

表面强化及功能化

PVP 对石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料形貌及吸波性能的影响

黄玉炜, 王玉江, 魏世丞, 梁义, 黄威, 王博, 徐滨士

(陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: **目的** 研究分散剂 PVP 对 Fe_3O_4 在石墨烯表面分散性的影响, 以获得吸波性能良好的吸波材料。**方法** 采用溶剂热法制备石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料, 通过扫描电子显微镜、X 射线衍射分析仪、X 射线光电子能谱、矢量网络分析仪等对石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料进行表征, 并研究了 PVP 添加与否在石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料形貌及吸波性能的影响。**结果** 添加 PVP 后的石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料与未添加 PVP 的相比, Fe_3O_4 在石墨烯表面的团聚现象明显减少, 尺寸显著减小。通过计算机模拟反射率, 未添加 PVP 的石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料在匹配厚度 $d=2.00$ mm 时, 在 16.25 GHz 处达到最大反射损耗 -18.79 dB, 复合材料反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度可达 4.1 GHz。添加 PVP 的复合材料在匹配厚度 $d=2.00$ mm 时, 在 16.25 GHz 处达到最大反射损耗 -25.88 dB, 复合材料反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度可达 4.5 GHz, 相比未添加 PVP 的复合吸波材料, 反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度增加 0.4 GHz, 最大反射损耗提高 7.09 dB。**结论** PVP 能提高 Fe_3O_4 在石墨烯表面的分散性, 并在石墨烯表面形成良好的导电网络, 使复合材料的吸波性能明显提升。

关键词: 石墨烯; Fe_3O_4 ; 吸波材料; PVP

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0213-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.032

Effect of PVP on Morphology and Microwave-absorbing Properties of Graphene/ Fe_3O_4 Composite Absorbing Materials

HUANG Yu-wei, WANG Yu-jiang, WEI Shi-cheng, LIANG Yi, HUANG Wei, WANG Bo, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Equipment Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of PVP on the dispersion of Fe_3O_4 on the surface of graphene to obtain the absorbing material with good absorbing properties. The graphene/ Fe_3O_4 composite absorbing materials were prepared by solvothermal method. The graphene/ Fe_3O_4 composite absorbing materials were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and vector network analyzer. Effects of PVP (dispersant) whether

收稿日期: 2017-12-12; 修订日期: 2018-03-12

Received: 2017-12-12; Revised: 2018-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51675533, 51701238, 51705521); 中国工程院咨询研究项目 (2017-XY-37); “十三五”装备预研共用技术项目 (404010205)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51675533, 51701238, 51705521); Consulting Project of China Academy of Engineering (2017-XY-37); Equipment Pre-research Sharing Technology Project of "13th Five-year" (404010205)

作者简介: 黄玉炜 (1993—), 男, 硕士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: HUANG Yu-wei (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 王玉江 (1980—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为表面工程与再制造工程。

Corresponding author: WANG Yu-jiang (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and remanufacturing engineering.

added or not on the morphology and absorbing properties of graphene/Fe₃O₄ composite absorbing materials were studied. On graphene/Fe₃O₄ composite absorbing materials added with PVP, the agglomeration of Fe₃O₄ significantly decreased and the size was significantly reduced, compared with that not added with PVP. Through the reflectivity simulated by computer, the maximum reflection loss of graphene/Fe₃O₄ composite absorbing materials without PVP reached -18.79 dB at 16.25 GHz at a matching thickness of $d=2.00$ mm and the frequency bandwidth of composite materials with reflection loss less than -10 dB could reach 4.1 GHz. The composite materials with PVP could reach the maximum reflection loss of -25.88 dB at 16.25 GHz when the matching thickness was $d=2.00$ mm, and the frequency bandwidth of the composite materials with the reflection loss less than -10 dB could reach 4.5 GHz. Compared with the composite absorbing materials without PVP, the frequency bandwidth of materials with reflection loss less than -10 dB increased by 0.4 GHz and the maximum reflection loss increased by 7.09 dB. PVP can improve the dispersion of Fe₃O₄ on the surface of graphene and form a good conductive network, and the microwave absorption performance is obviously improved.

KEY WORDS: graphene; Fe₃O₄; absorbing material; PVP

近年来,随着电子通讯技术的发展,大量电磁波进入人类生活,带来严重的辐射污染^[1-3]。电磁波不仅会干扰电子设备的正常工作,而且会影响人类健康。与此同时,在日趋激烈的武器装备的国际竞争中,现代电子通讯和雷达探测技术的飞速发展极大地提高了精确制导能力,武器装备受到严重的威胁。因此,为了提高军队战斗力,迫切需要研究新型的隐身材料。吸波材料是军事隐身技术、电磁波干扰防护、电磁辐射防护等国防军工与民用技术领域中的关键材料之一,进入 21 世纪以来,电磁屏蔽、隐身技术的发展,使吸波材料成为研究的热点课题^[4-8]。

