

Fe₃O₄@锂铝硅微晶玻璃/还原氧化石墨烯 复合材料的制备和吸波性能

杨亚楠¹, 夏龙^{*1}, 张昕宇¹, 韩海波², 王珂², 温广武³

(1. 哈尔滨工业大学威海 材料科学与工程学院, 威海 264209; 2. 上海卫星装备研究所, 上海 200240;

3. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255000)

摘 要: 为了改善传统磁性吸波材料的阻抗匹配和提升吸波性能, 将传统的磁性材料 Fe₃O₄、透波材料锂铝硅微晶玻璃(LAS)和还原氧化石墨烯(RGO)进行复合, 采用三步法制备 Fe₃O₄@LAS/RGO 磁性吸波复合材料。通过多种测试手段对其结构、形貌和组成进行表征, 并分析其电磁参数和吸波性能。研究了基体氧化石墨烯(GO)添加量对 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的形成和吸波性能的影响, 随着 GO 含量的增加, Fe₃O₄@LAS 纳米球的分布变得稀疏, RGO 堆叠程度变大。GO 的质量分数为 40wt% (Fe₃O₄ 与 LAS 摩尔比为 1:0.2) 时, Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的吸波性能最佳, 反射损耗在 12.4 GHz 处达到 -65 dB, 且仅需要 2.1 mm 的匹配厚度, 在该厚度下小于 -10 dB (超过 90% 的电磁波被材料吸收) 的反射损耗达到 4 GHz。LAS 作为涂覆在 Fe₃O₄ 纳米球表面的透波层, 引入了多重透射-吸收机制。

关键词: Fe₃O₄; 锂铝硅微晶玻璃; 还原氧化石墨烯; 电磁波吸收; 介电损耗

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)11-2651-14

Preparation and microwave absorbing properties of Fe₃O₄@lithium aluminum silicate glass ceramic/reduced graphene oxide composite

YANG Ya'nan¹, XIA Long^{*1}, ZHANG Xinyu¹, HAN Haibo², WANG Ke², WEN Guangwu³

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, China;

2. Shanghai Institute of Satellite Equipment Research, Shanghai 200240, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: In order to improve the impedance matching of traditional magnetic absorbing materials and improve the electromagnetic wave absorption performance, the ternary composites, composed of magnetic material Fe₃O₄, a wave-transparent material lithium aluminum silicate glass-ceramic (LAS) and reduced graphene oxide (RGO), were prepared by three-step method. The structure, morphology and composition of the Fe₃O₄@LAS/RGO composites were characterized by various test methods, and the electromagnetic parameters and microwave absorbing properties were also analyzed. The effects of the addition amount of graphite oxide (GO) on the formation and microwave absorbing properties of the Fe₃O₄@LAS/RGO composites were investigated. As the amount of GO increases, the distribution of Fe₃O₄@LAS nanospheres becomes sparse, and the degree of stacking of RGO increases. When the mass fraction of GO is 40wt% (the molar ratio of Fe₃O₄/LAS is 1:0.2), the Fe₃O₄@LAS/RGO composite has the best microwave absorbing performance. The reflection loss reaches -65 dB at 12.4 GHz with a thickness of 2.1 mm and the absorption bandwidth with the reflection loss values less than -10 dB (more than 90% of electro-

收稿日期: 2018-10-11; 录用日期: 2018-12-06; 网络出版时间: 2018-12-28 15:31

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181224.002>

基金项目: 泰山学者项目(201511080); 国家自然科学基金(51672059; 51172050; 51202060; 51302050); 哈尔滨工业大学自然科学基金(2014129)

通讯作者: 夏龙, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为吸波复合材料 E-mail: xialonghit@gmail.com

引用格式: 杨亚楠, 夏龙, 张昕宇, 等. Fe₃O₄@锂铝硅微晶玻璃/还原氧化石墨烯复合材料的制备和吸波性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2651-2664.

ZHANG Yanan, XIA Long, ZHANG Xinyu, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe₃O₄@ lithium aluminum silicate glass ceramic/reduced graphene oxide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2651-2664 (in Chinese).

magnetic waves are absorbed by materials) is up to 4 GHz at the corresponding thickness. The LAS, having wave-transparent properties, can introduce a multiple transmission-absorption mechanism into the Fe_3O_4 @LAS/RGO composites.

Keywords: Fe_3O_4 ; lithium aluminum silicate glass ceramic; reduced graphene oxide; electromagnetic wave absorption; dielectric loss

近年来,随着现代科学技术的飞速发展,大量电子通信设备得到了广泛应用。虽然科学技术便利了人类的生活,但电子设备在运行过程中会产生许多电磁辐射,并危及生产和生活,导致电磁污染。这不仅会影响各种电子设备的正常运行,还会对人体健康造成长期危害^[1-3]。因此,研究人员一直在积极探索高性能、轻便的吸收器来衰减电磁波。磁性材料一直是吸波材料的热门研究对象。 Fe_3O_4 是最常用的一种磁损耗型材料,主要通过自然共振和畴壁共振的方式衰减电磁波。 Fe_3O_4 吸收剂具有原材料广泛、成本低廉、抗蚀能力强、吸收强度大和无毒等优点,但其密度大且高温特性差^[4-6]。单一的 Fe_3O_4 不能满足对电磁波吸收剂提出的厚度薄、频带宽、质量轻、吸收强的要求,因此,最近研究人员通过将 Fe_3O_4 与其他吸收材料复合来改善其电磁波吸收性能。已经研究并分析了一些基于 Fe_3O_4 的复合材料,如 Fe_3O_4 /导电聚合物^[7]、 Fe_3O_4 /介电材料^[10-11]、 Fe_3O_4 /碳^[12-14]。

还原氧化石墨烯(RGO)作为一种新型的二维碳材料,具有一定的介电损耗性能^[15-16]。当石墨烯与传统的吸波材料复合后,不仅克服了传统吸波材料高密度的缺点,且拓宽了吸波带,实现轻量化、高强度、强吸收。Sun等^[4]成功制备了介孔 Fe_3O_4 @ZnO球状石墨烯(GN-p Fe_3O_4 @ZnO)吸波复合材料,发现30wt%GN-p Fe_3O_4 @ZnO吸波复合材料的最小反射损耗为-40 dB。Ren等^[17]制备了由RGO、 Fe_3O_4 @Fe和ZnO纳米粒子组成的ZnO- Fe_3O_4 @Fe/RGO吸波复合材料,反射损耗小于-20 dB的吸收带宽达7.3 GHz。Wang等^[18]研究了纳米 Fe_3O_4 /RGO杂化复合材料的电磁波吸收特性。结果表明,在7.04 GHz处,纳米 Fe_3O_4 /RGO杂化复合材料的最小反射损耗高达-40.36 dB,厚度为5.0 mm,反射损耗小于-10 dB的吸收带宽约为2 GHz。 Fe_3O_4 /RGO复合材料是一种优异的电磁波吸收剂。但 Fe_3O_4 /RGO复合材料通常只有达到一定的厚度(4~5 mm)才具有最佳的反射损耗^[18-20]。众所周知,理想的吸波材料除了应具有高强度吸收性能外,还需要尽可能地满足阻抗匹配^[21]。

在最近的研究中,通过添加陶瓷氧化物材料引入了多种界面极化来改善阻抗匹配的方法,克服了吸收带宽过窄和 Fe_3O_4 吸收体密度高的缺点。Chen等^[22]制备了多孔 Fe_3O_4 -Fe@ SiO_2 核壳复合材料,反射损耗低于-10 dB的带宽高达6.96 GHz,吸收层厚度为2 mm。Liu等^[23]制备 $\text{CoNi}@ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ 核壳微球, $\text{CoNi}@ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ 吸收剂的反射损耗达到-58.2 dB,厚度仅为2.1 mm。可以看出,陶瓷硅酸盐材料非凡的透波性能可以显著提升复合吸收剂的轻薄性。

