

CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 复合材料低频吸波性能研究

陈海燕¹, 唐志鹏¹, 尹良君¹, 张林博¹, 徐鑫²

(1. 电子科技大学 电子科学与工程学院, 国家电磁辐射控制材料工程技术中心, 多频谱吸波材料与结构教育部重点实验室, 成都 611731; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 随着 5G 无线通信与低频雷达侦察技术的飞速发展, 低频电磁波辐射已成为当代的严重问题。目前, 中高频段吸波材料的研究已趋于成熟, 而设计低频段吸波材料仍面临巨大的挑战, 亟待研究者们解决。基于四分之一波长相消机制, 本研究设计了 0.5~3 GHz 低频段复合吸波材料。采用简单的一步水热法, 诱导铁氧体在羰基铁粉与碳纳米管表面生长, 制备出 CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 三元复合材料, 对比研究了碳纳米管含量对材料吸收峰频率的影响。实验结果表明, 引入碳纳米管, 一方面为材料带来了界面极化、偶极极化等额外的损耗机制, 增加了材料的衰减系数; 另一方面基于四分之一波长相消机制, 高介电与高磁导率的耦合, 使材料在低频段获得良好的阻抗匹配。最终, 在 4 mm 厚度下, 样品分别在 2.11 与 1.75 GHz 处, 获得了-40.8 与-32.1 dB 的反射损耗, -10 dB 带宽分别为 1.70~2.70 GHz 和 1.40~2.20 GHz。该复合材料制备工艺简单, 低频吸收性能良好, 具有很大的应用潜力, 为开发更有效的低频吸波材料提供了新的思路和方法。

关键词: 碳纳米管; 复合材料; 羰基铁粉; 波长相消; 低频吸波

中图分类号: TB332; O441 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)01-0071-10

Low-frequency Microwave Absorption of CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs Composites

CHEN Haiyan¹, TANG Zhipeng¹, YIN Liangjun¹, ZHANG Linbo¹, XU Xin²

(1. Key Laboratory of Multi-spectral Absorbing Materials and Structures of Ministry of Education, National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China; 2. Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Development of 5 G wireless communication and low-frequency radar detection has made low-frequency electromagnetic wave radiation a serious problem today. Although research on medium and high frequency band absorbing materials is now relatively mature, designing low frequency band absorbing materials remains a major challenge. Here, we designed a low-band composite absorbing material of 0.5–3 GHz based on the quarter-wavelength cancellation mechanism. A CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs ternary composites were prepared by using a simple one-step hydrothermal method, which involved growing ferrite on the surface of carbonyl iron powder and carbon nanotubes. The influence of carbon nanotube content on the absorption peak frequency of the material was investigated.

收稿日期: 2023-07-24; 收到修改稿日期: 2023-09-19; 网络出版日期: 2023-10-07

基金项目: 国家自然科学基金(52021001, 51972046)

National Natural Science Foundation of China (52021001, 51972046)

作者简介: 陈海燕(1976–), 男, 研究员. E-mail: chenhy@uestc.edu.cn

CHEN Haiyan (1976–), male, professor. E-mail: chenhy@uestc.edu.cn

通信作者: 尹良君, 副教授. E-mail: ylj@mail.ustc.edu.cn; 张林博, 研究员. E-mail: zhanglinbo0806@uestc.edu.cn

YIN Liangjun, associate professor. E-mail: ylj@mail.ustc.edu.cn; ZHANG Linbo, professor. E-mail: zhanglinbo0806@uestc.edu.cn

Experimental results show that carbon nanotubes enhances the material's attenuation coefficient by introducing additional interfacial polarization, dipole polarization and other loss mechanisms. Furthermore, coupling of high dielectric and high permeability enables the material to achieve better impedance matching in the low frequency band based on the quarter-wavelength cancellation mechanism. At a thickness of 4 mm, the reflection loss of the samples was obtained at 2.11 GHz and 1.75 GHz, with a -10 dB bandwidth of 1.70–2.70 GHz and 1.40–2.20 GHz, respectively. The composites exhibit excellent low-frequency absorption performance, endowing it highly suitable for applications helped by its simple preparation process and well low-frequency absorption. This research provides a new method for developing more effective low-frequency absorbing materials.

Key words: carbon nanotubes; composite material; carbonyl iron powder; wavelength cancellation; low-frequency absorption

电子设备和通信技术飞速发展,但其电磁辐射通过热效应、累积效应对人体造成直接或间接的伤害,电磁污染日益增大^[1-2]。与此同时,低频雷达在电磁探测领域的应用,严重威胁了飞行器、船舶的生存能力^[3-4]。开发具有优异电磁波吸收性能的材料将是一种有效的途径,为此,研究人员开发出了大量的吸波材料,如碳系材料^[5-7]、铁氧体材料^[8-10]、陶瓷材料^[11-12]、合金材料^[13-14]等。目前大多数的研究集中在 6~18 GHz 的中高频段,而在 P、L 波段吸波材料难以在较薄的厚度下具有较好的吸波性能,面对 5G 网络(450 MHz~6 GHz)通信与低频雷达侦测(0.5~3 GHz)在电磁探测上的大规模应用,迫切需要开发出轻质、厚度薄、吸收强的吸波材料,以满足低频电磁波吸收的发展趋势。

理论上,拥有高介电与高磁导率的材料有利于实现薄厚度的低频吸波性能,基于四分之一波长相消机制(公式(1))^[15]:

$$f = \frac{nc}{4t_m \sqrt{|\mu_r \epsilon_r|}} \quad (n=1,3,5\cdots) \quad (1)$$

式中, f 为谐振频率; t_m 为匹配厚度; ϵ_r , μ_r 分别为吸波材料复介电常数与复磁导率; c 为真空中光速; n 取 1,3,5... 当单层均质吸波涂层前后界面反射的电磁波相位相差 180° 时,两种电磁波会相干涉抵消,出现反射损耗峰。Ma 等^[16]采用溶剂热法合成了 rGO/MZF 二元复合材料,图 1 是其样品 rGO/MZF(1:6)在不同厚度下吸波曲线与四分之一波长匹配曲线的对应关系,可以看出,随着公式(1)中分母项 t_m 的增加,图 1(b)曲线上的点向着低频方向移动,在图 1(a)中其对应的材料吸波峰的位置也向低频方向迁移。同理,在公式(1)中,若能增大分母项中的 ϵ_r 与 μ_r ,则可以在匹配厚度 t_m 不变的情况下使吸收峰向低频方向迁移。因此,增大 $|\epsilon_r \mu_r|$ 的

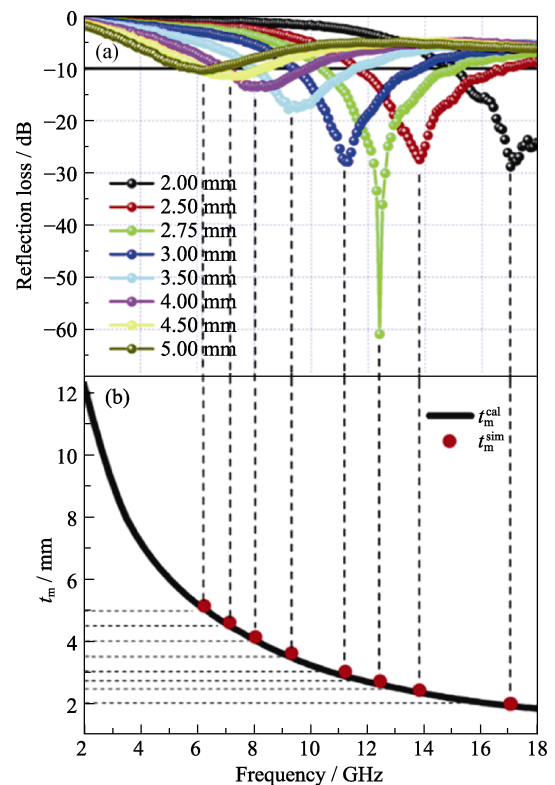


图 1 材料吸波曲线与四分之一波长匹配曲线对应关系^[16]
Fig. 1 Relationship between absorbing curve of the material and the quarter-wavelength matching curve^[16]

