复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 11 期 11 月 2020 年
Vol. 37 No. 11 Nov 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002

铁氧体及其复合吸波材料的研究进展

赵佳，姚艳青，杨煊赫，柴春鹏*
（北京理工大学 材料学院，北京 100081）

摘 要：吸波材料既可减少电磁污染，又能达到军事装备隐身的目的，要求具有“薄、轻、宽、强”的特点。铁氧体吸波材料阻抗匹配较好，吸收强，研究早且使用多。但铁氧体吸波材料的密度大、吸收频带窄、热稳定性差的缺点限制了其应用。通过离子取代，设计微观形貌，与碳材料、高分子材料、MXene 等进行复合，可有效提高铁氧体吸波材料的综合性能。本文总结了改善铁氧体吸波材料性能的主要方法及近几年的研究进展，并展望了进一步的研究方向。

关键词：铁氧体；吸波材料；离子取代；微观形貌设计；复合材料
中图分类号：TB332 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2020)11-2684-16

Research progress of ferrite and its composite absorbing materials

ZHAO Jia , YAO Yanqing , YANG Xuanhe , CHAI Chunpeng*
(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Absorbing materials can not only reduce electromagnetic pollution, but also achieve the purpose of military equipment stealth, which require the characteristics of “thin, light, wide, strong”. Ferrite absorbing materials have good impedance matching, strong absorption, and have been studied early and used many times. However, the disadvantages of high density, narrow absorption band and poor thermal stability limit the application of ferrite absorbing materials. By substituting ions, designing micromorphology, synthetizing composites of ferrite and carbon materials, polymer materials or MXene, the comprehensive properties of ferrite absorbing materials can be improved effectively. In this paper, main methods to improve the properties of ferrite absorbing materials and the research progress in recent years are summarized, and the further research direction is prospected.

Keywords: ferrite; absorbing materials; ion substitution; micromorphology design; composites

吸波材料是能吸收或大幅减弱投射到其表面的电磁波能量，从而减少电磁波干扰的材料，设计时要满足阻抗匹配[1-2]和衰减条件[3]，即尽量使吸波材料的相对磁导率 (μ) 和相对介电常数 (ε) 相等，电损耗角正切值 ($\tan\delta_\varepsilon$) 和磁损耗角正切值 ($\tan\delta_\mu$) 较大，减少电磁波在材料表面的反射、增强吸收和衰减。使用吸波材料可以有效减少电磁污染，避免通信线路间的干扰，赋予武器装备隐身功能，提高国防安全水平，对民用和军用都具有重要意义。按照损耗机制可将吸波材料分为电阻损耗型、电介质损耗型和磁损耗型。电阻损耗型吸波材料一般是电导率高的材料，如石墨、碳纤维、导电高分子等，电导率越高，载流子引起的宏观电流越大，有利于电磁能转化为热能。电介质损耗型吸波材料的特点是电导率低，材料中几乎没有自由电子，不形成宏观电流，如钛酸钡、氧化锌等，在电磁场作用下主要依靠介质的电子极化、离子极化、分子极化或界面极化等弛豫衰减吸收电磁波。磁损耗包括磁滞损耗、涡流损耗、自然共振和畴壁共振等多种机制。磁损耗型吸波材料，如铁氧体、羰基铁等，在高频段 (GHz 频段) 主要由自然共振和畴壁共振引起电磁波的衰减[1,4-6]。

铁氧体是研究最早和使用最广的一种吸波材料，具有高磁导率、高电阻率和较好的阻抗匹配

收稿日期：2020-05-21; **录用日期**：2020-07-08 ; **网络首发时间**：2020-07-27 11:17:18
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002
通信作者：柴春鹏, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为树脂基复合材料、吸波材料等 E-mail: chaicp@bit.edu.cn

引用格式：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]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2684-2699(in Chinese).

性能，主要通过自极化、磁滞损耗、畴壁共振及自然共振来损耗电磁波。根据晶型可分为尖晶石型、磁铅石型和石榴石型。尖晶石型铁氧体分子式为 $MeFe_2O_4$，Me 为金属离子，如 Co^{2+}、Mg^{2+}等，可用 Ni、Fe 等部分或全部取代，尖晶石型具有高磁晶各向异性和饱和磁化强度，应用最多。石榴石型铁氧体分子式为 $R_3Fe_5O_{12}$，R 为三价稀土离子，石榴石型磁矩相互抵消较严重，吸波能力偏弱。磁铅石型铁氧体为六角晶系，具有对称性，可产生较强的磁晶各向异性和高共振频率，分子式为 $MeFe_{12}O_{19}$，Me 常见为 Ba^{2+}，可用 Sr、Mn、Zn、Co、Al 等部分取代[7]。

理想的电磁波吸收材料应具有厚度薄、质量轻、吸波频带宽、吸波效能强等特点。铁氧体吸波材料具有吸收损耗强、抗腐蚀、成本低等优势，但存在吸收频带窄、密度大和热稳定性差等缺点，因此对铁氧体吸波材料的研究集中在通过金属离子取代、微观结构设计及与碳材料、高分子材料、MXene 复合等来提高铁氧体吸波材料的综合性能。

1　一元铁氧体吸波材料

一元铁氧体吸波材料即一种铁氧体组分做吸波材料，主要通过磁损耗吸收并衰减电磁波，为了改善吸收频带窄、密度大的缺点，增强吸收效能，主要通过离子取代或设计不同的微观形貌来改善铁氧体吸波材料性能。

1.1　离子取代改善铁氧体吸波材料性能

用于离子取代的元素通常包括过渡金属元素中的 Zn、Co、Mn、Ni 及稀土元素中的 Nd、La、Ce。稀土元素具有特殊的电磁结构和性能，具有良好的顺磁性，掺杂后使晶格结构改变，可以调节铁氧体电磁参数和磁晶各向异性场等性能，从而改善铁氧体的微波吸收性能[8-9]。非磁性的过渡金属离子如 Zn^{2+}，掺杂后可以减弱磁性离子间的耦合作用，降低矫顽力，提高饱和磁化强度，使铁氧体磁性发生改变，对高频和超高频信号有良好的衰减作用[10]。磁性粒子的掺杂有助于提高铁氧体的磁性能，如 Ni、Co[11]。

You 等[12] 采用 Zn^{2+}取代 Y 型铁氧体中的 Fe^{3+}，由于 Fe^{3+}和 Fe^{2+}之间的电子跃迁，部分取代比完全取代具有更大的复介电常数。$Ba_2Fe_{2-x}Zn_xY$ (x=0.5~1.5) 复合材料具有更好的阻抗匹配特性。厚度在 1.52~1.80 mm 之间的 $Ba_2Fe_{2-x}Zn_xY$ (x=0.5~1.5) 复合材料的反射损耗 (RL) 低于−50 dB。Chang 等[13] 采用 Ru 部分取代 $SrFe_{12}O_{19}$ 和 $BaFe_{12}O_{19}$ 中的 Fe。对于 $SrFe_{12-x}Ru_xO_{19}$ ($0.5\leqslant x\leqslant 1.5$)，在 0.1~18 GHz 范围内观察到 RL≤−10 dB 的强微波吸收。当 x=1.0 和 1.3 时，RL 最佳，为−32 dB，x=1.0 时，最大吸波频宽为 6.55 GHz，厚度为 2.3 mm(如表 1 所示)。Liu 等[14] 和 Qian 等[15] 采用溶胶-凝胶法分别制备了 La^{3+}部分取代纳米 $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 粉末和不同 Nd ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$) 含量的纳米 Ni-Zn 铁氧体。结果表明，取代使原铁氧体晶粒大小和晶相改变，在一定的 x 值下，铁氧体介电损耗增强，反射损耗值增加。图 1 为纳米 $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 粉末和 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$ 纳米铁氧体的反射损耗曲线。可知，当 x=0.1 时，纳米 $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 粉末吸波性能最好；当 x=0.04 时，$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$ 纳米铁氧体的最佳吸附峰在 4.4 GHz 处达到−20.8 dB，厚度为 8.5 mm，有效吸波频宽 (RL<−10 dB) 为 3.2 GHz。Pubby 等[16] 研究了 Co 和 Co-Mn-Zr 取代尖晶石镍铁氧体在 Ka 波段 (26.5~40 GHz) 的电磁和吸收特性。当 x=0.90 时，$Ni_{1-x}C_xFe_2O_4$ 在 31.36 GHz 处的 RL 峰值为−36.67 dB，RL 为−10 dB 的吸波频宽为 9.5 GHz。马志军等[17-18] 应用水热法掺杂 Co^{2+}、Mn^{2+}和 Cu^{2+}到纳米镍锌铁氧体粉末中。结果表明，镍锌钴铁氧体结晶更完全，晶粒结构更完整，吸收器带宽增加，材料在低频率区间内的吸波性能改善。Mn^{2+}掺杂后镍锌钴铁氧体吸波性能下降，

表 1　$SrFe_{12-x}Ru_xO_{19}$ 的吸收频率、频带宽、最小反射损耗 (RL)、最佳厚度和矫顽力[13]

Table 1　Absorption frequency, bandwidth, minimum reflection loss (RL), optimum thickness and coercive force of $SrFe_{12-x}Ru_xO_{19}$[13]

x	0	0.5	1.0	1.3	1.5
Absorption frequency/GHz	—	14.2–18	7.8–14.35	7.8–13.67	4.15–7.76
Bandwidth/GHz	—	3.8	6.55	5.87	3.61
Minimum RL/dB	—	−17.6	−31.16	−32.0	−33.3
Optimal thickness/mm	—	1.7	2.3	2.3	3.5
Coercive force H_c/kOe	4.43	2.66	0.552	0.495	0.438

Note: x is the content of Ru element.

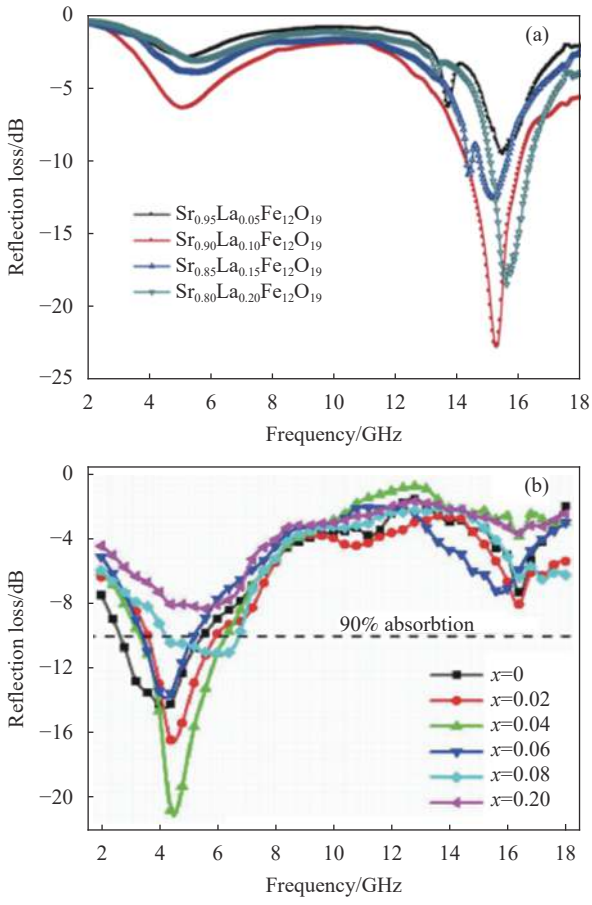


图 1　纳米 $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 粉末 (6 mm)[14] (a) 和 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$ 纳米铁氧体 (8.5 mm)[15] (b) 的反射损耗曲线

