

# 磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料研究进展

刘渊, 刘祥萱, 何春平, 王炜

(火箭军工程大学, 西安 710025)

**摘 要:** 近年来, 随着军事隐身技术及电磁污染防治的需要, 吸波材料的研究引起了越来越多的关注。传统的吸波材料, 如铁氧体、金属微粉、碳材料及导电聚合物等, 难以满足“薄、宽、轻、强”的综合要求, 磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料可同时具备核层和壳层材料的性能, 能表现出优于单组分材料的良好吸波能力, 近年来成为研究的热点。首先阐述了核壳结构磁性复合吸收剂的结构形式, 重点综述了近年来有关磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料的研究成果, 并进行了归纳、评述, 将磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料分为两大类——磁-磁复合核壳型吸收剂及电-磁复合核壳型吸收剂。在此基础上, 结合课题组近年来研究成果, 论述了羰基铁包覆式核壳型吸收剂。最后指出了磁性粉体包覆式核壳型复合吸波材料未来研究亟待解决的问题和发展方向。

**关键词:** 磁性粉体; 核壳; 吸波材料; 碳纤维; 碳纳米管; 铁氧体

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0072-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.010

## Progress of Core Shell Structured Magnetic Composite Wave Absorbing Materials

LIU Yuan, LIU Xiang-xuan, HE Chun-ping, WANG Wei

(Rocket Force Engineering University, Xi'an 710025, China)

**ABSTRACT:** Nowadays, more and more researchers pay attention to the microwave absorbing materials along with the development of stealth technology for military platforms and the requirements of electromagnetic pollution control. Traditional microwave absorbers, such as ferrite, metal powder, conductive magnetic fibers, carbon materials, conducting polymers, etc. cannot meet the comprehensive requirements of “thinness, width, lightness and strength”. Core shell structured magnetic composite wave absorbing materials can simultaneously exhibit the properties of core and shell material and show more excellent absorbing ability than single component material. In recent years, it has become a hot spot of research. The structure of core shell structured magnetic composite wave absorbing materials was described firstly, and then the research achievements of core shell structured magnetic composite wave absorbing materials were summarized and reviewed. The magnetic powder coated core shell composite absorbing materials were divided into two magnetic composite core shell type magnetic absorbents and the magnetic absorbent materials. On this basis and according to the results of research group in recent years, carbonyl iron coated core shell absorbers were discussed. Finally, the problems and development directions of magnetic powder coated core shell composite absorbing materials in the future were pointed out.

**KEY WORDS:** magnetic composite; core-shell; absorbing material; carbon fiber; carbon nanotubes; ferrite

收稿日期: 2018-05-07; 修订日期: 2018-07-24

Received: 2018-05-07; Revised: 2018-07-24

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2012SXJJ005)

Fund: Shaanxi Natural Science Foundation (2012SXJJ005)

作者简介: 刘渊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究领域为光电对抗无源干扰材料与技术。邮箱: liuyuanbixue@163.com

Biography: LIU Yuan (1986—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: optoelectronic countermeasure passive interference materials and technology. E-mail: liuyuanbixue@163.com

在现代战争中,雷达是对远程目标实施探测、跟踪及识别的主要手段<sup>[1]</sup>。因此,在当前隐身技术研究中,雷达隐身技术的研究占有重要地位。吸波材料(RAM)作为现代高科技军事装备的基础材料,在雷达隐身技术中占有重要位置。RAM是由吸收剂和基体材料两个主要部分组成,能够有效吸收入射电磁波并使其散射衰减的一类功能材料<sup>[2]</sup>。吸波频带窄及匹配厚度大等问题,是传统吸收剂发展和应用中始终无法突破的瓶颈,限制了其在RAM中的进一步应用。

根据目前RAM的发展状况,单纯种类的吸收剂很难满足雷达波隐身技术日渐提高的综合要求,多种吸收剂之间的优势互补复合成为RAM研究和发展的重点方向。核壳型磁性吸收剂具有特殊的电子结构和表面性质,通过核粒子和壳粒子之间在微纳米尺度上的有效复合,能够兼具两者的物化特性,充分发挥各组分的协同效应,从而得到一种新型的复合吸收剂<sup>[3]</sup>。核壳型磁性吸收剂按照磁性吸收剂分布不同,可以分为磁性粉体填充式核壳型吸收剂和磁性粉体包覆式核壳型吸收剂。本文结合课题组多年经验,主要介绍新型磁性粉体包覆式核壳型吸收剂的研究进展。

## 1 磁性粉体包覆式核壳型吸收剂

磁性粉体包覆式核壳型吸收剂由中心核粒子和磁性粉体包覆壳层组成,按包覆层的形态不同可分为均匀薄膜包覆和粒子包覆两种,如图1所示<sup>[4]</sup>。核粒子通常是较大的粒子,壳层通常是较小的磁性粒子。该类型吸收剂按核壳的组成与特征可以分为两种类型,即磁-磁复合与电-磁复合。磁-磁复合类型中,核粒子与壳层都是以磁性吸收剂组成,将不同类型的磁性吸收剂以核壳结构的形式组合起来拓展吸波性能,有望获得吸收强度大、吸波频段宽的RAM<sup>[5]</sup>。常见的类型主要是磁性金属与铁氧体复合<sup>[6-8]</sup>及铁氧体与铁氧体复合<sup>[9-11]</sup>,亦有少量在羰基铁表面包覆Ni、Co的相关报道<sup>[12-13]</sup>,以此调控电磁参数,改善吸波性能。电-磁复合常见的类型主要是碳材料与磁性吸收剂复合<sup>[14-16]</sup>及陶瓷与磁性吸收剂复合<sup>[17-18]</sup>等。在电损耗型

吸收剂表面包覆磁性吸收剂,能够在提高其磁性能,明显改善阻抗匹配能力的同时,利用其密度小的优点,取长补短,有望获得新型轻质带宽的RAM。

### 1.1 磁-磁复合核壳型磁性吸收剂

#### 1.1.1 磁性金属-铁氧体复合

传统铁氧体吸收剂面临的主要问题是磁损耗弱、吸波频带窄及匹配厚度大等。传统磁性金属吸收剂的主要问题是高频段容易受到趋肤效应的限制,而导致吸波性能恶化。此外,磁性金属吸收剂由于粒径较小,微粒分散和氧化等问题同样困扰着研究人员。将磁性金属与铁氧体复合,可以实现两者之间的优势互补,既可以缓解金属微粒趋肤效应的影响及微粒分散和氧化等问题,又能够改善铁氧体磁性能不足的缺陷,达到取长补短的目的。铁氧体包覆磁性金属和磁性金属包覆铁氧体是磁性金属-铁氧体复合核壳型吸收剂研究的两个主要方面。

