



核壳结构铁/碳化铁@碳@聚苯胺多相复合吸波材料的制备及吸波性能

杨 越,朱曜峰

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为优化磁性材料的阻抗匹配特性,获得高性能复合吸波材料,以四氧化三铁(Fe_3O_4)为原料,采用氧化自聚合法和限氧热处理工艺制备铁/碳化铁@碳($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C$)纳米粒子,并以苯胺(Aniline, AN)为单体,通过原位聚合法制备具有核壳结构的铁/碳化铁@碳@聚苯胺($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C@\text{PANI}$)多相复合吸波材料;通过扫描电镜、透射电子显微镜、X射线衍射仪、拉曼光谱仪等对该复合吸波材料的形貌与结构进行表征,并采用矢量网络分析仪对复合材料的电磁参数进行测试,分析不同苯胺添加量对复合材料吸波性能的影响。结果表明:当 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C$ 与AN的质量比为1:1.5时,所制备的 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C@\text{PANI}$ 复合材料具有优异的吸波性能;当在石蜡介质中的质量分数为20%、厚度为2.09 mm时,最小反射值达到-63.44 dB,有效吸收频带宽度为3.50 GHz(13.90~17.40 GHz)。该结果为多相复合吸波材料的结构设计和阻抗匹配特性优化提供了新思路。

关键词: 核壳结构;介电损耗;异质界面;阻抗匹配;吸波性能

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)09-0550-10

引文格式: 杨越,朱曜峰. 核壳结构铁/碳化铁@碳@聚苯胺多相复合吸波材料的制备及吸波性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):550-559.

Reference Format: YANG Yue, ZHU Yaofeng. Preparation and microwave-absorbing properties of core-shell $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C@\text{polyaniline}$ multiphase microwave-absorbing materials[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(5): 550-559.

Preparation and microwave-absorbing properties of core-shell $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C@\text{polyaniline}$ multiphase microwave-absorbing materials

YANG Yue, ZHU Yaofeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To optimize the impedance matching characteristics of magnetic materials and obtain composite microwave-absorbing materials with high-performance, with ferric oxide (Fe_3O_4) as raw material, iron/iron carbide@carbon ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C$) nanoparticles were prepared by oxidative self-polymerization and oxygen-limited heat treatment process, and with aniline (AN) as monomer, iron/iron carbide@carbon@polyaniline ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C@\text{PANI}$) multiphase composite microwave-absorbing materials with core-shell structure were prepared by in situ polymerization. The morphology and structure of the composite microwave-absorbing materials were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffractometer and Raman spectrometer, and the electromagnetic

收稿日期: 2023-01-06 网络出版日期: 2023-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503183)

作者简介: 杨 越(1996—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事吸波材料方面的研究。

通信作者: 朱曜峰, E-mail: yfzhu@zstu.edu.cn

parameters of the composites were tested by vector network analyzer to analyze the effects of different aniline additions on the microwave-absorbing properties of the composites. The results show that the prepared $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}@\text{PANI}$ composite has excellent microwave-absorbing performance when the mass fraction of $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ and aniline is 1:1.5, and its minimum reflection value (R_L) reaches -63.44 dB and the effective absorption band (EAB) width is 3.50 GHz ($13.90\sim 17.40$ GHz) at a mass fraction of 20% in paraffin and a thickness of 2.09 mm. The results of this paper provide a new idea for the optimization of structural design and impedance matching characteristics of multiphase composite microwave-absorbing materials.

Key words: core-shell structure; dielectric loss; heterogeneous interface; impedance matching; microwave absorption property

0 引言

电磁波因具有宽频谱的独特优势,广泛应用于移动网络、高速处理器、雷达宽带及卫星等电子通信技术中^[1-2]。然而,由电磁波传输产生的电磁辐射与干扰问题,不仅严重危害人体健康,也影响电子产品的耐用性及正常运行^[3-4]。吸波材料可将电磁波转化为热能或者其他形式的能量,从而达到衰减电磁波的目的^[5-6]。理想的吸波材料应具备厚度薄、质量轻、吸收频带宽以及吸收能力强的特点^[7-8]。