具有反尖晶石晶体结构的 Fe₃O₄ 由 Fe²⁺、Fe³⁺ 和 O²⁻ 构成,因其特殊的结构使得电子能够在 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间进行传递,从而具有特殊的电磁特性,产生介电损耗、磁损耗,是良好的吸波材料;但其本身容易团聚,且材料密度较大,无法满足吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求。石墨烯具有质量轻、介电常数高、匹配性好等优点,是一种潜在的吸波材料,其吸波主要在高频波段,但最大吸收峰仅为 -7 dB^[9-10]。将石墨烯与磁性吸波剂复合,制备二元或多元复合材料,是拓展吸波频带、增强吸波效果并减轻材料质量的有效途径之一^[11-15]。其中,石墨烯和 Fe₃O₄ 复合能得到既有介电损耗又有磁损耗的吸波材料,但 Fe₃O₄ 粒子的团聚是材料吸波能力的影响因素之一,往往需要添加分散剂来提高材料的吸波性能^[16-19]。溶剂热法制备石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料过程中,通常以乙二醇为溶剂,起到还原和分散的作用。Hu 等^[20]以乙二醇为溶剂,采用溶剂热法制备石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料,Fe₃O₄ 颗粒的粒径为 50~150 nm,复合材料的饱和磁化强度仅有 0.55 emu/g,但显示了较好的吸波性能,当匹配厚度为 3 mm 时,在 11.5 GHz 处达到最大反射损耗 -23 dB,反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度达到 5.8 GHz。Xu 等^[21]以乙二醇为溶剂,采用溶剂热法制

备轻质量的石墨烯/空心 Fe₃O₄ 复合吸波材料,空心 Fe₃O₄ 的直径在 395 nm 左右,空心结构增加了其反射和散射损耗,当匹配厚度为 2 mm 时,在 12.9 GHz 处达到最大反射损耗 -24 dB,反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度达到 4.9 GHz。为进一步提高 Fe₃O₄ 在石墨烯表面的分散性,采用良好的表面活性剂 PVP 作为分散剂,它能提高 Fe₃O₄ 在石墨烯表面的分散性。秦等^[22]研究了 PVP 对石墨烯/Fe₃O₄ 复合材料形貌及结构的影响,结果表明仅在形貌上有影响,对结构无影响。但关于 PVP 对石墨烯/Fe₃O₄ 复合材料吸波性能影响的研究尚未见报道。本文采用市售氧化石墨烯浆料为石墨烯原材料,制备石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料,并研究 PVP 对石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料形貌及吸波性能的影响。

1 实验内容

1.1 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料制备

将 1.1 g FeCl₃·6H₂O、2 g 聚乙烯吡咯烷酮(或不添加)、4 g 尿素加到 50 mL 乙二醇溶剂中,超声 30 min,量取 66.6 mL 氧化石墨烯浆料(含质量分数 0.3% 的氧化石墨烯,七台河宝泰隆新材料有限公司)加入到上述混合溶液中,超声 10 min,混合均匀后再添加到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 200 °C 的鼓风干燥箱中保温 12 h。冷却至室温后,通过离心的方式经去离子水、无水乙醇多次洗涤,然后将其放入真空干燥箱中 80 °C 真空干燥 24 h。实验中采用的试剂均为分析纯级别。

1.2 测试与表征

采用 Hitachi SU-8010 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的形貌。采用高功率转靶多晶 Smartlab 型 X 射线衍射仪(XRD)

对氧化石墨烯浆料和石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料进行物相分析。(石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料实验条件: Cu 靶, 步长为 0.02°, 扫描范围 10°~80°。氧化石墨烯浆料实验条件: Cu 靶, 步长为 0.02°, 扫描范围 5°~65°。采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行表面化学分析。采用 HP8722ES 矢量网络分析仪 (VNA) 对样品进行电磁参数测试, 测试时将样品和石蜡以质量比为 5:3 压制成环状样品, 将圆环状吸波样品放入同轴测试夹具中。最后采用计算机模拟反射率。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料物相分析

图 1 是氧化石墨烯浆料和石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的 XRD 图。图 1a 为氧化石墨烯浆料的 XRD 图, 其在 13.4° 处有一个尖锐的强峰, 由布拉格公式计算得到氧化石墨烯的晶面间距为 0.657 nm, 与天然石墨的层间距 0.334 nm 相比, 表面的官能团 (如—OH、—C=O、—COOH 等) 和浆料中的杂质增加了层间距。图 1b 是石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的 XRD 图, 13.4° 左右的峰消失, 在 24.80° 附近有个明显的衍射峰, 层间距为 0.368 nm, 这是石墨烯 (002) 晶面的衍射峰,