将铁氧体包覆在纳米金属粒子表面得到核壳复合粉体,能够增强金属粒子的稳定性,较好地解决了其易发生团聚、分散性差等问题。有研究者利用共沉淀法在纳米Ni表面包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,从而获得具有核壳结构的纳米粉体。吸波性能测试表明,在相同质量比条件下,其吸波性能明显优于核粒子和壳粒子单独作为吸收剂时的吸波性能,而且通过调控核粒子与壳粒子之间的比例,能够有效地调节吸波频段和反射率峰值的大小<sup>[8]</sup>。李婷等<sup>[19]</sup>采用液相还原-氧化法成功制备了Fe-B/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 核壳结构的纳米复合吸收剂,其反射率在频率为12.0 GHz时达到最小值,为-31 dB,低于-20 dB的频率范围为10.1~14.2 GHz。利用非均匀成核和化学沉淀组合方法,刘姣等人<sup>[20-21]</sup>在超细CI表面原位包覆 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,对制备工艺、抗氧化性及吸波性能进行了研究。结果表明,复合粉体的抗氧化性能良好,厚度为1.5 mm时,最小反射率为-17.8241 dB,小于-10 dB的吸波带宽为5.52 GHz。Tian N等人<sup>[22]</sup>在片状纳米铁表面包覆了纳米 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 后,使Fe- $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 核壳粉体具有了较好的阻抗匹配特性,吸波性能明显改善,涂层厚度为1.5 mm时,反射率峰值下降10.4 dB,复合粉体的形貌如图2a所示。

为了改善铁氧体磁性能较弱导致磁损耗较低的不足,科研人员常采用化学镀、共沉淀法等方法,在铁氧体表面包覆饱和磁化强度较高的磁性金属,构造具有核壳结构的复合粉体,不仅能够提高铁氧体的磁性能,而且可以改善磁性金属在高频下存在的趋肤效应,使得复合粉体在高频时仍能保持较高的磁导率,是改善复合粉体吸波性能卓有成效的途径<sup>[6-7,22-25]</sup>。Yan X等人<sup>[6]</sup>制备了纳米Co包覆Ni-Zn铁氧体的核壳结构复合吸收剂(图2b),吸波性能分析结果表明,复合粉体的最小反射率为-33.8 dB,小于-20 dB的吸

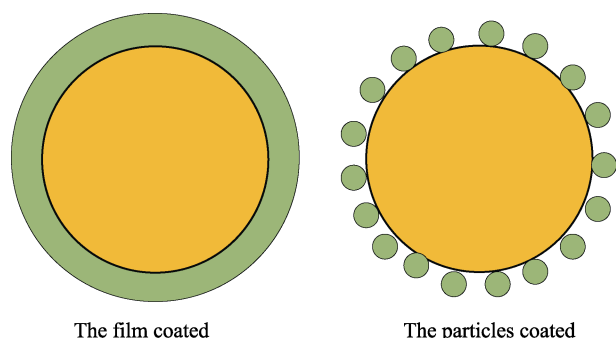


图1 核壳结构磁性复合吸收剂结构示意图  
Fig.1 Schematic diagram of magnetic composite absorbent with core-shell structure

波带宽为 7.6~12.1 GHz, 而且通过改变核粒子与壳粒子之间的质量比, 可以有效地调节吸波性能。武晓威等<sup>[22]</sup>采用化学镀的方法, 在  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  表面成功包覆了 Ni-P 合金壳层, 复合粉体具有较好的吸波性能, 2~18 GHz 内最小反射率为 -23.4 dB, 小于 -10 dB 的吸波带宽达到 2.8 GHz。在  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  表面采用化学镀的方法沉积 Ni<sup>[24]</sup>及 Ni-P<sup>[25]</sup>薄膜, 能够实现核壳组分之间的取长补短, 从而改善吸波性能,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Ni 核壳结构复合粉体的最小反射率达到 -41.3 dB, 吸波带宽 (<-10 dB) 达到 8 GHz, 优于单纯的 Ni 及  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的吸波性能。Wang G 等人<sup>[26]</sup>在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆了一层纳米 Co 壳层, 结果表明, 核壳粉体具有比单纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  更加优良的吸波性能, 小于 -10 dB 的吸波带宽达到 2.9 GHz。

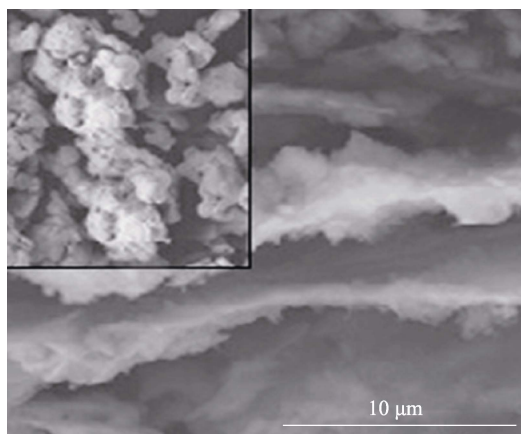
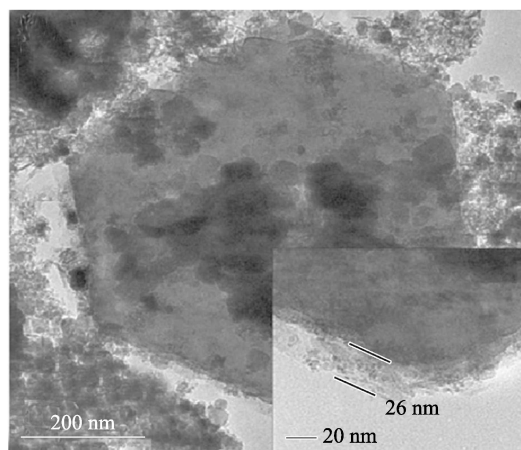
a  $\text{Fe-MgFe}_2\text{O}_4$ b  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{-Co}$ 

图 2  $\text{Fe-MgFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{-Co}$  核壳吸收剂的形貌<sup>[6,22]</sup>  
Fig.2 The morphology of  $\text{Fe-MgFe}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{-Co}$  (b) core-shell absorbers<sup>[6,22]</sup>

