

轻质磁性炭气凝胶的制备及电磁吸波性能研究

叶正伟, 赵奇志, 王克军, 李孝琼, 杨健健

(军事科学院防化研究院, 武汉 430000)

摘要: **目的** 提高炭气凝胶材料电磁吸波性能。**方法** 以氢氧化钠或氨水为共沉淀剂制备不同尺寸的 Fe_3O_4 颗粒, 并加入间苯二酚-甲醛溶液的预聚物中, 充分搅拌后快速凝胶, 经老化、超临界干燥、碳化等工艺制备 Fe_3O_4 /炭气凝胶复合材料。利用 SEM、TEM、激光粒度分析仪、比表面及微孔分析仪、振动样品磁强计对 Fe_3O_4 及复合材料的微观结构和静磁性能进行表征, 并对复合材料的吸波性能进行分析。**结果** Fe_3O_4 /炭气凝胶复合材料具有丰富的三维网络结构, Fe_3O_4 颗粒在炭气凝胶中呈离散性分布。 Fe_3O_4 颗粒粒径越小, Fe_3O_4 /CA 的饱和磁化强度越大, 75 nm- Fe_3O_4 /CA 的饱和磁化强度最大, 达到 $29.26 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 Fe_3O_4 粒径为 75 nm 时, 复合材料在厚度为 2.1 mm 时的最小反射损耗值可达 -52.43 dB; 当 Fe_3O_4 粒径为 120 nm 时, 复合材料在厚度为 2.5 mm 时的有效吸收带宽高达 6.98 GHz。**结论** Fe_3O_4 纳米颗粒粒径对复合材料介电损耗能力和阻抗匹配有显著影响, 进而影响复合材料的吸波性能。大粒径的 Fe_3O_4 颗粒会破坏炭气凝胶的三维导电网络结构, 从而降低复合材料的介电损耗能力。小粒径的 Fe_3O_4 颗粒可有效改善复合材料的阻抗匹配性能。

关键词: 炭气凝胶; 四氧化三铁; 粒径; 电磁吸波材料; 阻抗匹配

中图分类号: TG147 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)08-0397-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.035

Preparation and Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Light Magnetic Carbon Aerogel

YE Zheng-wei, ZHAO Qi-zhi, WANG Ke-jun, LI Xiao-qiong, YANG Jian-jian

(Chemical Defense Research Institute, Academy of Military Sciences, Wuhan 430000, China)

ABSTRACT: With the rapid spread of wireless communication devices using electromagnetic waves in the range around GHz, several problems such as electromagnetic interference and information leakage have emerged and need to be solved. Microwave absorption materials can absorb electromagnetic waves effectively and convert electromagnetic energy into thermal energy, thus are highly demanded to eliminate adverse electromagnetic waves effectively in electronic safety, and national defense security.

Porous carbon materials are always employed to absorb microwave energy due to the very large surface area and great potential for further functionalization. In this paper, ferrite/carbon aerogel composites were fabricated to endow the carbon aerogel magnetic property and also lower density of composites. First, Fe_3O_4 particles of different sizes were prepared by a

收稿日期: 2022-07-17; 修订日期: 2022-10-19

Received: 2022-07-17; Revised: 2022-10-19

基金项目: 装备发展基金

Fund: Equipment development fund

作者简介: 叶正伟 (1990—), 男。

Biography: YE Zheng-wei (1990-), Male.

通讯作者: 杨健健 (1989—), 男, 博士。

Corresponding author: YANG Jian-jian (1989-), Male, Doctor.

引文格式: 叶正伟, 赵奇志, 王克军, 等. 轻质磁性炭气凝胶的制备及电磁吸波性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 397-405.

YE Zheng-wei, ZHAO Qi-zhi, WANG Ke-jun, et al. Preparation and Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Light Magnetic Carbon Aerogel[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 397-405.

simple co-precipitation (using sodium hydroxide or ammonia as co-precipitator) through controlling the Fe ions concentration of the reaction system. Then the aqueous solution of Fe_3O_4 modified by CTAB was prepared and added to the resorcinol-formaldehyde sol. After sufficient mixing, the solution was left to gel by elevating the temperature and supercritical drying subsequently. The final magnetic carbon aerogel composites were obtained by pyrolysis of the organic polymeric aerogel at 690°C .

SEM (FEI Company Sirion200) and TEM (Japan Electronics Corporation JEM-1400Plus) were used to characterize the Fe_3O_4 particle size and microstructure of the composites. A laser particle size analyzer (Malvern Company Zetasizer Nano ZSP) was used to characterize the particle size and distribution of the Fe_3O_4 particles. The surface area and pore size of the magnetic carbon aerogels were characterized by a specific surface and micropore analyzer (BSD-PM). The static magnetic properties of the materials were characterized by a vibrating sample magnetometer (Lake Shore model 7 404G). The complex permeability and permittivity of materials were measured with a N5 230A vector network analyzer by coaxial wire method over the frequency range of 2~18 GHz.

The results showed that, Fe_3O_4 /carbon aerogel composites had rich three-dimensional network structure, and carbon aerogel provided a large contact surface for individual and uniform dispersion of well-adhered Fe_3O_4 particles on it. Fe_3O_4 /CA had typical ferromagnetic properties, and the saturation magnetization of Fe_3O_4 /CA increased as the Fe_3O_4 particle size decreased. The saturation magnetization of 75 nm- Fe_3O_4 /CA was the largest, reaching $29.26\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. When the size of incorporated Fe_3O_4 particle was 330 nm, the minimum reflection loss value of the composite was only -10.61 dB, and the microwave absorption performance was poor. When the particle size of Fe_3O_4 was 75 nm and the thickness of the composite was 2.1 mm, the minimum reflection loss value could reach -52.43 dB at 17.15 GHz. When the particle size of Fe_3O_4 was 120 nm, the effective absorption bandwidth of the composite at the thickness of 2.5 mm could reach 6.98 GHz (10.97~17.95 GHz).

The mechanism of the microwave absorption of Fe_3O_4 /carbon aerogel composites could be concluded by following: firstly, carbon aerogel acting as perfect 3D substrate provides a large specific surface area for the dispersion of Fe_3O_4 particles, which gives rise to dielectric loss and magnetic loss respectively and makes the hybrid perform better microwave absorption properties. Secondly, the microwave absorption capability can be attributed to a strong conductivity loss, and it can be optimized by phase component and microstructure with an interfacial polarization capability. When the particle size of Fe_3O_4 is small, the complex dielectric constant of the composites is relatively large. However, when the particle size of Fe_3O_4 is large, the three-dimensional conductive network structure of carbon aerogel would be destroyed by the large Fe_3O_4 particles, which will reduce the dielectric loss ability of the composite. In addition, the porous structure could prolong the propagation paths for electromagnetic wave reflection and scattering in the composites.