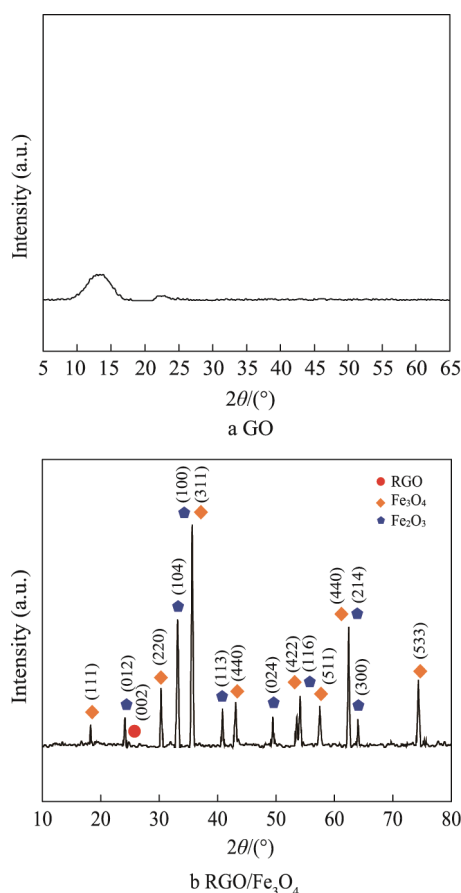


图 1 氧化石墨烯和石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of graphene oxide and graphene/Fe₃O₄ composite absorbing material

说明氧化石墨烯被还原成石墨烯, 部分官能团被去除, 晶面逐渐减小, 但仍有结构缺陷和含氧官能团的存在, 导致晶体结构的完整性下降, 无序度增加。

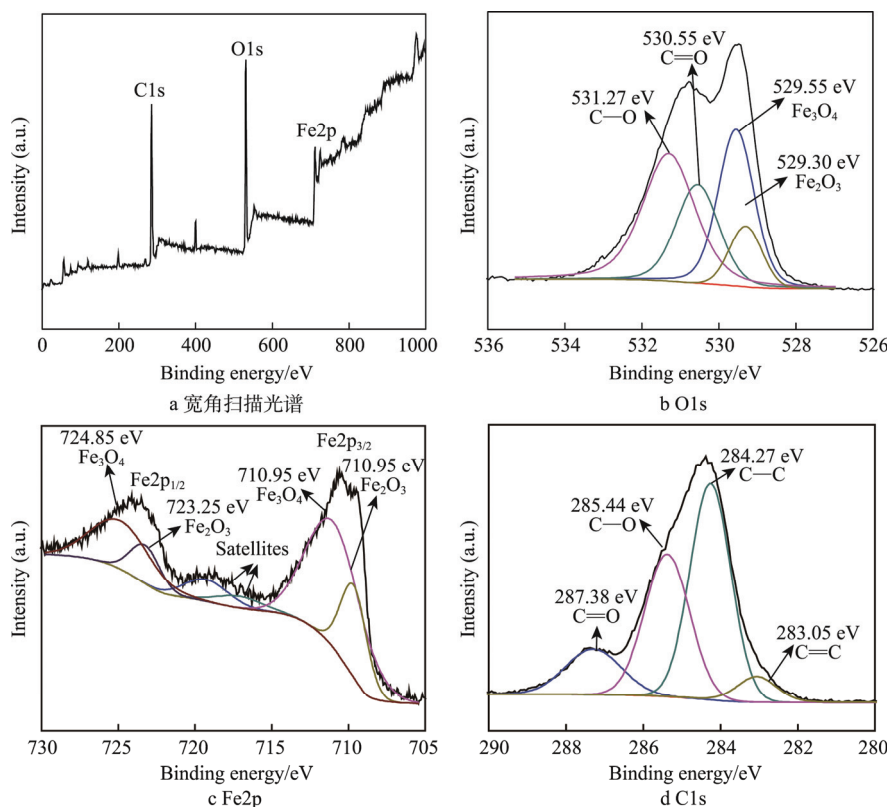
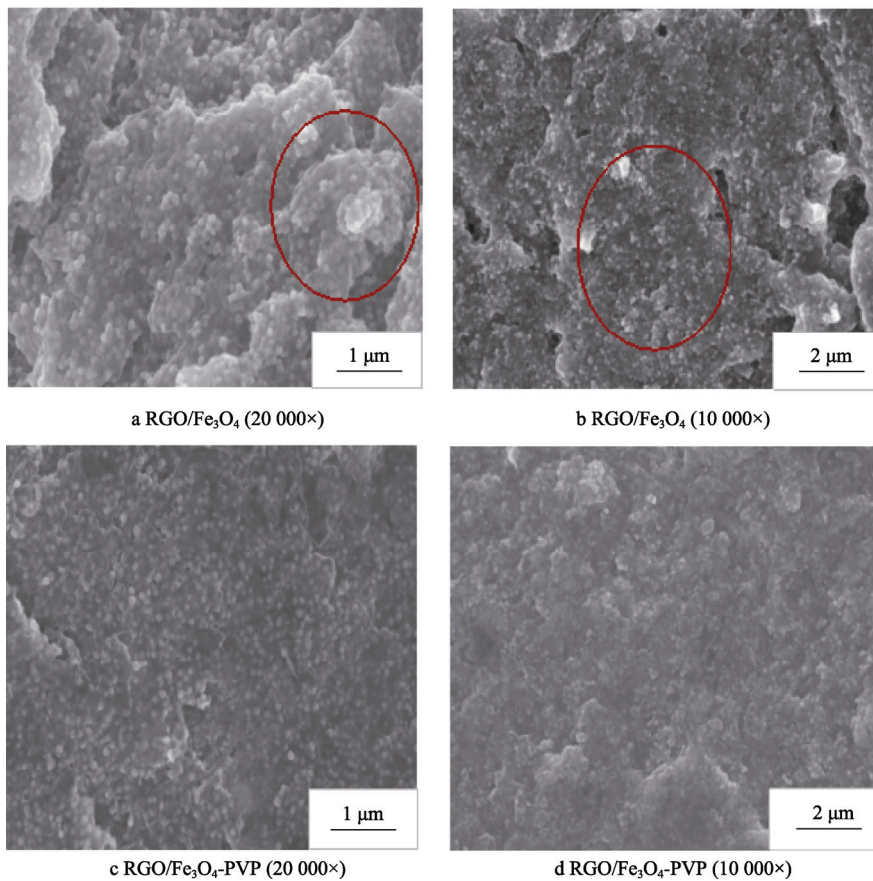
图 1b 中衍射峰尖锐而强度较强, 说明制备的纳米颗粒结晶性良好。在 24.14°、33.14°、35.60°、40.95°、49.49°、54.12°、62.40°、64.09° 处对应的是 Fe₂O₃ 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)、(300) 晶面, 在 18.26°、30.30°、35.64°、43.10°、53.56°、57.10°、62.42°、74.36° 处对应的是 Fe₃O₄ 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(533) 晶面, 与 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 标准 JCP-DS 卡 (99-0060、19-0629) 数据保持一致。这说明复合材料中有 Fe₃O₄ 生成, 且由于溶剂热法制备 Fe₃O₄ 过程及干燥过程中 Fe³⁺ 与少量氧气发生反应, 生成了少量六方晶系的 Fe₂O₃。