### 1.1.2 不同类型铁氧体复合

自然共振是铁氧体吸收剂损耗电磁波的主要机理, 不同类型的铁氧体, 共振频段往往各不相同。因此, 铁氧体之间的复合可以使不同的共振频段叠加互补, 从而拓宽复合粉体的吸波带宽, 提高吸波性能。

尖晶石型铁氧体吸收剂的研究在国内外已有很长的历史, 但是由于各向异性场  $H_A$  很小, 使其在微波频段的磁导率及吸收特性不及六角晶系铁氧体。因此, 研究中常将尖晶石型铁氧体和六角晶系铁氧体进行有效复合<sup>[27-32]</sup>。采用共沉淀法将  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合制备成具有核壳结构的复合粉体, 能够有效地结合两者的优点, 实现了优势互补, 在低频段和高频段都有较好的吸波效果<sup>[27]</sup>。陈映杉等<sup>[28]</sup>通过溶胶-凝胶法, 制备出包覆良好、分层界面清晰的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  核-壳结构复合粉体, 如图 3 所示。在 8~18 GHz 频率范围内, 吸波性能逐渐增强, 当频率为 12 GHz 时, 反射率达到最小值, 为 -9.7 dB。理论分析表明, 核壳结构能够增加电磁波在传输反射过程中的波程长, 从而增强吸波性能。

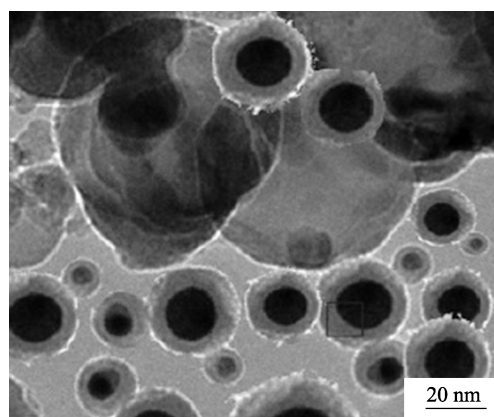


图 3  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  核壳吸收剂的形貌<sup>[28]</sup>  
Fig.3 The morphology of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  core-shell absorbers<sup>[28]</sup>

将不同种类的尖晶石型铁氧体复合是改善粉体电磁性能的有效手段。Hong R Y 等<sup>[30]</sup>制备了具有核壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  复合粉体, 其饱和磁化强度达到 68 ( $\text{A}\cdot\text{m}^2$ )/kg, 具有良好的电磁性能, 在 RAM 领域具有潜在的应用价值。Song Q 等<sup>[31]</sup>在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  表面包覆  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  得到了具有良好电磁性能的核壳粉体。Honarbakhsh-Raouf A 等<sup>[32]</sup>采用溶胶-凝胶法在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  表面成功包覆了  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 得到了具有核壳结构的复合粉体, 两者之间的复合有效改善了  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  的磁性能。

## 1.2 电-磁复合核壳型磁性吸收剂

### 1.2.1 碳材料-磁性吸收剂复合

碳材料具有原料来源广泛和密度低等优点, 被广泛应用于 RAM 中, 是电损耗吸收剂中非常重要的种类。对碳材料吸收剂的研究是以炭黑、石墨等材料为起点, 藉由数代人的努力逐步丰富和发展起来的, 形成了当今以碳纤维 (CF)、碳纳米管 (CNTs) 为重要支撑, 传统 (炭黑、石墨) 与新型 (石墨烯) 吸收剂

并存的格局。在碳材料表面包覆磁性吸收剂,一方面能够极大地提高碳材料的磁性能,明显改善其阻抗匹配能力,有效提高吸波性能;另一方面则可以获得比磁性吸收剂更低密度的复合粉体,使得碳材料-磁性吸收剂在轻质 RAM 领域有了潜在的应用前景。

CF 是功能与结构一体化的优良吸收剂,具有质轻、硬度高、高温强度大及耐腐蚀等特点<sup>[33]</sup>。在 CF 表面包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,能够通过调节  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的形貌及包覆量而改变复合吸收剂的整体性能,是提高其吸波性能的有效手段之一<sup>[34-36]</sup>。Qiang C 等<sup>[34]</sup>通过工艺条件控制  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形貌,成功制备了 CF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳结构复合吸收剂,如图 4a 所示。吸波性能测试表明,厚度在 2.5~5.12 mm 之间,反射率小于 -10 dB 的吸收带宽为 6.49 GHz,小于 -20 dB 的吸收带宽为 2.62 GHz;厚度为 4.41 mm 时,最小反射率为 -35 dB。Meng X 等<sup>[35]</sup>用电镀法在 CF 表面原位包覆了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,获得了吸波性能优良的复合吸收剂,厚度为 4 mm 时,复合粉体的最小反射率小于 -30 dB。

相比在 CF 表面包覆铁氧体涂层,研究人员更青睐在 CF 表面包覆 Ni、Co 及 Ni-Fe 合金等磁性金属微粉或金属合金<sup>[37-41]</sup>。Park K Y 等<sup>[37]</sup>制备了 CF-Ni/Fe 核壳结构复合吸收剂(图 4b),吸收剂质量分数为 3%、厚度为 2.3 mm 时,在 X 波段小于 -10 dB 的吸波带宽为 2.8 GHz;提高吸收剂质量分数(40%)和厚度(2.4 mm),在 X 波段小于 -10 dB 的吸波带宽为 3.7 GHz。Wang L 等<sup>[39]</sup>用电镀法在 CF 表面成功包覆了厚度约为 0.5  $\mu\text{m}$  的 Fe-Co 合金,厚度为 1.3~6.0 mm 时,小于 -10 dB 的吸波带宽能够覆盖 2~18 GHz,小于 -20 dB 的吸波带宽达到 6.8 GHz;厚度为 1.7 mm 时,最小反射率为 -48.2 dB。

CNTs 作为一维纳米材料具有密度小、耐高温、稳定性好等优点,是应用前景十分广阔的吸收剂之一<sup>[42]</sup>。研究人员通常将金属及金属合金等磁性材料涂覆在 CNTs 表面,以提高复合粉体的吸波性能<sup>[43-47]</sup>。Wen F 等<sup>[43]</sup>制备了 CNTs-Fe、CNTs-Co 和 CNTs-Ni 三种核壳结构复合粉体,图 5a 为 CNTs-Fe 复合粉体。