KEY WORDS: carbon aerogel; ferroferric oxide; particle size; electromagnetic wave absorbing material; impedance matching

随着 5G 时代的到来, 电磁干扰、电磁污染和电磁辐射等问题日益严重, 对经济造成的损失以及对人体、生物体造成的危害呈快速上升趋势, 被称为“世界第四大公害”^[1-4]。吸波材料能够将进入材料内部的电磁波能量转化为热能或其他形式的能量, 对有效减少电磁污染及避免通信线路间的干扰具有重要意义^[5-6]。

理想的吸波材料要求具有“重量轻、频带宽、吸收强、厚度薄”的特点^[7-8]。铁氧体^[9]、羰基铁粉^[10]、Co^[11]、Ni 及其合金^[12-13]等传统吸波材料虽然具有较强的吸波能力, 却存在稳定性差、密度大、填充率高和在基体中分散性差等缺点^[14]。轻质多孔碳材料(如炭黑^[15]、富勒烯^[16]、石墨烯^[17-19]、碳纤维^[20]、碳纳米管^[21-22]等)具有导电性高、密度低的特性, 而且耐酸碱腐蚀, 被认为是一种有前景的吸波材料, 但其高导电性容易导致阻抗失配, 从而影响吸波性能。因此, 将 2 种及以上损耗机制的材料进行复合, 通过 2 种材

料在纳米尺度上的有效复合, 使其能够兼具两者的物化特性, 充分发挥各组分的协同效应, 成为了目前研究和发展的重点方向^[23]。Cao 等^[24]采用水热法合成了氮掺杂的 rGO/ Fe_3O_4 (GFe), 梳理了碳基复合材料的电磁响应机制, 研究了 Fe_3O_4 含量、温度和空间分布对 GFe 吸波性能的影响规律, 当填充率为 20 wt.% 时, 复合材料在 373 K 时的最小反射损耗值 (RL_{\min}) 达到 -59 dB, 且匹配厚度低至 1.17 mm。强荣等^[25]以棉纤维为原料, Co^{2+} 为金属源, 经高温煅烧制备了钴/碳纤维复合材料, 在 800°C 时复合材料的吸波性能最佳, 有效吸收带宽 (EAB) 在厚度为 2 mm 时, 可达 5.44 GHz (9.36~14.80 GHz), RL_{\min} 在 1.5 mm 时达到 -23.9 dB; Zhan 等^[26]利用化学修饰法, 在碳纤维表面均匀沉积 Fe_3O_4 纳米颗粒形成复合吸波材料, 在 8.2~12.4 GHz 频段内的 RL_{\min} 为 -62.6 dB, 且在 7~13 GHz 频段内的反射损耗值均小于 -25 dB; Zhu 等^[27]用溶剂热法将 Fe_3O_4 多孔球固定在碳纳米管上, 通过调整碳纳米管

的含量,可平衡纳米复合材料的磁导率,获得了良好的阻抗匹配,在纳米 3D- Fe_3O_4 /5 wt.% CNTs 复合材料中,电磁波吸收性能显著提高, RL_{\min} 在 5.52 GHz 处可达 -51 dB, EAB 为 3.9 GHz。由此可见,将碳材料与磁性材料复合,不仅可以极大地提升碳材料的磁性能、明显改善其阻抗匹配能力、有效提高吸波性能,还可以获得比磁性吸收剂的密度显著降低的复合材料,是实现轻质、高强、宽频的有效途径。

炭气凝胶 (CA, Carbon Aerogel) 是一种具有三维网状结构的新型碳材料,具有轻质多孔、低密度、高比表面积、耐高温、耐酸碱、电导率良好和颗粒大小可控等诸多特性^[28-29]。将炭气凝胶与铁氧体进行复合,可增大材料的比表面积,从而增加入射电磁波的传输路径,有效衰减和吸收电磁波,是获得高性能吸波材料的有效途径^[30]。但磁性颗粒粒径对铁氧体/炭气凝胶吸波性能影响方面的研究尚不多见。本文通过共沉淀、原位混合、超临界干燥和高温碳化等工艺制备了含不同粒径的 Fe_3O_4 /CA 复合材料,实现了高密度 Fe_3O_4 颗粒在低密度炭气凝胶中的均匀负载,研究了磁性颗粒粒径对复合材料吸波性能的影响,探讨了复合材料的吸波机制。

1 实验方法

1.1 Fe_3O_4 的制备

以氢氧化钠或氨水为共沉淀剂制备 Fe_3O_4 颗粒。向 250 mL 的四口圆底烧瓶中加入一定量配制好的 Fe^{3+} 铁盐溶液,通入高纯氮气去除四口圆底烧瓶中的氧气,约 10 min; 将一定量的 Fe^{2+} 铁盐加入四口烧瓶中 (摩尔比 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2 : 1$), 以 500 r/min 的速度匀速搅拌,获得总浓度为 0.1~0.5 mol/L 的铁盐溶液; 将恒温水浴锅匀速升温至 60 °C, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 (15~40 d/min) 过量的 NaOH 或氨水溶液,使体系的 pH>10。溶液体系的颜色变化为: 橙黄色→橙红色→棕色→褐色→藏青色→黑色; 滴完后,继续搅拌反应 40~120 min; 反应结束后,将得到的产物进行离心,用纯水、无水乙醇清洗至中性,将产物放入 45 °C 真空烘箱中烘干,研磨即得到磁性 Fe_3O_4 粉体。通过调整铁盐的浓度来控制 Fe_3O_4 颗粒的尺寸, Fe_3O_4 样品记为 S1、S2 和 S3。

1.2 Fe_3O_4 /CA 复合材料的制备

将间苯二酚 (R)、甲醛 (F)、 Na_2CO_3 按摩尔比 ($R : F : C : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0.0025 : 85$) 混合均匀,继续搅拌 30 min 后,将混合溶液置于 40 °C 烘箱,待混合溶液黏度适当时,加入经 CTAB 改性后的 Fe_3O_4 水溶液静置凝胶,经老化、溶剂置换、 CO_2 超临界干燥、690 °C 程序升温碳化,得到 Fe_3O_4 /CA 复合材料,见图 1。