Fig. 1　Reflection loss curves of nano $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ powder (6 mm)[14] (a) and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$ nano ferrite (8.5 mm)[15] (b)

吸波效果减弱。Cu^{2+}的掺杂没有影响纳米镍锌铁氧体电磁损耗的吸波频段。以 Co^{2+}逐步替代 Ni^{2+}，当 Co^{2+}：Zn^{2+}=1：1 时，电磁波吸收性能较镍锌钴铁氧体要好，在 16.47 GHz 处到达–33.9 dB。

适量的离子取代可改变铁氧体的电磁参数和阻抗匹配特性，从而降低反射损失，增加吸收带宽，提高铁氧体吸波性能。

1.2　微观形貌设计改善铁氧体吸波材料性能

片状铁氧体由于具有较大的表面积，可产生较大的偶极矩，还具有较高的磁损耗正切角和较高的各向异性等效场，因此具有较好的吸波性能，目前已被广泛研究[19]。高海涛等[20]以 Fe+MnO_2+Fe_2O_3+ZnO 为反应体系，采用自反应喷射成形技术制备了 Mn-Zn 铁氧体片状吸波剂。吸波剂在 16 GHz 附近存在一个吸收峰，峰值最高达–14 dB，RL<–10 dB 的频率带宽达 5 GHz，吸波性能较好。王娜等[21]、周克省等[22]和卢玉娥[23]采用溶胶-凝胶法分别制备了六角片状的 W 型 $BaCoZnRe_{0.1}Fe_{15.9}O_{27}$ 铁氧体、Z 型 $Sr_3(CuZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$ 铁氧体和六角片状 $Ba(Me)_xCo_{2-2x}Fe_{16}O_{27}$ 铁氧体 (Me=MnCu、CuZn)。结果表明，三种铁氧体吸波性能良好，是宽带微波吸收材料，其中 $Ba(MnCu)_xCo_{2-2x}Fe_{16}O_{27}$ 铁氧体厚度为 2.3 mm、x=0.3 时，RL<–10 dB 频带宽度达 8.8 GHz。

纳米纤维吸波材料具有独特的形状和磁各向异性，长轴方向可以获得高磁导率[24]，粒子沿纤维轴向分布，可减小磁性粒子之间的耦合作用，有利于促进磁性颗粒的共振吸收[25]。近年来，不断制备出纤维状铁氧体吸波材料。Huang 等[26]采用静电纺丝法制备了 $Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ 纳米纤维。$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米纤维具有优异的微波吸收性能，整个 X 波段的 RL 小于–10 dB。赵芳等[24]采用静电纺丝技术结合后续热处理制备了尖晶石型 $Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O_4$ 纳米纤维。$Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O_4$ 纳米纤维最低反射率向低频移动，在 8 GHz 以下的最佳匹配厚度为 6 mm，此厚度下 5.0 GHz 处 RL 为–26 dB，低于–10 dB 的吸收频带为 4.0~8.0 GHz，频宽为 4 GHz。范润华等[27]利用静电纺丝制备前驱体纤维，热处理后得到钡铁氧体中空纤维。钡铁氧体中空纤维在 2 mm、10.8 GHz 时 RL 最低，为–30 dB。钡铁氧体中空纤维不仅是纤维状，且具有中空结构，极大增加了比表面积，颗粒沿直径方向排列，较普通纤维的 RL 明显提高。Wang 等[28]利用同轴静电纺丝技术制备了 $SrFe_{12}O_{19}$ 中空纳米纤维，密度比相同直径的实心纤维减小了近 48.5%。且 RL 优于实心纤维，这是由于电磁波在中空结构内壁多次反射导致的，调节壁厚可改善 $SrFe_{12}O_{19}$ 中空纳米纤维的吸波性能。

制备球状和多孔状铁氧体吸波材料也可获得较好性能。纪仁龙等[29]采用溶剂热法制备钴铁氧体亚微米球，当厚度为 5.5 mm 时，在 4 GHz 处反射率最低，为–38 dB。Mandal 等[30]制备了密度约为 3.91 g/cm^3 的 $NiFe_2O_4$ 纳米空心球，由于其具有良好的阻抗匹配、多次内反射等性能，在~11.7 GHz 处有最佳 RL，约为–59.2 dB。空心球较实心球形和块体密度小，且 RL 低。Sui 等[31]采用溶剂热法，在不同条件下合成了轻质 Fe_3O_4 空心粒子，粒径为 200~1 000 nm，壳厚为 35~280 nm，随空心结构尺寸增大，Fe_3O_4 空心粒子吸波性能提高。200℃下制备 36 h 的 Fe_3O_4 空心粒子最佳 RL 为–55.14 dB (厚度为 2.07 mm)。多孔铁氧体特别是介孔铁氧体

由于可以降低材料密度，增强界面极化，实现界面处多次反射而被广泛研究。Zhan 等[32] 制备了平均孔径为 12.5 nm 的 $NiCo_2O_4$ 介孔铁氧体，厚度为 1.50 mm 时，$NiCo_2O_4$ 介孔铁氧体在 14.86 GHz 的电磁波最小 RL 为−35.76 dB。Yu 等[33] 采用共沉淀和热分解制备出多孔 Ni-Zn 铁氧体粉末。$Ni_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$ 密度仅为 0.76~0.78 g/cm^3，为普通 Ni-Zn 铁氧体密度的 1/3。结果表明，存在大量介孔的 Ni-Zn 铁氧体具有优异的吸波性能。

影响铁氧体吸波材料性能的因素除元素外，还包括微观形貌。文献中报道的铁氧体有片状、纤维状、球状和多孔状等 (如图 2 所示)。纤维状铁氧体大多使用静电纺丝技术制备，中空结构和多孔结构可有效降低铁氧体材料密度，增加多重反射，提高铁氧体吸波性能。因此，为解决铁氧体密度大的问题，可考虑制备成中空或多孔结构。

2　二元复合铁氧体吸波材料

一元铁氧体做吸波材料的损耗机制单一，吸波性能提升有限，将电损耗和磁损耗结合是一种有效提高铁氧体吸波性能的方法，常见的电损耗吸波材料有碳材料、导电高分子和 MXene。另外，将铁氧体与聚合物复合可以使吸波材料具有黏结性能和加工性能。

2.1　铁氧体与碳材料复合

石墨烯 (GN)、碳纳米管 (CNTs)、碳纤维等新型碳材料具有独特的力、热、光、电等特性，已成为吸波材料的研究热点。碳材料的电导率高，属于电阻损耗型，与磁损耗型的铁氧体复合后可提高材料的吸波性能。

2.1.1　铁氧体/CNTs 复合材料

CNTs 是由二维碳原子片层绕中心轴按一定角度螺旋卷曲而成的无缝管状结构，由于其量子尺寸效应和特殊的电子运动形式可表现出金属和半

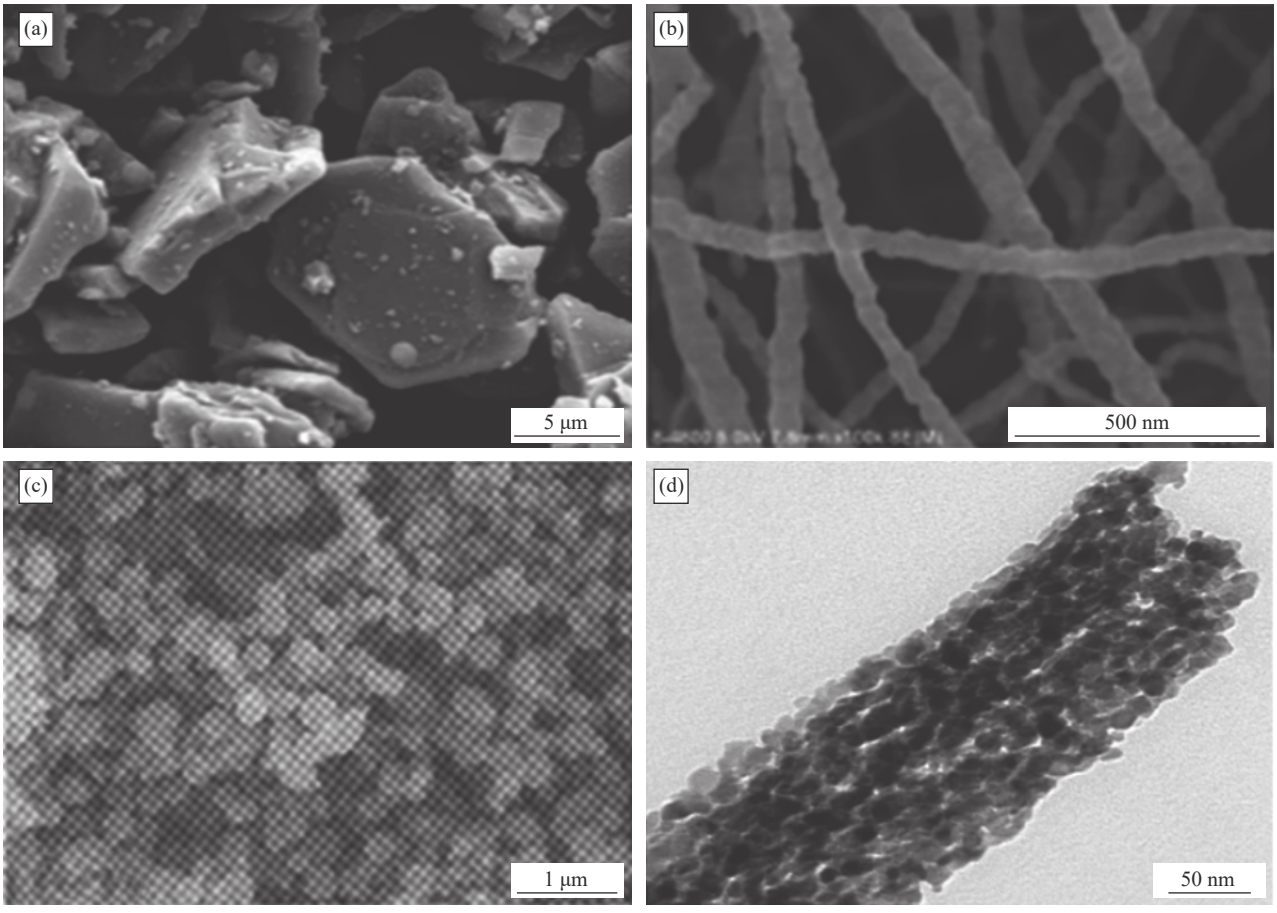


图 2　$Sr_3(CuZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$($x$=0.4) 片状粉晶的 SEM 图像[22] (a)、$Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$(x=0.5) 纳米纤维的 FESEM 图像[26] (b)、$Co_xFe_{3-x}O_4$ 微球的 FESEM 图像[29] (c) 及介孔 $NiCo_2O_4$ 纳米结构的 TEM 图像[32] (d)

Fig. 2　SEM image of $Sr_3(CuZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$($x$=0.4) flake powder crystal[22] (a), FESEM image of $Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ (x=0.5) nanofibers[26] (b), FESEM image of $Co_xFe_{3-x}O_4$ microspheres[29] (c), and TEM image of mesoporous $NiCo_2O_4$ nanostructures[32] (d)