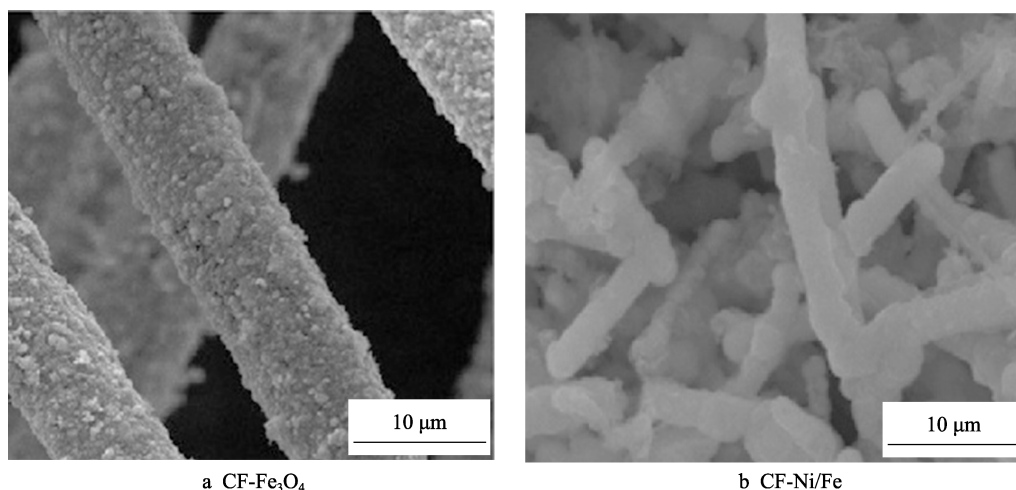


图 4 CF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 CF-Ni/Fe 核壳吸收剂的形貌<sup>[34,37]</sup>  
Fig.4 The morphology of CF- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) and CF-Ni/Fe (b) core-shell absorbers<sup>[34,37]</sup>

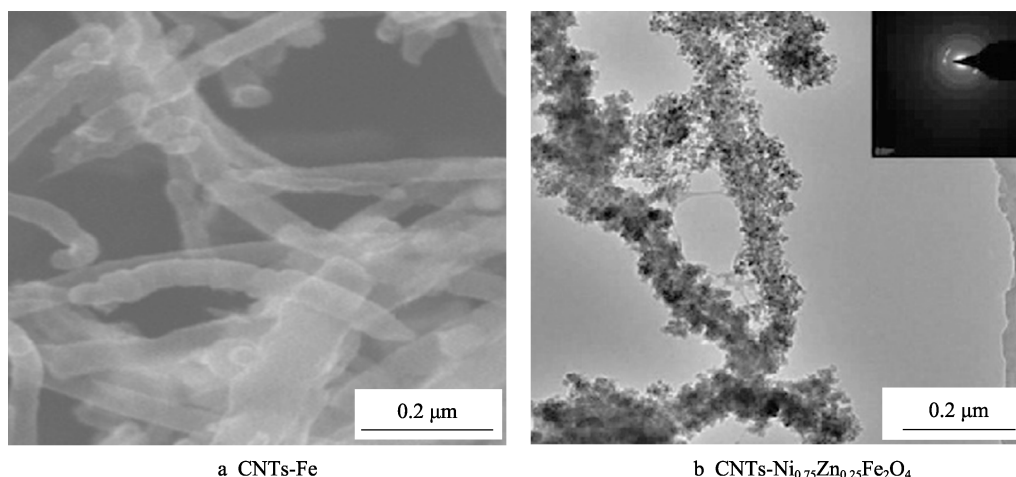


图 5 CNTs-Fe 和 CNTs- $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  核壳吸收剂的形貌<sup>[43,49]</sup>  
Fig.5 The morphology of CNTs-Fe (a) and CNTs- $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (b) core-shell absorbers<sup>[43,49]</sup>



研究表明, CNTs-Fe 的吸波性能明显优于其他两种复合粉体, 厚度为 4.27 mm 时, 最小反射率为 -39 dB。姚文惠等<sup>[44]</sup>为了提高 CNTs 的吸波性能, 在 CNTs 表面镀覆了一层 Ni-Co-La 合金层, 最低反射率达到 -14.3 dB, 反射率小于 -5 dB 的吸波频宽为 5.0~7.0 GHz。CNTs 表面化学镀覆 Ni-Co-La 合金后, 在其原有较高的介电损耗基础上兼具明显的磁损耗, 是吸波性能改善的主要原因。丁鹤雁<sup>[45]</sup>研究了 CNTs-Co 及 CNTs-Co-Fe 核壳结构复合粉体在 700 °C 下热处理之后的吸波性能, 结果表明, CNTs 表面包覆 Co 及 Co-Fe 合金后, 其饱和磁化强度明显提高, 在高频段具有较好的吸波性能。

此外, 亦有部分研究人员将铁氧体等包覆在 CNTs 表面, 以此达到改善吸波性能的目的<sup>[48-51]</sup>。贺可强等<sup>[48]</sup>用溶胶-凝胶自燃法制备了  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  包覆 CNTs 的纳米晶粉体, 研究了不同混合比复合粉体的吸波性能。结果表明, 复合粉体的磁损耗主要由自然共振和交换共振引起, 当复合粉体中 CNTs 掺杂 2% (质量分数) 时, 反射衰减最小值可以达到 -24.85 dB, 小于 -10 dB 的频带宽度可以达到 6.30 GHz。Cao H 等<sup>[49]</sup>采用水热法制备了  $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  包覆的 CNTs 磁性纳米复合粉体 (图 5b), 使 CNTs 获得了较好的铁磁性, 矫顽力值达到 27.2443 kA/m。孙健明<sup>[50]</sup>用均匀沉淀的方法在 CNTs 表面包覆了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 结果表明, 相对原始 CNTs, 改性后的 CNTs 静态磁性能有了显著提高, 比饱和磁化强度为 12.15 (A·m<sup>2</sup>)/kg, 电磁参数发生明显变化, 充分发挥了 CNTs 的介电性能和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁性能。

### 1.2.2 陶瓷-磁性吸收剂复合

近年来, 陶瓷材料由于耐高温、质量轻, 同时具有吸波性能, 在高温 RAM 研究中被广泛应用<sup>[52]</sup>。常见的陶瓷吸收剂主要有碳化硅、氮化硅和氧化铝等, 研究最多的是碳化硅<sup>[52]</sup>。陶瓷-磁性吸收剂复合制备核壳型吸收剂中, 常见的是磁性金属包覆碳化硅粉体。