锂铝硅微晶玻璃(LAS)是微晶玻璃系统的重要组成部分,以其高温稳定性、抗热震性和超低甚至负热膨胀系数而闻名^[24]。同时,锂辉石相 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 对电磁波具有高透过率^[25]。因此,本研究将透波体与吸波体相结合来设计多重透射-吸收机制。当 Fe_3O_4 @LAS/RGO复合材料厚度为2.1 mm时,复合材料的最小反射损耗在12.4 GHz处为-65 dB,反射损耗小于-10 dB的有效吸收带宽为4 GHz。可以看出,LAS的添加有助于介电损耗和磁损耗的协同作用,并更好地满足阻抗匹配。 Fe_3O_4 @LAS/RGO复合材料的制备可为新型高性能微波吸收器的设计带来新思路。

1 实验材料及方法

1.1 Fe_3O_4 纳米球的制备

取0.27 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1 g CH_3COONa 加入到75 mL的乙二醇中,搅拌30 min使反应物溶解混合均匀。之后将溶液转移到反应釜中,200℃条件下反应10 h。得到的 Fe_3O_4 产物用无水乙醇和去离子水分别洗涤三次,利用磁铁分离 Fe_3O_4 黑色沉淀物。

1.2 Fe_3O_4 @锂铝硅微晶玻璃(LAS)二元复合物的制备

制备得到的 Fe_3O_4 黑色沉淀与LAS以摩尔比为1:0.2加入到锂铝硅溶胶中,搅拌60 min充分混合。上述混合溶液在40℃下真空干燥,然后在500℃、 N_2 气氛保护下的管式炉中烧结1 h。研磨烧结得到的样品,最后得到 Fe_3O_4 @LAS二元复合

材料。

1.3 Fe₃O₄@LAS/还原氧化石墨烯(RGO)复合物的制备

取 100 mg 的 Fe₃O₄@LAS 加入到有 40 mg 氧化石墨烯(GO)和 1 g 聚乙二醇的无水乙醇分散液中,连续搅拌 2 h, 转移到反应釜中, 在 200℃ 条件下反应 10 h。通过溶剂热法, GO 还原为 RGO。得到的 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合物在 40℃ 下真空干燥。改变实验中加入 GO 的量, 得到不同 GO 含量的 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合物的代号如表 1 所示。本实验采用的锂铝硅溶胶为夏龙等^[26]通过无机盐水解所得到的溶胶凝胶。

表 1 Fe₃O₄@锂铝硅微晶玻璃(LAS)/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料的配比

Table 1 Compositions of Fe₃O₄@ lithium aluminum silicate glass ceramic (LAS)/reduced graphene oxide (RGO) composites

Sample	Fe ₃ O ₄ @LAS/ mg	Mass fraction of GO/wt %
Fe ₃ O ₄ @LAS/RGO(20)	100	20
Fe ₃ O ₄ @LAS/RGO(30)	100	30
Fe ₃ O ₄ @LAS/RGO(40)	100	40
Fe ₃ O ₄ @LAS/RGO(50)	100	50

1.4 电磁性能测试和样品制备

采用安捷伦公司生产的 Agilent N5245A 型矢量网络分析仪对材料的电磁性能进行测试。吸波样品制备工艺采用模压法: 将复合物与石蜡以 1:1 的质量比在 80℃ 的水浴中均匀混合, 在黏稠状态下放入外径尺寸为 7 mm、内径尺寸为 3.04 mm 的模具中进行模压, 最后取出模具中的试样进行电磁参数的测定。

1.5 测试与表征

采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 XD-2 型 XRD 对复合材料晶相进行分析, CuKα 射线, 靶电流为 20 mA, 加速电压为 30 kV。采用 532 nm 激光的拉曼光谱仪(Renishaw, RM-1000)表征材料组成。采用 ZEISS 生产的 Hitachi S-4300 型 FESEM 和 JEM-2100 型 TEM 对材料进行形貌观察。

2 结果与讨论

图 1 为 RGO、Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的 XRD 图谱。由图 1(a)可见, RGO 在 2θ=23.7°附近的衍射峰对应于石墨的(002)晶面特征衍射峰。Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料在 2θ=18.5°、30.4°、35.8°、43.5°、53.9°、57.5°和 63.2°处的衍射峰对应于 Fe₃O₄(JCPDS No. 75-0449)的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面, 表明 Fe₃O₄ 拥有高的结晶度。同时 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的石墨(002)晶面衍射峰强度很小, 说明只有部分 RGO 发生重堆积。由图 1(b)可知, Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料均有石墨(002)晶面的衍射峰, 说明复合材料部分石墨烯片发生了堆叠。由于 LAS 在 500℃ 下烧结为非晶态, 因此 XRD 图谱中没有 LAS 的衍射峰。

图 2 为 GO、RGO 和 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的拉曼图谱。可见, Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的图谱中有两个特别明显的特征峰, 即在 1 345 cm⁻¹附近的 D 峰和在 1 595 cm⁻¹附近的 G 峰^[17]。D 峰通常由边缘、无序碳和其他缺陷产生, 而 G 峰则来自有序 sp² 碳原子。D 峰强度与 G 峰强度之比(I_D/I_G)通常表示碳材料的晶体缺陷指

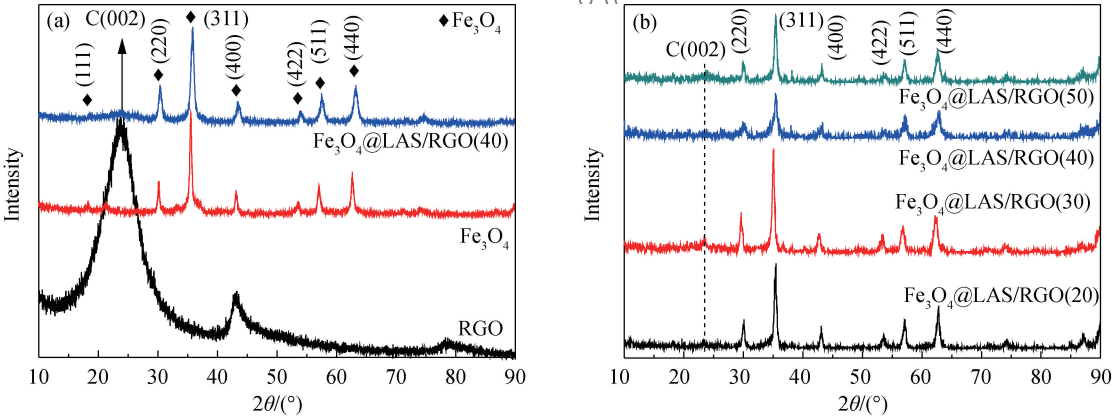


图 1 RGO、Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of RGO, Fe₃O₄ and Fe₃O₄@LAS/RGO composites

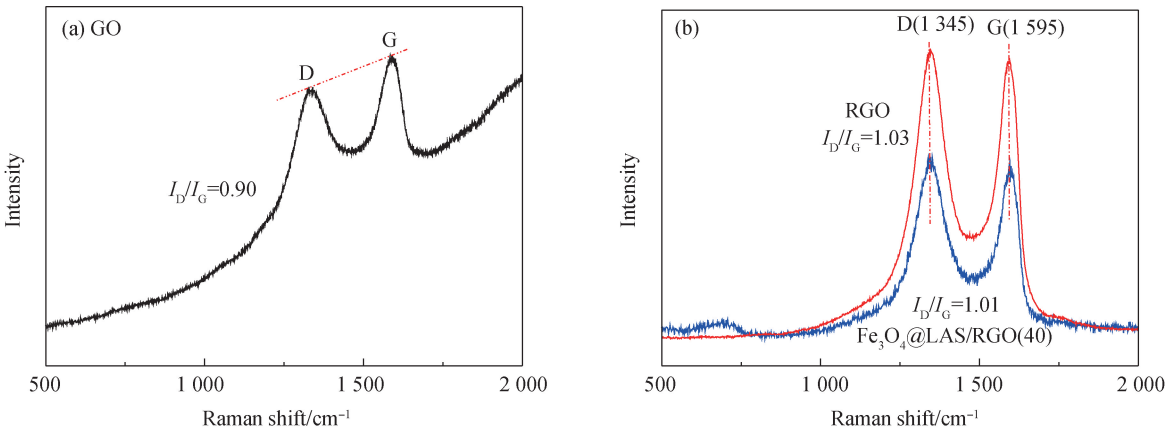


图2 GO、RGO和Fe₃O₄@LAS/RGO复合材料的拉曼图谱
Fig. 2 Raman spectra of GO, RGO and Fe₃O₄@LAS/RGO composite