导体特性，在交变电磁场的作用下等效为偶极子而产生耗散电流，使电磁波能量以热能形式被损耗[34]。Zhu 等[35]采用溶剂热法将 Fe_3O_4 多孔球固定在 CNTs 上。磁性 Fe_3O_4 微球具有高的比表面积和多孔结构，与 CNTs 具有良好的协同作用，提高了 Fe_3O_4/CNTs 复合吸波材料的微波吸收性能。图 3(a) 为 Fe_3O_4/CNTs 复合吸波材料对电磁波的作用机制。当 CNTs 含量为 5wt% 时，纳米 3D Fe_3O_4/CNTs 复合材料的有效吸波频宽为 3.9 GHz，电磁波吸收性能显著提高，5.52 GHz 时 RL 为 −51 dB。通过调整 CNTs 的含量，可平衡纳米 Fe_3O_4/CNTs 复合材料的磁导率，获得良好的阻抗匹配 (如图 3(b) 所示)，实现纳米 Fe_3O_4/CNTs 复合材料的介电常数可控 (如图 3(c) 所示)。Zhang 等[36]采用溶剂热法制备了纳米 $CoFe_2O_4$/CNTs 复合材料，其最佳 RL 为 −15.7 dB，有效吸波频宽为 2.5 GHz。Jia 等[37]利用原位生长法合成了由 CNTs 和介孔 Fe_3O_4 组成的轻质柔性复合气凝胶。Fe_3O_4 含量为 88wt% 的气凝胶具有高度多孔性和轻质性，体积密度仅为 12 mg/cm^3，厚度为 5 mm 时，其最佳 RL 约为 −25 dB。龚璇等[38]利用溶胶-凝胶法在 CNTs 表面包覆了钡铁氧体，制备的复合材料具有良好的静磁性能和吸波性能。Bibi 等[39]采用共沉淀和溶液混合技术，制备了不同 CNTs 浓度填料的纳米铁氧体颗粒和铁氧体/多壁碳纳米管 ($Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$/MWCNTs) 复合材料。$Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$/MWCNTs 复合材料在 10.2 GHz 下 RL 最低，为 −37.7 dB，厚度为 2.5 mm。$Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$/MWCNTs 复合材料具有良好的界面极化及电磁阻抗匹配。

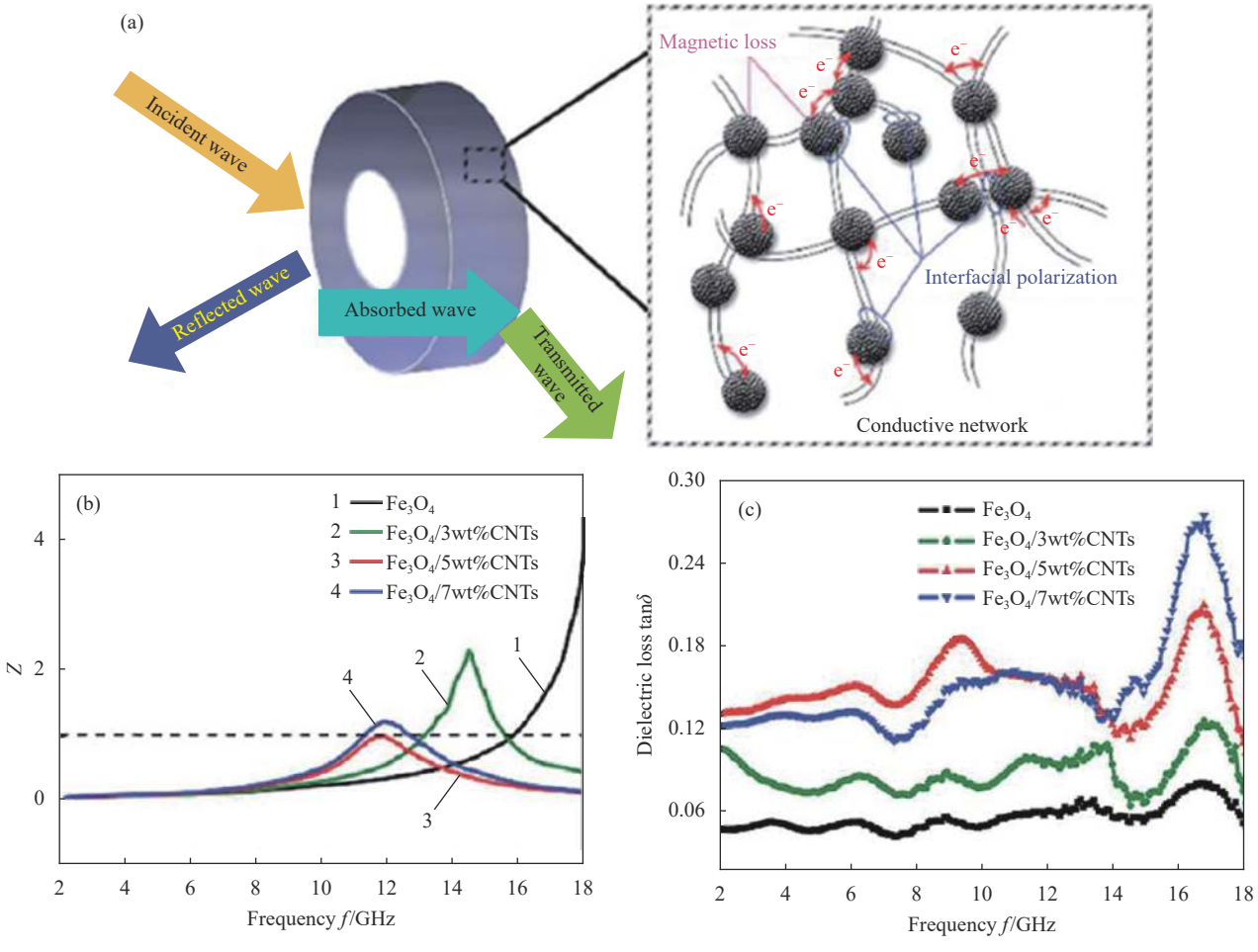


图 3　Fe_3O_4/碳纳米管 (CNTs) 复合吸波材料的电磁波衰减机制 (a)、随频率变化的 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4/CNTs 复合材料的 Z 值 (|输入阻抗 Z_{in}/自由空间阻抗 Z_0|) (b)、Fe_3O_4 和 Fe_3O_4/CNTs 复合材料的电损耗正切角 (c)[35]

Fig. 3　Electromagnetic wave attenuation mechanism of Fe_3O_4/carbon nanotubes (CNTs) composite absorbing materials (a), Frequency-dependent Z values (|Input impedance Z_{in}/free-space impedance Z_0|) of Fe_3O_4 and Fe_3O_4/CNTs composites (b), Dielectric loss of Fe_3O_4 and Fe_3O_4/CNTs composites (c)[35]

2.1.2　铁氧体/GN 和铁氧体/还原氧化石墨烯 (RGO) 复合材料

GN 具有特殊的二维平面结构、极大的比表面积、优异的导电性、较强的热稳定性及密度小等优点，与铁氧体复合可以制备出性能良好的吸波材料。Liu 等[40] 采用水热法制备了新型 $Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe_2O_4$/GN (CNZF/GN) 复合材料。GN 片的两侧被 CNZF 纳米颗粒覆盖，且磁性粒子没有团聚现象。当 CNZF 与 GN 质量比为 10∶1 时，纳米 CNZF/GN 复合材料具有双区微波吸收特性，在 9.6 GHz 和 5.2 GHz 分别有 –53.5 dB 和 –58.3 dB 的强 RL 峰。厚度为 1.5~6.0 mm 的 CNZF/GN 复合材料有效吸波频宽为 14.8 GHz。图 4 是 CNZF/GN 复合材料对电磁波的吸收损耗机制，说明 CNZF/GN 复合材料具有良好的电磁波衰减能力。Wang 等[41] 在 GN 片表面沉积了直径为 3~5 nm 的 β-FeOOH 晶体，在 Ar 气流下退火后制备了纳米 GN-Fe_3O_4 复合材料。直径约为 25 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子均匀地分散在 GN 表面。与其他磁性材料和 GN 相比，纳米 GN-Fe_3O_4 复合材料具有更高的比表面积、界面极化率和良好的磁性纳米粒子分离性能。纳米 GN-Fe_3O_4 复合材料的最大 RL 可达 –40.36 dB，厚度为 5.0 mm。Zhang 等[42] 采用气相扩散法结合煅烧法合成了橄榄球形 $CoFe_2O_4$/GN 复合材料。Wang 等[43] 采用喷雾干燥结合溶剂热法制备了新型花状 $CoFe_2O_4$@GN 复合材料。橄榄球形 $CoFe_2O_4$/GN 复合材料和花状 $CoFe_2O_4$@GN 复合材料均具有优异的微波吸收性能。

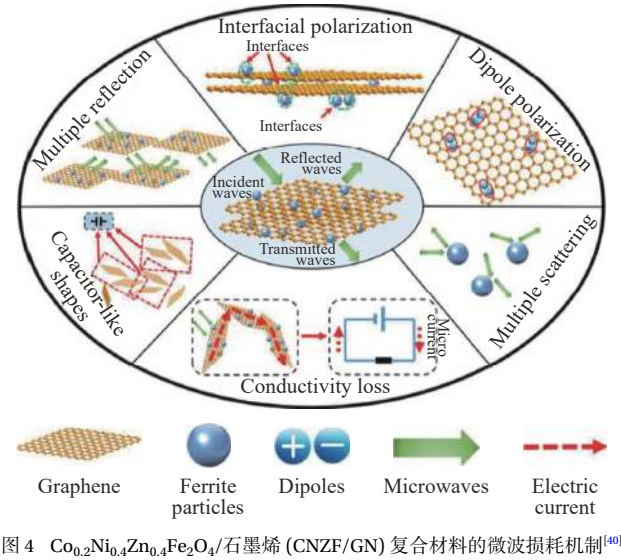


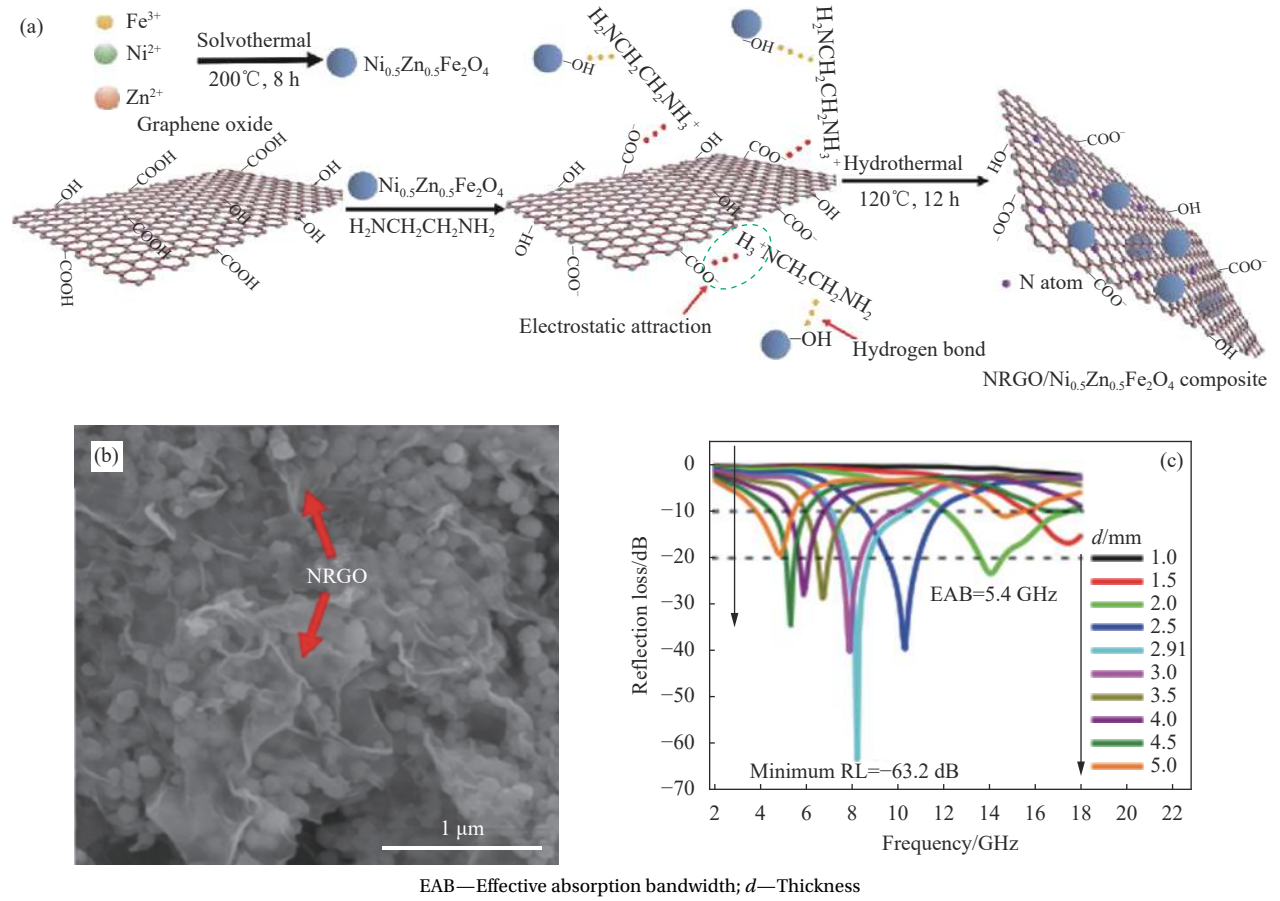
图 4　$Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe_2O_4$/石墨烯 (CNZF/GN) 复合材料的微波损耗机制[40]