同时保持良好的阻抗匹配,在理论上可以实现材料的低频吸波性能。

基于上述理论,高磁性材料在低频领域的应用十分广泛,如铁氧体、羰基铁粉、铁硅铝等。Min 等^[17]采用柔性表面氧化技术制备了 FCI/ Fe_3O_4 复合材料,获得了较低的介电常数与适中的磁导率,材料在 4.7 GHz 的反射损耗达 -11.4 dB,厚度仅 1.5 mm。Chen 等^[18]制备了片状羰基铁粉-聚氨酯吸波材料,球磨后的片状羰基铁粉的介电常数与磁导率均有提高,厚度为 1.6 mm 时,在 3.56 GHz 处获得

-14.5 dB(2.0~4.1 GHz)反射损耗值。Lu 等^[19]采用化学镀和共沉淀法制备了 MWCNTs/Co-Ni/Fe₃O₄, 磁性颗粒 Co-Ni/Fe₃O₄ 附着在碳纳米管表面, 在 1.51 GHz 最大反射损耗达-13.57 dB。Su 等^[20]使用液相还原法制备了 CoFe₂O₄/FeCo/石墨纳米片, 通过改变石墨纳米片的比例调节复合材料的阻抗匹配与衰减能力, 厚度为 5.5 mm 时, 在 3.1 GHz 处的吸收达到-30 dB。

可以看出, 材料复合化是当前调节阻抗匹配的主流方案。然而, 这些材料存在一定的不足, 如厚度较厚或是低频吸收性能较弱等, 需要进一步寻找并优化材料组合, 针对低频波段进行设计。如强磁材料: 羰基铁粉、铁硅铝等软磁合金等, 由于其共振峰频率较高^[21], 在 1 GHz 以上也能保持较高的磁导率。而诸如高介电材料: 石墨烯、碳纳米管以及 MXene^[22]等, 具有极大的比表面积、高电导率及表面官能团等, 能通过界面极化、传导损耗以及偶极极化等效应^[23], 很大程度地提高复合体系介电常数。组合与调控这些材料, 让高磁性 with 高介电性能互补, 理论上便能获得厚度薄, 吸收强的低频吸波材料。

本工作提出一种低频高吸收 CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 复合吸波材料, 通过简单的一步水热方法, 诱导锰锌铁氧体在改性后的碳纳米管与羰基铁粉表面定向聚集生长, 进而连接碳纳米管和羰基铁粉, 形成一种三元的复合材料。所制备的复合吸波材料, 一方面通过碳纳米管与羰基铁粉性能互补, 获得高介电与高磁导率; 另一方面铁氧体充当介质, 连接整个体系, 在调控介电的同时增大了体系的磁损耗。最终, 复合体系获得良好阻抗匹配与衰减特性。

1 实验方法

1.1 原料改性

样品制备流程如图 2 所示, 将 40 g 粒径 1~5 μm 球状羰基铁粉, 200 mL 无水乙醇, 1 mL 表面活性剂 KH550, 250 g 不锈钢球混合置于 500 mL 球磨罐内, 在行星球磨机上球磨 15 h, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到片状羰基铁粉 CIP-F。片状化的羰基铁粉的各向异性, 可以突破 Snoek 极限, 获得更高的磁导率^[24-25]。取 1.35 g 上述 CIP-F 置于 30 mL pH 11 的氢氧化钠溶液中, 70 °C 水浴加热, 恒温搅拌 4 h, 得到改性 CIP-F, 用去离子水洗涤 3 次, 无需干燥, 置于烧杯中备用。强碱溶液处理在羰基铁粉表面留下了大量的官能团, 可以作为溶剂热反应时离子的形核点^[26]。取 200 mg 多壁碳纳米管, 200 mg 一水柠檬酸, 20 mL 去离子水, 混合, 搅拌 30 min 后在超声机中超声分散 30 min, 再进行 50 °C 真空干燥, 干燥成糊状后, 放入 250 °C 鼓风干燥箱中处理 1 h, 待柠檬酸完全分解, 得到改性 CNTs。同理, 目的是在 CNTs 表面引入大量羧基^[27], 以利于铁氧体在其表面生长。

1.2 CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 的制备

取 0.106 g MnCl₂·4H₂O, 0.018 g ZnCl₂, 0.3486 g FeCl₃·9H₂O 置于 30 mL 去离子水中, 搅拌混合 30 min, 得到黄色透明溶液, 然后加入改性 CIP-F 与改性 CNTs, 混合超声 30 min 以上。随后, 在搅拌状态下向其中滴加 pH 13 的 NaOH 溶液, 待混合液 pH 11, 最后将混合液倒入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中 160 °C 保温 12 h。得到黑色粉末, 分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次, 用磁铁收集粉末,

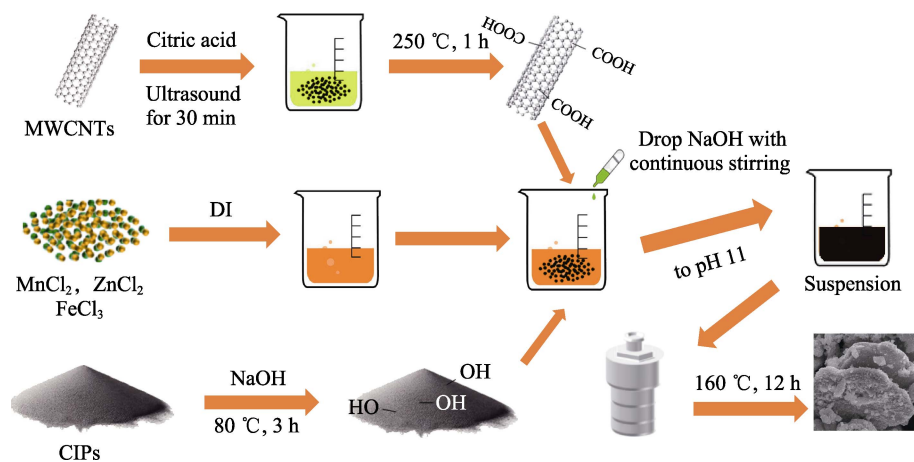


图 2 样品制备实验流程示意图

Fig. 2 Schematic illustration for preparation of the composites

干燥后得到产物。这里, 改性 CNTs 的用量为 15、30、45 mg, 得到的最终产物命名为 CFC1、CFC2、CFC3 (实验原材料详情见补充材料 S1, 其他样品合成表征见补充材料 S3~S4)。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)表征合成样品的物相。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Thermo Scientific Apreo 2C)表征样品的形貌及元素图谱。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ThermoFischer Escalab Xi+)表征样品表面元素形态。最后, 将样品均匀混合到质量分数 20% 的石蜡中, 用模具制成外径 7 mm, 内径 3 mm, 厚度约 2 mm 的环形试样。通过矢量网络分析仪(VNA, N5234A)对材料电磁参数进行表征, 测量频段为 0.5~18 GHz, 测得的电磁参数采用传输线理论计算得到回波损耗以表征样品对电磁波的吸收能力^[28]。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi d f}{c} \sqrt{\epsilon_r \mu_r}\right) \quad (2)$$

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (3)$$

其中, Z_{in} 为材料输入阻抗, Z_0 为自由空间阻抗, μ_r 与 ϵ_r 分别为材料相对磁导率与相对介电常数, \tanh 为双曲正切函数, $j = \sqrt{-1}$, d 为厚度, f 为入射电磁波频率, c 代表真空中光速, RL(Reflection Loss)为材料回波损耗。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 3 为 CIPs- $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -CNTs 样品与片状羰基铁粉(CIP-F)与多壁碳纳米管(MWCNTs)原料

XRD 谱图。从图 3(a)可以观察到, CIP-F 在 $2\theta=44.67^\circ$ 与 65.03° 处出现特征衍射峰, 分别对应 Fe(JCPDS 87-0721)的(100)与(200)晶面。而样品的图谱中也包含了 CIP-F 的特征峰, 并在 $2\theta=29.66^\circ$ 、 34.92° 、 56.09° 与 61.57° 处出现强特征衍射峰, 分别对应于 $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ (JCPDS 74-2402)的(220)、(311)、(511)与(440)晶面, 表明该样品中含有 Fe 与 $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ 相。样品中并未出现明显碳纳米管的物相(图 3(b)), 可能是因为碳纳米管含量较少。