数^[27]。GO还原后，碳原子的sp²区域数量大大增加，但重建的sp²区域的面积小于GO的sp²区域面积，导致强度比增加^[28]。从图2(b)可以看出，Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的I_D/I_G为1.01，比纯GO的I_D/I_G(0.90)数值大很多，与RGO的I_D/I_G(1.03)接近。表明Fe₃O₄@LAS/RGO复合材料产生更多缺陷，形成更多sp²杂化域，GO成功还原为石墨烯。

图3是不同GO添加量的Fe₃O₄@LAS/RGO复合材料的SEM图像。可以看出，RGO呈半透明状，说明RGO轻薄且分散，褶皱的片层夹杂着Fe₃O₄纳米微球，形成层叠的夹层结构。由图3(b)、图3(d)、图3(f)和图3(h)可以看到，Fe₃O₄纳米微球表面不光滑，有较为松散的10~20 nm左右的LAS微粒，Fe₃O₄@LAS纳米球在RGO片上均匀分布。随着GO的增加，Fe₃O₄@LAS纳米球的分布变得稀疏，表面能看到裸露的纳米微球数量较少，大部分夹杂在石墨烯片层间，RGO堆叠程度变大。

图4为Fe₃O₄@LAS和GO含量40wt%的Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的SEM图像及EDS图谱。从图4(a)可以看出，Fe₃O₄纳米球和LAS粒子堆积在一起。由图4(b)可以看到，直径为200 nm的Fe₃O₄微球体被较小粒径的LAS包覆。从图4(c)可以看到，Fe₃O₄@LAS/RGO复合材料中RGO片上有褶皱，且Fe₃O₄@LAS纳米球均匀分散在RGO薄片上。由图4(e)可以看到，Fe₃O₄@LAS纳米球分散在RGO折叠层中形成夹层结构。由图4(f)可以看到，Fe₃O₄@LAS/RGO

复合材料中存在Al、Si、Fe、O和C元素。

图5是Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的TEM、HRTEM和相应的选定区域电子衍射(SAED)图像。由图5(a)可知，Fe₃O₄纳米球通过LAS颗粒连接在一起，RGO颜色非常浅，表明石墨烯片轻薄分散，Fe₃O₄@LAS纳米球均匀地依附在RGO的褶皱结构上。由图5(b)可知，直径约为20 nm的LAS颗粒紧密附着到Fe₃O₄纳米球并黏附到RGO片上。同时，在RGO层上可以看到团聚的LAS。LAS和RGO的键合可能是由于RGO表面上的一些含氧基团与LAS表面上的羟基相互作用。由图5(c)和图5(d)可知，核心区的晶格间距为0.25 nm，对应于Fe₃O₄的(311)晶面。在Fe₃O₄纳米球边界处的LAS粒子是无定形的。SAED图像中的几个衍射环可以分配到立方相Fe₃O₄的衍射晶面上，与XRD数据一致。以上结果表明，通过三步法成功制备了Fe₃O₄@LAS/RGO复合材料。

根据传输线理论，反射率R_L(dB)为电磁波吸收剂对电磁波的吸收强度，由样品测试的复介电常数和复磁导率计算得到，用来表示材料的吸波性能。电磁波吸收剂的电磁波反射率可表示为^[29]

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[\frac{j2\pi fd}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \tag{1}$$

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \tag{2}$$

式中：Z_{in}是吸收体的输入阻抗；ε_r是相对复介电常数；μ_r是相对复数磁导率；f是电磁波的频率；d是吸波涂层的厚度；c是电磁波在自由空间的速度(光速)。从上述公式可知，材料的电磁波反射率小

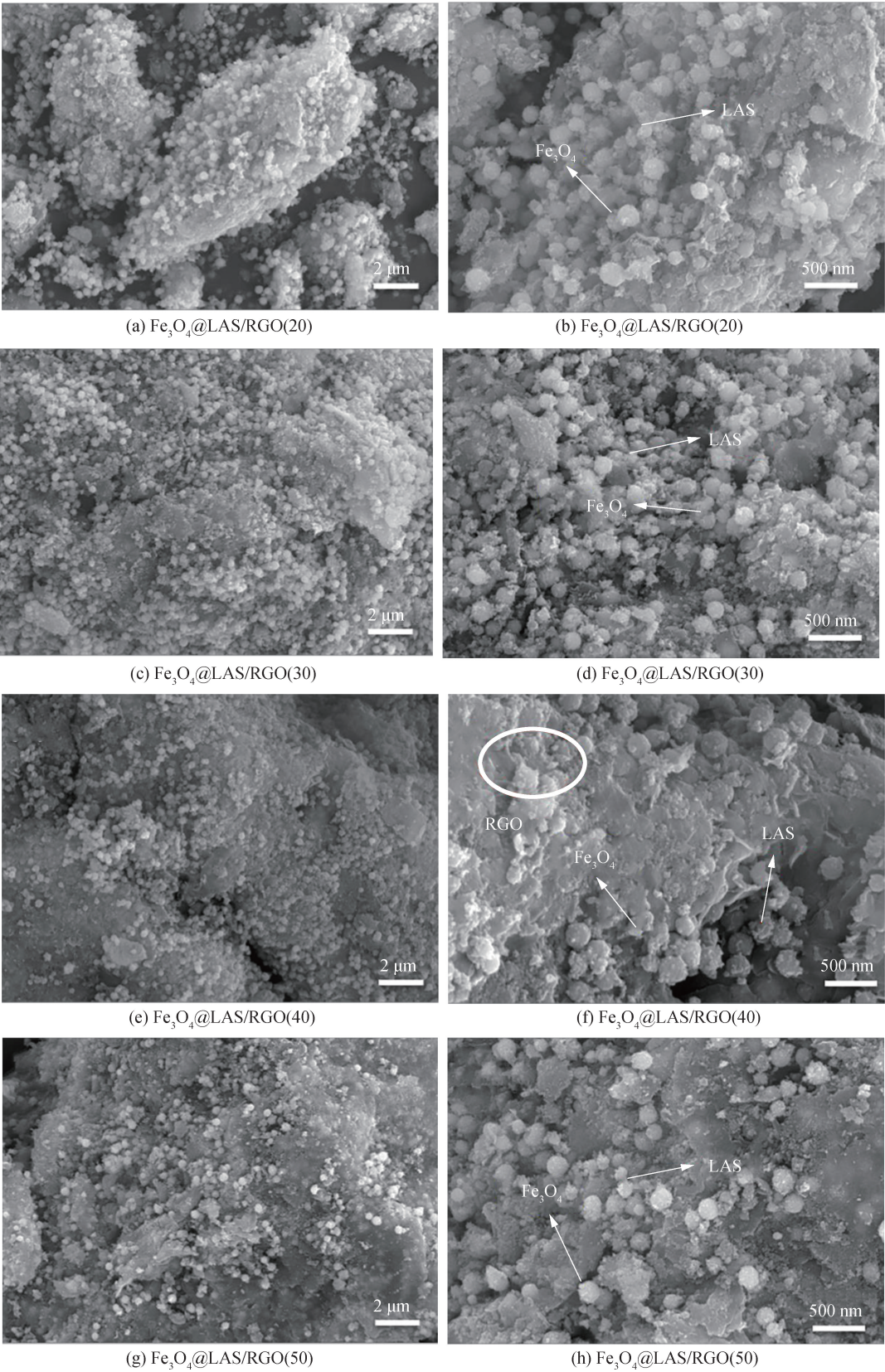


图 3 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of Fe_3O_4 @LAS/RGO composites