2.2 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料化学成分分析

为进一步验证复合材料中的化学成分, 采用 XPS 对石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料进行表征, 其结果如图 2 所示。图 2a 为全扫描图谱, 其中结合能在 284.43、529.55、710.22 eV 处分别为碳、氧、铁的特征峰。图 2b 为氧元素分峰拟合图, 结合能在 529.55、529.30 eV 处是 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 中氧的特征峰, 结合能在 530.55、531.27 eV 处是和碳结合的氧元素特征峰。图 2c 为铁元素分峰拟合图, 结合能为 710.95、724.85 eV 处是 Fe₃O₄ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的特征峰, 结合能为 709.65、723.25 eV 处是 Fe₂O₃ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的特征峰, 在 717.14 eV 和 719.32 eV 处分别为 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的卫星特征伴峰。结合 XRD 和 XPS 分析得出, 溶剂热法制备石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的反应过程中在石墨烯表面生成的颗粒是 Fe₃O₄, 且有少量 Fe₂O₃ 生成, 根据 Fe2p 谱峰中各解叠峰的积分面积大小可估算复合材料中 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 的相对含量为 73.1:26.8。图 2d 为碳元素分峰拟合图, 图 2d 中结合能在 283.05 eV 处为 C=C 的特征峰, 结合能在 284.27、285.44、287.38 eV 处分别为 C—C、C—O、C=O 的特征峰。C=C 和 C—C 是石墨烯最基本的化学键, C—O 和 C=O 的存在说明被还原的氧化石墨烯中还含有大量的含氧官能团。

2.3 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料形貌分析

经溶剂热法制备得到的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料 SEM 形貌如图 3 所示。图 3a、b 是添加 PVP 前的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的微观形貌, 图 3c、d 是添加 PVP 后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料。从图 3a、b 中可以看出, 添加 PVP 前的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的石墨烯表面负载的 Fe₃O₄ 直径大致在 100~120 nm

图2 石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料 XPS 图Fig.2 XPS spectra of Graphene/ Fe_3O_4 composite absorbing material图3 石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料 SEM 图Fig.3 SEM image of graphene/ Fe_3O_4 composite absorbing material

之间,有明显团聚现象(如图中红色圈中所示)。而添加 PVP 后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的石墨烯表面负载的 Fe₃O₄ 直径大致在 80~100 nm 之间,Fe₃O₄ 尺寸明显减小,且分散均匀。这说明 PVP 是溶剂热法制备石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的良好分散剂,并且有效地抑制了 Fe₃O₄ 颗粒的长大。分析认为 PVP 的加入促使 Fe³⁺ 在石墨烯表面配位,生成石墨烯/Fe₃O₄ 复合物,并且 PVP 覆盖在 Fe₃O₄ 颗粒表面,使 Fe₃O₄ 表面钝化,进一步阻止了颗粒的生长。

2.4 PVP 对石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料吸波性能的影响分析

2.4.1 复合吸波材料电磁参数和损耗因子

图 4a、b 分别是添加 PVP 前后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料复介电常数和复磁导率。图 4a 是复合材料的复介电常数随频率的变化曲线,其实部和虚部均随着频率的增加而减小,但添加 PVP 后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的复介电常数均比添加 PVP 前的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的复介电常数大,表明 PVP 促使 Fe₃O₄ 更加均匀地分散在石墨烯表面,并形成较好的导电网络,使复合材料电性能得到提高。图 4b 是复合材料复磁导率,其实部和虚部在 2~18 GHz

