min 形成均匀混合溶液。缓慢滴加 2 mL 冰醋酸(调节体系 pH 值≈3.5), 继续搅拌 30 min 确保充分混合。滴加 0.45 mL 去离子水, 维持 500 r/min 转速搅拌 1 h, 获得稳定的透明溶胶。分别称取 4.8 g 可溶性淀粉与 4.8 g 赤泥粉体加入溶胶中继续搅拌, 直至形成凝胶状物质。凝胶经 80 ℃ 干燥 8 h 获得复合材料前驱体。将前驱体研磨后置于 KBF1700 型管式炉内, 氩气气氛下在不同温度(400、500、600、700、800、900 ℃)焙烧 2 h, 升温速率为 5 ℃/min, 样品随炉冷却, 得到 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料。为便于区分, 将样品命名为 RmCT-*c*-*t*, 其中, *c* 指钛酸四丁酯与赤泥的质量比, *t* 为焙烧温度。

1.3 样品表征与测试

运用 PW2400 型 X 射线衍射(XRD)仪和 Renishaw-in Via 型拉曼光谱仪 (Raman) 分析样品的物相组成及碳的存在状态, 借助 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌及元素分布, 依托 85050D 型矢量网络分析仪测定样品的电磁参数: 复介电常数 ($\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r=\mu'-j\mu''$)。基于公式 (1)–(4) 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)[15]。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* 为涂层厚度, *f* 为电磁波频率。

$$RL(\mathrm{dB}) = 20\lg|(Z_{in}-Z_0)/(Z_{in}+Z_0)| \quad (1)$$

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

$$Z = |Z_{in}/Z_0| = |(\mu_r/\varepsilon_r)^{1/2}\tanh[j(2\pi fd/c)(\varepsilon_r\mu_r)^{1/2}]| \quad (3)$$

$$\alpha = \left(\frac{\sqrt{2}\pi f}{c}\right)\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')^2+(\varepsilon'\mu''+\varepsilon''\mu')^2}} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 物相组成与微观结构分析

经不同温度焙烧后得到 RmCT 复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示, 当温度较低时, 位于 2θ = 24.7°、35.2°和 63.7°处的衍射峰归属为 Fe_2O_3 (JCPDS No. 33-0664)的(104)、(110)和(214)晶面。而 2θ= 26.5°附近的衍射峰可能源于赤泥中方钠石的初步分解及淀粉的热解[16], 反应如下:

$$(C_6H_{12}O_6)_n) \rightarrow C + H_2O\uparrow + \text{C-containing gases}\uparrow \quad (5)$$

$$[Na_6Al_6Si_6O_{24}]\cdot[Na_2CO_3] = 6NaAlSiO_4 + Na_2O + CO_2 \quad (6)$$

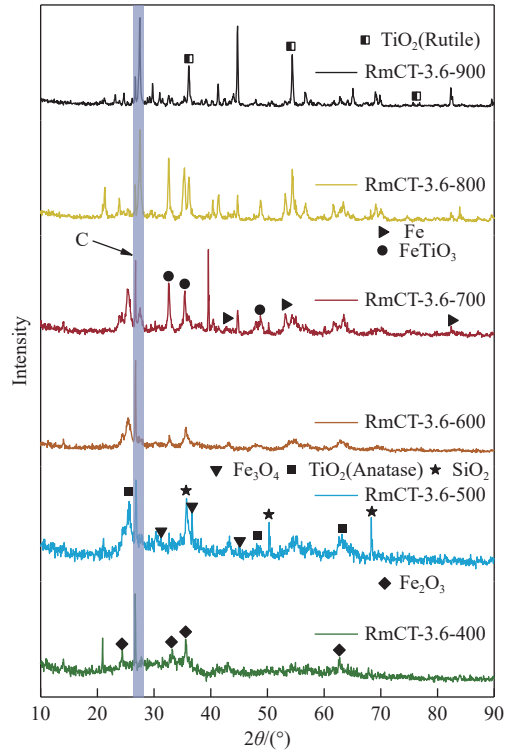


图 1 RmCT-3.6-*t* (*t*=400–900 ℃)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of RmCT-3.6-*t* (*t*=400–900 ℃)

当焙烧温度为 500 ℃ 时, 样品在 2θ = 35.4°、56.9°和 62.5°处的衍射峰开始出现, 对应于 Fe_3O_4 (JCPDS No. 19-0629)的 (311)、(511)和 (440)晶面。说明 Fe_2O_3 被还原为 Fe_3O_4, 其反应过程如式 (7)。同时, 在 2θ = 25.4°、48.2°和 62.8°附近, 出现了锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS No. 75-0449)的特征峰, 分别归属于(101)、(200)和(204)晶面, 说明前驱体中的 TiO_2 开始结晶[17], 如式 (8)。

$$3Fe_2O_3+C \rightarrow 2Fe_3O_4+CO\uparrow \quad (7)$$

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2+2H_2O \quad (8)$$

随着温度升高到 600−700 ℃, Fe_3O_4 的衍射峰强度减弱, 同时在 2θ = 44.8°和 82.3°处出现 Fe (JCPDS No. 34-0178)的特征峰, 表明部分 Fe_3O_4 被还原为 Fe。此外, 在 2θ = 36.6°、35.2°和 63.3°处还检测到 $FeTiO_3$ (JCPDS No. 06-0686)的衍射峰, 这些峰的形成源于 FeO 颗粒与 TiO_2 之间的固相反应[18]。反应过程如式 (9)−(11) 所示:

$$Fe_3O_4+4C \rightarrow 3Fe+4CO\uparrow \quad (9)$$

$$Fe_3O_4+4CO \rightarrow 3Fe+4CO_2\uparrow \quad (10)$$

$$FeO+TiO_2 \rightarrow FeTiO_3 \quad (11)$$

当温度进一步升高, RmCT-3.6-800 和 RmCT-3.6-900 中 Fe 对应的衍射峰更加尖锐而 $FeTiO_3$ 衍射峰则逐渐减弱, 是由于 $FeTiO_3$ 在高温环境下被基体中的 C 还原为 Fe 所致[18], 其反应过程如式 (12) 所示。此外, 当焙烧温度为 900 ℃ 时在 2θ= 27.4°、36.1°和 54.3°处出现了新的衍射峰, 可分别归属于金红石型 TiO_2(JCPDS No. 33-0664)的(110)、(101)和(211)晶面, 说明复合材料中的 TiO_2 发生了晶型转变[19]。