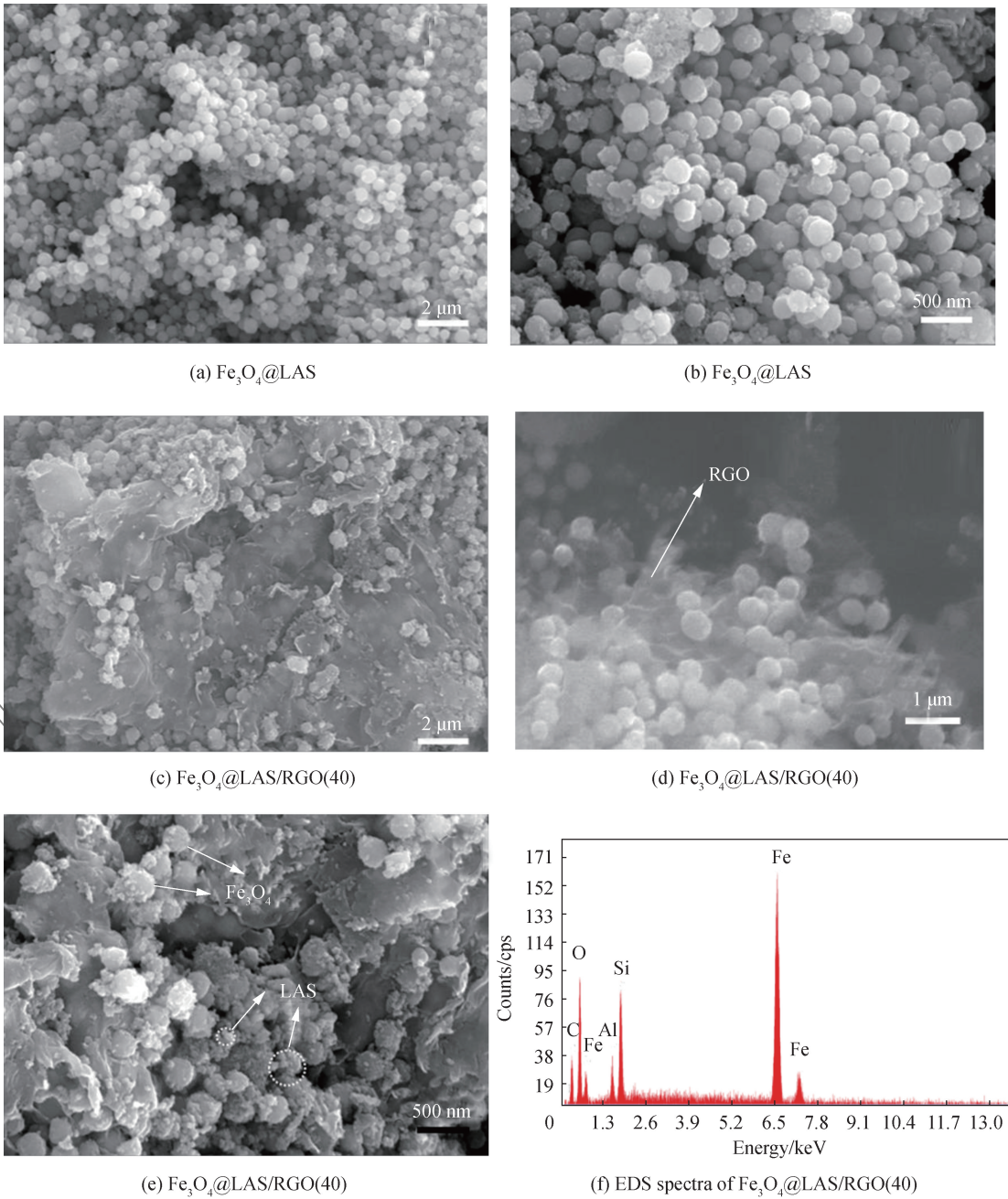


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ 复合材料的 SEM 图像及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ 复合材料的 EDS 图谱
Fig. 4 SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ composite and EDS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ composite

于-10 dB 时,说明 90% 的电磁波能被材料所吸收;当反射损耗小于-20 dB 时,说明超过 99% 的电磁波都会被材料吸收^[13]。

图 6 是不同 GO 添加量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料在 1~5.5 mm 厚度时电磁波的反射损耗和频率关系的曲线。可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(20)$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(30)$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(50)$ 复合材

料的最小反射损耗分别为-41.7 dB、-33.5 dB、-47 dB 和-21.1 dB。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的反射率最大峰值都随着厚度的增加由高频向低频移动,同时都在比较薄的厚度处拥有极好的吸波效果。由图 6(e) 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ 复合材料的反射损耗在 12.4 GHz 处达到-65 dB,且只需要 2.1 mm 的匹配厚度。其小于-10 dB 的反射损耗(超过 90% 的电磁波被材料吸收)达到了

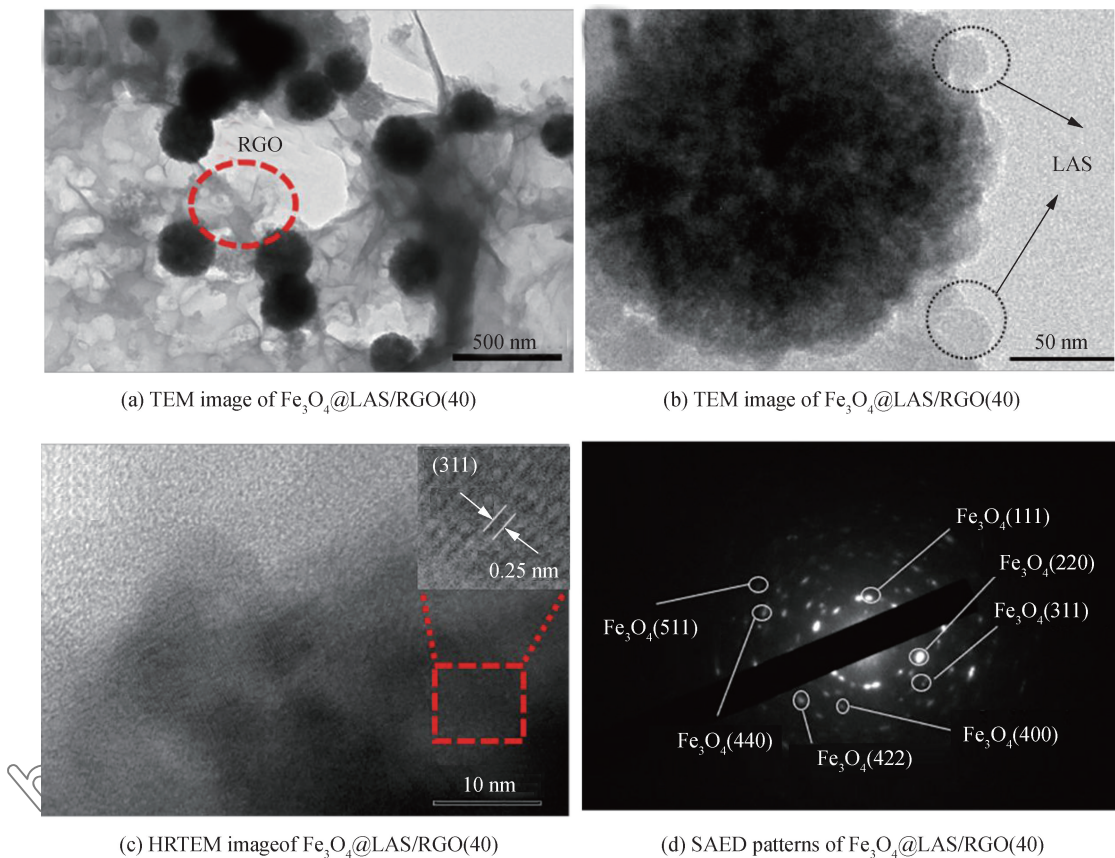


图 5 Fe_3O_4 @LAS/RGO(40)复合材料的 TEM、HRTEM 和选区电子衍射(SAED)图像
Fig. 5 TEM, HRTEM and selected area electron diffraction (SAED) images of Fe_3O_4 @LAS/RGO(40) composite