采用 SEM 分析了 CNTs、CIP-F 与样品 CFC3 微观形貌。图 4(a, b)为不同分辨率下多壁碳纳米管的 SEM 照片(CFC3 样品 EDS-mappings 分析, 见补充材料 S2), 从图中可以看出, 碳纳米管呈大块团聚状态, 包裹紧实, 每支碳纳米管都相互交叠重合。图 4(d-f)为不同分辨率下样品 CFC3 的 SEM 照片。从图 4(e)可看出, 相较于图 4(c), 原本光滑的羰基铁粉表面变得粗糙不平, 颗粒状的铁氧体均匀地包裹在片状羰基铁粉的表面。图 4(d)中水热反应合成的 $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ 呈不规则多面体状, 均匀吸附在羰基铁粉表面。从图 4(e)中可以看出碳纳米管在体系中的分布情况, 丝状的碳纳米管被部分的分散, 管径间夹杂着铁氧体颗粒, 出现这种形态归因于合成步骤中的多次超声以及水热反应中铁氧体附着在碳纳米管表面生长时将团聚碳纳米管撑开的过程。

元素键合状态会影响功能材料的结晶性能, 针对样品 CFC3 进行了 XPS 分析。样品 CFC3 的全谱与 C、Fe、Mn 和 Zn 元素的高分辨谱分别如图 5(a-f)所示, 从图 5(a)全谱中可以得知样品表面含有 C、O、Fe、Mn 与 Zn 元素。图 5(b)为 C 元素分谱, 可以看出样品在 284.2 eV 出现石墨碳的特征峰 C1s, 来自于样品表面的碳纳米管; 284.8 eV 处的峰对应 C-C, 来自于样品表面的吸附碳; 288.68 与 286.36 eV 处的峰值对应 C=O 与 C-O, 来源于改性碳纳米管表面的羧

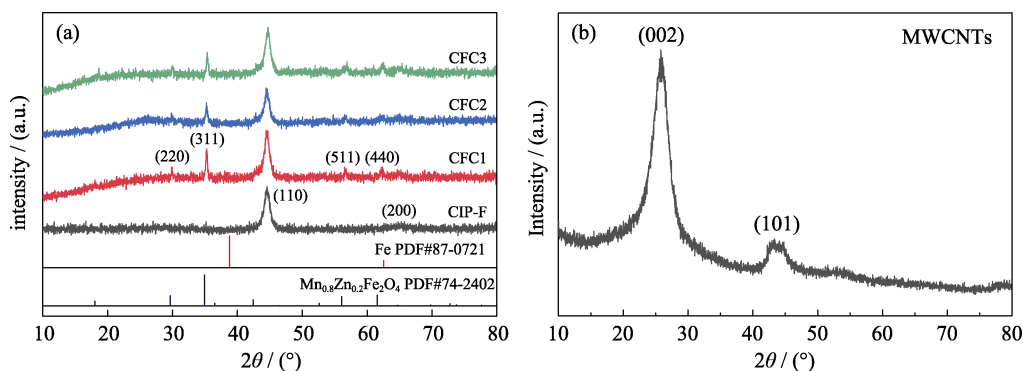


图 3 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of different samples (a) CFC1, CFC2, CFC3 and CIP-F; (b) MWCNTs

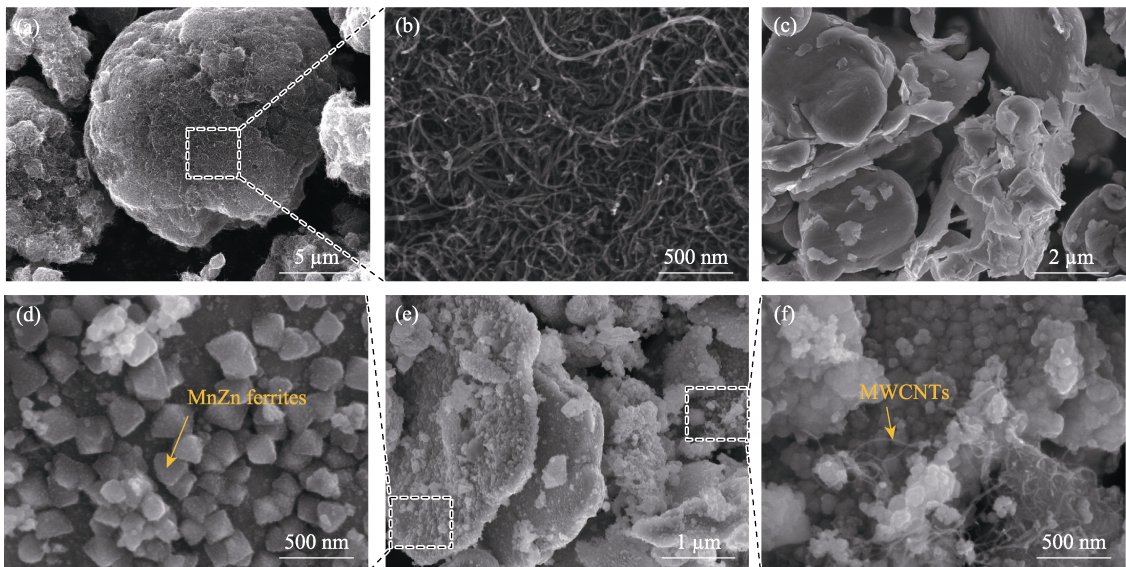


图 4 不同放大倍数下样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of samples at different magnifications (a, b) MWCNTs; (c) CIP-F; (d-f) CFC3

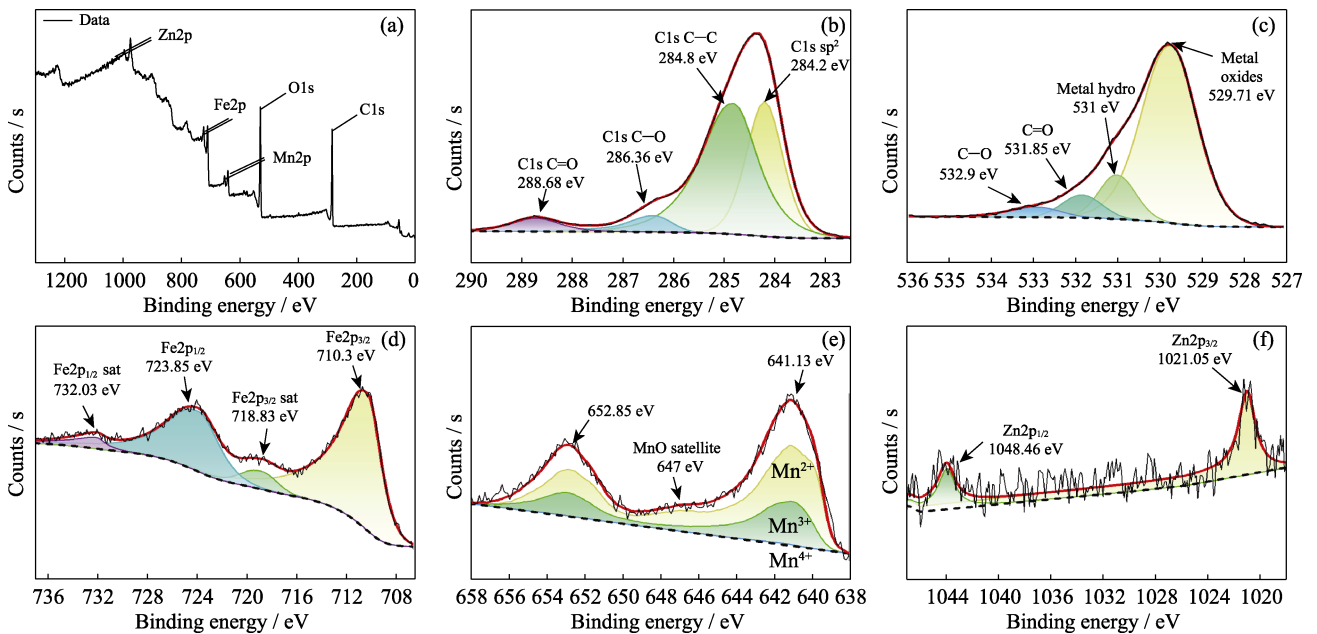


图 5 样品 CFC3 的 XPS 表征图谱

Fig. 5 XPS spectra of sample CFC3

(a) Survey spectrum; (b-f) High-resolution spectra for CFC3 (b) C, (c) O, (d) Fe, (e) Mn, (f) Zn