$$2FeTiO_3+3C \rightarrow 2Fe+2TiO_2+3CO\uparrow \quad (12)$$

如图 2(a) 所示, 当焙烧温度为 500、700 ℃ 时, 拉曼光谱在 144、399、514 和 639 cm^{-1} 处有属于锐钛矿型 TiO_2 的特征峰[19]。对于 RmCT-3.6-900, 其拉曼光谱在 263、447 和 612 cm^{-1} 处有属于金红石型 TiO_2 的特征峰[19], 上述结果与 XRD 表征一致。图 2(b) 结果显示, 三种样品的拉曼光谱均在 1338 cm^{-1} (D 带)和 1592 cm^{-1} (G 带)处呈现特征峰。其中, D 带源于炭材料中 sp^3 杂化的无序振动模式, 而 G 带则反映 sp^2 杂化碳的键伸缩振动。这两个特征峰的强度比值(I_D/I_G)是评估材料结构特性的重要指标: 该比值与炭材料的缺陷密度呈正相关, 其数值增大意味着材料无序程度加剧, 同时表明石墨化程度的降低[20]。样品 I_D/I_G 值的逐渐增大主要归因于固相反应过程中炭消耗的增加, 导致缺陷密度显著升高、石墨化程度降低。样品中的炭组分与 TiO_2 以及含铁组分共同作用, 可以建立起有效的导电网络, 从而引起电导损耗[21]。

进一步, 对典型样品 RmCT-3.6-*t* (*t*=500、700、900) 的微观形貌进行探究。对于样品 RmCT-3.6-500(图 3(a)) 而言, 锐钛矿型 TiO_2 与 Fe_3O_4 颗粒团聚相对松散。随着焙烧温度升高到 700 ℃, 如图 3(b) 所示, 大量 Fe 与 $FeTiO_3$ 颗粒均匀分散在基体表面。图 3(c) 所示, 随着焙烧温度的进一步提高, 镶嵌于基体中的白色颗粒 ($FeTiO_3$) 数量呈现出逐渐递增的态势, 且颗粒的粒径亦逐步增大。图 4 为样品 RmCT-3.6-700 的元素 mapping 结果, 可以观察到基体中的 Fe、O 元素基本呈现均匀分布, 同时 Fe 元素在部分区域呈现富集状态, 推测是 Fe 颗粒在部分区域呈现局部聚集现象。Ti 元素在材料中的分布均匀且连续, 而 C 元素出现了不均匀分布的现象, 表明碳热还原反应对碳进行了消耗, 这与 XRD 分析结果相吻合。

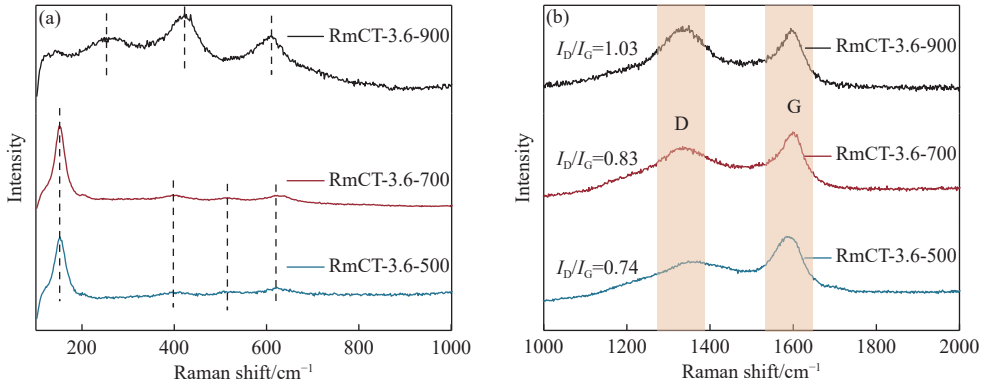
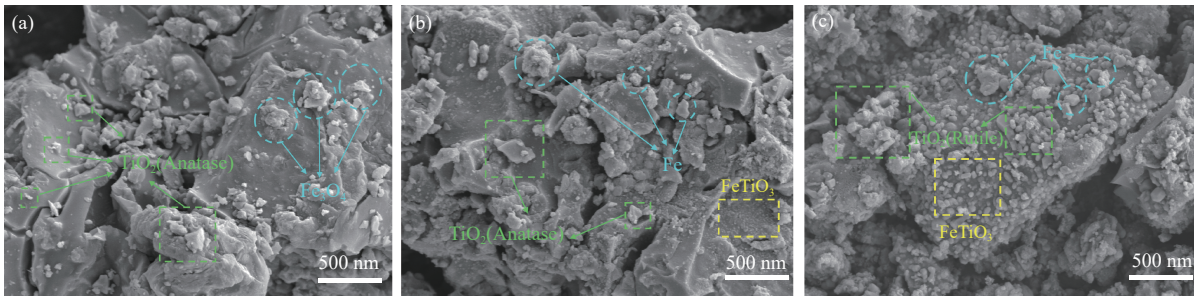


图 2　典型样品的 Raman 光谱谱图

Fig. 2　Raman spectra of typical samples



(a): RmCT-3.6-500; (b): RmCT-3.6-700; (c): RmCT-3.6-900.