4 GHz。通过调控 GO 的加入量, 可以获得具有不同吸波表现的 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料, 满足不同应用需求。上述结果说明, Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料具有优异的吸波性能, 其中 Fe_3O_4 @LAS/RGO(40) 复合材料在轻量化、宽频、强吸收方面具有突出表现。表 2 是 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料与相关文献报道的其他石墨烯基磁性吸波材料的性能比较。可知, Fe_3O_4 /RGO 复合材料拥有强吸收特性, 但高密度和窄吸收频宽限制了其应用。而 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料能够在保持高强吸收的同时, 保证吸波体的轻薄性和较大的有效吸收带宽。少量 LAS 材料的添加, 使 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料在吸波领域有非常好的应用前景和价值。

图 7 是不同 GO 添加量的 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料的相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)、复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)及损耗角正切($\tan\delta_\mu$ 和 $\tan\delta_\epsilon$)曲线。根据传输线理论, 吸收材料的吸波特性是通过复介电常数和复磁导率来计算的。复介电常数和复

磁导率的实部(ϵ' 和 μ')表现出吸收电磁波的能力, 复介电常数和复磁导率的虚部(ϵ'' 和 μ'')表示衰减电磁波的能力^[32]。由图 7(a) 和图 7(b) 可知, Fe_3O_4 @LAS/RGO(20) 复合材料的介电常数的实部和虚部数值最小, 可能是加入的 GO 不足, 没有产生很好的介电损耗。 Fe_3O_4 @LAS/RGO(30)、 Fe_3O_4 @LAS/RGO(40) 和 Fe_3O_4 @LAS/RGO(50) 复合材料的介电数值保持在一个较高水平, 说明 RGO 发挥了相应的介电性能, 提高了吸波效果。但也可以看到, Fe_3O_4 @LAS/RGO(50) 复合材料的相对复介电常数的虚部在低频时数值从 10.5 骤降到 5.5, 这种不稳定削弱了吸波效果, 导致 Fe_3O_4 @LAS/RGO(50) 复合材料的吸波表现最差。 Fe_3O_4 @LAS/RGO(40) 复合材料在 12 GHz 处出现弛豫峰值(如图 7(b) 所示), 界面弛豫被认为是复介电常数波动的原因^[30]。在电磁波激发下, Fe_3O_4 和 LAS 粒子与 RGO 之间的电荷重新分布引起界面弛豫。RGO 作为纳米粒子的载体, 有效减少了粒子之间的团聚, 提高了粒子的分散性, 纳米粒子的空

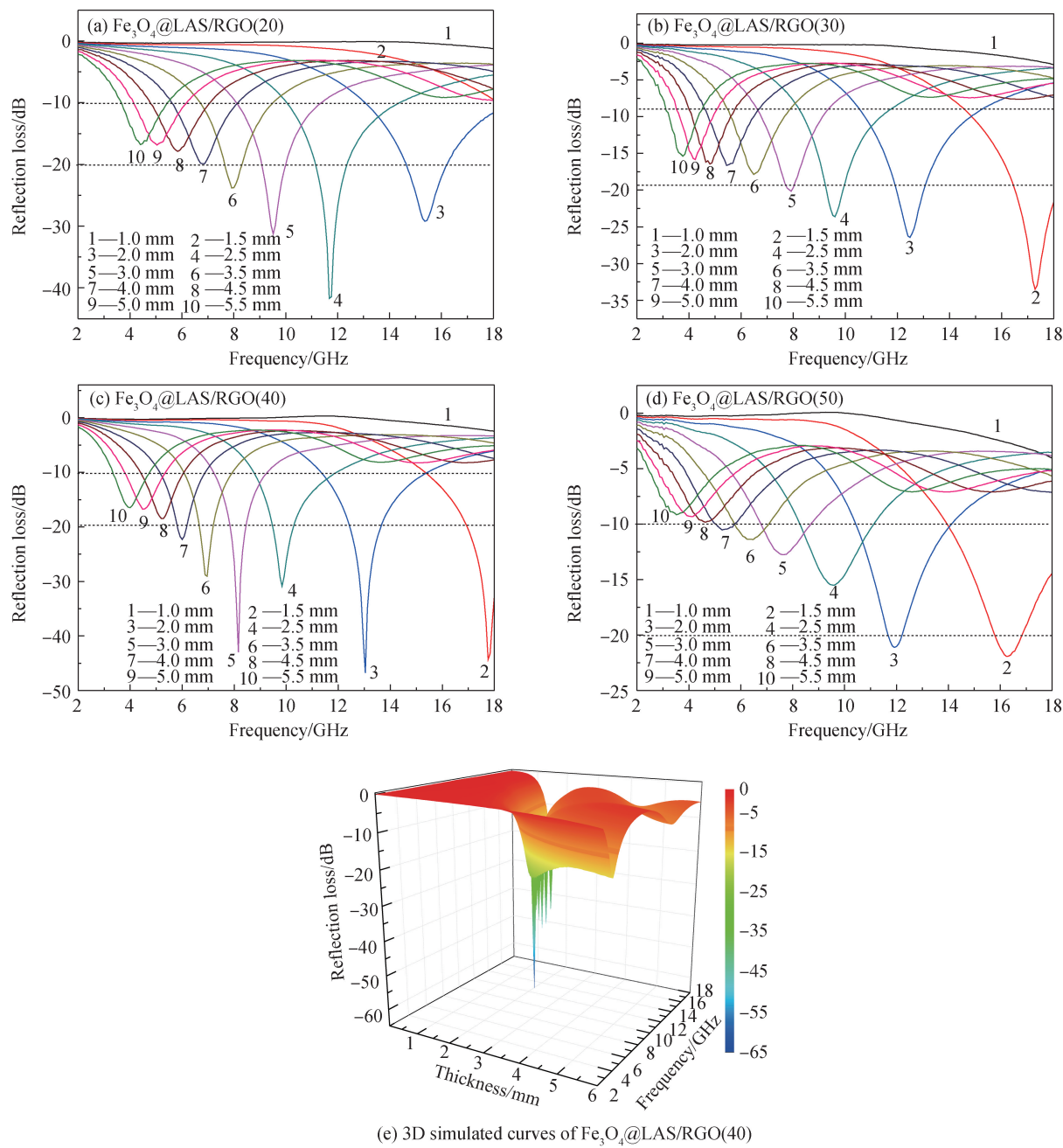


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的反射损耗
Fig. 6 Reflection loss of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ composite

间电荷极化也导致了松弛。此外，RGO 表面残留的含氧官能团也会产生松弛^[7]。LAS 和 RGO 的添加使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料具有更好的介电性能。

图 7(c)和 7(d)是在 2.0~18.0 GHz 频率范围内不同 GO 添加量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的复磁导率的实部(μ')和虚部(μ'')。可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的 μ' 和 μ'' 没有明显差异。但 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的 μ'' 值迅速降低并

在高频下降至负值，其他研究人员也报道了类似现象^[16]。由于磁导率的虚部在物理上是无意义的，电磁波从复合材料中辐射出来有可能导致负值现象，或是微波测试装置的校准过程产生的问题^[33]。由图 7(e)可知， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(40)$ 复合材料在高频处的介电损耗角正切($\tan\delta_e$)值急剧增加，表明该频带主要由介电损耗控制。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LAS}/\text{RGO}(20)$ 复合材料的磁损耗角正切($\tan\delta_\mu$)数值比其他材料稍大，说明磁性粒子负载密度更高，带来

表 2 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料与文献报道的其他吸波剂的性能比较

Table 2 Performance comparison Fe₃O₄@LAS/RGO(40) composite with other absorbents reported in literatures

Absorbers	Minimum reflection loss/dB	Thickness/mm	Effective bandwidth/GHz	Ref.
3D RGO-Fe ₃ O ₄	-27.00	4.0	3.8	[1]
Fe ₃ O ₄ @polypyrrole	-41.90	2.0	6.0	[7]
Fe ₃ O ₄ -RGO	-59.65	2.5	3.0	[30]
Co ₃ O ₄ /RGO	-32.30	2.5	10.5	[31]
Graphene-Fe ₃ O ₄	-40.36	5.0	9.5	[18]
Fe ₃ O ₄ @SnO ₂ /RGO	-45.50	4.5	3.0	[5]
Fe ₃ O ₄ @LAS/RGO	-65.00	2.1	4.0	This work