基官能团。O 元素的分谱如图 5(c)所示, 529.71 eV 主峰对应氧-金属键, 说明样品表面存在大量金属氧化物, 而在 531 eV 处出现氢氧化物的特征峰, 推测合成样品中含有少量金属氢氧化物沉淀, 在 531.85 与 532.9 eV 处的 C-O 与 C=O 与 C 元素分谱中出现的 C-O 与 C=O 键保持一致。图 5(d)中 Fe 元素的高分辨谱出现了位于 710.3 与 723.03 eV 处的 2p_{3/2} 与 2p_{1/2} 以及它们的卫星峰(718.83 与 732.03 eV),表明 Fe 元素主要以 Fe²⁺的形式存在于样品表面。通过最小二乘法拟合的 Mn 元素谱表明 Mn

主要以 Mn²⁺存在于复合材料中, 同时存在少量被氧化而成的 Mn³⁺。Zn 的分谱也说明 Zn 在样品中主要以 Zn²⁺存在。

这些结果进一步证实在复合材料中形成了 Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄, 同时还存在碳纳米管以及少量金属氢氧化物沉淀。

2.2 吸波性能表征

为了更好地阐述吸波机理, 对关键样品的电磁参数进行了分析, 图 6 为样品介电实部 ε', 介电虚部 ε'', 磁导率实部 μ', 磁导率虚部 μ'' 以及介电损耗

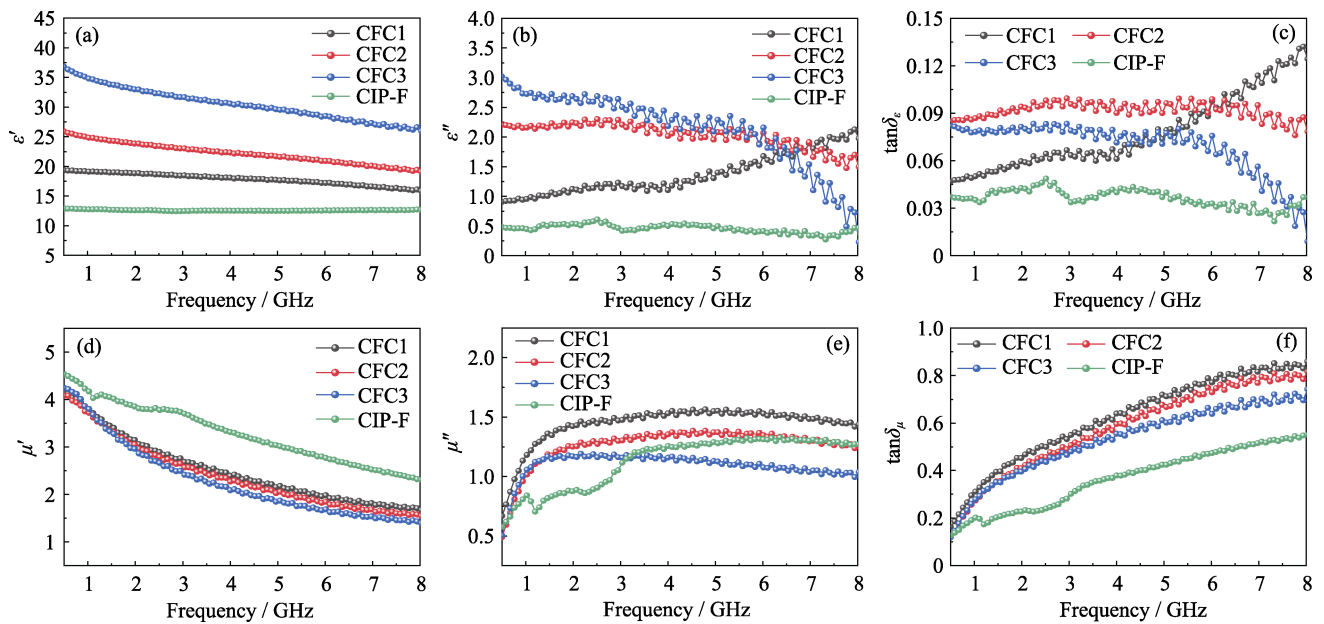


图 6 样品的电磁参数及损耗角正切图

Fig. 6 Electromagnetic parameters and loss tangent curves of samples

Colorful figures are available on website

正切 $\tan \delta_\epsilon = \epsilon'' / \epsilon'$ 与磁损耗正切 $\tan \delta_\mu = \mu'' / \mu'$ 随频率的变化。可以看出, 所有样品都表现出具有频散特性的 ϵ' , 随着频率的升高而下降。相较于 CIP-F, 在 CFC 复合材料中, 随着碳纳米管含量增加 (1%~3%), 体系 ϵ' 有一定程度提升。而另一方面, 样品的介电虚部 ϵ'' 有所提升, 但仍保持在 3 以下, 处于较低的水平。这是由于填料的分散状态得到改善时, 分散良好不利于填料之间相互连接形成导电通路, 导致复合材料的渗流阈值增大, 抑制了体系电导率增加^[29], 同时, 作为绝缘材料的铁氧体分散在体系中也会进一步隔离导电区, 抑制了样品 ϵ' 提升。分散不佳的碳纳米管体系具有很高的介电常数, 显然不利于阻抗匹配(见补充材料 S4)。材料磁导率表征如图 6(d, e)所示(进一步磁性分析见补充材料图 S7)。观察 μ'' 可以发现, 复合样品的 μ'' 相比与原料 CIP-F 在 0.5~1.5 GHz 迅速上升, 这是由于纳米铁氧体内部的磁畴与磁极尺寸比传统材料小, 意味着在给定时间内, 磁畴的重排或翻转过程需要的时间短。当电磁波的频率与磁畴重排时间匹配时, 就会发生磁畴的共振吸收, 在材料内部产生大量热损耗(这一现象被称为奈尔松弛效应^[30]), 使 μ'' 快速上升, 从而提高了材料的磁损耗。图 6(c, f)显示了样品 $\tan \delta_\epsilon$ 和 $\tan \delta_\mu$ 的频率特性, 相较于原料 CIP-F, 复合材料 CFC 引入了多种极化机制, 介电损耗有所提升, 但铁氧体作为绝缘体存在, 抑制体系电导率, 介电损耗仍保持在较低的水平, 低频部分均不超过 0.1。磁损耗正切都随着频率增大而逐渐升高, 其中

复合材料有着相对较大的磁损耗, 归因于纳米铁氧体材料有更强的磁损耗能力, 在 0.5~3 GHz 波段 $\tan \delta_\mu$ 达到 0.18~0.6。综上所述, 该复合材料由磁损耗主导吸收, 其介电部分主要用于获得良好的阻抗匹配。

通常, RL 可以评估吸波材料的电磁波吸收能力, 图 7 为原始 CIP-F 与样品 CFC1、CFC2 和 CFC3 的二维和三维回波损耗图。如图 7(a)所示, 原始 CIP-F 的吸波能力比较有限, 仅在 6 GHz 处有 -16 dB 的吸收, 而铁氧体和碳纳米管包覆形成的复合结构的性能得到改善, 如图 7(b)所示, 样品 CFC1 在 3 mm 厚度下获得最大 RL = -34.2 dB, 带宽 2.5~4.1 GHz。进一步增大碳纳米管在体系中的含量制得样品 CFC2 与 CFC3, 如图 7(c, d)所示, CFC2 与 CFC3 分别在 4 mm 厚度下获得最大 RL 值 -40.8 与 -32.1 dB, 在 3~6 mm 厚度范围, 吸收峰都移动到 0.5~3 GHz 范围内, 获得了较好的低频吸波性能。为了探究改性后材料具有良好低频吸波性能的原因, 对样品衰减特性与阻抗匹配进行了详细的分析。

在多元复合材料中, 界面极化及其相关弛豫过程是消耗入射波能量的一个重要因素, 可以通过德拜松弛理论进行解释。为了更好地表示样品内部极化, ϵ' 与 ϵ'' 的关系可以表示为^[31]:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (4)$$