图 3　样品的 SEM 图像

Fig. 3　SEM images of samples

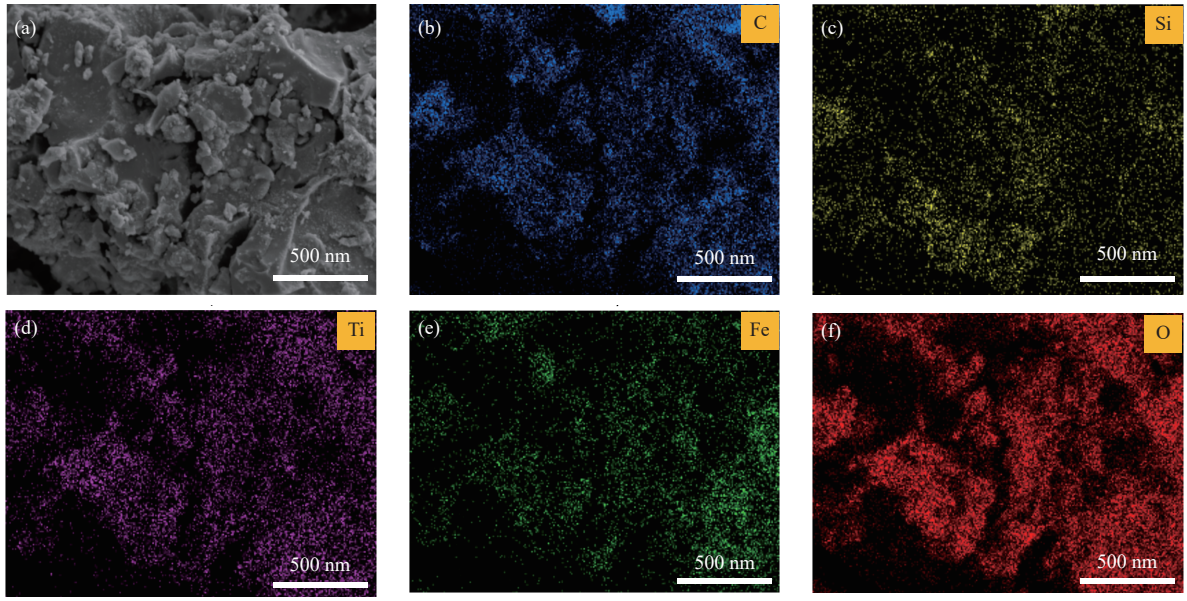
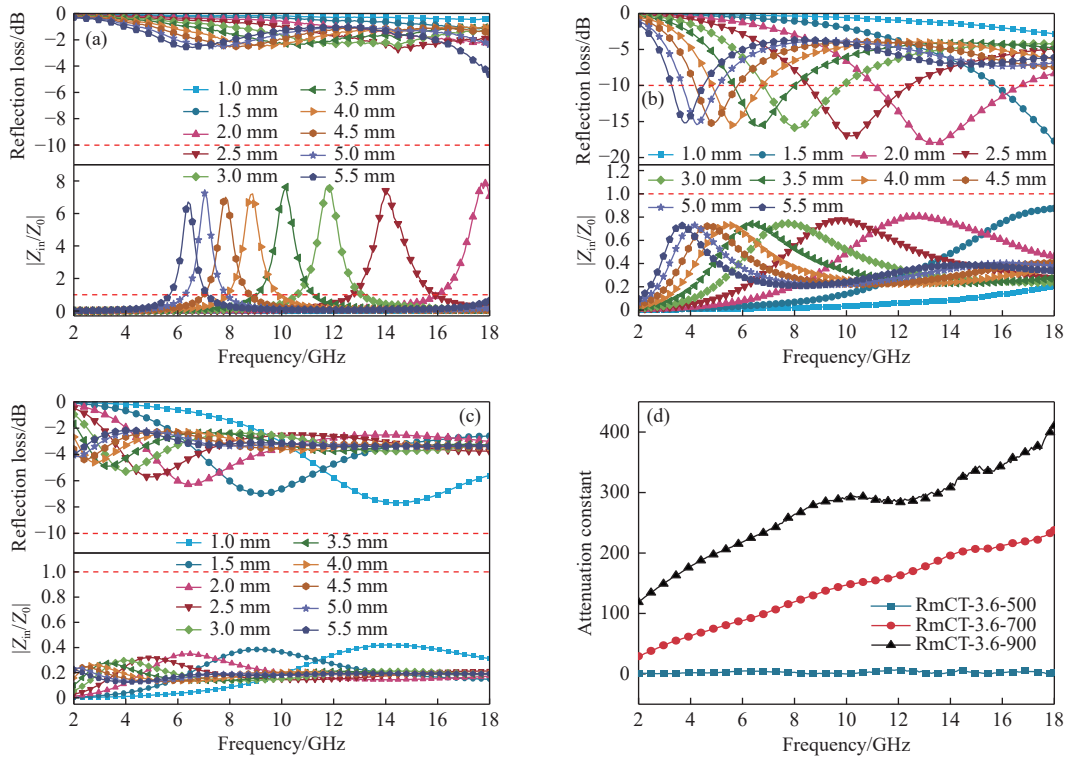


图 4　RmCT-3.6-700 的元素分布

Fig. 4　Elemental mappings of RmCT-3.6-700

2.2　微波吸收性能评价

微波吸收性能的评价通常以反射损耗(RL)值为衡量指标。在实际应用中, 通常将 RL 值低于 −10 dB 作为合格标准, 并将符合该条件的频段范围称为有效吸收带宽(EAB)[21]。图 5(a)−(c) 呈现了不同样品(RmCT-3.6-500、RmCT-3.6-700 和 RmCT-3.6-900)在 2−18 GHz 频段内的 RL 变化。可以发现, RmCT-3.6-500 与 RmCT-3.6-900 的 RL 值始终高于−10 dB, 其微波吸收性能较差。相比之下, 样品 RmCT-3.6-700 表现出相对优异的吸波性能。当涂层厚度达到 2.0 mm 时, RL_{min} 值达到−17.9 dB, EAB 为 5.6 GHz。根据传输线理论, 材料的电磁波吸收性能主要取决于两方面的因素: 阻抗匹配特性与衰减特性[22]。样品的阻抗匹配特性如图 5(a)−(c) 下半幅所示, 衰减常数(α)曲线示于图 5(d)。根据参数 Z 的定义(公式 (3)), 当 Z 值接近 1 时, 表明阻抗匹配良好; 而该数值偏离 1 则反映出阻抗失配现象。样品 RmCT-3.6-500 的 Z 值与 1 偏离较大, 意味着其阻抗匹配特性欠佳。同时, 该样品的衰减常数近乎为 0, 呈现出较差的微波吸收性能。相比之下, RmCT-3.6-900 的衰减常数最大, 其 Z 值同样远离 1, 即阻抗匹配特性不理想。值得注意的是, 材料对电磁波的吸收损耗是阻抗匹配与衰减能力互相协同的结果, 首先吸波材料必须具备良好的阻抗匹配度, 允许更多的电磁波进入其内, 再借助各种衰减机理将入射电磁波转化为其他能量进行损耗; 相反, 如果吸波材料的衰减常数很大, 而对应的阻抗匹配失去的话, 会导致其 RL 性能变差。样品 RmCT-3.6-700 的 Z 值接近 1, 展现出良好的阻抗匹配特性, 而且对应的衰减常数也处于较高水平, 因此, 呈现出较为优异的微波吸收性能。



(a): RmCT-3.6-500; (b): RmCT-3.6-700; (c): RmCT-3.6-900; (d): Attenuation constant (α) curves.