在 SiC 晶粉表面包覆 Ni、Ni-Co、Ni-P 及 Fe 等镀层, 能够有效地调控 SiC 粉体的电磁参数, 改善吸波性能<sup>[53-55]</sup>。张跃波等<sup>[54]</sup>采用化学镀等方法在 SiC 晶粉表面镀 Ni, 得到了性能良好、具有核壳形貌的复合粉体, 在 RAM 中具有潜在的应用前景。Yuan J 等<sup>[55]</sup>比较了纯 SiC 粉与 SiC-Ni 核壳结构复合粉体介电性能的温度响应行为。结果表明, 随温度的升高, 纯 SiC 粉与 SiC-Ni 核壳结构复合粉体的介电常数都会增加, 后者的介电常数随温度增加的幅度更明显, 吸波性能得到明显改善。

## 2 羰基铁包覆式核壳型吸收剂

羰基铁粉 (CI) 主要由  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分解获得, 是研究较为深入、应用较为广泛的磁损耗吸收剂, 具有磁

损耗角大、吸波强度大等优点。本课题组利用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 工艺热解  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 在铁氧体和碳材料表面原位生长羰基铁壳层, 在微纳米尺度上进行化学裁剪和设计, 制备出了具有核壳结构的羰基铁包覆式新型磁性复合吸收剂, 实现了各组分之间的优势互补, 获得了优越的吸波性能。图 6 为 MOCVD 工艺制备 CI 包覆式核壳型吸收剂的原理<sup>[56]</sup>。

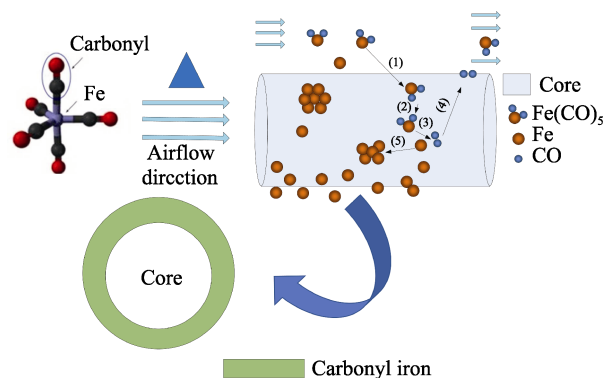


图 6 MOCVD 工艺制备 CI 包覆式核壳型磁性吸收剂的原理<sup>[56]</sup>

Fig.6 The principle of CI coated core shell magnetic absorbers prepared by MOCVD process<sup>[56]</sup>

### 2.1 铁氧体-羰基铁核壳粉体的形貌结构及吸波性能

在铁氧体核粒子表面原位包覆 CI 不仅能够兼具复合体中各组元之间的电磁性能, 而且能够充分利用“核壳型”特殊结构改善和调整吸波性能。一方面可以利用羰基铁磁性强的优点, 改善铁氧体磁损耗不足的问题; 另一方面可以利用铁氧体电阻较高的特点, 改善羰基铁在高频段趋肤效应的影响; 并且复合体中各组元之间存在协同作用而产生诸如界面效应等多种复合效应; 因此获得了性能优异的新型核壳吸收剂<sup>[57-59]</sup>。图 7 为课题组制备的  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -CI 核壳粉体的形貌结构及吸波性能<sup>[57]</sup>。

### 2.2 碳材料-羰基铁核壳粉体的形貌结构及吸波性能

碳纤维 (CF) 和碳纳米管 (CNTs) 是当今碳系吸收剂研究的重要支撑。然而, CF 和 CNTs 的介电常数较大, 不具有磁性, 单独使用时存在阻抗匹配特性较差、吸收频带窄等缺点。为了进一步改善其性能, 增加其对电磁波的吸收能力, 本课题组在其表面包覆羰基铁, 从而实现两者之间性能的取长补短, 一方面可使碳材料吸收剂具有磁损耗, 另一方面可以获得密度小于羰基铁的复合粉体, 从而得到替代纯 CI 吸收剂的理想轻质复合吸收剂<sup>[56,60-61]</sup>。图 8 为课题组制备的 CF-CI 核壳粉体的吸波性能及形貌结构<sup>[56]</sup>。

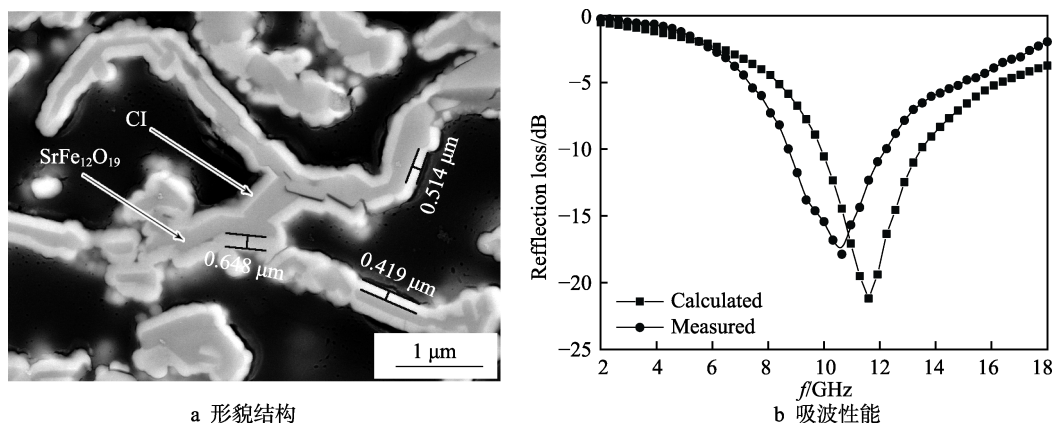
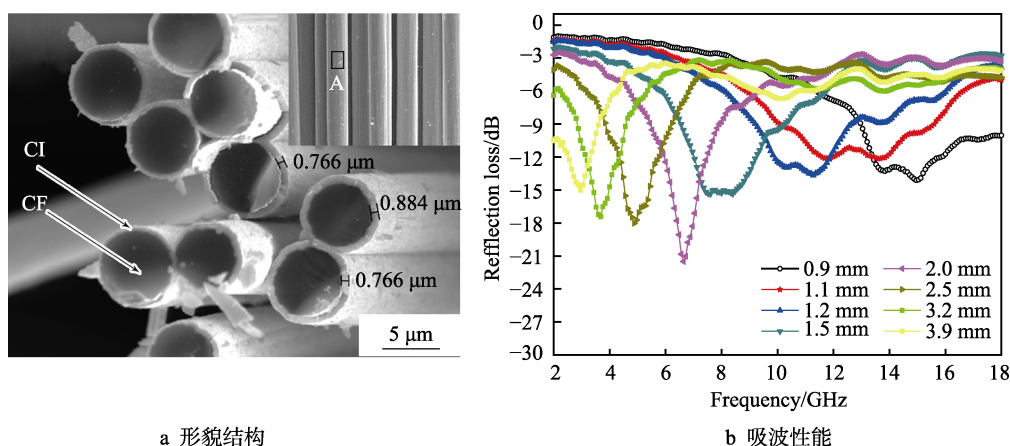
图 7  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -CI 核壳粉体的形貌结构(a)及吸波性能(b)<sup>[57]</sup>Fig.7 The morphology and structure of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -CI core-shell powders (a) and microwave absorbing properties (b) <sup>[57]</sup>