磁性材料具有磁导率高以及成本低廉等优势,在吸波材料领域备受关注^[9-10]。由于密度大、阻抗匹配性差和损耗机制单一的特性,单组分磁性材料难以满足目前对吸波材料“薄、轻、宽、强”的实际需求。目前,通过引入碳材料构建磁性/碳材料复合材料体系,并通过结构设计赋予体系多重损耗机制,达到改善磁性材料吸波性能的目的。Du等^[11]采用原位聚合法与高温碳化法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合材料;当试样在石蜡中的质量分数为20%、厚度为 2.00 mm时,其最小反射损耗为 -20.00 dB,有效吸收频宽为 2.50 GHz。研究发现,碳组分的引入以及合理的结构设计,虽赋予了磁性材料多重损耗机制,但碳组分的介电能力有限,难以解决阻抗匹配性差的问题,往往导致复合材料吸收强度偏低^[12]。

聚苯胺(Polyaniline, PANI)是一种具有环境稳定性好、密度低、导电特性可控的本征型导电聚合物。PANI因其导电特性的可调节及稳定性,能够有效地改善复合材料的阻抗匹配特性,在吸波领域得到了广泛的关注^[13-14]。Tan等^[15]采用水热法制备了 $\text{FeCo}@\text{C}$ 材料,并通过原位聚合法将PANI负载于 $\text{FeCo}@\text{C}$ 表面,制备了 $\text{FeCo}@\text{C}/\text{PANI}$ 复合吸波材料;当试样厚度为 1.70 mm时,在频率 17.16 GHz处的最小反射损耗为 -33.86 dB,有效

吸收带宽达到 5.30 GHz。研究表明,第三相介电组分PANI的引入能够增加材料相的多样性,不同相之间的异质界面会产生界面极化,有利于增强材料的介电能力,改善体系的阻抗匹配特性,进而提高吸波性能^[16]。

本文采用溶剂热法、氧化自聚合法制备铁/碳化铁@碳($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$)复合材料,并以苯胺(Aniline, AN)为单体,通过原位聚合法制备铁/碳化铁@碳@聚苯胺($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}@\text{PANI}$)多相复合吸波材料,通过第三相介电组分的引入,对 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 进行组分调控与结构设计,构筑梯度阻抗匹配层,优化材料体系的阻抗匹配特性,提高其吸波性能。多维度地表征复合材料的形貌与结构,并采用矢量网络分析仪测试复合材料的电磁参数,着重探讨PANI引入量对复合材料体系吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

无水三氯化铁(FeCl_3 , 99.9%)、盐酸多巴胺(DA, AR)、Tris缓冲液(pH值8.5, 10 mmol/L)和苯胺(AN, AR)购自上海阿拉丁生化试剂有限公司;无水乙酸钠(NaOAc , 99%)、过硫酸铵(APS, 98%)、聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP-K30, AR)、乙二醇(EG, AR)和柠檬酸钠(Na_3Cit , 98%)购自上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(EtOH , AR),购自杭州高晶精细化工有限公司;盐酸(HCl , 37%),购自杭州双林化工试剂有限公司;实验所用水均为实验室自制去离子水。

1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201N, 上海科晓科学仪器有限公司);恒温鼓风干燥箱(9023A, 上海精宏实验设备有限公司);管式炉(CVD-6-12TFC, 南阳大地电气

设备有限公司);低温恒温水槽(HH-101B,杭州耀博生物科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Fe/Fe₃C@C 的制备

采用溶剂热法制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒^[17],具体方法如下:将 0.65 g 氯化铁和 0.20 g 无水柠檬酸钠加入 40 mL 乙二醇中,搅拌 30 min,之后加入 1.20 g 无水乙酸钠并继续搅拌 30 min,待完全溶解后转移至 100 mL 反应釜中,并在 200 °C 下反应 10 h,获得的产物使用乙醇与去离子水多次离心洗涤,然后置于烘箱 60 °C 干燥 24 h,制得 Fe₃O₄ 纳米颗粒。

将 200 mg Fe₃O₄ 分散于 100 mL 10 mmol/L Tris 缓冲溶液中(pH 值 8.5),再向溶液中加入 200 mg 盐酸多巴胺并机械搅拌 36 h,经多次去离子水冲洗磁选,烘干得到产物 Fe₃O₄@PDA,将产物在氮气氛围中以不同热处理温度碳化 1 h,制备得到 Fe/Fe₃C@C。