了更大的磁损耗。Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料 $\tan\delta_\mu$ 数值在高频处均下降至零,说明此时磁损耗不起作用。由以上结果可以得知,Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料在低频电磁波的吸收为介电损耗和磁损耗共同作用,高频主要是介电损耗起作用。

通常,优异的吸波材料应具有两个优良特性,即阻抗匹配和衰减特性。阻抗匹配特性要求材料介质的边界满足或尽可能满足入射电磁波进入物质介质且反射系数最小^[34]。只有物质界面的波阻抗(Z)与自由空间的波阻抗(Z_0)匹配,入射电磁波可以最大程度地进入材料内部,且基本不会反射或反射较少。图 8 为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的输入阻抗 $Z_{in}(Z/Z_0)$ 、Cole-Cole 圆($\epsilon''-\epsilon'$)、 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 及衰减常数 α 曲线。 Z_{in} 值越接近 1,吸收体的阻抗匹配越好。由图 8(a)可以看出,纯 Fe₃O₄ 的 Z_{in} 值变化很大,达到最大值 6,表明其阻抗匹配特性非常差。由图 8(b)可知,在 X 波段和 Ku 波段,Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的 Z_{in} 值均在 1.0 上下,其中 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的 Z_{in} 值基本稳定在 1.0 处,说明 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的阻抗匹配性能有很大程度的提高。以上结果表明,将 LAS 和 RGO 与 Fe₃O₄ 进行复合大大改善了 Fe₃O₄ 的阻抗匹配性。

通过图 8(c)和图 8(d)中的 Cole-Cole 半圆($\epsilon''-\epsilon'$)来解释材料的介电损耗机制。每个半圆代表一个德拜弛豫过程^[35]。由图 8(c)可以看到,纯 Fe₃O₄ 的曲线完全无序,表明 Fe₃O₄ 没有介电弛豫过程。Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料具有两个半径较大的半圆,代表连续的德拜弛豫过程。对应于 Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的介电损耗角正切曲线(如图 8(e)所示), $\epsilon''-\epsilon'$ 的曲线在 11 GHz 处也有一个突变,证实了 LAS 的加入引入了一个新的弛豫过程(如图 8(c)所示)。根据德拜理论, ϵ'' 包括传导损耗和弛豫损耗。当电磁波穿过时,RGO

表面的磁性纳米颗粒 Fe₃O₄ 可以作为相邻 RGO 和 LAS 颗粒之间的电子跳跃桥,形成微电流网络并导致传导损失^[35]。

$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 对频率的依赖性被用来研究磁损耗的主要机制^[30]。通常, $C_0=\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值保持不变,表明涡流损耗在磁损耗机制中起主要作用。由图 8(e)可以看到,Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的趋势与 Fe₃O₄ 类似,在 8 GHz 后,Fe₃O₄ 的 C_0 值保持不变,在 7 GHz 后,Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的 C_0 值保持不变,但在 11 GHz 处有突变,表明在 11 GHz 处不是只存在涡流损耗,还有其他损耗机制,上述结果与 $\tan\delta_\mu$ 和 $\tan\delta_\epsilon$ 在 11 GHz 附近的变化相符。吸波体消耗电磁波的能力由衰减常数 α 评估,计算如下^[36]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' - \mu''\epsilon')^2}}$$

(3)

式中: f 是频率; c 是真空中光速。由图 8(f)可知,与 Fe₃O₄ 相比,Fe₃O₄@LAS/RGO(40)复合材料的衰减常数在 5 GHz 之后急剧增长,且在 11 GHz 时有突变。上述结果充分证明了 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的衰减能力的提高及在 11 GHz 处优异的电磁波耗散性能。

图 9 是 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的吸波机制。可知,大比表面积的 RGO 作为载体不仅能支持更多的吸波粒子,且具有大量弯曲的褶皱结构,使材料的内部形成一定夹角并增加了电磁波进入材料的多重反射^[37]。GO 在还原过程中产生大量缺陷,产生极化松弛并消耗电磁波。由于 C 和 O 原子捕获电子的能力不同,表面上残留的含氧官能团会增加材料的偶极子极化^[38]。Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的多组分结构在材料内部形成多个界面(如 LAS/Fe₃O₄、LAS/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 复合

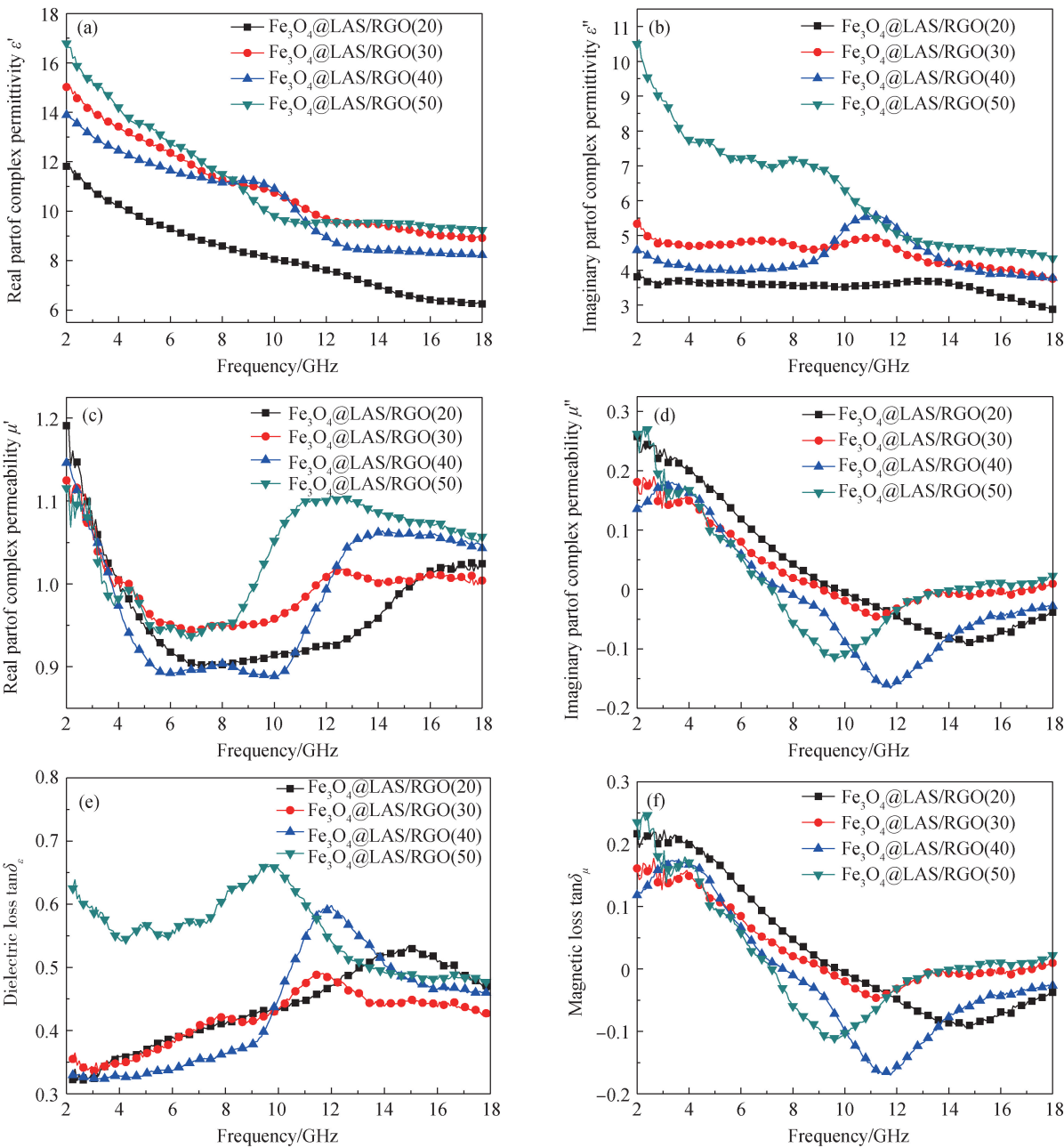


图 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LAS}/\text{RGO}$ 复合材料的相对复介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 、相对复磁导率的实部 μ' 和虚部 μ'' 、介电损耗角正切 $\tan\delta_e$ 及磁损耗角正切 $\tan\delta_\mu$