均较为平稳,且添加 PVP 前后的复合材料磁导率无明显变化,与上述 PVP 加入只提高分散性和减小粒径,并未改变材料的结构相符^[22]。

电磁波损耗因子是表征吸波材料衰减能力的重要指标,其表达式为^[25]:

$$\tan \delta = \tan \delta_E + \tan \delta_M \quad (1)$$

式中: $\tan \delta_E$ 为电损耗正切, $\tan \delta_E = \varepsilon''/\varepsilon'$; $\tan \delta_M$ 为磁损耗正切, $\tan \delta_M = \mu''/\mu'$ 。其中, ε'' 和 ε' 分别为复介电常数的虚部和实部, μ'' 和 μ' 分别为复磁导率的虚部和实部,提高吸波材料的虚部有利于获得吸波性能优异的吸波材料。

图 4c、d 分别是石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料电损耗正切和磁损耗正切。由图 4c 可知,添加 PVP 前后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的电损耗正切均随着频率的增加而有所升高,且添加 PVP 后的复合材料电损耗正切明显较高。由图 4d 可知,添加 PVP 前后的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料的电损耗正切均随着频率的升高呈现先降低后平稳的趋势,添加 PVP 后并未改变材料的磁损耗正切。这说明 PVP 的加入能改善 Fe₃O₄ 在石墨烯表面的团聚现象,使 Fe₃O₄ 均匀负载在石墨烯表面,增加了界面数量,提高了界面极化和电性能,进而提高了复介电常数的实部和虚部。

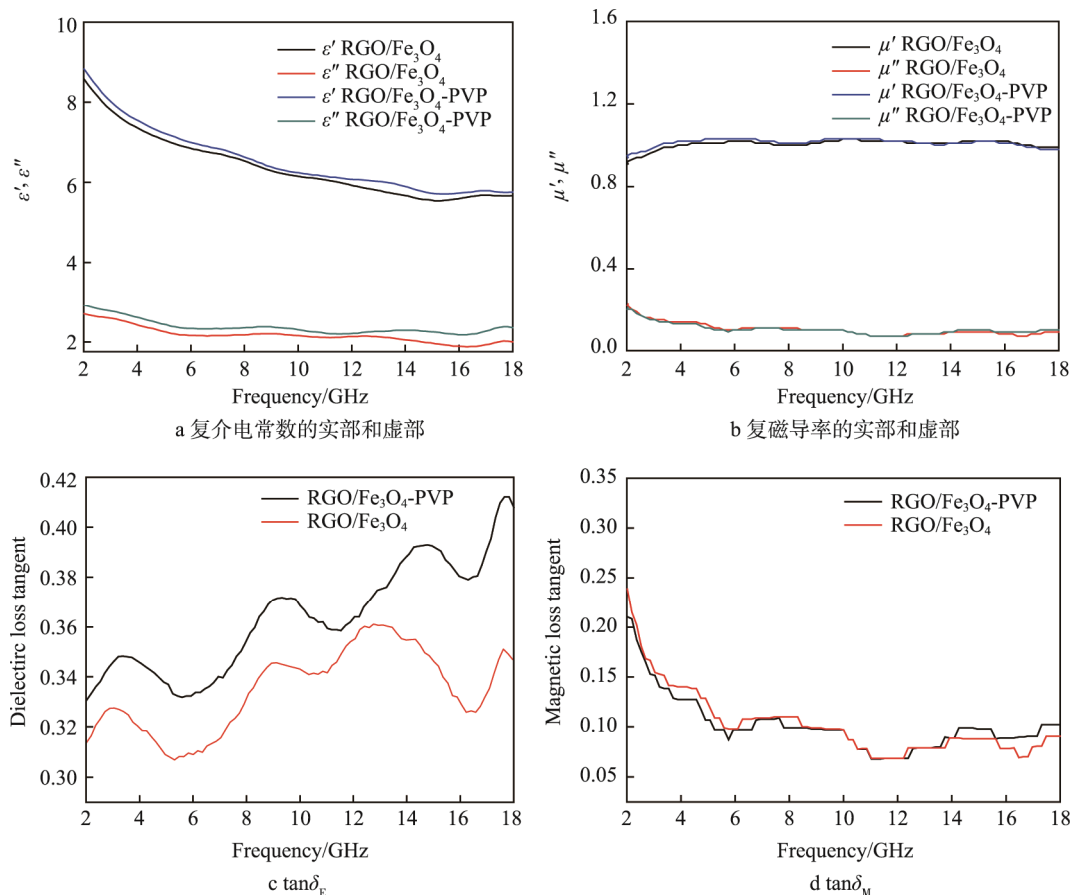


图 4 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料复介电常数、复磁导率的实部和虚部以及电损耗正切和磁损耗正切

Fig.4 Real and imaginary parts of graphene/Fe₃O₄ composite absorbing material complex permittivity (a) and complex permeability (b), and dielectric loss tangent (c) and magnetic loss tangent (d)