Fig. 4　Microwave loss mechanism of $Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe_2O_4$/graphene (CNZF/GN) composites[40]

RGO 也是一种新型碳材料，具有密度低、比表面积大、残余缺陷和含氧基团多、介电损耗大等优点，是一种潜在的微波吸收材料。与铁氧体复合可改善匹配阻抗差、衰减损失小的缺点。Wu 等[44] 利用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为表面活性剂，使 Fe^{3+}吸附在 RGO 表面，并通过自组装均匀沉积制备得到 Fe_3O_4/RGO 复合材料。RGO 的加入不仅能够防止铁氧体纳米粒子的团聚，还可有效提高 Fe_3O_4/RGO 复合材料的介电损耗。Shu 等[45] 以氧化石墨烯 (GO) 为模板，采用两步法合成了 N 掺杂 RGO/镍锌铁氧体 (NRGO/$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$) 复合材料。图 5(a) 和图 5(b) 分别为 NRGO/$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 复合材料的制备示意图和 SEM 图像。NRGO/$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 复合材料最小 RL 为–63.2 dB，X 波段的匹配厚度为 2.91 mm，有效吸波频宽为 5.4 GHz (12.0~17.4 GHz) (如图 5(c))，几乎覆盖整个 Ku 波段，厚度仅为 2.0 mm。三维 GN 气凝胶比 GN 片具有更低的体积密度，Wang 等[46] 采用溶剂热和冷冻干燥技术将 $CoFe_2O_4$ (CFO) 纳米粒子嵌入 N 掺杂的 RGO(NRGO) 气凝胶中。三维多孔结构的 CFO/NRGO 复合材料厚度为 2.1 mm，CFO 填充量为 20wt% 时，在 14.4 GHz 下 CFO/NRGO 复合材料最佳 RL 达到–60.4 dB，厚度为 2.2 mm 时的有效吸波频宽达 6.48 GHz。

2.1.3　铁氧体/碳纤维复合材料

碳纤维具有承载能力强、比表面积大、热导率高、耐腐蚀等特性，但对入射电磁波具有较强的反射作用，只有改善其表面的阻抗匹配性能，才能使入射电磁波有效进入材料内部而发生损耗。Zhan 等[47] 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，其在 8.2~12.4 GHz 频段内的最大吸波损耗为–62.6 dB，且在 7~13 GHz 频段内的 RL 均小于–25 dB。Guan 等[48] 以纳米碳纤维 (CNFs) 和中空 $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ 微纤维 (Co_2Y-MFs) 为基础，设计了具有优异吸波性能的新型双层微波吸收材料，吸收层和匹配层有效耦合和协同效应使其具有更好的阻抗匹配，进而改善微波吸收，如图 6 所示。当吸收层 (1.15 mm) 填充 5wt% CNFs，匹配层 (0.85 mm) 填充 67wt% Co_2Y-MFs 时，双层微波吸收材料在 16.1 GHz 处的最小 RL 为–85.5 dB，在 10.4~18 GHz 内 RL<–10 dB，频宽为 7.6 GHz (如图 6(c) 所示)。当吸收层 (1.75 mm)



EAB—Effective absorption bandwidth; *d*—Thickness

图 5　N 掺杂还原氧化石墨烯 (NRGO)/$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 复合材料的制备示意图 (a)、SEM 图像 (b) 和反射损耗曲线 (c)[45]

Fig. 5　Schematic of preparation (a), SEM image (b), reflection loss curves (c) of N-doped reduced graphene oxide(NRGO)/$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ composites[45]

填充 67wt% Co_2Y-MFs，匹配层 (0.25 mm) 填充 5wt% CNFs 时，双层微波吸收材料在 14.8 GHz 最小 RL 达到−68.7 dB，且 RL<−10 dB 的吸波频宽达到 10 GHz (8~18 GHz)(如图 6(d) 所示)。Gholampoor 等[49] 将 Fe_3O_4 均匀包覆于碳纤维表面得到 Fe_3O_4/CFs 复合材料，当涂层厚度为 2 mm 时的最大吸波损耗值为−22.7 dB。

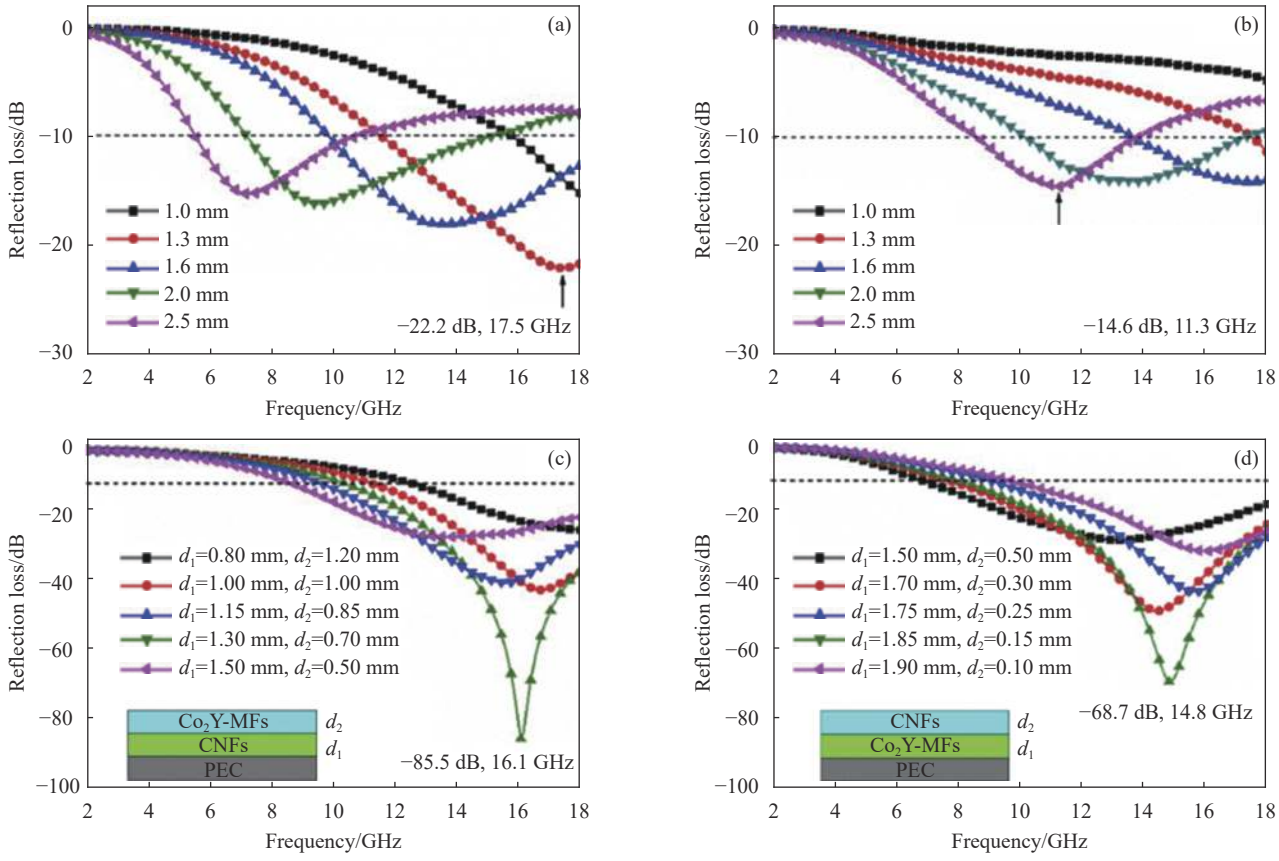
碳材料与铁氧体复合研究广泛，制备方法多样，包括均匀沉积、原位生长、溶剂热法、溶胶-凝胶法或设计结构等。复合后有效改善了磁性粒子和碳材料的团聚，并通过调节两者含量，可调整复合吸波材料的电磁参数和阻抗匹配，实现碳材料与铁氧体的协同作用，提升吸波性能，且碳材料本身具有密度小的优点，再制备成气凝胶与铁氧体复合可极大改善吸波材料质量大的问题。碳材料特别是碳纤维在吸波领域应用比较广泛，但成本相对较高。

2.2　铁氧体与高分子材料复合

这类聚合物做基体、铁氧体为填料的复合材料，兼具高分子材料的易加工特性和铁氧体的电磁特性，具有可一次成型、抗腐蚀、抗氧化、质量轻、价格低廉等优点。常见的聚合物有环氧树脂、聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPy) 和聚噻吩 (PTh)。PANI、PPy、PTh 属于导电高分子，既具有高分子的特性，又具有良好的导电性，调节复合材料的电磁特性，近几年的研究较多。

2.2.1　铁氧体/环氧树脂复合材料

环氧树脂具有优良的力学性能、化学稳定性、电绝缘性能、黏结性能及加工工艺灵活性[50-51]，是吸波材料应用最广泛的树脂基体之一。熊旋等[52] 以溶胶-凝胶燃烧法制备了掺镁 Y 型六角晶系钡铁氧体 $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ (Mg_2Y) 无机前驱体，置于不同温度下煅烧，所得铁氧体与 E44 环氧树脂及环氧树脂固化剂均匀混合，得到 Mg_2Y 型钡铁氧体/环氧树脂复合材料。厚度为 2.0 mm 的 Mg_2Y 型钡铁氧体/环氧树脂复合材料具有最佳的吸波性能，其介电损耗较高，在 X 和 Ku 波段均有较好的吸收，RL 峰值为−16 dB，RL 小于−10 dB 的有效吸波



d_1, d_2—Thickness of absorption layer (Layer 1) and matching layer (Layer 2), respectively; PEC—Perfect electric conductor