Fig. 7 Real part ϵ' and imaginary part ϵ'' of complex permittivity, real part μ' and imaginary part μ'' of complex permeability, dielectric loss $\tan\delta_e$ and magnetic loss $\tan\delta_\mu$ of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LAS}/\text{RGO}$ composite

材料), 界面极化引发电磁波的介电损耗。LAS 是涂覆在 Fe_3O_4 纳米球表面的透波层, 引入了多重透射-吸收机制。首先, LAS 的优异阻抗匹配性能确保入射电磁波穿透 LAS 颗粒到达 LAS/ Fe_3O_4 界面。界面极化消耗了电磁波, 而 Fe_3O_4 的磁损耗最大程度地消耗了电磁波。交变磁场作用于 Fe_3O_4 纳米团簇产生涡流, 其在导体内部产生热能并在低

频下引起能量损失^[39-40]。在较高频率下, 电磁波在材料中传播, 材料不断吸收电磁能以维持自然共振和磁畴共振, 从而衰减电磁波^[41-43]。最后, 不完全消耗的电磁波通过 LAS 进入周围其他 Fe_3O_4 纳米球。这种多重透射-吸收过程确保了电磁波的有效输入, 并增加了电磁波吸收材料内电磁波的传播路径及与吸收粒子接触的可能性, 有利于材料衰减微

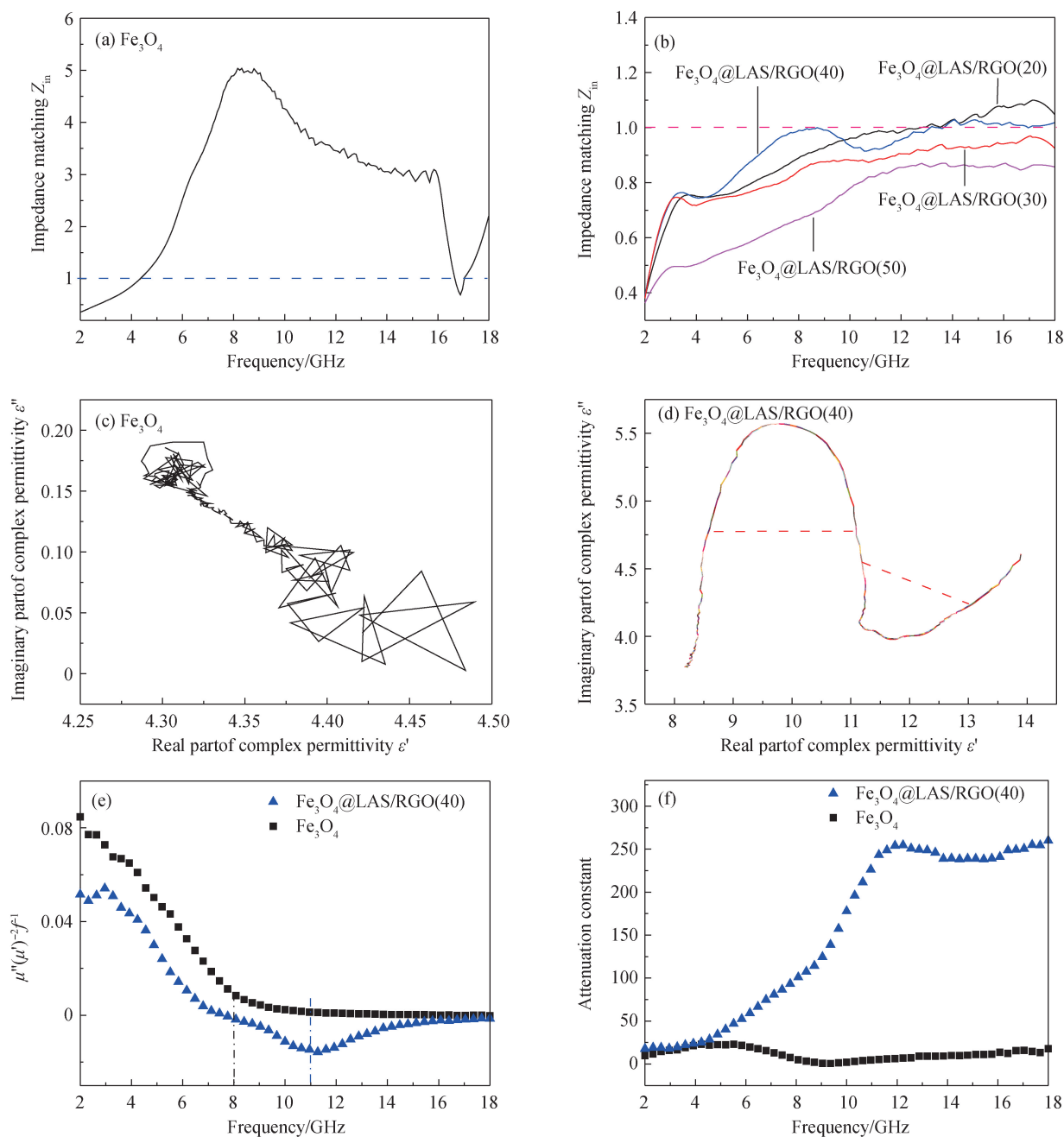


图 8 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的阻抗匹配 Z_{in} ((a), (b))、Cole-Cole 半圆 (ϵ'' - ϵ') ((c), (d))、 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}(C_0)$ (e) 和衰减系数 α (f)

Fig. 8 Impedance matching Z_{in} ((a), (b)), Cole-Cole semicircles (ϵ'' - ϵ') ((c), (d)), $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}(C_0)$ (e) and attenuation constants α (f) of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@LAS/RGO composite

波。Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料组分的固有性质和材料的复合结构导致各种微波吸收机制共同作用, 因此提高了微波吸收性能。

3 结 论

三步法成功制备了拥有优异的吸波性能锂铝硅微晶玻璃(LAS)包覆 Fe₃O₄ 负载在还原氧化石墨

烯(RGO)上的 Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料。

(1) 改变氧化石墨(GO)的添加量, GO 质量分数为 40wt% (Fe₃O₄ 与 LAS 的摩尔比为 1 : 0.2) 时, Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料的吸波性能最佳, 反射损耗在 12.4 GHz 处达到 -65 dB, 且仅需要 2.1 mm 的匹配厚度。其反射损耗小于 -10 dB 时达到了 4 GHz。Fe₃O₄@LAS/RGO 复合材料在各

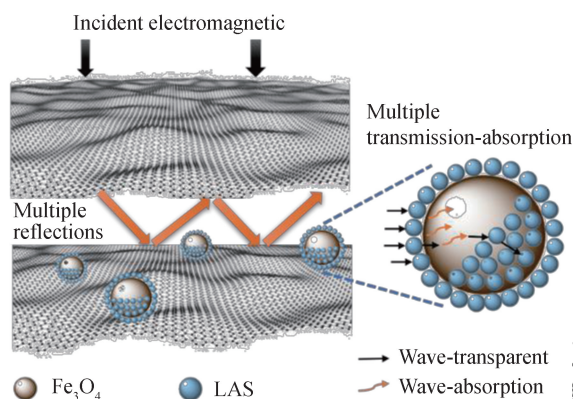


图9 Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料的微波吸收机制

Fig. 9 Microwave absorption mechanisms of Fe_3O_4 @LAS/RGO composite

频段均表现出了很好的吸波性能。

(2) Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料具备优异的吸波性能,是复合材料中 Fe_3O_4 、LAS、RGO 组分的本征性能和材料的复合结构导致多种吸波机制共同作用下的结果。纳米 Fe_3O_4 粒子作为主要吸波剂,通过磁损耗来吸收电磁波;RGO 表面大量的缺陷会产生极化弛豫消耗电磁波;引入 LAS 透波材料,有效的平衡了材料的介电常数和磁导率,提升了材料的阻抗匹配,从而加强了复合吸收剂的吸波性能; Fe_3O_4 @LAS/RGO 复合材料的多组分结构使材料分子内部产生了多重界面(如 Fe_3O_4 /RGO、 Fe_3O_4 /LAS、LAS/RGO),多重界面在电磁场中发生界面极化现象。