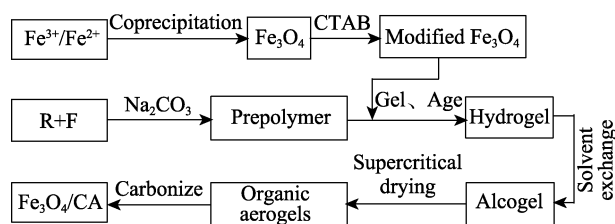


图 1 Fe_3O_4 /CA 复合材料制备过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of Fe_3O_4 /CA composite preparation process

1.3 测试与表征

利用 SEM (FEI 公司 Sirion200)、TEM (日本电子株式会社 JEM-1400Plus) 对材料的粒径和微观结构进行表征,利用激光粒度分析仪 (英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZSP) 对材料的粒径及其分布进行表征,利用比表面及微孔分析仪 (贝士德公司 BSD-PM) 对材料的比表面积和孔径分析进行表征,利用振动样品磁强计 (Lake Shore 公司 7404g 型) 对材料的静磁性能进行表征。

利用网络矢量分析仪 (VNA, N5230A), 将质量分数为 30% 的复合材料与石蜡混合均匀,并通过压片得到内径 3.04 mm、外径 7.00 mm、厚度约 2 mm 的同轴环进行测试,获得复合材料的电磁参数: 介电常数实部、介电常数虚部、磁导率实部、磁导率虚部。材料的反射损耗值使用同轴线理论进行计算:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\frac{j2\pi df \sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} \right] \quad (2)$$

其中, Z_0 是空气的特征阻抗, Z_{in} 是吸波材料的输入阻抗, d 是样品厚度, c 是光速, f 是频率, μ_r ($\mu_r = \mu' - i\mu''$) 和 ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$) 分别表示材料的复磁导率和复介电常数。

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 /CA 复合材料的结构特性

利用 SEM、TEM、激光粒度分析仪对 Fe_3O_4 进行表征和分析。图 2a—b 为 Fe_3O_4 的 SEM 图像,可以看出,所制备的 Fe_3O_4 为圆球形。图 2d—e 为 SEM 图像的粒径分布统计结果, S1 的粒径分布相对较窄, S1 和 S2 的平均粒径分别为: 120 nm 和 330 nm。这与激光粒度仪测试数据基本一致,如图 2g—h。图 2c、图 2f 分别为 S3 的 TEM 图及粒径分布直方图,可以看出 S3 的粒径为 21~193 nm, 平均粒径为 75 nm。由此可见,实验成功制备了不同粒径的 Fe_3O_4 颗粒,分别记为: 75 nm- Fe_3O_4 、120 nm- Fe_3O_4 、330 nm- Fe_3O_4 。

图 3 所示为 CA、75 nm- Fe_3O_4 /CA、120 nm- Fe_3O_4 /CA

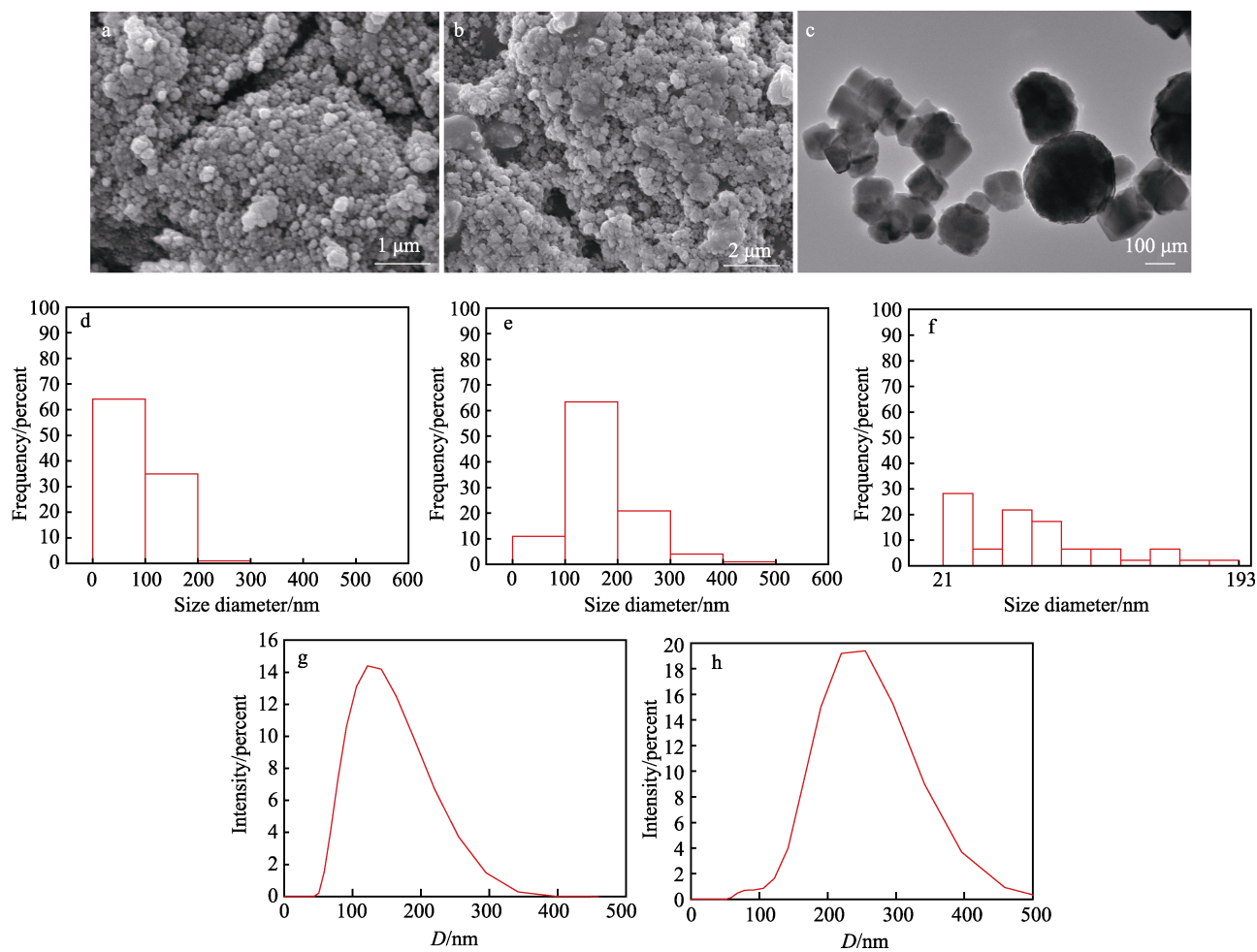


图2 a S1, b S2 的 SEM; c S3 的 TEM; d S1、e S2 和 f S3 的粒径分布直方图; g S1, h S2 的动态直径分布图
Fig.2 SEM of S1 (a), S2 (b); c TEM of S3 (c); histogram of particle size distribution of S1 (d), S2 (e) and S3 (f); dynamic diameter distribution of S1 (g), S2 (h)