图 8 CF-CI 核壳粉体的形貌结构及吸波性能

Fig.8 The morphology and structure (a) of CF-CI core-shell powder and microwave absorbing properties (b)

### 3 存在的问题及发展趋势

磁性粉体包覆式核壳型吸收剂由于优良的电磁性能,近年来成为研究热点,其中以磁性金属包覆最常见,且在核粒子表面包覆磁性金属后吸波效果改善明显。在铁氧体表面包覆磁性金属后,复合粉体具有了良好的阻抗匹配性能和衰减性能,从而获得了较好的吸波性能。在碳材料表面包覆磁性金属,一方面可以极大地提高碳材料的磁性能,明显改善其阻抗匹配能力,有效提高吸波性能;另一方面可以获得密度很小的复合粉体,使得实现轻质带宽的目标成为可能。尽管国内外对磁性粉体包覆式核壳型吸收剂研究取得了一定的进展,但是目前主要以实验室探索性研究为主。为使其从实验室研究走向规模化应用,还应从以下几个方面进行努力:

1) 探索“合理可行、经济高效”的工艺流程。磁性粉体包覆式核壳型吸收剂常见的制备工艺主要有水/溶剂热法、化学镀/电镀法、共沉淀法及溶胶-凝胶法等。这些方法主要在实验室研究中较为便利,但是在规模化制备磁性粉体包覆式核壳型吸收剂方面略显不足。因此,亟需探索合理可行、经济高效的工艺流程,对制备过程中工艺参数进行研究,在此基

础上,解决核壳结构微粒的团聚和分散、壳层厚度的控制等问题,使核壳结构吸波材料能够走出实验室,为工业化生产奠定基础。

2) 寻求“廉价易得、性能互补”的新型核壳型复合吸收剂。在众多的传统吸收剂当中,应选择相对廉价、性能互补的核粒子和壳粒子,通过调节复合粉体中核壳组分之间的比例,调控核壳粉体的形貌结构和电磁参数,从而增强复合粉体的吸波性能。从目前的研究进展来看,将磁性金属与铁氧体和碳材料进行复合改性,有望使这三类传统吸收剂焕发出新的光彩,发展出吸波性能良好的新型复合吸收剂。

3) 制备核壳型磁性吸收剂吸波涂层。当前,核壳型磁性吸收剂的吸波性能研究多以电磁参数模拟计算为主,实际吸波效果得不到确切验证。因此,迫切需要将制备的核壳型磁性吸收剂与基体复合,制备成吸波涂层,以验证其实际的吸波效果。

#### 参考文献:

- [1] 班国东, 刘朝辉, 叶圣天, 等. 新型涂覆型雷达吸波材料的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 140-146.  
BAN G D, LIU Z H, YE S T, et al. Research progress of