1.2.2 Fe/Fe₃C@C@PANI 的制备

采用原位聚合法制备 Fe/Fe₃C@C@PANI 复合材料,具体如下:取 200 mg Fe/Fe₃C@C 分散于 50 mL 去离子水中,然后加入 100 mg 聚乙烯吡咯烷酮 K30,超声 30 min,记为 A 液。之后取 196 μL 的苯胺溶于 40 mL 的 0.5 mol/L HCl 溶液中,冷却至 0 °C,记为 B 液。将与苯胺摩尔质量之比为 1:1 的过硫酸铵溶解于 10 mL 的 HCl 之中,冷却至 0 °C,记为 C 液。将 A、B、C 三种溶液在 0 °C 条件下混合搅拌 24 h,得到深绿色沉淀物。去离子水及乙醇多次洗涤,得到产物 Fe/Fe₃C@C@PANI,将 Fe/Fe₃C@C 与苯胺的质量比为 1:0.5、1:1 和 1:1.5 的试样分别记为 FCP1-0.5、FCP1-1 和 FCP1-1.5。

1.3 测试与表征

分别使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS Sigma 300)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200X)表征分析材料的表面形貌和微结构;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 discover, Bruker)分析试样的晶型结构(测试范围为 10°~80°,扫描速度为 5(°)/min);采用激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Roman, ThinVia)表征试样的分子结构(发射波长为 532 nm,测试范围为 2000~1000 cm⁻¹);采用美国热电公司生产的傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet 5700)分析试样表面化学基团(KBr 压片法,测试范围为 4000~500 cm⁻¹);采用振动样品磁强计(VSM, LakeShore 7404)测试材料磁性能;采用美国 Keysight 公司生产的矢量网络分析仪

(N5222A)测试试样的电磁参数(同轴法,以石蜡为介质,试样在石蜡中的质量分数为 20%,通过模具压制内径 3.04 mm、外径 7.00 mm 的同轴圆环,测试频率为 2.00~18.00 GHz)。

2 结果与讨论

2.1 Fe/Fe₃C@C@PANI 复合材料的结构特性

图 1 为 Fe/Fe₃C@C 和 FCP 试样的 SEM 图。由图 1 可知,当 Fe/Fe₃C@C 与 AN 的质量比为 1:0.5 时,PANI 原位聚合生长在 Fe/Fe₃C@C 试样表面,但包覆量较为稀疏;随着 AN 添加量的增加,PANI 较为均匀包覆在 Fe/Fe₃C@C 表面,复合粒子粒径增大且表面更为粗糙。以上结果表明:PANI 导电聚合物通过原位聚合生长于 Fe/Fe₃C@C 试样表面,可实现复合粒子介电性能的有效调控,并有望优化 FCP 复合材料的阻抗匹配特性,提高材料吸波性能^[18]。

图 2 为 Fe/Fe₃C@C 和 FCP1-1.5 试样的 TEM 图。由图 2(a)和图 2(b)可知,Fe/Fe₃C@C 试样呈现典型的核壳结构,碳层均匀存在于复合粒子外层,而碳壳层的存在一定程度上保护了磁性粒子在酸性条件下的稳定性^[19];从图 2(c)和图 2(d)可知,PANI 完整包覆在 Fe/Fe₃C@C 试样表面,且壳层厚度有所增加。

图 3 为 Fe/Fe₃C@C、PANI 及 FCP 试样的 XRD 图。由图 3 可知,Fe/Fe₃C@C 试样在 37.6°、43.7°、44.6°、44.9°、45.8°、64.5°和 70.8°处出现衍射峰,其中:44.6°和 64.5°处的衍射峰对应 Fe(110)和(200)晶面的特征衍射峰(JCPDS 85-1410),37.6°、43.7°、44.9°、45.8°和 70.8°处的衍射峰对应 Fe₃C(121)、(102)、(031)、(112)和(123)晶面的特征衍射峰(JCPDS 85-1317);PANI 试样在 20.3°和 25.2°处出现了宽衍射峰,分别是材料内部垂直和平行排列的 PANI 长链结构,但峰形较宽,强度较弱,表明 PANI 的有序结晶结构并不完善^[20]。FCP 试样同时出现了 Fe/Fe₃C@C 和 PANI 的特征衍射峰,表明 FCP 试样合成过程并未对 Fe/Fe₃C@C 的结构产生影响;随着 AN 添加量的增加,FCP 复合材料中 Fe/Fe₃C@C 的衍射峰强度略有降低,这是包覆在试样表面的 PANI 层厚度的增加所致。