图 5　RmCT-3.6-t (t=500、700、900)的反射损耗(RL)曲线、阻抗匹配特性(Z)曲线

Fig. 5　Reflection loss (RL) curves, impedance-matching characteristic (Z) curves for samples RmCT-3.6-t (t=500, 700, 900)

为探究 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料的微波吸收机理，对 RmCT-3.6-500、RmCT-3.6-700、RmCT-3.6-900 三种样品的相对复介电常数($\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$)及相对复磁导率($\mu_r=\mu'-j\mu''$)随频率变化的曲线进行分析与探讨。相对复介电常数与复磁导率的实数部分(即 ε'与μ')各自象征了材料在电能和磁能存储方面的潜力，而其对应的虚数部分(即 ε''与μ'')则揭示了材料在电能和磁能损耗方面的特性[23]。图 6 给出了上述三种样品的 ε_r 随频率的变化。从图 6(a)、(b) 中观察到，RmCT-3.6-500 的 ε'值和 ε''值在整个频率范围内几乎保持恒定，说明样品的介电损耗能力较弱。对于 RmCT-3.6-900 和 RmCT-3.6-700，两者的 ε'值分别从 42.2、15.0 降低至 23.5、7.2，ε''值则从 38.7、6.2 降低至 12.9、3.7，呈现出典型的“频散现象”，说明存在偶极子极化[24]。此外，RmCT-3.6-900 的 ε'、ε''值分别在 42.2−23.5 和 38.7−12.9，明显高于 RmCT-3.6-500 和 RmCT-3.6-700 的，说明其对电磁波的储存和耗散能力很强，过高的复介电常数可能会引起阻抗失配，进而导致微波吸收性能变差。依据自由电子理论[25]，$\varepsilon''=\sigma/2\pi\varepsilon_0 f$，($\sigma$、$\varepsilon_0$、$f$分别为材料的导电率、自由空间介电常数和电磁波频率)，可知 ε''与 σ 正相关，过高的电导率会使得电磁波发生反射，造成吸波性能下降，这与图 5 显示的结果一致。在外电场磁场的作用下，复合材料内丰富的界面会诱发多重弛豫过程，可依据 Debye 理论[26]进行解释。从图 6(c)、(d) 的 $\varepsilon'-\varepsilon''$ (Cole-Cole)曲线中可以看出，两种样品均存在多个 Cole-Cole 半圆，说明样品内部存在多个弛豫极化现象。RmCT-3.6-700 与 RmCT-3.6-900 的 Cole-Cole 半圆末端还呈现明显的线性拖尾现象，表明 RmCT-3.6-700 与 RmCT-3.6-900 存在显著的电导损耗，源于电子在导电网络中的迁移[27]。上述分析证实了极化与电导损耗共同作用提升样品的介电损耗能力。

磁损耗能力作为吸波材料的另一关键损耗机制，对材料的微波吸收性能有着直接影响[28]。从图 7(a)、(b) 可见，RmCT-3.6-500 和 RmCT-3.6-700 的μ'值与μ''值在整个测试频段内几乎维持恒定，且数值较低。因此，RmCT-3.6-500 和 RmCT-3.6-700 的磁损耗能力欠佳。相比之下，样本 RmCT-3.6-900 的 μ''数值由 0.02 增至 0.11，且在 13.1 及 15.8 GHz 频率点上显现出共振峰值，这一现象主要由磁共振效应所致[29]。材料的磁损耗机制主要涵盖交换共振损耗、自然共振损耗以及涡流损耗[30]。

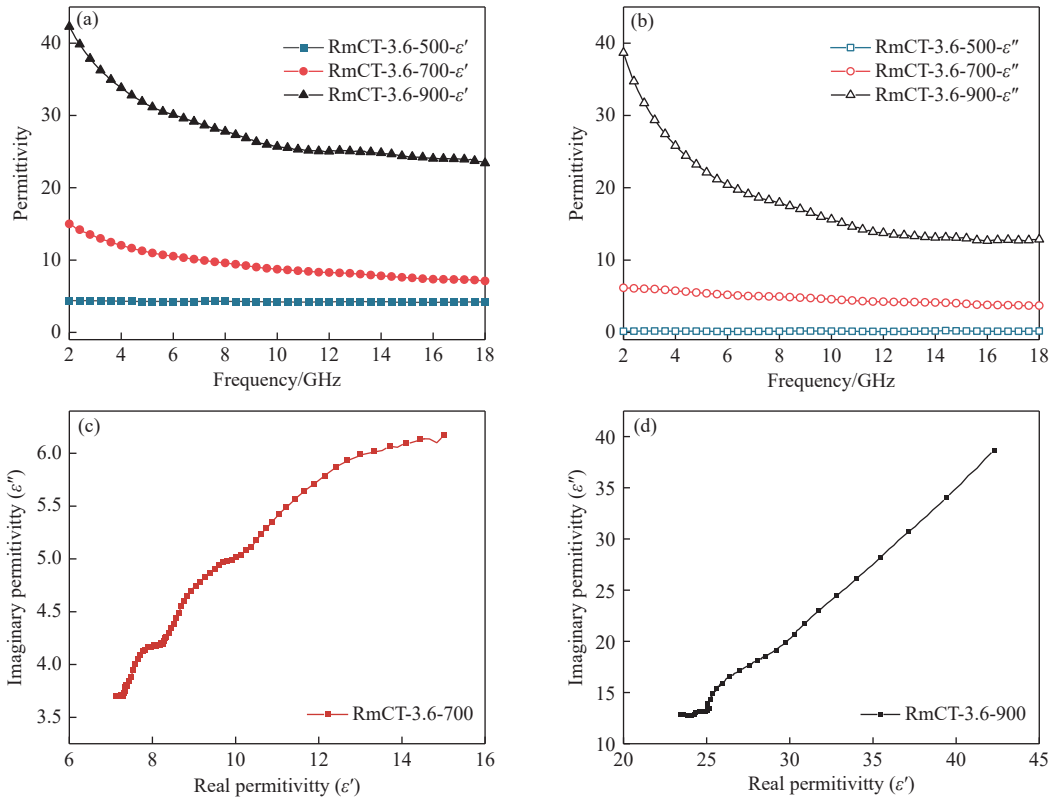


图 6　RmCT-3.6-*t*(*t*=500、700、900)的介电常数实部(a)与虚部(b)随频率的变化及样品 RmCT-3.6-*t* 的 Cole-Cole 曲线: *t*=700 ℃(c); *t*=900 ℃(d)