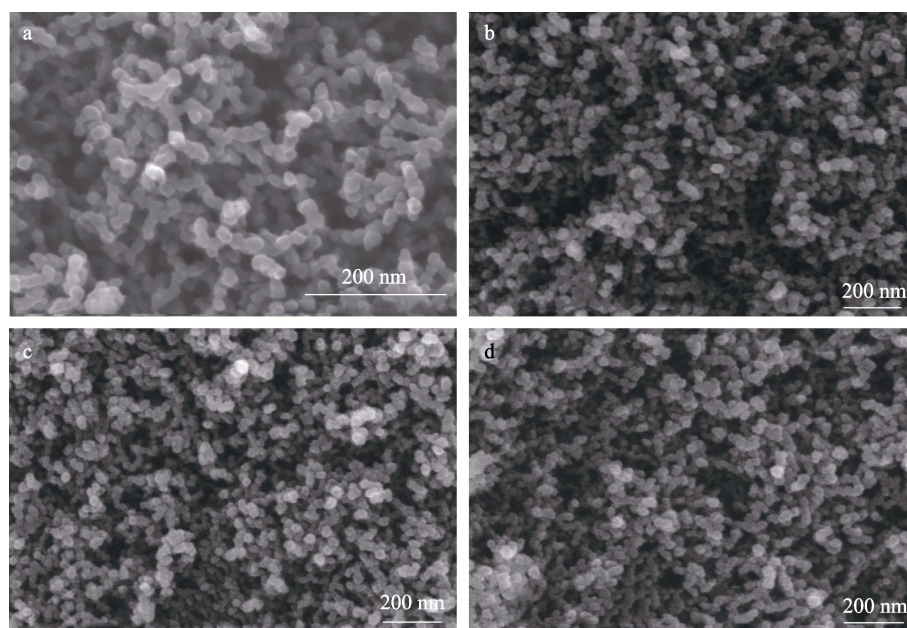


图3 a CA, b 75 nm-Fe₃O₄/CA, c 120 nm-Fe₃O₄/CA 和 d 330 nm-Fe₃O₄/CA 的 SEM 图像
Fig.3 SEM images of CA (a), 75 nm-Fe₃O₄/CA (b), 120 nm-Fe₃O₄/CA (c) and 330 nm-Fe₃O₄/CA (d)

和 330 nm-Fe₃O₄/CA 的 SEM 图像。从图 3a 可以看出, CA 具有珍珠串形态和球状聚集结构。细长的碳簇之间存在较大的空隙, 容易形成疏松的网状结构, 确保了磁性气凝胶复合材料具有低密度。从图 3b—d 可以看出, 高密度的 Fe₃O₄ 颗粒在 CA 中呈离散性分布, Fe₃O₄/CA 复合材料仍然具有良好的三维网状结构。复合材料丰富的三维网络结构可以为电磁波反射和散射提供丰富界面, 对改善 CA 的电磁波吸收性能非常有益^[31]。此外, Fe₃O₄ 颗粒的加入使 CA 的珍珠串长径比变小了, 这是因为 Fe₃O₄ 颗粒的加入影响了溶

胶-凝胶交联团簇结构的形成, 交联团簇结构的生长因 Fe₃O₄ 颗粒的加入而部分受到阻断。

图 4 为 CA、75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 和 330 nm-Fe₃O₄/CA 的氮气吸附等温线和孔径 BJH 分布图。可以看出, 氮气吸附等温线均表现出 II 2 和 IV 4 的混合等温线, 表明复合材料存在介孔和大孔结构, 120 nm-Fe₃O₄/CA 存在相对较多的介孔结构, 互连的多孔网络为电磁波进入提供了更多的传播路径。从表 1 复合材料的孔结构特性参数可以看出, 与 CA 相比, Fe₃O₄/CA 的比表面积减小, 但密度均有所增加。

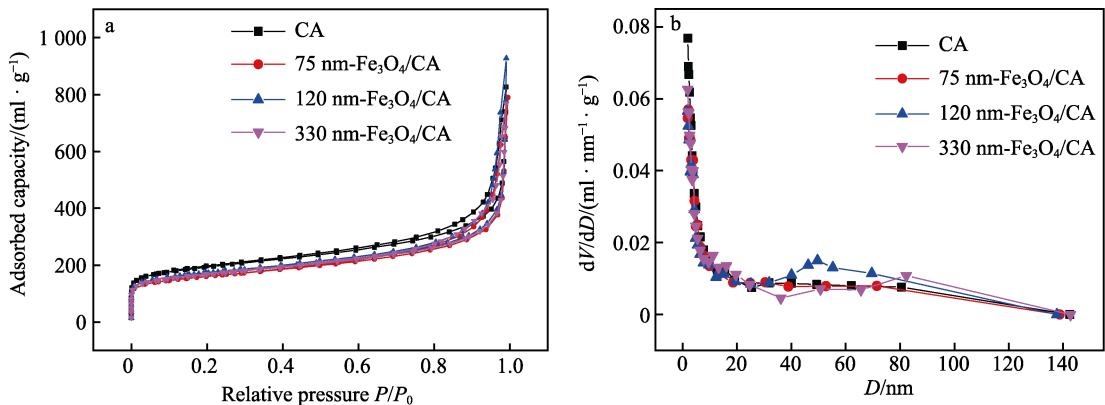


图 4 CA、75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 和 330 nm-Fe₃O₄/CA 的
a 氮气吸附等温线及 b BJH 模型模拟的孔径分布
Fig.4 Nitrogen sorption isotherms for CA, 75 nm-Fe₃O₄/CA, 120 nm-Fe₃O₄/CA and
330 nm-Fe₃O₄/CA (a), and pore size distribution simulated from BJH model (b)

表 1 复合材料的结构特性参数
Tab.1 Structural characteristic parameters
of composite materials

Sample	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{BET}}^{\text{a}}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pore}}^{\text{b}}$ nm	P $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
CA	639.354	1.112	11.460	0.088
75 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	528.569	1.034	11.744	0.117
120 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	559.727	1.271	14.515	0.116
330 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	550.247	1.051	12.315	0.119

注: ^a The total pore volumes V_{BET} was estimated from the adsorbed amount at a relative pressure P/P_0 of 0.99;
^b D_{pore} was obtained at the peak of the BJH distribution curve