- new radar absorbing coating[J]. *Surface technology*, 2016, 45(6): 140-146.
- [2] 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 R, LIU Z H, BAN G D, et al. Research progress of novel carbon series absorbing coating materials[J]. *Surface technology*, 2017, 46(3): 165-171.
- [3] 杨盛, 游文彬, 裘立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2018, 63(8): 712-724.  
YANG S, YOU W B, QIU L C, et al. Progress on microwave absorption materials with core-shell structure[J]. *Chinese science bulletin*, 2018, 63(8): 712-724.
- [4] 叶明泉, 韩爱军, 贺丽丽. 核壳型导电高分子复合粒子的制备研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 825-829.  
YE M Q, HAN A J, HE L L. Research progress of the synthesis of core-shell structural conductive polymer composites[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2007, 26(6): 825-829.
- [5] 俞梁, 王建江, 许宝才, 等. 核壳吸波材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2015, 46(2): 02001-02006.  
YU L, WANG J J, XU B C, et al. Progress in core-shell absorbing materials[J]. *Journal of functional materials*, 2015, 46(2): 02001-02006.
- [6] YAN X, GAO D, CHAI G, et al. Adjustable microwave absorption properties of flake shaped  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Co}$  nanocomposites with stress induced orientation[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2012, 324(11): 1902-1906.
- [7] ZHANG K, AMPONSAH O, ARSLAN M, et al. Co-ferrite spinel and FeCo alloy core shell nanocomposites and mesoporous systems for multifunctional applications[J]. *Journal of applied physics*, 2012, 111(7): 07B525.
- [8] 哈日巴拉, 付乌有, 杨海滨, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  复合纳米颗粒的制备及其微波吸收特性[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(5): 14-18.  
Hari Bala, FU W Y, YANG H B, et al. Preparation and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  nanoparticles[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2008, 25(5): 14-18.
- [9] CHEN N, MU G H, PAN X F, et al. Microwave absorption properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composite powders[J]. *Materials science and engineering B*, 2007, 139: 256-260.
- [10] TYAGI S, BASKEY H B, AGARWALA R C, et al. Development of hard/soft ferrite nanocomposite for enhanced microwave absorption[J]. *Ceramics international*, 2011, 37(7): 2631-2641.
- [11] FENG W, LIU H, HUI P, et al. Preparation and properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  core/shell nano-powder microwave absorber[J]. *Integrated ferroelectrics*, 2014, 152(1): 120-126.
- [12] JIA S, LUO F, QING Y, et al. Electroless plating preparation and microwave electromagnetic properties of Ni-coated carbonyl iron particle/epoxy coatings[J]. *Physica B: Condensed matter*, 2010, 405(17): 3611-3615.
- [13] ZHOU Y, ZHOU W, LI R, et al. Enhanced antioxidation and electromagnetic properties of Co-coated flaky carbonyl iron particles prepared by electroless plating[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 637: 10-15.
- [14] ZHAO B F, MA P X, ZHAO J M, et al. Fabrication and microwave absorbing properties of  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$  micro-belts/nickel-coated carbon fibers composites[J]. *Ceramics international*, 2013, 39: 2317-2322.
- [15] QIANG C W, XU J C, ZHANG Z Q, et al. Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2010, 506: 93-97.
- [16] GORDANI Gholam Reza, GHASEMI Ali, Saidia Ali. Optimization of carbon nanotube volume percentage for enhancement of high frequency magnetic properties of  $\text{SrFe}_8\text{MgCoTi}_2\text{O}_{19}/\text{MWCNTs}$ [J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2014, 363: 49-54.
- [17] ZHOU P, CHEN H J, LIU M, et al. Microwave absorption properties of  $\text{SiC}@\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$  hybrids in the 2~18 GHz range[J]. *International journal of minerals metallurgy and materials*, 2017, 24(7): 804-813.
- [18] YANG H J, CAO W Q, ZHANG D Q, et al. NiO hierarchical nanorings on SiC: Enhancing relaxation to tune microwave absorption at elevated temperature[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(13): 7073-7077.
- [19] 李婷, 唐瑞鹤, 于荣海. Fe-B/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合粒子的吸波性能研究[J]. *金属功能材料*, 2009, 16(4): 16-19.  
LI T, TANG R H, YU R H. Microwave absorption properties of core/shell-type Fe-B/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles[J]. *Metallic functional materials*, 2009, 16(4): 16-19.
- [20] 刘姣, 丘泰, 杨建.  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  铁氧体原位包覆羰基铁超细复合粉体的制备及其抗氧化性能[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2008, 30(2): 28-31.  
LIU J, QIU T, YANG J. Synthesis of ferrite  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ -coated carbonyliron composite powder in-situ and its oxidation resistance performance[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2008, 30(2): 28-31.
- [21] 刘姣, 丘泰, 杨建, 等.  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  铁氧体改性羰基铁粒子制备及吸波性能[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2009(1): 21-24.  
LIU J, QIU T, YANG J, et al. Preparation and microwave absorption properties of carbonyl iron particles coated with ferrite  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ [J]. *Nonferrous metals(Extractive metallurgy)*, 2009(1): 21-24.
- [22] TIAN N, WANG J W, LI F, et al. Enhanced microwave absorption of Fe flakes with magnesium ferrite cladding[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2012, 324(24): 4175-4178.
- [23] 武晓威, 冯玉杰, 韦韩, 等. Ni-P 化学镀制备钡铁氧体基红外-微波一体化隐身材料[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(1): 97-102.  
WU X W, FENG Y J, WEI H, et al. Preparation of IR and microwave absorbing barium ferrite material by electroless Ni-P plating[J]. *Journal of inorganic materials*, 2009, 24(1): 97-102.
- [24] PAN X, QIU J, GU M. Preparation and microwave ab-

- sorption properties of nanosized Ni/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> magnetic powder[J]. *Journal of materials science*, 2007, 42(6): 2086-2089.
- [25] PAN X, SHEN H, QIU J, et al. Preparation, complex permittivity and permeability of the electroless Ni-P deposited strontium ferrite powder[J]. *Materials chemistry and physics*, 2007, 101(2): 505-508.
- [26] WANG G, CHANG Y, WANG L, et al. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co core/shell-type nanoparticles[J]. *Advanced powder technology*, 2012, 23(6): 861-865.
- [27] DRMOTA A, KOSELJ J, DROFENIK M, et al. Electromagnetic wave absorption of polymeric nanocomposites based on ferrite with a spinel and hexagonal crystal structure[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2012, 324(6): 1225-1229.
- [28] 陈映杉, 冯旺军, 李翠环, 等. 核-壳结构 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合纳米粉体的吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(1): 111-115.
- CHEN Y S, FENG W J, LI C H, et al. Absorbing properties investigation of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite nanopowders with core-shell structure[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2012, 29(1): 111-115.
- [29] SUBHENJIT H, BARUN K G, MANOJ K P, et al. A novel 'one-pot' synthetic method for preparation of (Ni<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites and study of their microwave absorption and magnetic properties[J]. *Powder technology*, 2015, 279: 10-17.
- [30] HUANG X G, ZHANG J, LIU Z H, et al. Facile preparation and microwave absorption properties of porous hollow BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite microrods[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 648: 1072-1075.
- [31] SONG Q, ZHANG Z J. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals with core-shell architecture[J]. *Journal of the American chemical society*, 2012, 134(24): 10182-10190.
- [32] HONARBAKHSH-RAOUF A, EMAMIAN H R, YOURDKHANI A, et al. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell magnetic nanocomposite by the wet chemical route[J]. *International journal of modern physics B*, 2010, 24(29): 5807-5814.
- [33] 李永波, 黄成亮, 曲发增, 等. 碳纤维吸波材料研究现状及展望[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(11): 3228-3231.
- LI Y B, HUANG C L, QU F Z, et al. Research status and prospect of carbon fiber absorbing material[J]. *Bulletin of the Chinese ceramic society*, 2015, 34(11): 3228-3231.
- [34] QIANG C, XU J, ZHANG Z, et al. Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2010, 506(1): 93-97.
- [35] MENG X, WAN Y, LI Q, et al. The electrochemical preparation and microwave absorption properties of magnetic carbon fibers coated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(24): 10808-10814.
- [36] 潘彩红. 铁氧体/短切碳纤维吸波复合材料的制备与研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- PAN C H. Preparation and properties of the ferrite/chopped carbon fiber absorbing composite materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [37] PARK K Y, HAN J H, LEE S B, et al. Microwave absorbing hybrid composites containing Ni-Fe coated carbon nanofibers prepared by electroless plating[J]. *Composites: Part A*, 2011, 42: 573-578.
- [38] LIU Y, ZHANG Z Q, XIAO S T, et al. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials[J]. *Applied surface science*, 2011, 257: 7678-7683.
- [39] WANG L, HE F, WAN Y. Facile synthesis and electromagnetic wave absorption properties of magnetic carbon fiber coated with Fe-Co alloy by electroplating[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2011, 509(14): 4726-4730.
- [40] FAN Y, YANG H, LIU X, et al. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2008, 461(1): 490-494.
- [41] XIANG J, LI J, ZHANG X, et al. Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nanoparticles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(40): 16905-16914.
- [42] 安锐, 韦红余, 何敏, 等. 碳基复合吸波材料研究进展分析[J]. *材料导报*, 2017, 31(21): 46-53.
- AN R, WEI H Y, HE M, et al. Progress analysis of carbon-based composites used for electromagnetic wave absorption[J]. *Materials review*, 2017, 31(21): 46-53.
- [43] WEN F, ZHANG F, LIU Z. Investigation on microwave absorption properties for multiwalled carbon nanotubes/Fe/Co/Ni nanopowders as lightweight absorbers[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2011, 115(29): 14025-14030.
- [44] 姚文惠, 黄英, 王娜, 等. 碳纳米管化学镀镍-钴-钨合金的微波吸收性能研究[J]. *西北工业大学学报*, 2013, 31(2): 317-322.
- YAO W H, HUANG Y, WANG N, et al. Experimentally microwave absorbing properties of carbon nanotube with Ni-Co-La coating[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2013, 31(2): 317-322.
- [45] 丁鹤雁. 热处理前后包覆 Co 及 Co/Fe 碳纳米管电磁性能的研究[J]. *航空材料学报*, 2013, 33(5): 54-60.
- DING H Y. Electromagnetic properties of Co and Co/Fe coated MWCNTs before and after heat treatment[J]. *Journal of aeronautical materials*, 2013, 33(5): 54-60.
- [46] 赵琪, 马俊宾, 谢明, 等. 超声喷雾化学镀法制备镀 Ni 碳纳米管及其微波吸收性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(1): 117-123.
- ZHAO Q, MA J B, XIE M, et al. Ultrasonic spray preparation of chemical Ni-plating carbon nanotubes and microwave absorbing property[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2018, 35(1): 117-123.