图 6　双层微波吸收材料反射损耗曲线: (a) 纳米碳纤维 (CNFs) 单层吸收剂; (b) 中空 $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ 微纤维 (Co_2Y-MFs) 单层吸收剂; (c) CNFs 作吸收层，Co_2Y-MFs 作匹配层的双层吸收剂; (d) Co_2Y-MFs 作吸收层，CNFs 作匹配层的双层吸收剂[48]

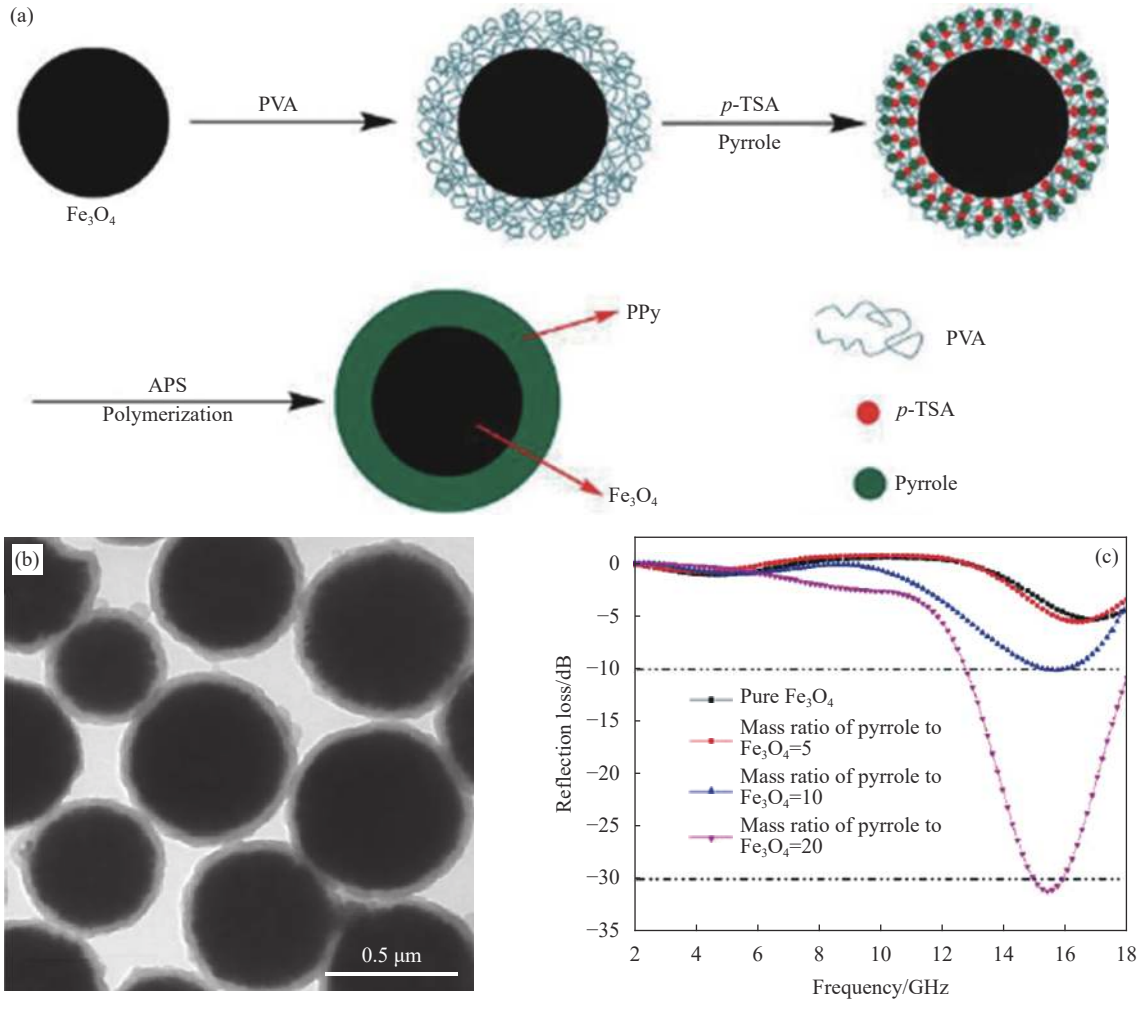
Fig. 6　Reflection loss curves of double-layer structural absorbers: (a) Carbon nanofibers (CNFs) monolayer absorbent; (b) Hollow $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ microfibers (Co_2Y-MFs) monolayer absorbent; (c) Double-layer absorbent that CNFs as absorption layer, Co_2Y-MFs as matching layer; (d) Double-layer absorbent that Co_2Y-MFs as absorption layer, CNFs as matching layer[48]

频宽达到 4.1 GHz。Wang 等[53] 采用溶胶-凝胶法制备了 $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$，将 $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 铁氧体与环氧树脂复合制备了具有电磁吸波性能的 $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 铁氧体/环氧树脂复合材料。研究表明，$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 铁氧体/环氧树脂复合材料中铁氧体的含量影响复合材料的吸波性能，当铁氧体与环氧树脂的质量比为 3∶20 时，$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 铁氧体/环氧树脂复合材料的反射率可达−16 dB，并具有较宽的吸收频段，可作为良好的低频 (10 MHz~1 GHz) 电磁吸波材料。Abbas 等[54] 制备了 $BaCo_{0.9}Si_{0.95}Fe_{10.1}O_{19}$ 铁氧体，将其与环氧树脂复合制备了 $BaCo_{0.9}Si_{0.95}Fe_{10.1}O_{19}$ 铁氧体/环氧树脂复合材料，并研究了 $BaCo_{0.9}Si_{0.95}Fe_{10.1}O_{19}$ 铁氧体/环氧树脂复合材料在 X 波段的电磁性能。结果表明，$BaCo_{0.9}Si_{0.95}Fe_{10.1}O_{19}$ 铁氧体/环氧树脂复合材料在 11~13 GHz 频段内的吸收率可高达 99%，是一种良好的吸波材料。

2.2.2　铁氧体/导电高分子复合材料

导电高分子由于存在特殊的 π-共轭聚合物链，具有易于调节的带隙、丰富的电活性、良好的加工性能和良好的柔韧性，与铁氧体复合可使材料兼具两者优点，具有优异的电性能和磁性能。导电高分子的电阻损耗与铁氧体的磁损耗协同，使复合材料吸波性能得到提高。此外，包覆磁性纳米颗粒的导电聚合物可以防止铁氧体纳米颗粒因高表面活性而聚集，保护纳米颗粒的微观结构不受化学腐蚀[55]。

Qiao 等[55] 在聚乙烯醇和对甲苯磺酸条件下，采用化学氧化聚合法制备了高度调控的 Fe_3O_4@PPy 复合微球。图 7(a) 和图 7(b) 分别为 Fe_3O_4@PPy 复合微球的形成机制和 TEM 图像。PPy 壳层起着重要作用，在 15.5 GHz 下，Fe_3O_4@PPy 复合微球的最大 RL 可达−31.5 dB，匹配层厚度为 2.5 mm (如图 7(c) 所示)。与物理共混的 Fe_3O_4-PPy 复合微



p-TSA—*p*-toluenesulfonic acid; PVA—Poly(vinyl alcohol); APS—Ammonium persulfate

图 7　Fe_3O_4@聚吡咯 (PPy) 复合微球的形成机制 (a)、TEM 图像 (b) 和反射损耗曲线 (c)[55]

Fig. 7　Formation mechanism (a), TEM image (b) and reflection loss curves (c)of Fe_3O_4@polypyrrole (PPy) composite microspheres[55]

球相比，Fe_3O_4@PPy 复合微球不仅具有较好的反射损耗性能，且在 Ku 波段具有 5.2 GHz(12.8~18 GHz) 的吸收频宽，这可能与 PPy 壳介电损耗和 Fe_3O_4 核磁损耗的强烈协同效应有关。Li 等[56]原位合成纳米 Ni-Zn 铁氧体@PANI 复合材料，Ni-Zn 铁氧体与苯胺质量比为 3∶100 的纳米 Ni-Zn 铁氧体@PANI 复合材料最佳 RL 为 –46.5 dB，由于 PANI 包覆层的存在，使其具有优异的介电损耗 ($0.18<\tan\delta_e<0.35$)。Chen 等[57]采用溶胶-凝胶自燃和原位氧化聚合结合的方法，制备了纳米 $CoFe_2O_4$/PANI 复合材料。结果表明，加入 PANI 后，由于界面极化和多重反射等，纳米 $CoFe_2O_4$/PANI 复合材料的吸波性能较纯 $CoFe_2O_4$ 优异，其最佳 RL 达到 –22.3 dB，RL<–10 dB 的频宽为 6.1 GHz。李琳等[58]采用溶胶-凝胶法制备锂锌铁氧体 (LZFO)，采用界面聚合法制备纯 PANI 和 PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料。当 PANI 纳米纤维的质量分数为 10wt% 时，PANI 纳米纤维/LZFO 复合材料综合吸波性能最佳，RL<–10 dB 的波段分别为 2.5~5.5 GHz 波段和 14.5~16.5 GHz 波段，最大吸收峰可达到–33.8 dB。Li 等[59]采用原位聚合法制备了包覆 PTh 的钴铁氧体空心微球 (CFHMP@PTh)。厚度为 3 mm 的 CFHMP@PTh 复合材料具有强电磁损耗，在 9.5 GHz 处 RL 为 –33.8 dB，有效吸波频宽为 3.1 GHz (8.2~11.3 GHz)。

PANI、PPy、PTh 等导电高分子兼具高分子性能和电性能，与铁氧体复合可有效调节电磁参数，大大提高复合材料的吸波性能，可主要将其作为聚合物基体与铁氧体复合制备吸波性能良好的复合材料。此外，以铁氧体为核、聚合物为壳制备的核壳结构复合吸波材料，不仅可以弥补铁氧体介电损耗弱、密度大等不足，同时核壳之间的空隙可为电磁波的折射和反射提供更多活性位点，

增强电磁波吸收效果。因此，聚合物与铁氧体的复合结构可多从设计核壳结构出发。

铁氧体与导电高分子复合多采用原位聚合方法。高分子材料质量轻，与碳材料和无机材料相比，易加工成型，稳定性好，成本低，具有良好应用前景。

2.3　铁氧体与 MXene 复合

MXene 作为一种新型二维材料具有优良的电性能、光性能、磁性能、电化学性能、较大的表面积、较好的亲水性、较好的吸收能力和表面活性等优点。由于 MXene 材料特殊的层状结构和介电性能，使其具有成为复合吸波材料的潜质，但 MXene 材料在吸波领域的研究较少。MXene 材料只具有介电性能，只能以电损耗方式吸收电磁波，导致其吸波频带窄，吸波效能低。与磁性的铁氧体复合可以增强损耗，调节电磁参数，改善阻抗匹配[60]。由于 MXene 具有独特的片层状微观结构，其表面富含官能团，可使铁氧体负载在 MXene 的层间或表面，形成介电-磁性两相异质结的微观结构[61]。