2.4.2 复合吸波材料 Debye 弛豫分析

根据电磁参数和损耗因子分析,添加 PVP 后主要对材料的介电损耗影响较大,为进一步了解介电损耗情况,采用 Cole-Cole 图对材料的介电特性进行研究。K. S. Cole 和 R. H. Cole 提出介电常数随频率变化的公式^[23]:

$$\varepsilon - \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]} \quad (2)$$

式中: τ_0 、 α 、 ε_{∞} 、 ε_s 分别为弛豫时间、参数变量、光频介电常数和静态介电常数。复介电常数 ε 可用下式表示^[24]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z} \quad (3)$$

复介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 为材料的介电常数,可用 Debye 偶极弛豫方程来表示:

$$\left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})^2 \quad (4)$$

式(3)中: ω 为电磁波频率; Z 为复阻抗; C_0 为真空电容。石墨烯和 Fe_3O_4 界面处的等效电路模型可用电阻 R 和电容 C 串联,并在电容上并联一个电阻 r 的模型来表示,其中 R 为石墨烯和 Fe_3O_4 界面处的电阻, r 为石墨烯和 Fe_3O_4 界面处偶极子取向极化产生的电阻, C 为石墨烯和 Fe_3O_4 界面处的等效电容。因此,可以得到复合物的复阻抗^[25]:

$$Z = R + \frac{r}{1 + j\omega r C} \quad (5)$$

根据式(2) — (5),可以得到复介电常数的实部和虚部分别为:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_r + \sigma_R}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7)$$

结合(6) — (7)两式得到复介电常数的实部和虚部的 Cole-Cole 圆方程:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + \left(\varepsilon'' - \frac{\sigma_r + \sigma_R}{\omega\tau}\right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2}\right)^2 \quad (8)$$

根据 Cole-Cole 圆方程可以知道,圆心坐标为 $\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2}, \frac{\sigma_r + \sigma_R}{\omega\tau}\right)$, 半径为 $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2}$, 每个半圆都对应一次 Debye 弛豫。Debye 半圆能反映介电极化的频谱特性和电介质偏离 Debye 弛豫的程度,半圆形为 Debye, 偏离时得到圆弧形图。图 5 为石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料的 Cole-Cole 图,图中两种复合材料均出现 3 个半圆弧,表明有多重弛豫。多重弛豫来源于复合材料中石墨烯和 Fe_3O_4 产生的界面弛豫、还原氧化石墨烯的缺陷成为极化中心增强的空间电荷极化弛豫和偶极子弛豫。这与图 4c 中复合材料的介电损耗在 2~18 GHz 出现的多个共振峰一致。再根据图中的圆

心坐标和半径,可以计算得到光频介电常数 ε_{∞} 和静态介电常数 ε_s 及电导率 $\sigma = \sigma_r + \sigma_R$ 。因添加 PVP 后的复合材料 1 处为材料的界面弛豫半圆,其 Cole-Cole 圆的半径及横纵坐标数值均比较大,所以添加 PVP 后的复合材料光频介电常数 ε_{∞} 和静态介电常数 ε_s 均较大且电导率较高。添加 PVP 后的复合材料在 2、3 处的 Cole-Cole 圆横坐标和半径保持不变而纵坐标均较大,因此电导率也较高。这说明通过添加 PVP 后, Fe_3O_4 更加均匀地分散在石墨烯表面,界面增多,界面弛豫增强,且导电性能提高。

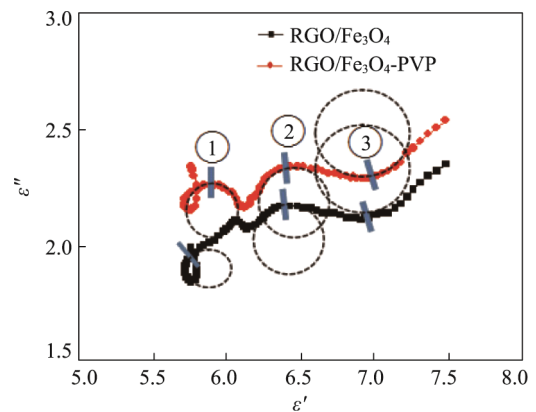


图 5 石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料 Cole-Cole 图

Fig.5 Cole-Cole diagram of graphene/ Fe_3O_4 composites

2.4.3 复合吸波材料理论反射率

根据矢量网络分析仪所测的电磁参数,使用 MATLAB 软件对反射率进行模拟,石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料的反射率计算公式见式(9),其中, Z_{in} 是输入

阻抗^[26], $Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tan h j \frac{2\pi d f}{C} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}$ 。

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (9)$$

图 6a、b 分别为添加 PVP 前后的石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料反射率曲线。如图 6a 所示,添加 PVP 前的石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料在匹配厚度 $d=2.00$ mm 时,在 16.25 GHz 处达到最大反射损耗-18.79 dB,复合材料的反射损耗小于-10 dB 的频带宽度可达 4.1 GHz;当匹配厚度 $d=2.5$ mm 时,在 12.92 GHz 处达到最大反射损耗-23.22 dB,复合材料反射损耗小于-10 dB 的频带宽度可达 5.0 GHz。添加 PVP 后的石墨烯/ Fe_3O_4 复合吸波材料在匹配厚度 $d=2.00$ mm 时显示了更好的吸波效果,如图 6b 所示,当厚度 $d=2.00$ mm 时,在 16.25 GHz 处达到最大反射损耗-25.88 dB,复合材料的反射损耗小于-10 dB 的频带宽度可达 4.5 GHz;当匹配厚度 $d=2.5$ mm 时,在 12.80 GHz 处达到最大反射损耗-24.55 dB,复合材料的反射损耗小于-10 dB 的频带宽度可达 5.2 GHz。结合上述复合材