图 5 为 Fe₃O₄/CA 的 VSM 曲线。3 种 Fe₃O₄/CA 有着类似的曲线趋势图, 均表现出典型的铁磁性质。表 2 为 3 种 Fe₃O₄/CA 的静磁参数, 可以看出, Fe₃O₄ 颗粒粒径越小, 饱和磁化强度 (Ms) 越大, 表明减小 Fe₃O₄ 的粒径有利于提升 Fe₃O₄/CA 复合材料的铁磁特性。但 3 种 Fe₃O₄/CA 的饱和磁化强度均不大, 75 nm-Fe₃O₄/CA 的饱和磁化强度最大, 仅为 29.26 emu·g⁻¹; 330 nm-Fe₃O₄/CA 的饱和磁化强度最小, 只有 13.23 emu·g⁻¹。造成复合材料饱和磁化强度偏低的原因如下: 首先, 复合材料中 Fe₃O₄ 含量较少, 质量分数仅为 30%; 其次, 非磁性 CA 碳覆盖住了材料中 Fe₃O₄ 颗粒, 削弱了复合材料的饱和磁化强度。

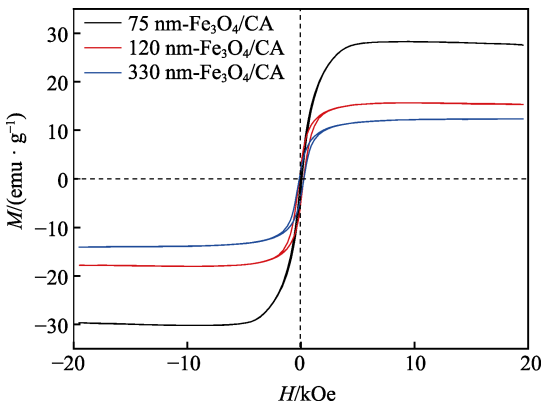


图 5 不同粒径 Fe₃O₄/CA 复合材料的磁滞回线
Fig.5 Hysteresis loops of Fe₃O₄/CA composites
with different particle sizes

表 2 不同粒径 Fe₃O₄/CA 复合材料的静磁性能
Tab.2 Static magnetic properties of Fe₃O₄/CA
composites with different particle sizes

Sample	Particle size nm	Saturation magnetization emu·g ⁻¹	Coercivity Oe
75 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	75	29.26	55.09
120 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	120	16.86	193.03
330 nm-Fe ₃ O ₄ /CA	330	13.23	207.17

2.2 Fe₃O₄/CA 的吸波性能

基于传输线理论, Fe₃O₄/CA 的吸波性能与材料的相对复介电常数 ε_r ($\varepsilon_r = \varepsilon' - i\varepsilon''$) 和相对复磁导率 μ_r ($\mu_r = \mu' - i\mu''$) 相关。一般来说介电常数实部和磁导率实部 (ε' 和 μ') 与电场能和磁场能的存储能力有关, 介电常数虚部和磁导率虚部 (ε'' 和 μ'') 与电场能和磁场能损耗有关^[32]。

如图 6a 所示, 为 Fe₃O₄/CA 和 CA 复介电常数 ε_r 的实部值 ε' (实心) 和虚部值 ε'' (空心) 随频率变化曲线。可以看出, 75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 以及纯 CA 材料的 ε' 和 ε'' 在 2~10 GHz 内呈快速下降趋势, 在 10~18 GHz 的下降趋势比较缓慢, 而 330 nm-Fe₃O₄/CA 的 ε' 和 ε'' 在 2~18 GHz 内波动均较小, 这是由极化滞后引起的^[20,33]。与 75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 以及纯 CA 材料的复介电常数相比, 330 nm-Fe₃O₄/CA 的复介电常数相对较低。这可能是由于大颗粒的 Fe₃O₄ 破坏了 CA 的导电网络, 导致介电损耗减小。在理论上, 较大的复介电常数意味着具有较强的储存和耗散电能的能力, 说明 75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 以及 CA 材料具有较好的介电损耗能力。

如图 6b 所示, 为 Fe₃O₄/CA 复磁导率 μ_r 的实部值 μ' (实心) 和虚部值 μ'' (空心) 随频率变化曲线。通过分析发现, μ' 在整个频率范围内, 始终在 1 左右略有波动, 且在 2~6 GHz 和 8~12 GHz 频段内分别观察到 2 个明显的共振峰, 分别代表自然共振峰和交换共振峰^[34]。3 种 Fe₃O₄/CA 材料的复磁导率均不大, μ' 均在 0.9~1.3 内变化, μ'' 均在 -0.1~0.3 内变化。

如图 6c 所示, 为 Fe₃O₄/CA 和 CA 介电损耗角的正切值 $\tan\delta_e$ (实心) 和磁损耗角的正切值 $\tan\delta_\mu$ (空心)。通过分析发现, 75 nm-Fe₃O₄/CA、120 nm-Fe₃O₄/CA 以及纯 CA 材料的介电损耗正切值较大, 而 330 nm-Fe₃O₄/CA 的正切值较小。正切值越大, 材料的介电损耗性能越好, 表明 330 nm-Fe₃O₄/CA 介电

损耗能力较小, 与图 6a 中的结果一致。此外, 3 种 Fe₃O₄/CA 的磁损耗角正切值相差不大, 其正切值在 0~0.5 变化, 表明三者的磁损耗性能接近, 因此介电损耗能力大小是决定复合材料吸波性能的主要因素。

基于所测量的电磁参数, 反射损耗 (RL) 值是根据传输线理论得到的。在实际应用中, 有效吸收带宽 (EAB) 则是指 RL 值在 -10 dB 以下。如图 7 所示, 为 Fe₃O₄/CA 的二维反射损耗图和有效吸收带宽图。通过分析发现, 吸波材料填充率 (质量分数) 为 25% 时, 330 nm-Fe₃O₄/CA 的 RL_{\min} 在材料厚度为 4.5 mm 时, 在 9.36 GHz 处仅为 -10.61 dB, 结合上述电磁参数值, 可以证实 330 nm-Fe₃O₄/CA 的吸波性能较差。75 nm-Fe₃O₄/CA 和 120 nm-Fe₃O₄/CA 的 RL_{\min} 在材料厚度为 2.1 mm 时, 在 17.15 GHz 处为 -52.43 dB, 在 16.75 GHz 处为 -23.30 dB; EAB 在材料厚度为 2.5 mm 时, 分别为 6.31 GHz (11.69~18 GHz) 和 6.98 GHz (10.97~17.95 GHz), 反映了 Fe₃O₄ 颗粒粒径相对较小的 Fe₃O₄/CA 复合材料的 RL_{\min} 更低, 但 Fe₃O₄ 颗粒粒径相对较大时的 EAB 更宽, 具有更高的应用价值。