其中 ϵ_s 为静态介电常数, ϵ_∞ 是高频动态介电常数。

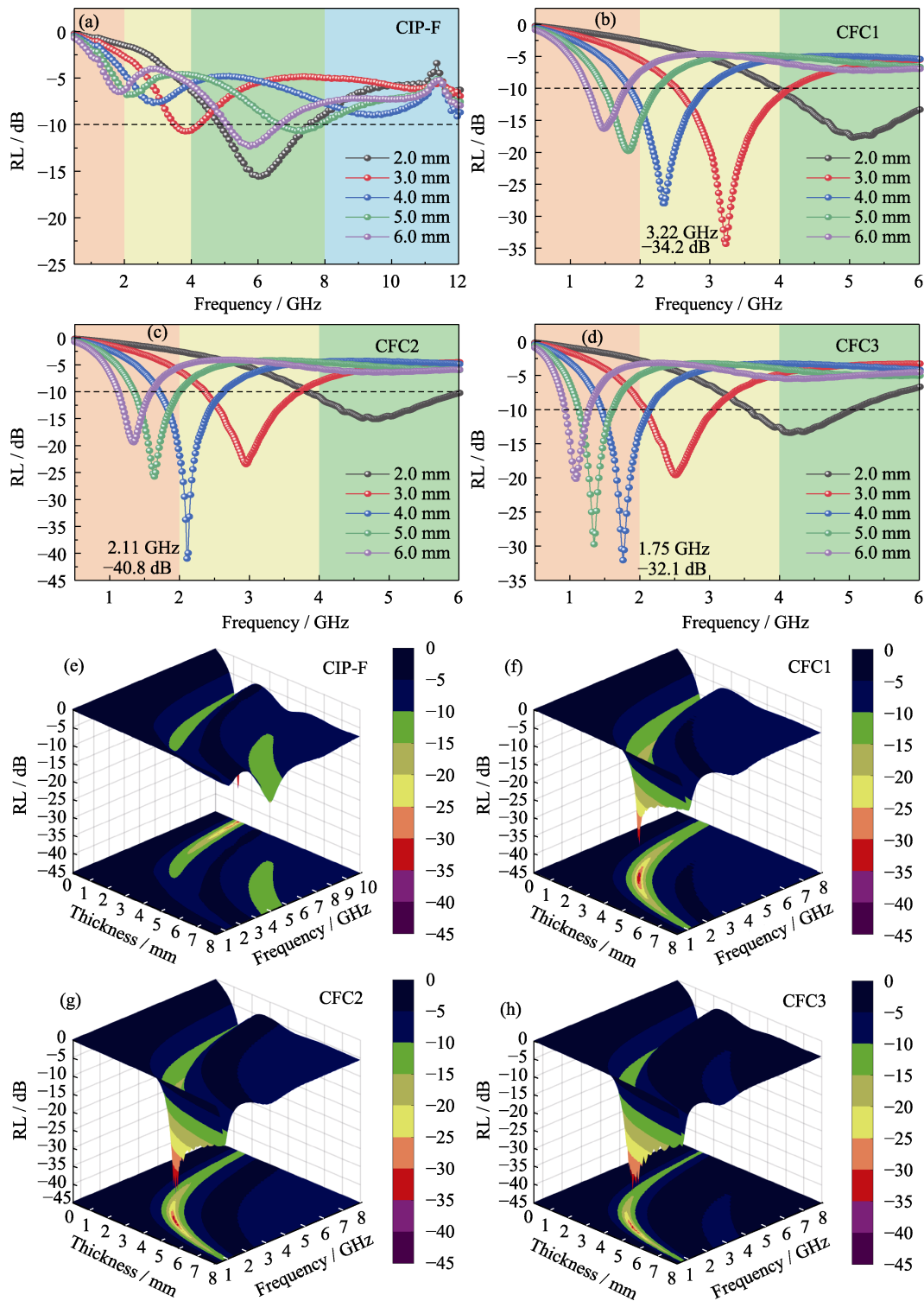


图 7 样品回波损耗图

Fig. 7 RL diagrams of samples

(a-d) 2D diagram; (e-h) 3D diagram; Colorful figures are available on website

从图 8(a~c)中可以看出, 复合材料 CFC 的 ϵ' - ϵ'' 曲线中出现了几个 Cole-Cole 半圆, 这是因为每个半圆都表示材料内部德拜弛豫的过程。在 ϵ' 较高处出现的半圆对应低频处发生的界面极化过程。这是由于三元材料的异构界面如羰基铁粉-铁氧体界面和铁氧体-碳纳米管界面, 由于不同物相之间介电常

数不同, 在外电场作用下会在材料界面出现电荷积累, 产生界面极化, 这种现象也被称作麦克斯韦-瓦格纳效应^[32]。而在 ϵ' 较低处出现的半圆则对应着高频处发生的取向极化过程。可能由于水热法合成的铁氧体晶体上存在大量缺陷, 其中原子或离子的电荷分布不平衡, 当外加电场作用于材料时, 这

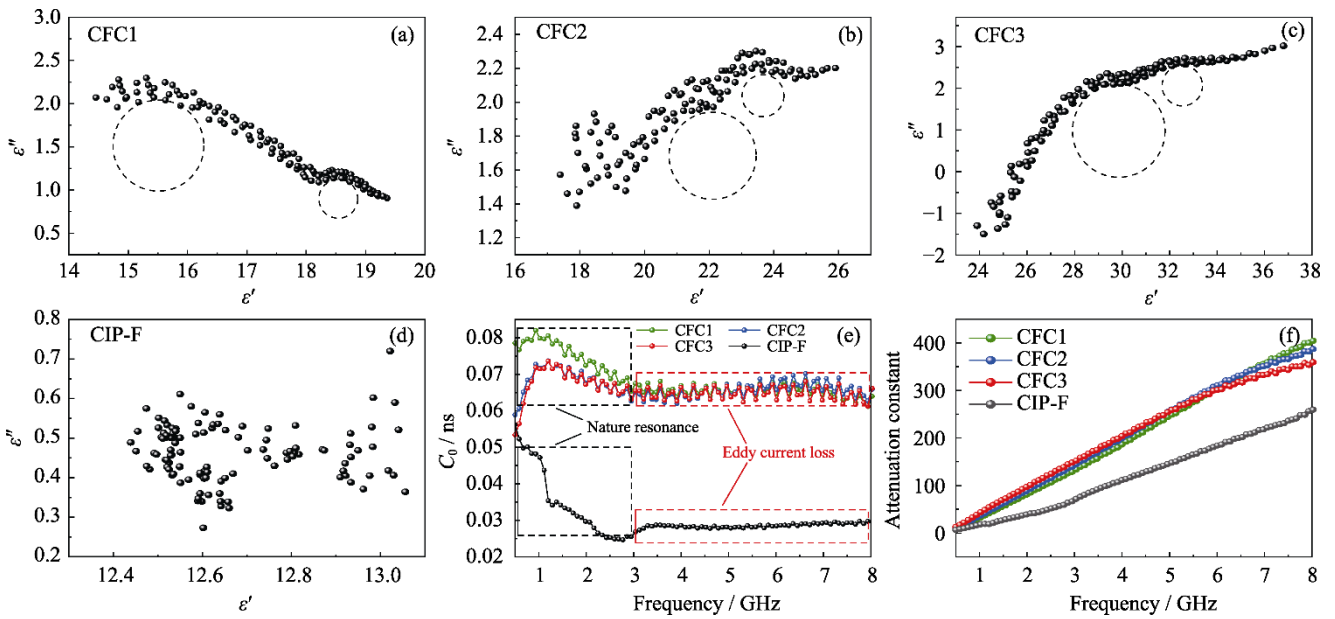


图 8 样品的损耗能力分析

Fig. 8 Analyses of loss capacities of samples

(a-d) Cole-Cole curves; (e) Eddy current loss curves; (f) Attenuation constant curves; Colorful figures are available on website

种不平衡的电荷分布会发生位移,产生取向极化。图 8(d)中样品 CIP-F 中没有出现明显的 Cole-Cole 半圆,说明单一羰基铁粉的德拜弛豫过程较弱,介电损耗能力较差。此外,材料磁损耗可通过常数 C_0 与频率 f 的关系来表示^[33]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} \quad (5)$$

如果涡流损耗是复合材料内部磁损耗的主要因素, C_0 应保持恒定。如图 8(e)所示,所有样品在 0.5~3 GHz 范围 C_0 出现明显下降趋势,而在高于 3 GHz 范围, C_0 保持恒定,主要由涡流损耗主导复合材料的磁损耗过程。由此可知在 0.5~3 GHz 范围,所有样品可能主要通过自然共振或磁畴翻转损耗电磁波。