徐晨等[62]采用水热法和还原反应将 Fe_3O_4、镍锌铁氧体、锰锌铁氧体包覆在 MXene 表面形成三明治结构复合材料，其 RL 达到–20~46.28 dB 左右。He 等[63]采用原位溶剂热法制备了 $CoFe_2O_4$ 纳米粒子修饰的 Ti_3C_2-MXene ($CoFe_2O_4$-Ti_3C_2) 复合材料。图8 为 Ti_3C_2MXene 的示意图。图9(a) 为 $CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料的示意图。图 9(b) 为 $CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料的 SEM 图像。$CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料复介电常数明显提高，由于磁性 $CoFe_2O_4$ 的存在，容易获得额外的磁损耗。利用可调节的电磁特性，$CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料填充吸收涂层的最小 RL 达到–30.9 dB，匹配厚度仅为 1.5 mm，实现了 8.5 GHz 的宽有效吸波频带。图 9(c) 为 $CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料的微波吸收机制示意图。可以看到，$CoFe_2O_4$ 的掺入 Ti_3C_2-MXene 不仅引起了自然共振效应，还导致了额外的磁损耗，创造了更多的界面来强化界面极化损耗；大量缺陷的存在起到极化中心的作用，增强偶极子的极化能力；在外加电磁波的作用下，粒子间可能形成多次反射和散射现象，进一步增强能量耗散。Zhang 等[64]采用溶剂热法，将原位生长的非均匀形核磁性纳米 Fe_3O_4 粒子均匀包覆在 MXene 材料层间和表面。Fe_3O_4 含量为 25 wt% 的 Fe_3O_4@$Ti_3C_2T_x$复合材料在高频范围内具有良好的电磁波吸收性能，当吸波涂层厚度为 4.2 mm 时，最小吸收峰值为 –57.2 dB，出现在 15.7 GHz 处，有效吸波频带宽度可达 1.4 GHz。Fe_3O_4@$Ti_3C_2T_x$ 复合材料中引入大量表面和界面使其产生了界面极化现象和德拜弛豫现象，提高了对电磁波的吸收能力。Shan 等[65]采用原位化学共沉淀法合成了具有较强电磁衰减能力和较好阻抗匹配性能的 $NiFe_2O_4$/$Ti_3C_2T_x$-MXene 复合材料，其吸收峰和吸波频宽均得到提高。

由于 MXene 的片层结构和表面活性基团，磁性粒子可负载于表面和层间，利用 MXene 优良的介电性能并通过二者的协同作用和界面极化、弛

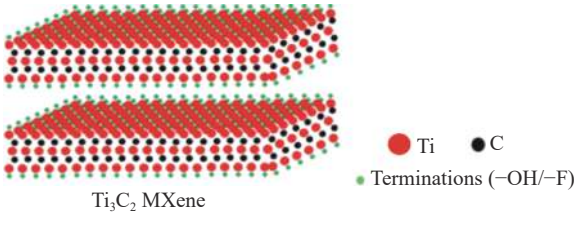


图 8　Ti_3C_2 MXene 示意图[63]

Fig. 8　Schematic illustration of Ti_3C_2 MXene[63]

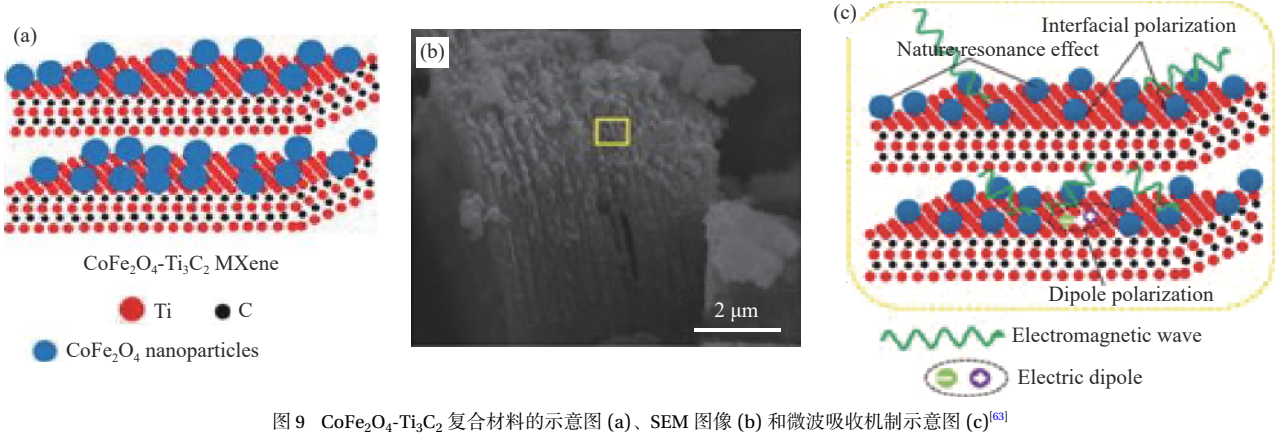


图 9　$CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 复合材料的示意图 (a)、SEM 图像 (b) 和微波吸收机制示意图 (c)[63]

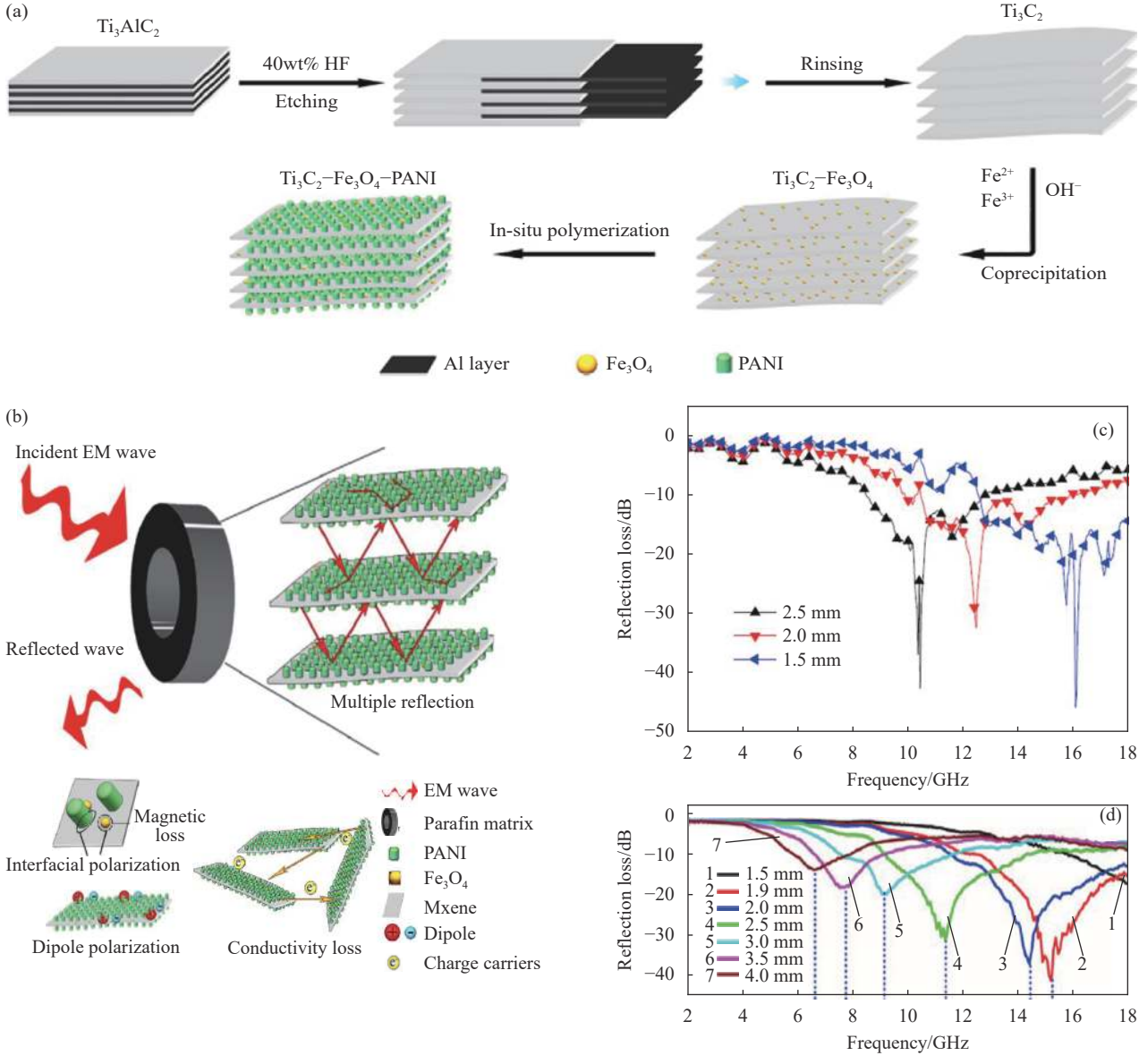
Fig. 9　Schematic illustration (a), SEM image (b) and schematic of microwave absorption mechanism (c) of $CoFe_2O_4$-Ti_3C_2 composites[63]

豫等有效提高了吸波性能，在吸波领域具有一定发展前景。关于铁氧体/MXene 复合吸波材料的研究少，虽然目前可通过水热、溶剂热、原位沉淀法制备，但还有待于开发更简单可靠、安全性高的制备方法，而且复合材料的规律、性能等还需进一步探究。

3 三元复合铁氧体吸波材料

还有一些研究是将铁氧体与对吸波有利的物质如碳材料、聚合物、MXene 等复合成三元吸波材料，使其中组分各自发挥作用，并利用协同作用提高吸波性能。

在三元复合铁氧体吸波材料中，大多将聚合物，特别是导电高分子，作为其中一个组分，来改善材料的加工性能、力学性能、吸波性能等。Luo 等[66] 和 Wang 等[67] 采用共沉淀和原位聚合法分别制备了 RGO-锶铁氧体-PANI(RGO-SF-PANI) 复合材料和 Ti_3C_2-Fe_3O_4-PANI 复合材料 (如图 10(a) 所示)。层状 Ti_3C_2 作为高比表面积的基体材料，提供更多电子传递途径的网络。PANI 和铁氧体加



EM—Electromagnetic

图 10 Ti_3C_2-Fe_3O_4-聚苯胺 (PANI) 复合材料的制备示意图[67] (a) 和吸收机制[67] (b) 及还原氧化石墨烯 (RGO)-锶铁氧体 (SF)-PANI 复合材料[66] (c) 和 Ti_3C_2-Fe_3O_4-PANI 复合材料[67] (d) 的反射损失曲线

Fig. 10 Schematic of preparation[67] (a) and absorption mechanism[67] (b) of Ti_3C_2-Fe_3O_4-polyaniline (PANI) composite and reflection loss curves of reduced graphene oxide (RGO)-strontium ferrite (SF)-PANI composite[66] (c) and Ti_3C_2-Fe_3O_4-PANI composite[67] (d)

入后，由于界面极化增强，衰减损失增大，阻抗匹配性好 (吸收机制如图 10(b) 所示)，RGO-SF-PANI 复合材料和 Ti_3C_2-Fe_3O_4-PANI 复合材料具有优异的微波吸收性能 (如图 10(c) 和图 10(d) 所示)。剡刚等[68] 采用水热法制备了 GN-$MnFe_2O_4$ 二元复合物，PPy 掺杂获得 GN-$MnFe_2O_4$-PPy 复合物。由于介电损耗、磁损耗及增强的界面效应协同作用，随着吸波涂层厚度的增加，吸收峰向低频移动，在涂层厚度为 4 mm 时，最大 RL 为–37 dB (频率为 6.5 GHz)，RL<–10 dB 的频带宽度为 2.5 GHz。Yang 等[69] 制备了铜钴镍铁氧体-GO-PANI 三元复合材料。与 PANI 和 GO 相比，铜钴镍铁氧体-GO-PANI 三元复合材料的微波吸收能力显著提高，RL 在 10.8 GHz 时可达–33 dB。将铁氧体包覆在低密度空心玻璃微球上作为核壳结构粒子是解决铁氧体高密度问题的一种方法，其中玻璃微球主要成分是 Al_2O_3 和 SiO_2。Li 等[70] 采用溶胶-凝胶法制备了 $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ 包覆的中空玻璃微球 (HGM)，并通过原位聚合合成了 PTh，制备出 HGM@$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$@PTh 复合材料。Wang 等[71] 通过共沉淀和原位聚合法在 HGM 表面制备了 $CoFe_2O_4$ 和 PPy，形成 HGM@$CoFe_2O_4$@PPy 微波吸收复合粒子。HGM@$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$@PTh 和 HGM@$CoFe_2O_4$@PPy 三元复合材料均具有重量轻、吸波能力强的优点。