Fe₃O₄/CA 的衰减常数如图 8a 所示。可以看到, 330 nm-Fe₃O₄/CA 在 2~18 GHz 内的衰减常数较小, 表现出较弱的衰减能力; 120 nm-Fe₃O₄/CA 和 75 nm-Fe₃O₄/CA 均具有较大的衰减常数。值得注意的是, 120 nm-Fe₃O₄/CA 显示出最高的衰减常数, 但其吸波性能却不是最突出的, 反而是粒径最小的 75 nm-Fe₃O₄/CA 表现出更好的 RL 值。这可能与样品的阻抗匹配有关。如图 8b—d 所示, 为 Fe₃O₄/CA 的阻抗匹配 ($|Z_{in}/Z_0|$) 图, 可以清楚地看到, 75 nm-Fe₃O₄/CA 具有更好的阻抗匹配性能, 当厚度为 2.1 mm 时, 其在 17.15 GHz 处的 $|Z_{in}/Z_0|$ 值比其他样品更接近 1, 表现出较佳的阻抗匹配, 对应的 RL_{\min} 为 -52.43 dB。相反, 330 nm-Fe₃O₄/CA 的阻抗匹配较差, 对应的 RL_{\min} 仅为 -10.61 dB。由此可见, 阻抗匹配是影响样品电磁波吸收特性的关键因素。

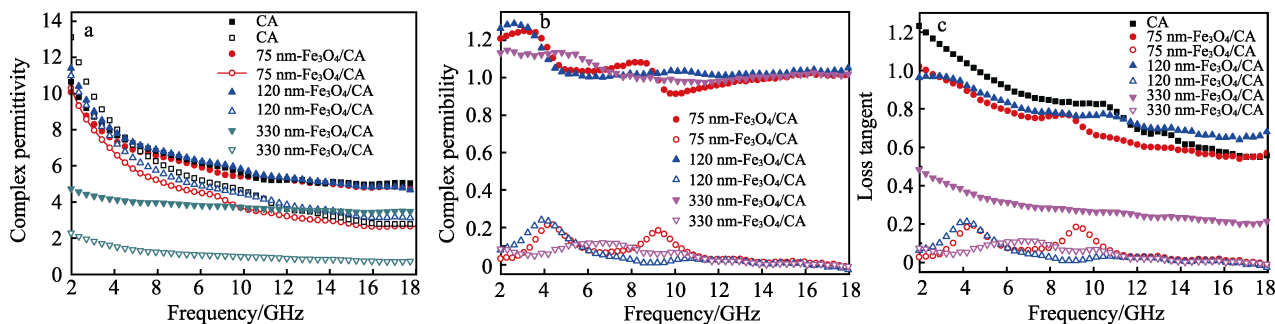


图 6 Fe₃O₄/CA 和 CA 的 a 相对复介电常数 ε_r , b 相对复磁导率 μ_r 和 c 损耗角正切 ($\tan\delta_e$ 和 $\tan\delta_\mu$) 随频率的变化曲线

Fig.6 Frequency dependence of relative complex dielectric constant ε_r (a), relative complex permeability μ_r (b) and loss angle tangent ($\tan\delta_e$ and $\tan\delta_\mu$) (c) for Fe₃O₄/CA and CA

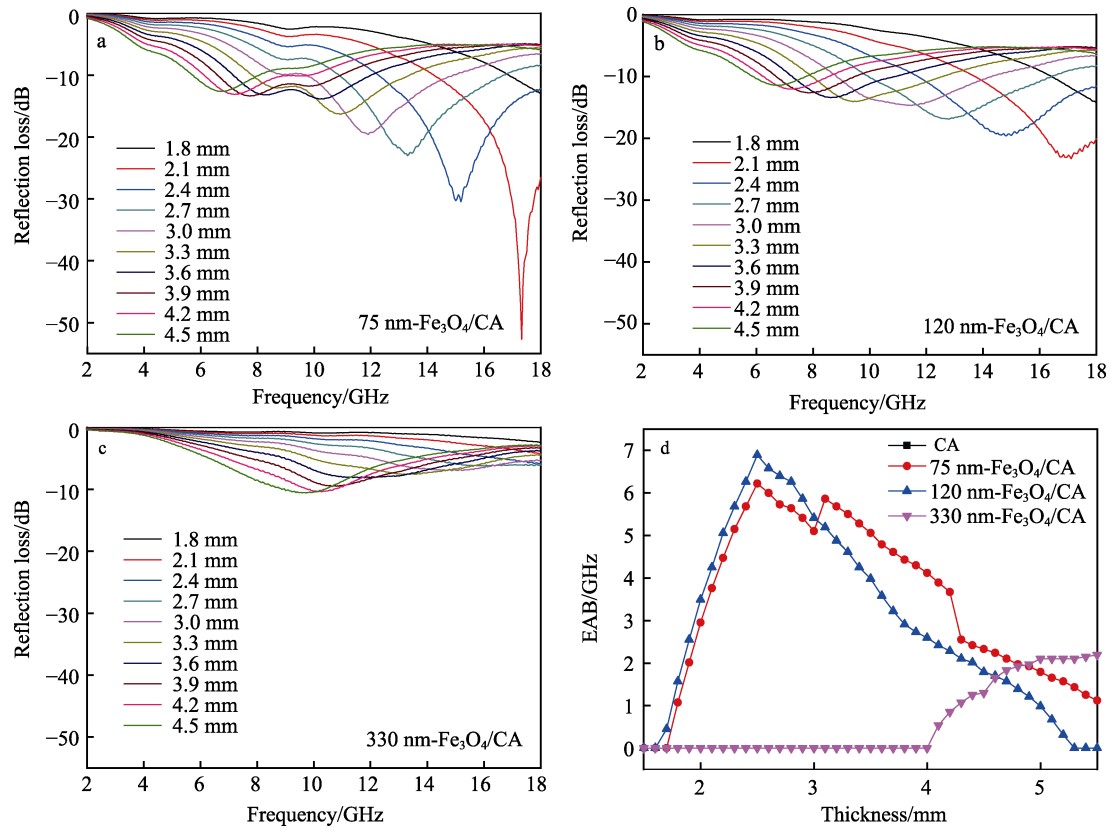


图 7 a 75 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$, b 120 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 和 c 330 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 的二维反射损耗图; d $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 的有效吸收带宽
Fig.7 Two-dimensional reflection loss diagrams of 75 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (a), 120 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (b) and 330 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (c); effective sorption bandwidth of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (d)