吸波材料的衰减系数 α (Attenuation coefficient)常用于评估其对电磁波的衰减能力,计算公式如下^[34]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times \{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + [(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2]^{1/2}\}^{1/2} \quad (6)$$

通常, α 越大,复合材料的电磁波吸收性能越强。如图 8(f)所示,三个复合材料的衰减常数较为接近,都大于原始样品 CIP-F,在 0.5~8 GHz 范围,衰减常数范围在 20~400 之间,具有很高的电磁波损耗能力,在 0.5~3 GHz 的低频部分, CFC3 的 α 最大,相较其他样品表现出更强的电磁波损耗能力。

然而,影响吸波材料吸波特性的另一个重要因素不可忽视,即材料的阻抗匹配特性,它反映了电

磁波进入吸波材料内部的程度。近年来出现了一种表征吸波材料阻抗匹配的模型^[35]:

$$\Delta = \sinh^2(Kfd) - M \quad (7)$$

其中:

$$K = 4\pi\sqrt{\mu'\varepsilon'}/c \times \frac{\sin[(\delta_e + \delta_m)/2]}{\cos\delta_e\cos\delta_m} \quad (8)$$

$$M = (4\mu'\cos\delta_e\varepsilon'\cos\delta_m) / \{(\mu'\cos\delta_e - \varepsilon'\cos\delta_m)^2 + [\tan(\delta_m/2 - \delta_e/2)]^2(\mu'\cos\delta_e + \varepsilon'\cos\delta_m)^2\} \quad (9)$$

其中, $\delta_e = \arctan(\varepsilon''/\varepsilon')$ 与 $\delta_m = \arctan(\mu''/\mu')$, 定义 $|\Delta|$ 表示阻抗失配程度,意味着 $|\Delta|$ 越接近于 0,材料的阻抗匹配性能越好。图 9 是样品 0.5~8 GHz 的二维阻抗匹配谱,当阻抗匹配 $|\Delta| < 0.4$,可以让更多的电磁波进入吸收材料内部,阻抗匹配性能较为理想。单一的羰基铁粉,其 $|\Delta|$ 在大部分频率范围大于 0.4,即使其衰减常数 α 与复合样品差距不大,电磁波也只能通过中间狭小的窗口进入,大部分被材料反射,吸波曲线只有不超过 17 dB 的吸收,性能较差。而复合后的样品阻抗匹配得到了较为显著的提升,如图 9(b~d)所示, $|\Delta| < 0.4$ 的面积随着体系碳纳米管含量提高在逐步延拓,并移动到 0.5~3 GHz 频段范围。电磁波顺利进入材料后以其较高的衰减常数 α 而被快速耗散,获得了更好的吸收性能。为了制备吸波性能优异的复合材料,不能单一考虑阻抗匹配特性或者衰减特性。通过调节电磁参数,寻找材料阻抗匹配特性和衰减特性的最优状态是提升吸波性能的根本手段。

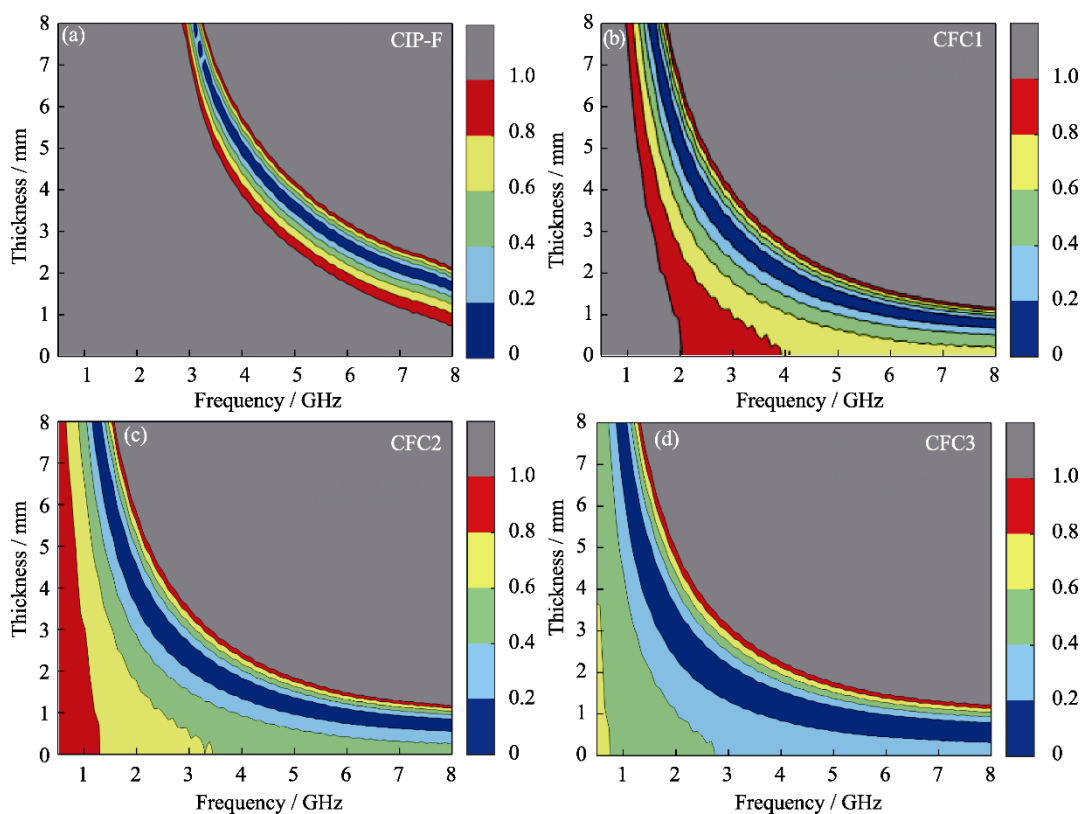


图 9 样品的二维阻抗谱图

Fig. 9 2D impedance spectra of samples

(a) CIP-F; (b) CFC1; (c) CFC2; (d) CFC3

3 结论

综上所述, 通过改性手段, 分别在碳纳米管与羰基铁粉表面引入-COOH 和-OH, 这些官能团在水热反应过程中为溶液中金属离子提供附着点位, 诱导锰锌铁氧体在碳纳米管与羰基铁粉表面定向聚集生长, 同时连接碳纳米管和羰基铁粉, 形成均匀、稳定的 CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 复合材料体系。分析探究不同 CNTs 含量复合体系的电磁参数与吸波性能变化规律, 发现 CNTs 引起介电常数提高, 使材料吸波峰向低频移动, 其中 CFC3 的 RL 在 1.75 GHz 频段为-32.1 dB, 有效带宽 1.4~2.2 GHz, 厚度为 4 mm。高磁性的羰基铁粉与高介电的碳纳米管性能互补, 利用铁氧体作为连接介质, 抑制了碳纳米管的高电导率, 进一步调控了复合材料电磁参数, 使材料能以较薄的厚度在低频与自由空间阻抗匹配, 最终在低频段获得优异的吸波性能, 为今后设计低频吸波材料提供了实践经验, 并为复合吸波材料吸收规律的研究提供素材。

参考文献:

[1] WANG C L. Harm of electromagnetic radiation pollution and its pro-

tection measures. *Construction & Design for Engineering*, 2017, **4**: 131.