还有少部分不加入聚合物，如 Ma 等[72] 采用水热法合成了 RGO-$ZnFe_2O_4$-Ni 复合材料，也达到最佳 RL，为–22.57 dB。Wang 等[73] 制备了铁氧体-Co-多孔碳复合材料。独特多孔碳结构对阻抗匹配、界面极化、磁电协同效应及多次反射和散射损耗等均有很大作用。在厚度为 1.5 mm 时，铁氧体-Co-多孔碳复合材料最大 RL 达到–31.05 dB，有效吸波频宽为 4.8 GHz。

三元铁氧体复合吸波材料在一定程度上将各组元力学性能和吸波性能上的优点结合，但与二元铁氧体复合吸波材料相比，制备工艺较复杂，成本相对较高，需要注意各组元的相容性和结合力，因此应用受到一定限制。

4　总结与展望

一元铁氧体掺杂离子、设计微观形貌或与碳材料、高分子、MXene 等复合成二元和三元吸波材料，均通过调节电磁参数、改善与自由空间的阻抗匹配，建立多种损耗机制来提升材料吸波性能。对于铁氧体吸波材料密度大的缺点，可通过与轻质材料复合、制备中空微球、中空纤维、气凝胶、核壳结构等减小材料密度，或提升材料吸波能力、减小厚度、减少填充量从而减轻质量。

相比较而言，一元铁氧体吸波材料的力学性能、加工性能、稳定性等不如二元铁氧体和三元铁氧体复合材料，而三元铁氧体复合材料的制备相对复杂，因此二元铁氧体复合吸波材料被广泛研究应用。二元铁氧体复合材料中除与研究应用较多的碳材料复合外和与成本较低的高分子材料复合外，与具有良好物化性能的导电高分子复合具有广阔前景。MXene 具有优良的介电性能，已有研究表明，MXene 与铁氧体复合吸波性能良好，但仍需进一步探究。

对铁氧体吸波材料的研究不胜枚举，但所制备材料不能在较宽频率范围内保持强微波吸收，且吸波材料应用环境复杂，需要提高环境适应能力。

未来对铁氧体吸波材料的研究方向主要集中在以下三方面：

(1) 设计结构多样化的铁氧体吸波材料，空心微球、中空纤维、多孔状、核壳结构等减小了材料密度，同时增强多重反射，提高吸波性能。因此，今后需强化研究材料结构与性能之间的关系，设计出新型的特殊结构来增强铁氧体吸波材料性能；

(2) 开发与新型材料复合的吸波材料，加强新材料 (如 MXene) 和新方法的探究，同时进一步研究不同复合材料的吸波机制，考察综合性能，不仅实现吸波材料的“宽、轻、强、薄”，还要兼顾成本、工艺等，从而达到实际应用的标准；

(3) 增强吸波材料环境耐受能力，用于飞行器和海上装备的吸波材料对耐高温、耐湿、耐盐等能力要求严苛，需注重加强材料的抗腐蚀性能，提高高温稳定性，使其在恶劣环境下保持良好的吸波性能。

参考文献：

[1] 席嘉彬. 高性能碳基电磁屏蔽及吸波材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
XI Jiabin. Study on high performance carbon based electromagnetic shielding and absorbing materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018(in Chinese).

[2] 王轩, 朱冬梅, 向耿, 等. 羰基铁吸收剂的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(23)：17-21, 27.
WANG Xuan, ZHU Dongmei, XIANG Geng, et al. Research progress on carbonyl iron absorber[J]. Materials Review, 2014, 28(23)：17-21, 27(in Chinese).

[3] 陈国红, 周芳灵, 赵丽平, 等. 铁氧体磁性材料的吸波机理及改善吸波性能的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(11): 3965-3969.
CHEN Guohong, ZHOU Fangling, ZHAO Liping, et al. Absorbing mechanism offerrite magneticmaterials and theresearch progress in improving the wave absorbing property[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(11): 3965-3969(in Chinese).

[4] 李黎明, 徐政. 吸波材料的微波损耗机理及结构设计[J]. 现代技术陶瓷, 2004, 25(2): 31-34.
LI Liming, XU Zheng. Physical mechanisms of the absorbing function in microwave-absorbing material and its composite design[J]. Advanced Ceramics, 2004, 25(2): 31-34(in Chinese).

[5] 刘强春. 微纳结构四氧化三铁复合材料的制备及吸波性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
LIU Qiangchun. Synthesis and microwave absorption properties of micro/nano-structred Fe_3O_4 composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013(in Chinese).

[6] 庞建峰, 马喜君, 谢兴勇. 电磁吸波材料的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(2): 7-12, 16.
PANG Jianfeng, MA Xijun, XIE Xingyong. Research progress of microwave absorption materials[J]. Electronic Components and Materials, 2015, 34(2): 7-12, 16(in Chinese).

[7] 王国栋. 铁氧体吸波材料研究进展[J]. 科技风, 2019(29): 166-167, 169.
WANG Guodong. Research progress of ferrite absorbing materials[J]. Technology Wind, 2019(29): 166-167, 169(in Chinese).

[8] 任庆国, 尹庆国, 刘玉杰, 等. 稀土掺杂钡铁氧体吸波涂层性能研究[J]. 光电技术应用, 2019, 34(4): 24-28, 76.
REN Qingguo, YIN Qingguo, LIU Yujie. Study on the properties of rare earth doped barium ferrite absorbing coating[J]. Electro-Optic Technology Application, 2019, 34(4): 24-28, 76(in Chinese).

[9] 翁兴媛, 陈宏伟, 马志军, 等. 不同稀土Nd^{3+}掺杂含量对锰锌铁氧体吸波性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(11): 3392-3396.
WENG Xingyuan, CHEN Hongwei, MA Zhijun, et al. Effect of different rare earth Nd^{3+} doping content on microwave absorbing property of Mn-Zn ferrite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(11): 3392-3396(in Chinese).

[10] 李应涛, 李生娟, 徐波, 等. Zn^{2+}掺杂对$NiFe_2O_4$纳米颗粒吸波性能的增强[J]. 功能材料, 2017, 48(12): 12209-12213.
LI Yingtao, LI Shengjuan, XU Bo, et al. Reinforcement of Zn^{2+} dopant on the microwave absorbing properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(12): 12209-12213(in Chinese).

[11] REHMAN A, SHAUKAT S F, AKHTAR M N, et al. Evaluations of structural, magnetic and various dielectric parameters of Ni-substituted Zn_2W-type hexagonal ferrites for high frequency (1–6 GHz) applications[J]. Ceramics International, 2019, 45(18): 24202-24211.

[12] YOU J H, CHOI S, PARK S Y, et al. Enhanced microwave absorption properties of Zn-substituted Y-type hexaferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 491: 165640.

[13] CHANG Y, ZHANG Y, LI L, et al. Microwave absorption in 0.1–18 GHz, magnetic and structural properties of $SrFe_{12-x}Ru_xO_{19}$ and $BaFe_{12-x}Ru_xO_{19}$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818: 152930.

[14] LIU Junliang, ZHANG Peng, ZHANG Xingkai, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of La-doped Sr-hexaferrite nanopowders via sol-gel auto-combustion method[J]. Rare Metals, 2017, 36(9): 704-710.

[15] QIAN Kun, YAO Zhengjun, LIN Haiyan, et al. The influence of Nd substitution in Ni-Zn ferrites for the improved microwave absorption properties[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 227-235.

[16] PUBBY K, NARANG S B. Ka band absorption properties of substituted nickel spinel ferrites: Comparison of open-circuit approach and short-circuit approach[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 23673-23680.

[17] 马志军, 赵海涛, 程亮, 等. 对比不同离子的掺杂对镍锌铁氧体电磁损耗性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(8): 1642-1646.
MA Zhijun, ZHAO Haitao, CHENG Liang, et al. Influence of doping different ions on the electromagnetic loss performance of nickel-zinc ferrite[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(8): 1642-1646(in Chinese).

[18] 马志军, 莽昌烨, 翁兴媛, 等. 基于纳米镍锌铁氧体以Co^{2+}逐步替代Ni^{2+}制备钴锌铁氧体及吸波性能对比[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(6): 68-74.
MA Zhijun, MANG Changye, WENG Xingyuan, et al. Preparation of cobalt-zinc ferrite based on nano-nickel-zinc ferrite by Co^{2+} instead of Ni^{2+} and comparison of their wave absorption properties[J]. Materials Science and Technology, 2018, 26(6): 68-74(in Chinese).

[19] ZHANG Deyuan, ZHANG Wenqiang, CAI Jun. Fabrication and electromagnetic properties of flake ferrite particles based on diatomite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(17): 2305-2309.

[20] 高海涛, 王建江, 许宝才, 等. 基于自反应喷射成形技术制备Mn-Zn铁氧体片状吸波剂[J]. 功能材料, 2016, 47(3): 3191-3195.
GAO Haitao, WANG Jianjiang, XU Baocai, et al. Prepara-

tion of Mn-Zn ferrite flake absorber by self-reactive spray forming technology[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(3): 3191-3195(in Chinese).

[21] 王娜, 黄英, 何倩, 等. W型铁氧体$BaCoZnRe_{0.1}Fe_{15.9}O_{27}$的制备及吸波性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(6): 41-46.
WANG Na, HUANG Ying, HE Qian, et al. Preparation and absorbing properties of W-type ferrites $BaCoZnRe_{0.1}Fe_{15.9}O_{27}$[J]. Materials Science and Technology, 2013, 21(6): 41-46(in Chinese).

[22] 周克省, 程静, 邓联文, 等. Z型铁氧体$Sr_3(CuZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$的微波吸收性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(5): 1615-1621.
ZHOU Kexing, CHENG Jing, DENG Lianwen, et al. Microwave absorbing properties of Z-type hexaferrite $Sr_3(CuZn)_xCo_{2(1-x)}Fe_{24}O_{41}$[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2015, 46(5): 1615-1621(in Chinese).

[23] 卢玉娥. 尖锥八面体Fe_3O_4及六角片状$Ba(Me)_xCo_{(2-2x)}Fe_{16}O_{27}$微波吸收性能[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
LU Yu'e. Microwave absorption properties of cusp octahedron Fe_3O_4 and hexagonal flaky $Ba(Me)_xCo_{(2-2x)}Fe_{16}O_{27}$[D]. Changsha: Central South University, 2011(in Chinese).

[24] 赵芳, 王建江, 许宝才, 等. 锂锌铁氧体微纳米纤维的电纺制备及吸波性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(6): 922-928.
ZHAO Fang, WANG Jianjiang, XU Baocai, et al. Electrospinning fabrication and microwave absorption properties of lithium zinc ferrite micro/nanofibers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(6): 922-928(in Chinese).

[25] XIANG Jun, HOU Zhirui, ZHANG Xueke, et al. Facile synthesis and enhanced microwave absorption properties of multiferroic $Ni_{0.4}Co_{0.2}Zn_{0.4}Fe_2O_4/BaTiO_3$ composite fibers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 412-420.

[26] HUANG Xiaogu, ZHANG Jing, LAI Min, et al. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 627(3): 367-373.