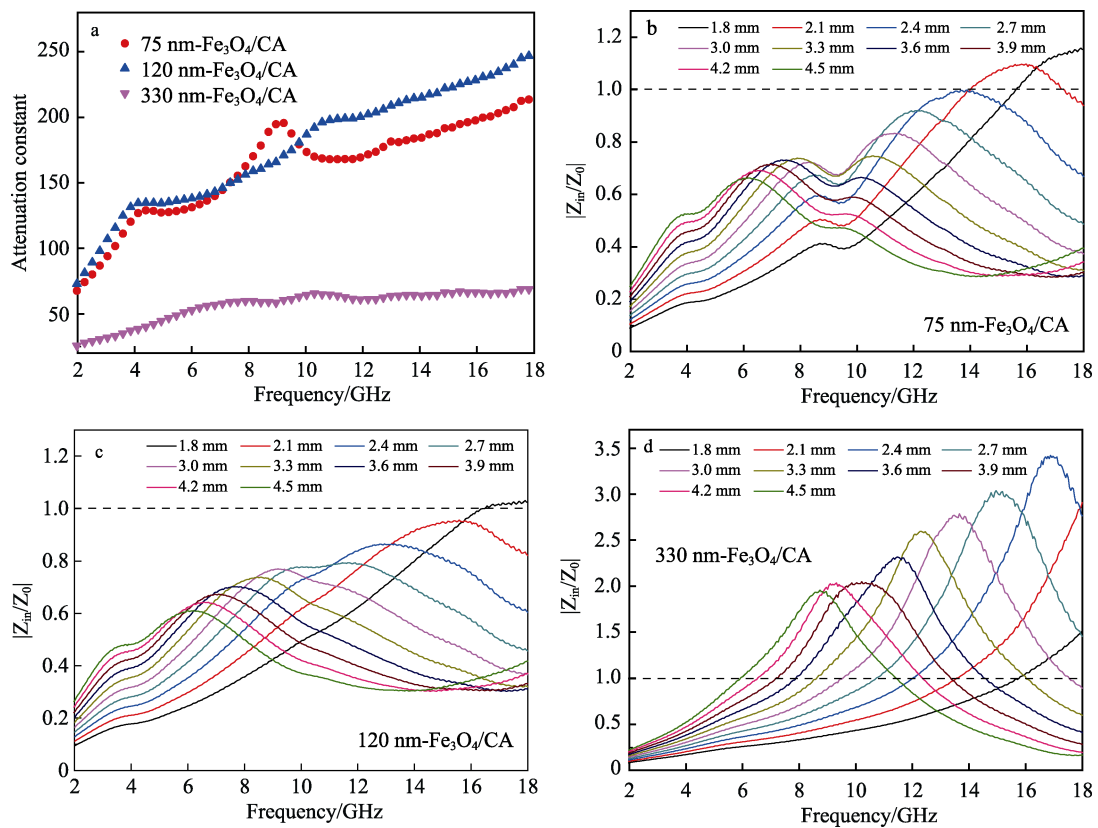


图 8 a 衰减常数, b 75 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$, c 120 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 和 d 330 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 的阻抗匹配
Fig.8 Attenuation constants (a), impedance matching of 75 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (b), 120 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (c) and 330 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ (d)

3 结论

1) 成功制备了平均粒径分别为 75、120、330 nm 的 Fe_3O_4 颗粒, 采用原位混合法实现了高密度 Fe_3O_4 颗粒在低密度炭气凝胶中的均匀负载。

2) 静磁性结果显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 具有典型的铁磁性质, 且 Fe_3O_4 颗粒粒径越小, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 的饱和磁化强度越大, 75 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 的饱和磁化强度最强, 达到 $29.26 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) Fe_3O_4 颗粒粒径对复合材料的吸波性能有显著影响, 当 Fe_3O_4 粒径为 330 nm 时, 复合材料的最小反射损耗值仅为 -10.61 dB, 吸波性能较差; 当 Fe_3O_4 粒径为 75 nm、复合材料厚度为 2.1 mm 时, 在 17.15 GHz 处的 RL_{\min} 可达 -52.43 dB, 吸波性能优异; 当 Fe_3O_4 粒径为 120 nm、复合材料厚度为 2.5 mm 时的 EAB 可达 6.98 GHz (10.97~17.95 GHz), 具有较高的应用价值。

4) 磁损耗能力对复合材料的吸波性能影响不大, 介电损耗能力才是决定 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 吸波性能的主要因素。当 Fe_3O_4 颗粒粒径较小时, 复合材料具有相对较高的复介电常数; 当 Fe_3O_4 颗粒粒径较大时, 大尺寸的 Fe_3O_4 颗粒会破坏炭气凝胶的三维导电网络结构, 从而降低复合材料的介电损耗能力。此外, 阻抗匹配也是影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CA}$ 样品电磁波吸收特性的关键因素, 当 Fe_3O_4 颗粒粒径分别为 75 nm 和 120 nm 时, 复合材料具有更好的阻抗匹配值。

参考文献:

- [1] ZHANG Min, CAO Mao-sheng, SHU Jin-cheng, et al. Electromagnetic Absorber Converting Radiation for Multifunction[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2021, 145: 100627.
- [2] DERUELLE F. The Different Sources of Electromagnetic Fields: Dangers are not Limited to Physical Health[J]. Electromagnetic Biology and Medicine, 2020, 39(2): 166-175.
- [3] 周金堂, 何燕茹, 陶佳麒, 等. 海洋苛刻环境服役的 CIPs/EP 吸波防腐功能材料[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 304-311.
ZHOU Jin-tang, HE Yan-ru, TAO Jia-qi, et al. CIPs/EP Wave-Absorbing and Anti-Corrosion Functional Materials for Service in Harsh Marine Environments[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 304-311.
- [4] 景红霞. 低频段复合吸波材料的制备及电磁性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2013.
JING Hong-xia. Studies on Preparation and Electromagnetic Properties of Microwave Absorption Composite in Low Frequency[D]. Taiyuan: North University of China, 2013.
- [5] ZHAO Huan-qin, CHENG Yan, LIU Wei, et al. Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 24.
- [6] LI Yong-bo, CHEN Gen, LI Qi-hou, et al. Facile Synthesis, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Fe_3O_4 /Polypyrrole Core/Shell Nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(10): 4104-4107.
- [7] XIAO Shan-shan, MEI Hui, HAN Dao-yang, et al. Ultralight Lamellar Amorphous Carbon Foam Nanostructured by SiC Nanowires for Tunable Electromagnetic Wave Absorption[J]. Carbon, 2017, 122: 718-725.
- [8] CHENG Jin-bo, SHI Hai-gang, CAO Min, et al. Porous Carbon Materials for Microwave Absorption[J]. Materials Advances, 2020, 1(8): 2631-2645.
- [9] YU Meng, LIANG Chong-yun, LIU Meng-mei, et al. Yolk-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ Prepared by a Tunable Polymer Surfactant Assisted Sol-Gel Method for High Temperature Stable Microwave Absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(35): 7275-7283.
- [10] 夏安南, 郝秀清, 钟国政, 等. 羰基铁-环氧树脂基吸波材料疏水结构的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 312-324.
XIA An-nan, HAO Xiu-qing, ZHONG Guo-zheng, et al. Preparation of Hydrophobic Structure of Carbonyl Iron-Epoxy Resin Based Absorbing Material and Its Corrosion Resistance and Absorbing Properties[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 312-324.
- [11] YIN Yi-chao, LIU Xiao-fang, WEI Xiao-jun, et al. Porous CNTs/Co Composite Derived from Zeolitic Imidazolate Framework: A Lightweight, Ultrathin, and Highly Efficient Electromagnetic Wave Absorber[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(50): 34686-34698.
- [12] WANG Lei, WEN Bo, BAI Xiao-yu, et al. NiCo Alloy/Carbon Nanorods Decorated with Carbon Nanotubes for Microwave Absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(12): 7827-7838.
- [13] LIU Xiao-fang, HAO Cheng-cheng, JIANG He, et al. Hierarchical $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Porous Composite: A Lightweight Electromagnetic Wave Absorber with Tunable Absorbing Performance[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(15): 3770-3778.
- [14] XU Hai-long, YIN Xiao-wei, ZHU Meng, et al. Constructing Hollow Graphene Nano-Spheres Confined in Porous Amorphous Carbon Particles for Achieving Full X Band Microwave Absorption[J]. Carbon, 2019, 142: 346-353.
- [15] QIN Hui, LIAO Qing-liang, ZHANG Guang-jie, et al. Microwave Absorption Properties of Carbon Black and Tetrapod-Like ZnO Whiskers Composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 7-11.
- [16] 王希晰, 曹茂盛. 特色研究报告: 低维电磁功能材料研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 18-28, 40.
WANG Xi-xi, CAO Mao-sheng. Low-dimensional Electromagnetic Functional Materials[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 18-28, 40.
- [17] WANG Shi-peng, HU Kang, HUANG Fei, et al. Activa-

- ting Microwave Absorption via Noncovalent Interactions at the Interface Based on Metal-Free Graphene Nanosheets[J]. Carbon, 2019, 152: 818-826.
- [18] HAN Mei-kang, YIN Xiao-wei, KONG Luo, et al. Graphene-Wrapped ZnO Hollow Spheres with Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(39): 16403-16409.
- [19] XIA Yu-xing, GAO Wei-wei, GAO Chao. A Review on Graphene - Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32, 2204591.
- [20] CAO Mao-sheng, SONG Wei-li, HOU Zhi-ling, et al. The Effects of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties, Electromagnetic Interference Shielding and Microwave-Absorption of Short Carbon Fiber/Silica Composites[J]. Carbon, 2010, 48(3): 788-796.
- [21] MO Zi-chao, YANG Rong-liang, LU Dong-wei, et al. Lightweight, Three-Dimensional Carbon Nanotube@TiO₂ Sponge with Enhanced Microwave Absorption Performance[J]. Carbon, 2019, 144: 433-439.
- [22] SHU Rui-wen, WAN Zong-li, ZHANG Jia-bin, et al. Facile Design of Three-Dimensional Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Foams as Lightweight and Highly Efficient Microwave Absorbers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(4): 4689-4698.
- [23] ZHANG Zhu, ZHAO Huan-qin, GU Wei-hua, et al. A Biomass Derived Porous Carbon for Broadband and Lightweight Microwave Absorption[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 18617.
- [24] CAO Mao-sheng, SHU Jin-cheng, WEN Bo, et al. Genetic Dielectric Genes Inside 2D Carbon-Based Materials with Tunable Electromagnetic Function at Elevated Temperature[J]. Small Structures, 2021, 2(11): 2100104.
- [25] 强荣, 冯帅博, 马茜, 等. 钴/碳纤维复合材料的制备及其吸波性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(2): 30-36.
- QIANG Rong, FENG Shuai-bo, MA Qian, et al. Preparation and Microwave Absorption Performance of Cobalt/Carbon Fiber Composites[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(2): 30-36.
- [26] ZHAN Ying-qing, LONG Zhi-hang, WAN Xin-yi, et al. 3D Carbon Fiber Mats/Nano-Fe₃O₄ Hybrid Material with High Electromagnetic Shielding Performance[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 710-720.
- [27] ZHU Ling-yu, ZENG Xiao-jun, CHEN Meng, et al. Controllable Permittivity in 3D Fe₃O₄/CNTs Network for Remarkable Microwave Absorption Performances[J]. RSC Advances, 2017, 7(43): 26801-26808.
- [28] LEE J H, PARK S J. Recent Advances in Preparations and Applications of Carbon Aerogels: A Review[J]. Carbon, 2020, 163: 1-18.
- [29] LI Feng, XIE Li-jing, SUN Guo-hua, et al. Resorcinol-Formaldehyde Based Carbon Aerogel: Preparation, Structure and Applications in Energy Storage Devices[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 279: 293-315.
- [30] ZHAO Hai-bo, FU Zhi-bing, LIU Xue-yi, et al. Magnetic and Conductive Ni/Carbon Aerogels Toward High-Performance Microwave Absorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(1): 202-211.
- [31] LV Hua-liang, GUO Yu-hang, WU Guang-lei, et al. Interface Polarization Strategy to Solve Electromagnetic Wave Interference Issue[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5660-5668.
- [32] LIU Ying-chun, LU Mao-ping, WU Kun, et al. Anisotropic Thermal Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding of Epoxy Nanocomposites Based on Magnetic Driving Reduced Graphene ₃O₄[J]. Composites Science and Technology, 2019, 174: 1-10.
- [33] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [34] LIU T, ZHOU P H, XIE J L, et al. Electromagnetic and Absorption Properties of Urchinlike Ni Composites at Microwave Frequencies[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(9): 093905.

责任编辑: 马梦遥