- [2] NASRI K, DAGHFOUS D, LANDOULSI A. Effects of microwave (2.45 GHz) irradiation on some biological characters of *Salmonella typhimurium*. *Comptes Rendus Biologies*, 2013, **336**(4): 194.
- [3] ZHANG Z, WANG F, ZHANG X Q, *et al.* Recent advance of broadband and thin microwave absorbing material for low frequency. *Journal of Functional Materials*, 2019, **50**(6): 6038.
- [4] TANG Y T, YIN P F, ZHANG L M, *et al.* Novel carbon encapsulated zinc ferrite/MWCNTs composite: preparation and low-frequency microwave absorption investigation. *Ceramics International*, 2020, **46**(18): 28250.
- [5] SONG S, ZHANG A, CHEN L, *et al.* A novel multi-cavity structured MOF derivative/porous graphene hybrid for high performance microwave absorption. *Carbon*, 2021, **176**: 279.
- [6] ZOU Z, NING M, LEI Z, *et al.* 0D/1D/2D architectural Co@C/MXene composite for boosting microwave attenuation performance in 2–18 GHz. *Carbon*, 2022, **193**: 182.
- [7] DOSOUDIL R, LISY K, KRUZELAK J. Permeability, permittivity and EM-wave absorption properties of polymer composites filled with MnZn ferrite and carbon black. *Acta Physica Polonica A*, 2020, **137**(5): 827.
- [8] LEI Y, YAO Z, LI S, *et al.* Broadband high-performance electromagnetic wave absorption of Co-doped NiZn ferrite/polyaniline on MXenes. *Ceramics International*, 2020, **46**(8): 10006.
- [9] DOSOUDIL R, USAKOVA M. High-frequency absorbing performances of carbonyl iron/MnZn ferrite/PVC polymer composites. *Acta Physica Polonica A*, 2017, **131**(4): 687.
- [10] MU Y, MA Z H, LIANG H S, *et al.* Ferrite-based composites and morphology-controlled absorbers. *Rare Metals*, 2022, **41**(9): 2943.

- [11] YE X, CHEN Z, AI S, *et al.* Porous SiC/melamine-derived carbon foam frameworks with excellent electromagnetic wave absorbing capacity. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(4)**: 479.
- [12] MAO B X, XIA X S, QIN R R, *et al.* Microstructure evolution and microwave absorbing properties of novel double-layered SiC reinforced SiO₂ aerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **936**: 168314.
- [13] BURHANNUDDIN N L, NORDIN N A, MAZLAN S A, *et al.* Physicochemical characterization and rheological properties of magnetic elastomers containing different shapes of corroded carbonyl iron particles. *Scientific Reports*, 2021, **11**: 868.
- [14] HAN M Y, ZHOU M, WU Y, *et al.* Constructing angular conical FeSiAl/SiO₂ composites with corrosion resistance for ultra-broadband microwave absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **902**: 163792.
- [15] JIN D, DU Y G, YANG X L, *et al.* Facile synthesis of Ti₃C₂T_x-MXene composite with polyhedron Fe₃O₄/carbonyl iron toward microwave absorption. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32**: 23762.
- [16] MA T, CUI Y, SHA Y L, *et al.* Facile synthesis of hierarchically porous rGO/MnZn ferrite composites for enhanced microwave absorption performance. *Synthetic Metals*, 2020, **265**: 116407.
- [17] MIN D D, ZHOU W C, LUO F, *et al.* Facile preparation and enhanced microwave absorption properties of flake carbonyl iron/Fe₃O₄ composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **435**: 26.
- [18] CHEN L, GU Z Z, ZHANG M X. Microwave absorbing property of thin coating in the broadband low-frequency range. *Materials Science Forum*, 2018, **916**: 33.
- [19] LIU S W, YUAN C Z, MA K M, *et al.* Preparation and low-frequency microwave-absorbing properties of MWCNTs/Co-Ni/Fe₃O₄ hybrid material. *Functional Materials Letters*, 2016, **9**: 1650035.
- [20] SU X G, WANG J, ZHANG X X, *et al.* One-step preparation of CoFe₂O₄/FeCo/graphite nano-sheets hybrid composites with tunable microwave absorption performance. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 12353.
- [21] LI W, LE C, LV J, *et al.* Electromagnetic and oxidation resistance properties of core-shell structure flaked carbonyl iron powder@SiO₂ nanocomposite. *Physica Status Solidi(a)*, 2017, **214(6)**: 1600747.
- [22] SONG P, LIU B, QIU H, *et al.* MXenes for polymer matrix electromagnetic interference shielding composites: a review. *Composites Communications*, 2021, **24**: 100653.
- [23] YIN P, ZHANG L, WU H, *et al.* Two-step solvothermal synthesis of (Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄/Mn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄)@C-MWCNTs hybrid with enhanced low frequency microwave absorbing performance. *Nano-materials*, 2019, **9(11)**: 1601.
- [24] SNOEK J. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s. *Physica*, 1948, **14(4)**: 207.
- [25] ACHER O, DUBOURG S. Generalization of Snoek's law to ferromagnetic films and composites. *Physical Review B*, 2008, **77**: 104440.
- [26] HAN R, HAN X H, QIAO L, *et al.* Enhanced microwave absorption of ZnO-coated planar anisotropy carbonyl-iron particles in quasimicrowave frequency band. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **128(3)**: 317.
- [27] OH J W, YOON Y W, HEO J, *et al.* Electrochemical detection of nanomolar dopamine in the presence of neurophysiological concentration of ascorbic acid and uric acid using charge-coated carbon nanotubes via facile and green preparation. *Talanta*, 2016, **147**: 453.
- [28] YIN P, ZHANG L, TANG Y, *et al.* Earthworm-like (Co/CoO)@C composite derived from MOF for solving the problem of low-frequency microwave radiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **881**: 160556.
- [29] LAN L, ZHENG Y P, ZHANG A B, *et al.* Study of ionic solvent-free carbon nanotube nanofluids and its composites with epoxy matrix. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**: 735.
- [30] NICHOLAS Z, VICTOR R R, NAVADEEP S, *et al.* Heat generation in magnetic hyperthermia by manganese ferrite-based nanoparticles arises from Néel collective magnetic relaxation. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, **5(5)**: 7521.
- [31] WANG F, LI X, CHEN Z, *et al.* Efficient low-frequency microwave absorption and solar evaporation properties of γ -Fe₂O₃ nanocubes/graphene composites. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**: 126676.
- [32] PRODROMAKIS T, PAPAVALASSILIOU C. Engineering the Maxwell-Wagner polarization effect. *Applied Surface Science*, 2009, **255(15)**: 6989.
- [33] YIN P, ZHANG L, JIANG Y, *et al.* Recycling of waste straw in sorghum for preparation of biochar/(Fe,Ni) hybrid aimed at significant electromagnetic absorbing of low-frequency band. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, **9(6)**: 14212.
- [34] PENG H, MA X, LIU C, *et al.* Facile fabrication of indium tin oxide/nanoporous carbon composites with excellent low-frequency microwave absorption. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **889**: 161636.
- [35] MA Z, ZHANG Y, CAO C, *et al.* Attractive microwave absorption and the impedance match effect in zinc oxide and carbonyl iron composite. *Physica B-Condensed Matter*, 2011, **406**: 4620.

补充材料:

CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄-CNTs 复合材料低频吸波性能研究

陈海燕¹, 唐志鹏¹, 尹良君¹, 张林博¹, 徐鑫²

(1. 电子科技大学 电子科学与工程学院, 国家电磁辐射控制材料工程技术中心, 多频谱吸波材料与结构教育部重点实验室, 成都 611731; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

S1 实验材料与试剂

羰基铁粉(C₃FeO₅, 粒径 1~5 μm, 南宫市大光焊接材料有限公司), 硅烷偶联剂(KH550, 鼎海塑胶化工有限公司), 一水柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O, AR, 上海阿拉丁生化科技有限公司), 四水氯化锰 (MnCl₂·4H₂O)、氯化锌 (ZnCl₂)、九水氯化铁 (FeCl₃·9H₂O)、氢氧化钠(NaOH)均产自国药集团试剂有限公司, AR 级。

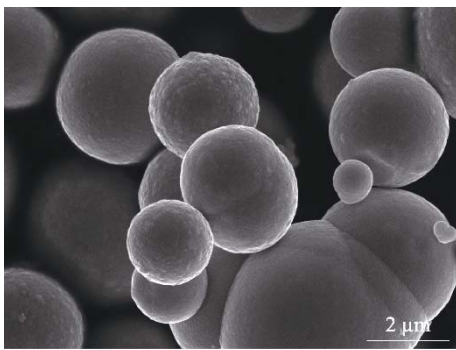


图 S1 羰基铁粉原料 SEM 图像

Fig. S1 SEM image of carbonyl iron powder raw materials

S2 EDS mapping 分析

图 S2 为样品 CFC3 的 EDS 图谱分析, 结果证实了所有实验元素在样品中的存在, 这些 C、Fe、Mn、Zn 元素在扫描面上均匀的分布, 截面上的元素含量也近似满足实验过程中的物料比。这一结果与 XRD 图片 (图 S3) 分析一致, 证明粉末样品的成功制备。