料复介电常数和复磁导率以及 Debye 弛豫分析, 由于 PVP 的加入提高了 Fe₃O₄ 在石墨烯表面的分散性, 复合材料形成良好的导电网络, 增加了材料界面极化, 使得电损耗正切明显增强, 在匹配厚度 $d=2.00$ mm 和 $d=2.50$ mm 处, 反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度分别增加 0.4 GHz 和 0.2 GHz, 最大反射损耗提高 7.09 dB 和 2.66 dB。这表明 PVP 有利于改善磁性材料在石墨烯表面的分散情况, 提高导电能力, 增强界面弛豫, 提高材料的吸波性能。

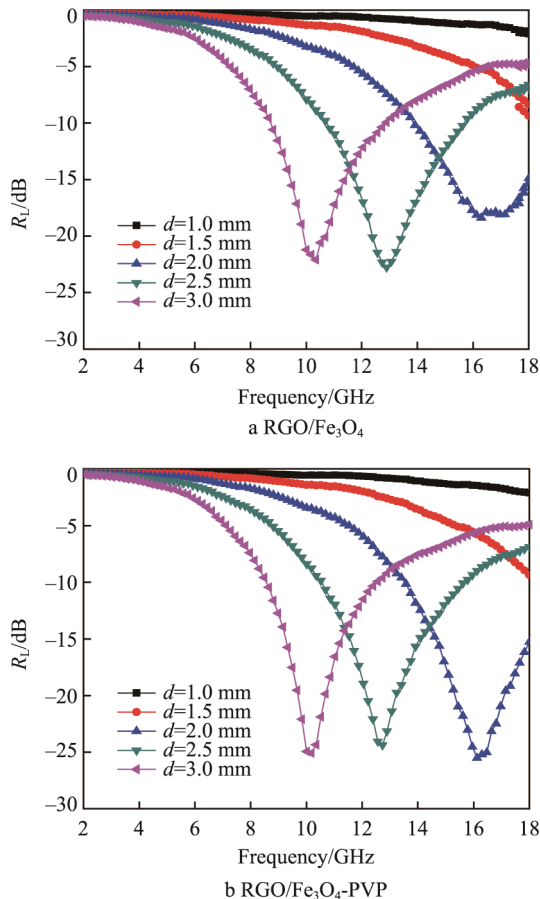


图 6 石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料反射率图
Fig.6 Image of Reflection loss of graphene/Fe₃O₄ composite absorbing material

3 结论

1) 溶剂热法制备的石墨烯/Fe₃O₄ 复合吸波材料, 其石墨烯表面均匀负载了 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 但在制备和干燥过程中有少量被氧化成 Fe₂O₃。研究表明, PVP 能影响 Fe₃O₄ 在石墨烯表面的分散和生长情况, 从 SEM 图中可以得出添加 PVP 降低了 Fe₃O₄ 的尺寸, 提高了 Fe₃O₄ 在石墨烯表面分散的均匀性。

2) PVP 加入能影响石墨烯/Fe₃O₄ 复合材料的吸波性能, 结合电磁参数、损耗因子、Debye 弛豫分析及反射损耗分析, 分析得出 PVP 的引入使得在石墨烯表面负载的 Fe₃O₄ 更加均匀, 形成了较好的导电网

络, 提高了材料的介电常数, 从而提高了电损耗。通过 MATLAB 模拟反射率, 添加 PVP 的复合材料在匹配厚度 $d=2.00$ mm 时, 在 16.25 GHz 处达到最大反射损耗 -25.88 dB, 复合材料反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度可达 4.5 GHz, 相比未添加 PVP 的复合吸波材料, 反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度增加 0.4 GHz, 最大反射损耗提高 7.09 dB。

参考文献:

- [1] 杨国栋, 康永, 孟前进. 微波吸波材料的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(4): 584-589.
YANG Guo-dong, KANG Yong, MENG Qian-jin. Progress in Development of Microwave Absorbing Materials[J]. Applied Chemistry Industry, 2010, 39(4): 584-589.
- [2] 邓秀文. 吸波材料研究进展[J]. 化工时刊, 2007(8): 58-65.
DENG Xiu-wen. Progress of Study on Absorbing Materials[J]. Chemical Industry Times, 2007(8): 58-65.
- [3] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 纳米复合吸波材料的研究进展[J]. 宇航学报, 2006(2): 317-322.
LI Shi-tao, QIAO Xue-liang, CHEN Jian-guo. Nano-composite Electromagnetic Absorbers[J]. Journal of Aeronautics, 2006(2): 317-322.
- [4] 白天, 王秀兰. 隐身材料的现状及发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(6): 8-10.
BAI Tian, WANG Xiu-lan. Status and Development Trend of Stealth Materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(6): 8-10.
- [5] 史旭明, 张军, 许仲梓. 隐身材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007(S1): 310-315.
SHI Xu-ming, ZHANG Jun, XU Zhong-zi. Research Review of Camouflage Materials [J]. Materials Review, 2007(S1): 310-315.
- [6] 王岩, 冯玉杰, 刘延坤, 等. 隐身技术与隐身材料研究进展[J]. 化学工程师, 2006(9): 43-47.
WANG Yan, FENG Yu-jie, LIU Yan-kun, et al. Study Progess of Techniques and Stealthy Materials[J]. Chemical Engineer, 2006(9): 43-47.
- [7] 张卫东, 冯小云, 孟秀兰. 国外隐身材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000(3): 1-4.
ZHANG Wei-dong, FENG Xiao-yun, MENG Xiu-lan. Status and Development of Foreign Study on New Stealthy Materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000(3): 1-4.
- [8] 赵东林, 周万城. 新型隐身材料的研究和发展[J]. 飞机设计, 1997(2): 27-31.
ZHAO Dong-lin, ZHOU Wan-cheng. Research and Development of New Stealth Material[J]. Aircraft Design, 1997(2): 27-31.
- [9] 李庆, 陈志萍, 杨晓峰, 等. 基于石墨烯吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(19): 28-35.
LI Qing, CHEN Zhi-ping, YANG Xiao-feng, et al. Re-

- search Progress of Microwave Absorbing Materials Based on Graphene[J]. Materials Review, 2015, 29(19): 28-35.
- [10] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 新型碳系吸波涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 165-171.
TAO Rui, LIU Zhao-hui, BAN Guo-dong, et al. Research Progree of Novel Carbon Series Absorbing Coating Materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 165-171.
- [11] WANG C, HAN X, XU P, et al. The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(7): 217.
- [12] LIU P, NG V M H, YAO Z, et al. Microwave Absorption Properties of Double-layer Absorbers Based on $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Ferrite and Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 701: 841-849.
- [13] VERMA M, SINGH A P, SAMBYAL P, et al. Barium Ferrite Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Effective Electromagnetic Interference Shielding[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 17(3): 1610.
- [14] 董世运, 徐滨士, 王玉江, 等. 石墨烯制备和应用中的表面科学与技术[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 1-8.
DONG Shi-yun, XU Bin-shi, WANG Yu-jiang, et al. Surface Science and Technology on Preparation and Application of Graphene[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 1-8.
- [15] 刘祥萱, 陈鑫, 王煊军, 等. 磁性吸波材料的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 104-109.
LIU Xiang-xuan, CHEN Xin, WANG Xuan-jun, et al. Recent Progress in Magnetic Absorbing Materials[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 104-109.
- [16] WANG T, LIU Z, LU M, et al. Graphene- Fe_3O_4 Nanohybrids: Synthesis and Excellent Electromagnetic Absorption Properties[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(20): 9239-9244.
- [17] SUN D, ZOU Q, QIAN G, et al. Controlled Synthesis of Porous Fe_3O_4 -decorated Graphene with Extraordinary Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5829-5834.
- [18] LI X, YI H, ZHANG J, et al. Fe_3O_4 -graphene Hybrids: Nanoscale Characterization and Their Enhanced Electromagnetic Wave Absorption in Gigahertz Range[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(3): 1472.
- [19] YANG C, DAI S, ZHANG X, et al. Electromagnetic Wave Absorption Property of Graphene with Fe_3O_4 Nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2016, 16(2): 1483.
- [20] HU C, MOU Z, LU G, et al. 3D Graphene- Fe_3O_4 Nanocomposites with High-performance Microwave Absorption[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2013, 15(31): 13038-13043.
- [21] XU H L, BI H, YANG R B. Enhanced Microwave Absorption Property of Bowl-like Fe_3O_4 Hollow Spheres/Reduced Graphene Oxide Composites[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 16229.
- [22] 秦利平, 谭小平, 盘荣俊. PVP 对溶剂热法合成 Fe_3O_4 /石墨烯复合粉体的影响[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(11): 1387-1389.
QIN Li-ping, TAN Xiao-ping, PAN Rong-jun. Influence of PVP on Solvothermal Fe_3O_4 /Graphene Composite Powders[J]. Computers and Applied Chemistry, 2014, 31(11): 1387-1389.
- [23] COLE K S, COLE R H. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics[J]. Journal of Chemical Physics, 1942, 10(2): 98-105.
- [24] LIU X G, JIANG J J, GENG D Y, et al. Dual Nonlinear Dielectric Resonance and Strong Natural Resonance in Ni/ZnO Nanocapsules[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(5): 053115.
- [25] SHI X L, CAO M S, YUAN J, et al. Nonlinear Resonant and High Dielectric Loss Behavior of $\text{CdS}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Heterostructure Nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(18): 1287.
- [26] 孙敏. 隐身材料技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
SUN Min. Stealth Material Technology[M]. Beijing: National Defend Industry Press, 2013.