- [47] LU S, ZENG X, NIE P, et al. Electromagnetic and microwave absorbing performance of ultra-thin Fe attached carbon nanotube hybrid buckypaper[J]. *Functional materials letters*, 2014, 7(2): 1450006.
- [48] 贺可强, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 单壁碳纳米管/六角钽铁氧体复合材料的微波吸收性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 112-116.
- HE K Q, YU L M, SHENG L M, et al. Microwave absorption properties of single-wall carbon nanotubes/barium hexaferrite composite[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2011, 28(4): 112-116.
- [49] CAO H, WEI B, WANG Y, et al. Synthese of a carbon nanotubes magnetic composite by chemical precipitation-hydrothermal process[J]. *Journal of the Chinese cerami society*, 2009, 37(10): 1172-1176.
- [50] 孙健明, 肇研, 李翔, 等. 多壁碳纳米管表面均匀沉淀包覆四氧化三铁及其磁性能的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2014, 22(3): 102-107.
- SUN J M, ZHAO Y, LI X, et al. Coating iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) on the surface of multi-walled carbon nanotubes by cooperation precipitation and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MWCTs magnetic properties[J]. *Materials science and technology*, 2014, 22(3): 102-107.
- [51] ZHAO C, ZHANG A, ZHENG Y, et al. Electromagnetic and microwave-absorbing properties of magnetite decorated multiwalled carbon nanotubes prepared with poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)[J]. *Materials research bulletin*, 2012, 47(2): 217-221.
- [52] 丁冬海, 罗发, 周万城, 等. 高温雷达吸波材料研究现状与展望[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(5): 461-469.
- DING D H, LUO F, ZHOU W C, et al. Research status and outlook of high temperature radar absorbing materials[J]. *Journal of inorganic materials*, 2014, 29(5): 461-469.
- [53] 卓绝. SiC/Ni 异质核壳型纳米粒子吸波性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- ZHUO J. A study on SiC/Ni heterogeneous core-shell type nanoparticles microwave absorbing performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [54] 张跃波, 宗亚平, 曹新建, 等. 碳化硅颗粒化学镀镍对铁基复合材料性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2012, 26(5): 483-488.
- ZHANG Y B, ZONG Y P, CAO X J, et al. Effects of chemical Ni plating of reinforcing particles on properties of SiC<sub>p</sub>/Fe composite[J]. *Chinese journal of materials research*, 2012, 26(5): 483-488.
- [55] YUAN J, YANG H J, HOU Z L, et al. Ni-decorated SiC powders: Enhanced high-temperature dielectric properties and microwave absorption performance[J]. *Powder technology*, 2013, 237: 309-313.
- [56] LIU Y, LIU X X, LI R, et al. Design and fabrication of carbon fiber/carbonyl iron core-shell structure composites as high-performance microwave absorbers[J]. *Rsc advances*, 2015, 5(12): 8713-8720.
- [57] 刘渊, 刘祥莹, 王焯军, 等. MOCVD 方法在  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  表面生长 Fe 薄膜及其吸波性能[J]. *金属学报*, 2014, 50(9): 1095-1101.
- LIU Y, LIU X X, WANG X J, et al. Fe thin films grown on surface of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  by MOCVD method and its absorbing properties[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2014, 50(9): 1095-1101.
- [58] LIU Y, LIU X X, LI R, et al. Fabrication and electromagnetic wave absorption of novel  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ce}_{0.06}\text{Fe}_{1.94}\text{O}_4$ -carbonyl iron composites[J]. *Rsc advances*, 2015, 5(24): 18660-18665.
- [59] 刘祥莹, 刘渊, 刘鑫, 等. 一种  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \alpha\text{-Fe}$  核壳结构微纳米复合材料的制备方法: 中国, CN201410637104.3[P]. 2014-11-12.
- LIU X X, LIU Y, LIU X, et al. A preparation method of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \alpha\text{-Fe}$  core shell microstructure composite material: China, CN201410637104.3[P]. 2014-11-12.
- [60] LIU Y, LIU X X, WANG X J, et al. Preparation of multi-walled carbon nanotube-Fe composites and their application as light weight and broadband electromagnetic wave absorbers[J]. *Chinese physics B*, 2014(11): 552-555.
- [61] 刘渊, 刘祥莹, 陈鑫, 等. 碳纤维表面  $\alpha\text{-Fe}$  的 MOCVD 生长制备及吸波性能研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(12): 1328-1332.
- LIU Y, LIU X X, CHEN X, et al. Preparation by MOCVD and microwave absorbing properties of CF@Fe[J]. *Journal of inorganic materials*, 2013, 28(12): 1328-1332.