参考文献:

- [1] HU C, MOU Z, LU G, et al. 3D graphene- Fe_3O_4 nanocomposites with high-performance microwave absorption[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (31): 13038-13043.
- [2] ZHANG Y, WANG X, CAO M. Confinedly implanted NiFe_2O_4 -rGO: Cluster tailoring and highly tunable electromagnetic properties for selective-frequency microwave absorption[J]. *Nano Research*, 2018, 11(3): 1426-1436.
- [3] WANG X X, MA T, SHU J C, et al. Confinedly tailoring Fe_3O_4 clusters-NG to tune electromagnetic parameters and microwave absorption with broadened bandwidth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 321-30.
- [4] SUN D, ZOU Q, WANG Y, et al. Controllable synthesis of porous Fe_3O_4 @ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6557-6562.
- [5] WANG Y, PENG Z, JIANG W. Controlled synthesis of Fe_3O_4 @ SnO_2 /RGO nanocomposite for microwave absorption enhancement[J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (9): 10682-10689.
- [6] QU B, ZHU C, LI C, et al. Coupling hollow Fe_3O_4 -Fe nanoparticles with graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbing material[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(6): 3730-3735.
- [7] WU Z, TAN D, TIAN K, et al. Facile preparation of core-shell Fe_3O_4 @polypyrrole composites with superior electromagnetic wave absorption properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(29): 15784-92.
- [8] LI Y, CHEN G, LI Q, 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.
- [9] YANG R B, REDDY P M, CHANG C J, et al. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 /polypyrrole/carbon nanotube composites with tunable microwave absorption properties: Role of carbon nanotube and polypyrrole content[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 497-507.
- [10] QIAO M, LEI X, MA Y, et al. Facile synthesis and enhanced electromagnetic microwave absorption performance for porous core-shell Fe_3O_4 @ MnO_2 composite microspheres with lightweight feature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 432-439.
- [11] LI M, CAO X, ZHENG S, et al. Ternary composites RGO/ MoS_2 @ Fe_3O_4 : Synthesis and enhanced electromagnetic wave absorbing performance[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(22): 16802-16812.
- [12] DU Y, LIU W, QIANG R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe_3O_4 @C composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (15): 12997-13006.
- [13] TIAN C, DU Y, CUI C, et al. Synthesis and microwave absorption enhancement of yolk-shell Fe_3O_4 @C microspheres[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(11): 6349-6361.
- [14] WANG L, HUANG Y, LI C, et al. Hierarchical composites of polyaniline nanorod arrays covalently-grafted on the surfaces of graphene@ Fe_3O_4 @C with high microwave absorption performance[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 108: 1-8.
- [15] JIA X, WANG J, ZHU X, 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.
- [16] SONG Q, YE F, YIN X, et al. Carbon nanotube-multilayered graphene edge plane core-shell hybrid foams for ultrahigh-performance electromagnetic-interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701583.
- [17] REN Y L, WU H Y, LU M M, et al. Quaternary nanocomposites consisting of graphene, Fe_3O_4 @Fe core@shell, and ZnO nanoparticles: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6436-6442.
- [18] WANG T, LIU Z, LU M, et al. Graphene- Fe_3O_4 nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(2): 024314.
- [19] LIU P B, HUANG Y, SUN X. Excellent electromagnetic absorption properties of poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-reduced graphene oxide- Co_3O_4 composites prepared by a hydrothermal method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23): 12355-12360.
- [20] GAO Y, ZHONG D, ZHANG D, et al. Thermal regeneration of recyclable reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 composites with improved adsorption properties[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(12): 1859-1865.
- [21] LIU X, YU Z, ISHIKAWA R, et al. Single-source-precursor derived RGO/CNTs-SiCN ceramic nanocomposite with ultrahigh electromagnetic shielding effectiveness[J]. *Acta Materialia*, 2017, 130: 83-93.
- [22] CHEN Y J, GAO P, ZHU C L, et al. Synthesis, magnetic and electromagnetic wave absorption properties of porous Fe_3O_4 /Fe/ SiO_2 core/shell nanorods[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(5): 054303.
- [23] LIU Q, CAO Q, BI H, et al. $\text{CoNi}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ and $\text{CoNi}@\text{Air}@\text{TiO}_2$ microspheres with strong wideband microwave absorption[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 486-490.
- [24] QING Z, LI B, LI H, et al. Effects of MgO on properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics for LTCC applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25: 2149-2154.
- [25] XIA L, YANG Y, ZHANG X, et al. Crystal structure and wave-transparent properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 14896-14900.
- [26] XIA L, WANG X, WEN G, et al. Nearly zero thermal expansion of β -spodumene glass ceramics prepared by sol-gel and hot pressing method[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(6): 5315-5318.
- [27] FENG T, XIE D, ZHAO H, et al. Tunable transport characteristics of p-type graphene field-effect transistors by poly(ethylene imine) overlayer[J]. *Carbon*, 2014, 77: 424-430.
- [28] WANG F, LIU J, KONG J, et al. Template free synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed hollow magnetite nano-spheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4314-4320.
- [29] FENG J, HOU Y, WANG Y, et al. Synthesis of Hierarchical $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{RGO}$ core-shell microspheres for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(16): 14103-14111.
- [30] KONG L, YIN X, ZHANG Y, et al. Electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified by maghemite colloidal nanoparticle clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(38): 19701-19711.
- [31] LI X, YANG S, SUN J, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption performances of Co_3O_4 nanocube/reduced graphene oxide composite[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 194: 52-58.
- [32] LIANG C, WANG Z. Controllable fabricating dielectric-dielectric $\text{SiC}@\text{C}$ core-shell nanowires for high-performance electromagnetic wave attenuation[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(46): 40690-40696.
- [33] QIAO M, LEI X, MA Y, et al. Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{MnO}_2$ composite microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 552-563.
- [34] ZHANG H, XIANG L, WEI W, et al. Efficient and lightweight electromagnetic wave absorber derived from metal organic framework-encapsulated cobalt nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(48): 42102-42110.
- [35] WANG L, GUAN Y, QIU X, et al. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 945-955.
- [36] PAN Y F, WANG G S, YUE Y H. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{SiO}_2 @\text{RGO}$ nanocomposites and their excellent absorption properties with low filler content[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88): 71718-71723.
- [37] WU G, CHENG Y, XIE Q, et al. Facile synthesis of urchin-like ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave

- absorption properties[J]. *Materials Letters*, 2015, 144: 157-160.
- [38] WANG G, GAO Z, WAN G, et al. High densities of magnetic nanoparticles supported on graphene fabricated by atomic layer deposition and their use as efficient synergistic microwave absorbers[J]. *Nano Research*, 2014, 7(5): 704-716.
- [39] LIN C C, HO J M, HSIEH H L. Feasibility of using a rotating packed bed in preparing Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 88-94.
- [40] 陈文博, 肖鹏, 周伟, 等. 纳米 SiC 纤维改性短切碳纤维增强 Si_3N_4 陶瓷介电响应及吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(11): 2530-2536.
- CHEN W B, XIAO P, ZHOU W, et al. Dielectric response and microwave absorbing properties for nano SiC fiber modified chopped carbon fiber reinforced Si_3N_4 composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(11): 2530-2536 (in Chinese).
- [41] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4(12): 6949-6956.
- [42] 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 L, YAO Z J, ZHOU J T. Preparation and property of polyaniline nanofibers/lithium zinc ferrite composite absorbers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(4): 814-820 (in Chinese).
- [43] 孙星, 盛雷梅, 方旸皓, 等. 单壁碳纳米管- CoFe_2O_4 双层复合材料的微波吸收特性[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1279-1287.
- SUN X, SHENG L M, FANG Y H, et al. Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes- CoFe_2O_4 double-layer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5): 1279-1287 (in Chinese).