Fig. 6　The curves of the real part (a) and the imaginary part (b) of the dielectric constant of RmCT-3.6-*t* (*t* = 500, 700, 900) varying with frequency, and the Cole-Cole curves of the sample RmCT-3.6-*t*: *t* = 700 °C (c); *t*= 900 °C (d)

涡流损耗的评估往往取决于 C_0 值($C_0=\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$)与频率之间的相互关系来进行判定, 如果 C_0 值不依赖频率变化而保持恒定, 说明材料的磁损耗主要源自涡流损耗; 反之则源于其他两类损耗[31]。通常情况下, 自然共振多发生于低频段, 交换共振则常见于中高频段[32]。从图 7(b) 可知, 三种样品的μ''曲线上在 4、12 和 16 GHz 处显示出明显共振峰, 结合图 7(c) 结果以及相关理论推测, 低频处的共振是由自然共振和涡流损耗引起的, 而高频处的共振峰归功于交换共振机理造成的。同时, 结合图 6 对于介电常数的分析, 在外界电磁场作用下, 复合材料 RmCT-3.6-*t* 内部的偶极子极化、界面极化和导电损耗共同作用提升样品的介电损耗能力。此外, 由图 7(d) 所示, 在整个测试频率范围(2−18 GHz)内, tan δ_e 值始终高于 tan δ_m 值, 即复合材料对电磁波的损耗以介电损耗为主。

2.3　介电组分负载量对吸波性能的影响

为深入探索介电成分 TiO_2 负载量对复合微波吸收性能的具体影响, 特选定 700 ℃ 作为焙烧温度, 通过调整钛酸四丁酯与赤泥的质量比例, 实现对 TiO_2 负载量的精准调控。对复合材料的物相构成、微观结构及电磁属性进行全面剖析, 以期进一步提升 RmCT-*c*-700 在微波吸收方面的性能。

图 8(a) 为 RmCT-*c*-700 (*c*=1.8、3.6、5.4)的 XRD 谱图, 从图可知产物的主要物相仍为 C、Fe、$FeTiO_3$、SiO_2 和 TiO_2 (Anatase)。表明随着 TiO_2 的负载量的增加, 其对复合材料的相组成并未产生显著影响, 即没有新增物相, 同时, 在 2θ= 25.3°、53.9°和 62.7°附近的衍射峰变得更加尖锐, 标志着 TiO_2 结晶度的提升。从图 8(b) 的 Raman 谱图中可以看出, 随着介电组分负载量增加, 材料中碳的 I_D/I_G 值略有升高, 表明炭缺陷增多、石墨化程度略降, 是由于原料中 TiO_2 负载量的升高导致炭组分相对质量减少以及碳热还原反应对碳的消耗共同导致的[32]。从图 9 的 SEM 结果可以看出, 随 TiO_2 引入量的增加, 样品表面的颗粒逐渐增多, 呈现出一种致密层的发展趋势。

图 10(a) 为 RmCT-1.8-700、RmCT-3.6-700 和 RmCT-5.4-700 在涂层厚度均为 2.0 mm 时的 RL 曲线。从图中可知 RmCT-3.6-700 的 RL_{min}= −17.9 dB, EAB 为 5.6 GHz, 而 RmCT-5.4-700 在 14.0 GHz 处的 RL_{min}= −30.2 dB, EAB 为 5.3 GHz。

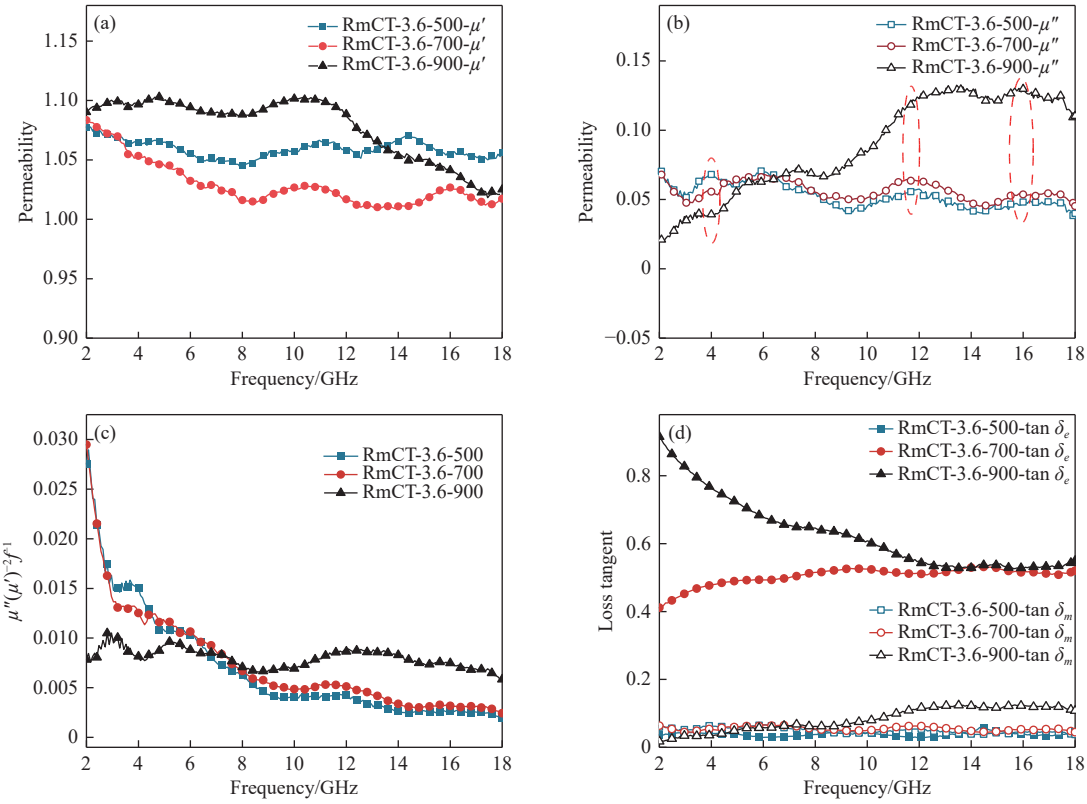


图 7　RmCT-3.6-*t* (*t*=500、700、900)的磁导率实部(a)与虚部(b)随频率的变化、C_0 曲线(c)及损耗正切值曲线(d)