S3 CIPs@Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ 复合材料在不同物料比下的电磁性能

通过与文章相同的实验方法, 不添加碳纳米管, 得到羰基铁粉@锰锌铁氧体复合材料, 锰锌铁氧体在复合材料中质量分数为 5%、10%和 15%, 得到样品分别命名为 CF5、CF10 和 CF15。

图 S4 中可以看出, 单一 MnZn 铁氧体的包覆也能一定程度上提高体系的介电常数, 归因于材料异质结的界面极化与缺陷诱导的偶极极化, 但电磁参数变化无明显规律, 不容易调控。

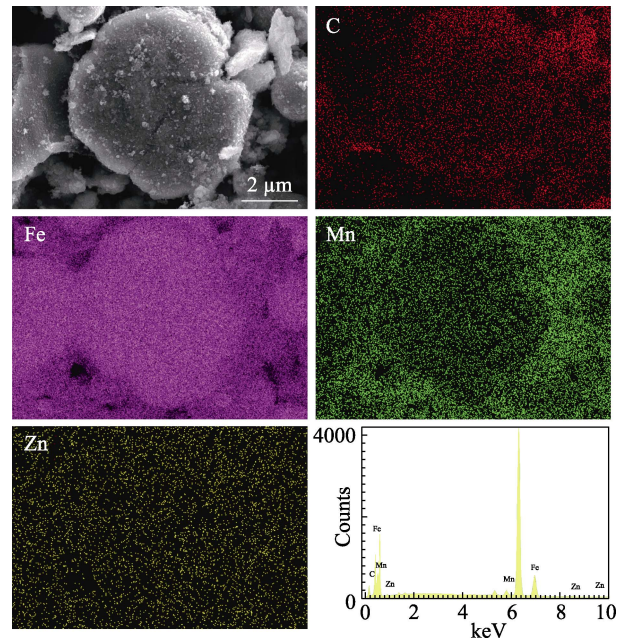


图 S2 样品 CFC3 的 EDS mapping 图谱

Fig. S2 EDS mappings of CFC3

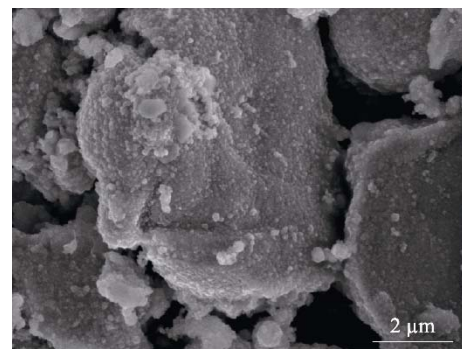


图 S3 样品 CF10 的 SEM 照片

Fig. S3 SEM image of CF10

S4 CIP-F/CNTs 复合材料不同物料比下电磁性能

取 CIP-F 与 MWCNTs 置于石英研钵中研磨 15 min 混合, 碳纳米管在复合材料中质量分时分别为 1%、2%与 3%, 得到的样品分别命名为 CIP/C1、CIP/C2 和 CIP/C3。样品的 SEM 照片与电磁参数分别如图 S5 和 S6 所示。

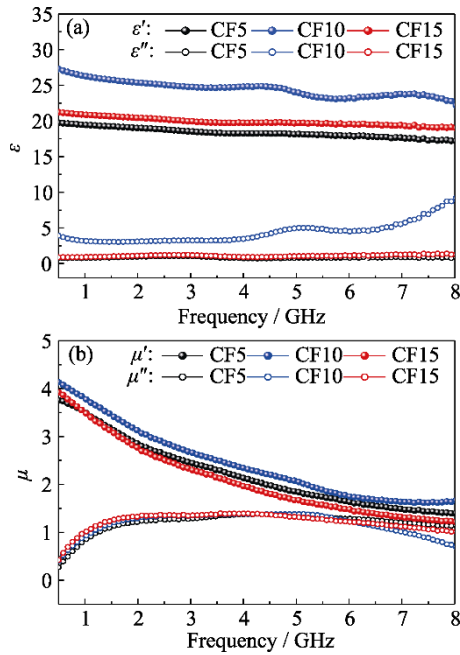


图 S4 CF5、CF10 及 CF15 电磁参数
Fig. S4 Electromagnetic parameters of CF5, CF10, and CF15

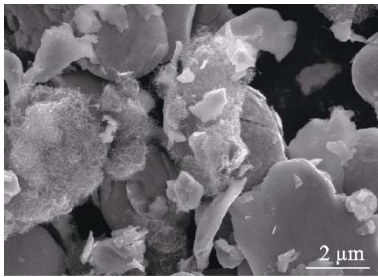


图 S5 样品 CIP/C3 的 SEM 照片
Fig. S5 SEM image of CIP/C3

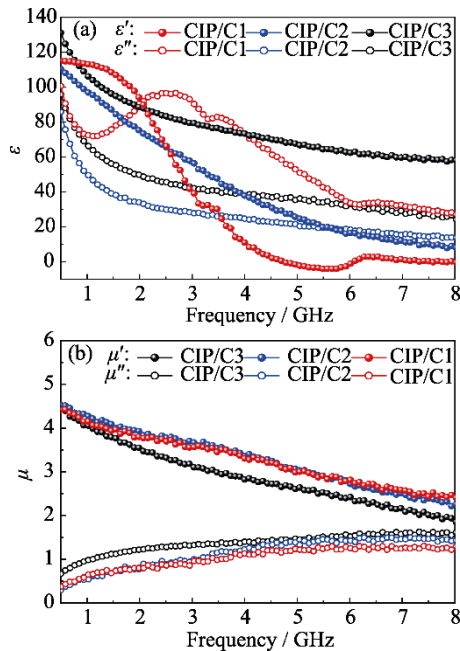


图 S6 CIP/C1、CIP/C2 和 CIP/C3 的电磁参数
Fig. S6 Electromagnetic parameters of CIP/C1, CIP/C2, and CIP/C3

图 S5 中看出碳纳米管仍处于大块的团聚状态, 较差的分散性与缺少绝缘材料的抑制使得体系获得良好的导电性, 进而具有很高的介电损耗, 如图 S6 所示, 这显然不利于材料的阻抗匹配。

S5 磁滞回线

在室温下, 使用振动样品磁强计 (VSM, LakeShore7404) 表征样品的磁性, 绘制了样品 CIP-F、CFC3、CF10 和 CIP/C 的磁滞回线。如图 S7 所示。

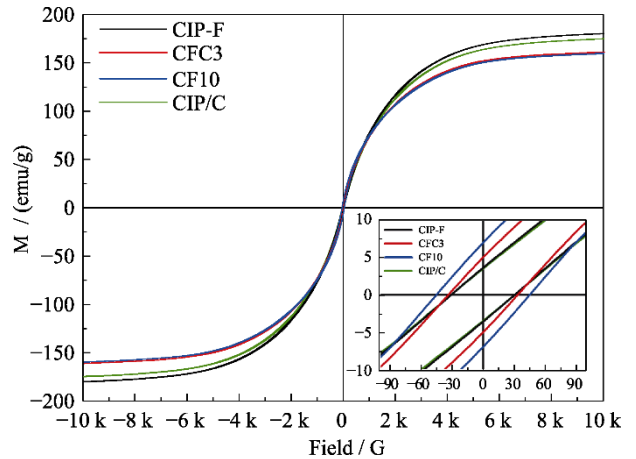


图 S7 CIP-F、CFC3、CF10 和 CIP/C 磁滞回线
Fig. S7 Hysteresis Loops of CIP-F, CFC3, CF10, and CIP/C

可以看出, 相较于 CIP-F, 仅在其表面生长质量分数为 10% 锰锌铁氧体的 CF10, 材料的饱和磁化强度 M_s 从 175 emu/g 下降到 160 emu/g, 说明包覆铁氧体材料对羰基铁粉磁性影响较小, 材料仍然能保持较强的磁性。比较 CFC0 和 CFC3 可知, 磁滞回线几乎重合, 说明碳纳米管的加入几乎不影响材料体系磁性, 这可能是因为碳纳米管在体系中含量较少且分散均匀, 同理 CIP/C 的磁性与 CIP-F 相近。观察中心处的局部放大图, 可以发现材料的矫顽力 H_c 均不超过 50 G, 表现出良好的软磁特性, 这使得材料在动态电磁场下能保持较高的磁导率。