[27] 范润华, 侯传信, 孙凯, 等. 一种钡铁氧体中空纤维吸波粉体及其制备方法: 中国, 201810581269.1[P]. 2018-10-23.
FAN Runhua, HOU Chuanxin, SUN Kai, et al. A kind of barium ferrite hollow fiber absorbing powder and its preparation method: China, 201810581269.1[P]. 2018-10-23(in Chinese).

[28] WANG Zhihua, ZHAO Lin, WANG Puhong, et al. Low material density and high microwave-absorption performance of hollow strontium ferrite nanofibers prepared via coaxial electrospinning[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 541-547.

[29] 纪仁龙, 张涛, 房洪杰, 等. 钴铁氧体亚微米球吸波性能与成分的关系研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(4): 746-752.
JI Renlong, ZHANG Tao, FANG Hongjie, et al. Relation of microwave absorption property and ingredients of cobalt ferrite sub-micro spheres[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(4): 746-752(in Chinese).

[30] MANDAL D, GORAI A, MANDAL K. Electromagnetic wave trapping in $NiFe_2O_4$ nano-hollow spheres: an efficient microwave absorber[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 485: 43-48.

[31] SUI Mingxu, SUN Xiaodong, LOU Hongfei, et al. Synthesis of hollow Fe_3O_4 particles via one-step solvothermal approach for microwave absorption materials: Effect of reactant concentration, reaction temperature and reaction time[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(9): 7539-7550.

[32] ZHAN Jing, YAO Yonglin, ZHANG Chuanfu, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of quasione-dimensional mesoporous $NiCo_2O_4$ nanostructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 240-244.

[33] YU Qiushan, SU Yuchang, TURSUN Rabigul, et al. Synthesis and characterization of low density porous nickel zinc ferrites[J]. RSC Advances, 2019, 9(23): 13173-13181.

[34] 祁亚利, 殷鹏飞, 张利民, 等. 铁氧体吸波复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(3): 9-14.
QI Yali, YIN Pengfei, ZHANG Limin, et al. Research advances of ferrite composites on microwave absorption[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(3): 9-14(in Chinese).

[35] ZHU Lingyu, ZENG Xiaojun, CHEN Meng, et al. Controllable permittivity in 3D Fe_3O_4/CNTs network for remarkable microwave absorption performances[J]. RSC Advances, 2017, 7(43): 26801-26808.

[36] ZHANG B B, WANG P F, XU J C, et al. Microwave absorption and magnetic properties of cobalt ferrites/carbon nanotubes nanocomposites[J]. Nano, 2015, 10(5): 1550070.

[37] JIA Xilai, WANG Jie, ZHU Xiao, et al. Synthesis of lightweight and flexible composite aerogel of mesoporous iron oxide threaded by carbon nanotubes for microwave absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 697: 138-146.

[38] 龚璇, 丁冬. 碳纳米管表面包覆钡铁氧体的复合吸波材料性能研究[J]. 科教导刊, 2016(8): 68-70.
GONG Xuan, DING Dong. Study on the properties of composite absorbing materials of barium ferrite coated on carbon nanotubes[J]. The Guide of Science & Education, 2016(8): 68-70(in Chinese).

[39] BIBI M, ABBAS S M, AHMAD N, et al. Microwaves absorbing characteristics of metal ferrite/multiwall carbon nano-

tubes nanocomposites in X-band[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114: 139-148.

[40] LIU Peijiang, YAO Zhengjun, ZHOU Jintang, et al. Small magnetic Co-doped NiZn ferrite/graphene nanocomposites and their dual-region microwave absorption performance[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(41): 9738-9749.

[41] WANG Tieshi, LIU Zhaohong, LU Mingming, et al. Graphene-Fe_3O_4 nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(2): 024314.

[42] ZHANG Shenli, JIAO Qingze, HU Ju, et al. Vapor diffusion synthesis of rugby-shaped $CoFe_2O_4$/graphene composites as absorbing materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 630: 195-201.

[43] WANG Shanshan, ZHAO Yun, XUE Haoliang, et al. Preparation of flower-like $CoFe_2O_4$@graphene composites and their microwave absorbing properties[J]. Materials Letters, 2018, 223: 186-189.

[44] WU Jiaming, YE Zhengmao, LIU Wenxiu, et al. The effect of GO loading on electromagnetic wave absorption properties of Fe_3O_4/reduced graphene oxide hybrids[J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13146-13153.

[45] SHU Ruiwen, ZHANG Jiabin, GUO Changlian, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide/nickel-zinc ferrite composites as high-performance microwave absorbers in the X-band[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123266.

[46] WANG Xiangyu, LU Yukai, ZHU Tao, et al. $CoFe_2O_4$/N-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124317.

[47] ZHAN Yingqing, LONG Zhihang, WAN Xinyi, et al. 3D carbon fiber mats/nano-Fe_3O_4 hybrid material with high electromagnetic shielding performance[J]. Applied Surface Science, 2018, 444: 710-720.

[48] GUAN Guangguang, ZHANG Kaiyin, GONG Lei, et al. Electromagnetic wave absorption enhancement of double-layer structural absorbers based on carbon nanofibers and hollow Co_2Y hexaferrite microfibers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 814: 152302.

[49] GHOLAMPOOR M, MOVASSAGH-ALANAGH F, SALIMKHANI H. Fabrication of nano-Fe_3O_4 3D structure on carbon fibers as a microwave absorber and EMI shielding composite by modified EPD method[J]. Solid State Sciences, 2017, 64: 51-61.

[50] DANIEL B S S, MURTHY V S R. Nickel aluminide reinforced AlN/Al composites by pressureless infiltration[J]. Materials Letters, 1998, 37(6): 334-339.

[51] TRAVITZKY N A, GUTMANAS E Y, CLAUSSEN N. Mechanical properties of Al_2O_3/Si composites fabricated by pressureless infiltration technique[J]. Materials Letters, 1997, 33(1-2): 47-50.

[52] 熊旋, 曾国勋, 张海燕, 等. 掺镁六角晶系钡铁氧体/环氧树脂复合材料的吸波性能[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(19): 885-889.
XIONG Xuan, ZENG Guoxun, ZHANG Haiyan, et al. Microwave absorbing property of magnesium-doped Y-type barium hexaferrite/epoxy resin composite[J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37(19): 885-889(in Chinese).

[53] WANG Wenjie, ZANG Chongguang, JIAO Qingjie. Fabrication and performance optimization of Mn-Zn ferrite/EP composites as microwave absorbing materials[J]. Chinese Physics B, 2013, 22(12): 482-486.

[54] ABBAS S M, DIXIT A K, CHATTERJEE R, et al. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-polymer composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 309(1): 20-24.

[55] QIAO Mingtao, LEI Xingfeng, MA Yong, et al. Well-defined core-shell Fe_3O_4@polypyrrole composite microspheres with tunable shell thickness: Synthesis and their superior microwave absorption performance in the Ku band[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(22): 6263-6275.

[56] LI Quanfang, WANG Xiangyuan, ZHANG Zilong, et al. In situ synthesis of core-shell nanocomposites based on polyaniline/Ni-Zn ferrite and enhanced microwave absorbing properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(23): 20515-20524.

[57] CHEN Peng, JIANG Linwen, YANG Shanshan, et al. Facile synthesis and microwave-absorption properties of organic-inorganic $CoFe_2O_4$/polyaniline nanocomposites with embedded structure[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 20(3): 1756-1764.

[58] 李琳, 姚正军, 周金堂. 聚苯胺纳米纤维/锂锌铁氧体复合吸波材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4): 814-820.
LI Lin, YAO Zhengjun, ZHOU Jintang. Preparation and property of polyaniline nanofibers/lithium zinc ferrite composite absorbents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(4): 814-820(in Chinese).

[59] LI Lindong, LIU Sida, LU Longfei. Synthesis and significantly enhanced microwave absorption properties of cobalt ferrite hollow microspheres with protrusions/polythiophene composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722: 158-165.

[60] 淳道勇. 新型MXene复合吸波材料研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(15): 14-17.
CHUN Daoyong. Research progress on MXene microwave

absorption composite materials[J]. Guangzhou Chemical Industry，2019，47(15)：14-17(in Chinese).

[61] 贺君, 颜铄清, 邓永和, 等. 一种片层状MXene负载钴铁氧体的复合吸波材料及其制备方法: 中国, 201910644729.5[P]. 2018-07-06.
DENG Jun, YAN Shuoqing, DENG Yonghe, et al. A composite microwave absorbing material of layered mxene supported cobalt ferrite and its preparation method: China, 201910644729.5[P]. 2018-07-06(in Chinese).

[62] 徐晨, 赵国梁, 周阳. 一种复合吸波材料及其制备方法: 中国, 201810244578.X[P]. 2018-07-06.
XU Chen, ZHAO Guoliang, ZHOU Yang. A composite microwave absorbing material and a preparation method thereof: China, 201810244578.X[P]. 2018-07-06(in Chinese).

[63] HE Jun, LIU Sheng, DENG Lianwen, et al. Tunable electromagnetic and enhanced microwave absorption properties in $CoFe_2O_4$ decorated Ti_3C_2 MXene composites[J]. Applied Surface Science，2020，504：144210.

[64] ZHANG Xiang, WANG Hehe, HU Rui, et al. Novel solvothermal preparation and enhanced microwave absorption properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene modified by in situ coated Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Applied Surface Science，2019，484：383-391.

[65] SHAN Dongyong, HE Jun, DENG Lianwen, et al. The underlying mechanisms of enhanced microwave absorption performance for the $NiFe_2O_4$-decorated $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. Results in Physics，2019，15：102750.

[66] LUO Juhua, SHEN Pan, YAO Wei, et al. Synthesis, characterization, and microwave absorption properties of reduced graphene oxide/strontium ferrite/polyaniline nanocomposites[J]. Nanoscale Research Letters，2016，11(1)：141.

[67] WANG Yan, GAO Xiang, ZHANG Lijuan, et al. Synthesis of Ti_3C_2/Fe_3O_4/PANI hierarchical architecture composite as an efficient wide-band electromagnetic absorber[J]. Applied Surface Science，2019，480(November 2018)：830.

[68] 刻刚, 王岩, 黄烁, 等. 石墨烯/$MnFe_2O_4$/PPy复合物的制备及其电磁性能研究[J]. 西安工业大学学报, 2016, 36(3)：182-186.
YAN Gang, WANG Yan, HUANG Shuo, et al. Synthesis of graphene/$MnFe_2O_4$/PPy composites and their electromagnetic properties[J]. Journal of Xi' an Technological University，2016，36(3)：182-186(in Chinese).

[69] YANG Haibo, DAI Jingjing, LIU Xiao, et al. Layered PVB/$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}/Ti_3C_2$ Mxene composite: Enhanced electromagnetic wave absorption properties with high impedance match in a wide frequency range[J]. Materials Chemistry and Physics，2017，200：179-186.

[70] LI Lindong, CHEN Xingliang, QI Shuhua. Preparation and microwave absorbing property of Ni-Zn ferrite-coated hollow glass microspheres with polythiophene[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2016，417：349-354.

[71] WANG Xingwei, YAN Hongxia, XUE Rong, et al. A polypyrrole/$CoFe_2O_4$/hollow glass microspheres three-layer sandwich structure microwave absorbing material with wide absorbing bandwidth and strong absorbing capacity[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2016，28(1)：519-525.

[72] MA Wei, YANG Rui, YANG Zenghui, et al. Synthesis of reduced graphene oxide/zinc ferrite/nickel nanohybrids: As a lightweight and high-performance microwave absorber in the low frequency[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2019，30(20)：18496-18505.

[73] WANG Lixi, GUAN Yongkang, QIU Xu, et al. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal，2017，326：945-955.