Fig. 7　Frequency dependence curves of the real part (a) and imaginary part (b) of permeability constant for RmCT-3.6-*t* (*t*=500, 700, 900), C_0 curves (c) and loss tangent curves (d) for samples

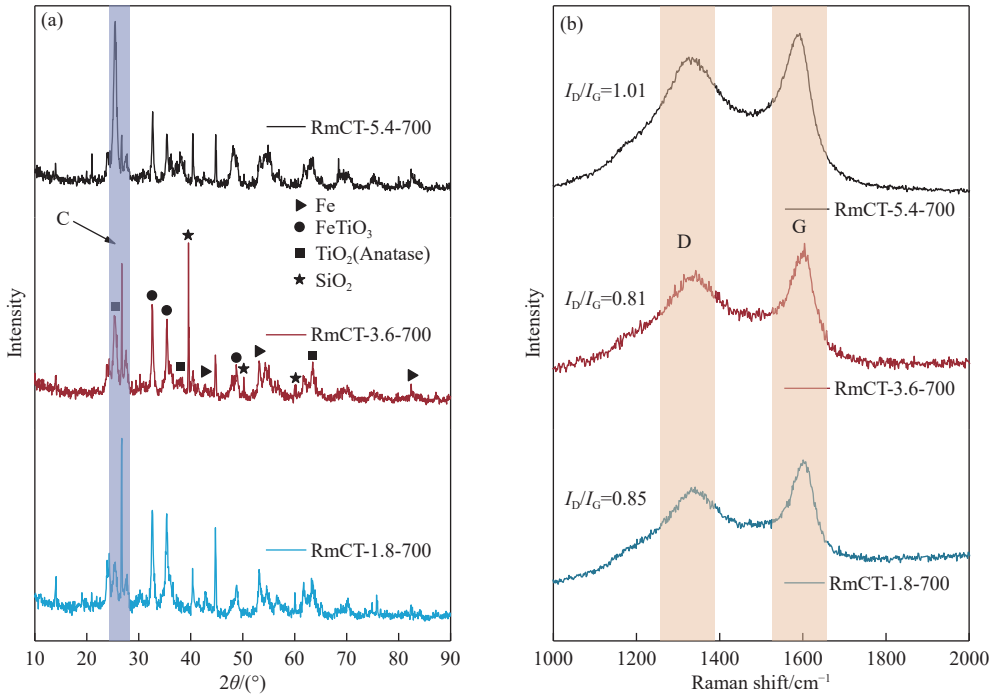
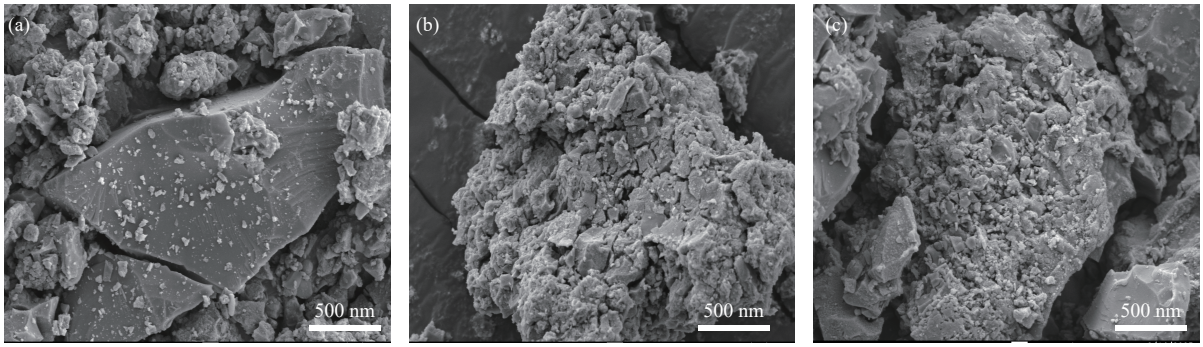


图 8　RmCT-*c*-700 (*c*=1.8、3.6、5.4)的 XRD 谱图(a)和拉曼光谱谱图(b)

Fig. 8　XRD pattern (a) and Raman spectra (b) of RmCT-*c*-700 (*c*=1.8, 3.6, 5.4)



(a): RmCT-1.8-700; (b): RmCT-3.6-700; (c): RmCT-5.4-700.

图 9　样品的 SEM 图像

Fig. 9　SEM images of samples

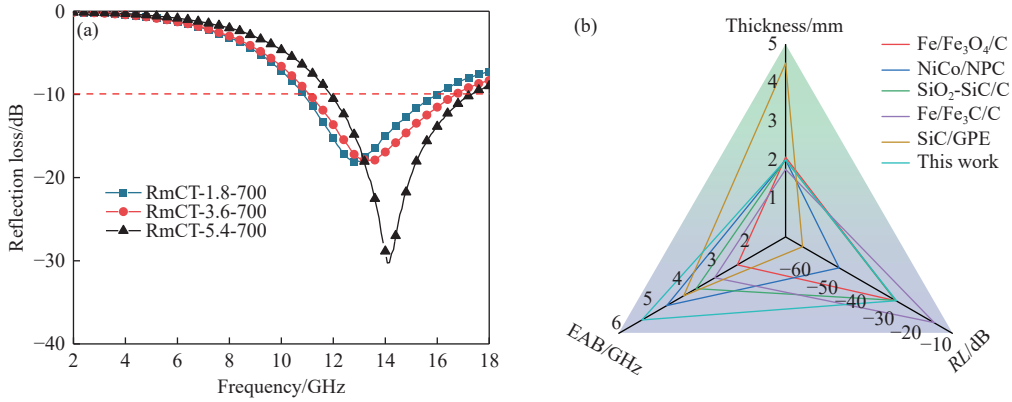


图 10　RmCT-*c*-700 ℃ (*c*=1.8、3.6、5.4)的 RL 曲线(a), 类似复合材料的微波吸收性能对比(b)

Fig. 10　RL curves for RmCT-*c*-700 ℃ (*c*=1.8, 3.6, 5.4) (a), microwave absorption performance comparison with similar composites (b)

相比之下, RmCT-5.4-700 显示出较为优异的微波吸收性能。图 10(b) 则给出了已报道复合材料的微波吸收性能[33−37], 对比得出, 本研究所制备的 $Fe_xO_y/TiO_2/C$复合微波吸收材料具有制备工艺相对简便的优势, 而且可以为固体废弃物的高值化利用提供新思路。

2.4　微波吸收机理

图 11 展示了 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料的微波吸收机理。

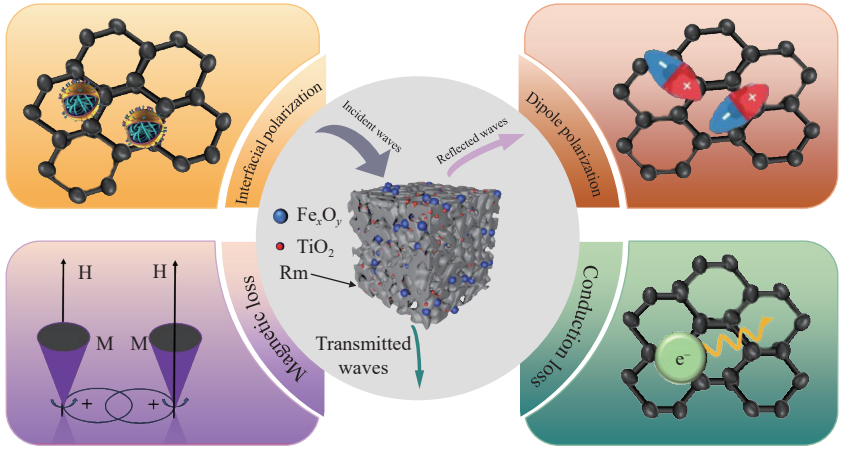


图 11　$Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合材料的微波吸波机理示意图

Fig. 11　Schematic diagram of the microwave absorption mechanism for the $Fe_xO_y/TiO_2/C$ composites

首先, 在碳热还原过程中, 碳消耗导致缺陷数量显著增加, 这些缺陷作为偶极位点引发偶极极化, 有效衰减入射电磁波, 从而大幅提升材料的吸波性能[38]; 其次, 该复合材料中石墨化碳与 TiO_2、Fe_3O_4/Fe 颗粒共同构建了导电网络, 显著促进了电子迁移与跃迁过程, 进而产生明显的导电损耗[39], 此外, 赤泥基体上原位负载的 Fe_3O_4/Fe与 TiO_2 颗粒形成了丰富的异质界面, 通过界面极化效应进一步增强了微波吸收能力。Fe_3O_4/Fe 颗粒固有的磁损耗特性(包括低频段的自然共振和中高频段的交换共振)优化了材料的阻抗匹配, 最终使复合材料展现出优异的宽频微波吸收性能[40]。

3 结 论

本研究以赤泥为原料、淀粉为碳源, 采用溶胶-凝胶法结合碳热还原工艺制备了 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合微波吸收材料, 通过调控焙烧温度与原料配比优化了样品的物相组成和微观结构, 进而改善了 $Fe_xO_y/TiO_2/C$ 复合微波吸收材料的微波吸收性能。其中, RmCT-5.4-700 具有最佳的微波吸收性能, 当涂层厚度为 2.0 mm 时, 在 14.0 GHz 处的 RL_{min}=−30.2 dB, EAB 为 5.3 GHz。复合材料优异的吸波性能归因于介电组分 TiO_2、C 与磁性组分 Fe_3O_4/Fe 之间的协同效应, 使得其兼具优异的衰减特性和阻抗匹配特性。该研究不仅为赤泥的资源化利用开辟了新途径, 而且助推固体废弃物的高值化利用。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] CHEN T Y, ZHOU F, CAI X D, et al. Flexible electromagnetic wave absorption material: Multiscale synergistic approach to achieve whole X-band absorption and thermal stealth property [J]. Carbon, 2023, 210:118048.

[2] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Variable-temperature electron transport and dipole polarization turning flexible multifunctional microsensor beyond electrical and optical energy[J]. Adv Mater, 2020, 32(10): e1907156.

[3] 赵佳, 姚艳青, 杨煊赫, 等. 铁氧体及其复合吸波材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2020, 37(11) : 2684−2699.
(ZHAO Jia, YAO Yanqing, YANG Xuanhe, et al. Research progress of ferrite and its composite absorbing materials[J]. J Fuel Chem Technol, 2020, 37(11): 2684−2699.)

[4] YU Z J, LV X, MAO K W, et al. Role of in-situ formed free carbon on electromagnetic absorption properties of polymer-derived SiC ceramics[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(5): 617−628.

[5] SINGH V, ROHIT, DEEPIKA, et al. Lithium-zinc ferrite-based chitosan/graphene oxide nanocomposite: An efficient microwave absorbing material for C and X bands[J]. Compos Commun, 2025, 56: 102383.

[6] SHAO S P, XING S Z, BI K, et al. Tailored multi-band microwave absorption performance via entropy engineering in spinel ferrite/carbon nanofiber composites[J]. Small, 2025, 21(23): e2502349.

[7] WANG Y Y, SONG Y, SUN W J, et al. Highly enhanced microwave absorption for carbon nanotube/barium ferrite composite with ultra-low carbon nanotube loading[J]. J. Mater. Sci. Technol, 2022, 102: 115−122.

[8] HE Y, WANG R Q, WU X H, et al. The combined sol-gel and ascorbic acid reduction strategy enabling $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ hexaferrite/graphene composite with enhanced microwave absorption ability[J]. Mater Res Bull, 2024, 174: 112721.

[9] WANG X, WEI S, YUAN Y, et al. Effect of copper sulfide nanosphere shell on microstructure and microwave absorption properties of cobalt ferrite/carbon nanotube composites[J]. J Alloy Compd, 2022, 909: 164676.

[10] CHENG J, LIU J, CUI B, et al. Preparation and wave-absorbing properties of cobalt-chromium ferrite/carbon fiber composites[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2025, 36(4): 273.

[11] SU J, YANG R, ZHANG P, et al. Fe/Fe_3O_4/biomass carbon derived from agaric to achieve high-performance microwave absorption[J]. Diamond Relat Mater, 2022, 129: 109386.

[12] LI G M, XUE X J, MAO L T, et al. Recycling and utilization of coal gasification residues for fabricating Fe/C composites as novel microwave absorbents[J]. Int J Miner Metall Mater, 2023, 30(3): 591−599.

[13] 熊平, 刘战伟, 魏杰. 赤泥与高硫铝土矿协同焙烧回收氧化铝[J]. 有色金属工程, 2021, 11(8): 61−67.
(XIONG Ping, LIU Zhanwei, WEI Jie. Recovery of alumina from red mud and high sulfur bauxite by synergistic roasting[J]. Youse Jinshu Gongcheng, 2021, 11(8): 61−67.)

[14] 张利祥, 高一强, 黄建洪, 等. 赤泥资源化综合利用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 144−149.
(ZHANG Lixiang, GAO Yiqiang, HUANG Jianhong, et al. Research progress on resource comprehensive utilization of red mud[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2020, 39(1): 144−149.)

[15] 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]. Environ Chem Eng, 2025, 13(1): 115232.

[16] 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.)

[17] WANG R F, AN S L, ZHANG J, et al. Existence form of lathanum and its improving mechanism of visible-light-driven La-F co-doped TiO_2[J]. J Rare Earths, 2020, 38(1): 39−45.

[18] LIU S S, GUO Y F, QIU G Z, et al. Mechanism of vanadic titanomagnetite solid-state reduction[J]. Rare Met, 2020, 39(11): 1348−1352.

[19] WEI Y Q, V T M, V B A, et al. Quantum dynamics origin of

high photocatalytic activity of mixed-phase anatase/rutile TiO_2[J]. J Chem Phys, 2020, 153(4): 044706.
[20] SILVA D L, CAMPOS J L E, FERNANDES T F D, et al. Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes[J]. Carbon, 2020, 161: 181−189.
[21] LI G M, XUE X J, JIA K, et al. Construction of SiO_2–SiC/C composite absorber based on coal hydrogenation semi coke[J]. Ceram Int, 2024, 50(13PB): 24638−24647.
[22] ZENG X J, CHENG X Y, YU R H, et al. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers[J]. Carbon, 2020, 168: 606−623.
[23] QIN M, ZHANG L M, WU H. Dielectric loss mechanism in electromagnetic wave absorbing materials[J]. Adv Sci, 2022, 9(10): e2105553.
[24] ZHU B S, LI Y Y, TIAN Y M, et al. Rational design of FeCo/C/FA by recycling of fly ash for electromagnetic pollution[J]. Colloids Surf, A, 2021, 627: 127127.
[25] WU H K, SUN H W, HAN F J, et al. Negative permittivity behavior in flexible carbon nanofibers- polydimethylsiloxane films[J]. Eng Sci, 2021, 17: 113−120.
[26] XIANG H P, LIU Y, LIU Y X, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of flexible thermal conductive ZnO@FeSiAl silicone rubber[J]. Mater Today Nano, 2025, 29: 100587.
[27] LIU W, SHAO Q, JI G, et al. Metal–organic-frameworks derived porous carbon-wrapped Ni composites with optimized impedance matching as excellent lightweight electromagnetic wave absorber[J]. Chem Eng J, 2017, 313: 734−744
[28] GUAN G G, LI J B, LI X Q, et al. A novel cellulose-derived graphite carbon with abundant defects for excellent environmental adaptability and superior wideband microwave absorbents[J]. J. Materiomics, 2025, 11(2): 100881.
[29] TIAN X K, XU X L, BO G X, et al. A 3D flower-like Fe_3O_4@PPy composite with core-shell heterostructure as a lightweight and efficient microwave absorbent[J]. J Alloys Compd, 2022, 923: 166416.
[30] LI Q S, ZHU J J, WANG S N, et al. Microwave absorption on a bare biomass derived holey silica-hybridized carbon absorbent[J]. Carbon, 2020, 161: 639−646.
[31] LI W X, QI H X, GUO F, et al. Co nanoparticles supported on cotton-based carbon fibers: A novel broadband microwave absorbent[J]. J Alloys Compd, 2019, 772: 760−769.
[32] ZHANG W D, ZHENG Y, ZHANG X, et al. Synthesis and mechanism investigation of wide-bandwidth Ni@MnO_2 NS foam microwave absorbent[J]. J Alloys Compd, 2019, 792: 945−952.
[33] WU H J, QU S H, LIN K J, et al. Enhanced low-frequency microwave absorbing property of SCFs@TiO_2 composite[J]. Powder Technol, 2018, 333: 153−159.
[34] LU H W, YAN H C, LI X X, et al. Facile fabrication of Fe/Fe_3C@starch-derived hierarchical porous carbon for microwave absorption[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2024, 35(2): 131.
[35] SU J B, YANG R, ZHANG P K, et al. Fe/Fe_3O_4/biomass carbon derived from agaric to achieve high-performance microwave absorption[J]. Diam Relat Mater, 2022, 129: 109386.
[36] WANG B H, LI F, ZHAO S, et al. Combustion synthesis of SiC/graphene nanocomposites with strong microwave absorption[J]. Carbon, 2025, 233: 119849.
[37] XU W T, WANG S, XU Y. Preparation of NiCo/NPC composites and study on their wave absorbing properties[J]. J Mater Sci, 2024, 59(8): 3436−3450.
[38] ZHOU Y, ZHOU W J, NI C H, et al. “Tree blossom” Ni/NC/C composites as high-efficiency microwave absorbents[J]. Chem Eng J, 2022, 430: 132621.
[39] SHI X F, LIU Z W, LI X, et al. Enhanced dielectric polarization from disorder-engineered Fe_3O_4@black TiO_2-x heterostructure for broadband microwave absorption[J]. Chem Eng J, 2021, 419: 130020.
[40] SUN Y, ZHOU B, WANG H P, et al. Boosting dual-interfacial polarization by decorating hydrophobic graphene with high-crystalline core-shell FeCo@Fe_3O_4 nanoparticle for improved microwave absorption[J]. Carbon, 2022, 186: 333−343.

作者简介:



力国民(1984), 男, 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), 女, 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。