图 4(a)为 Fe/Fe₃C@C、PANI 和 FCP 试样的 FT-IR 图。由图 4(a)可知,PANI 试样位于 3447 cm⁻¹处的伸缩振动峰属于芳香胺中 N—H 键^[21];醌环和苯环中 C=C 双键的伸缩振动对应的吸收

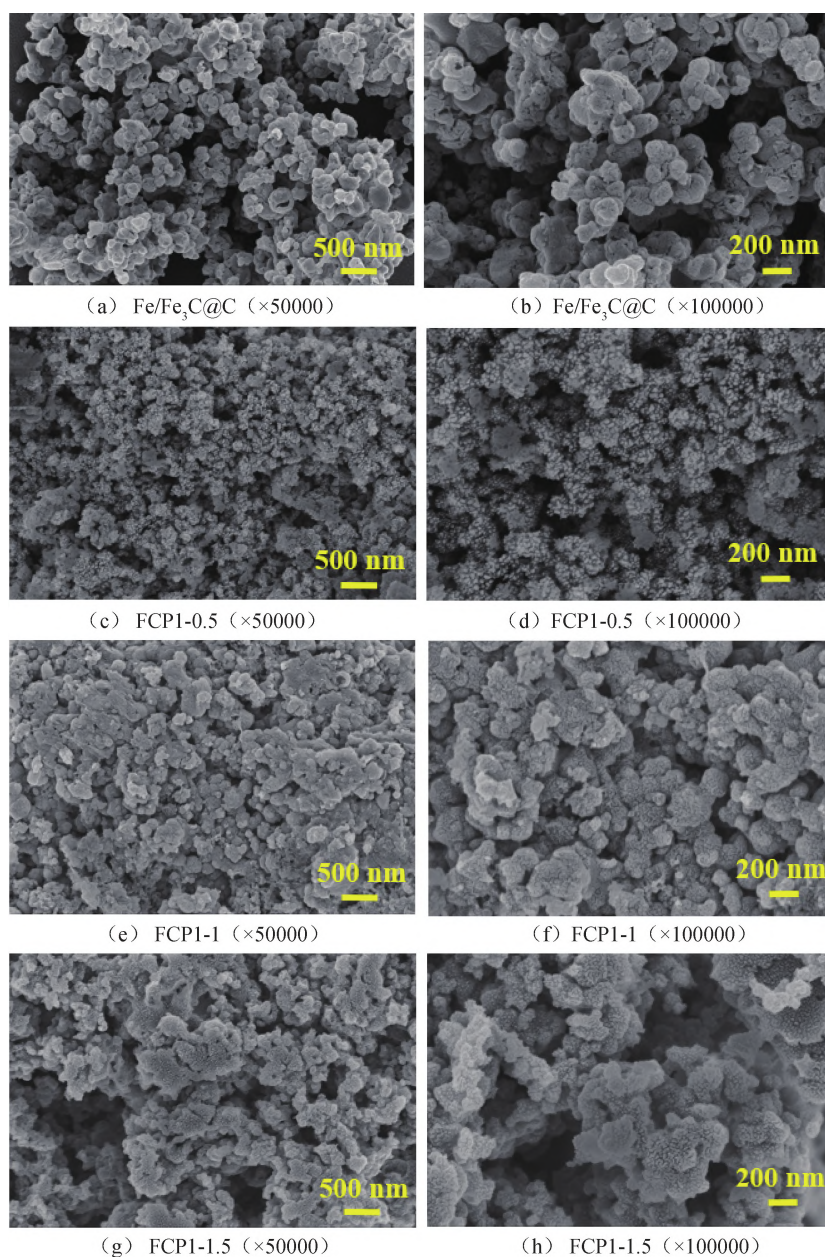
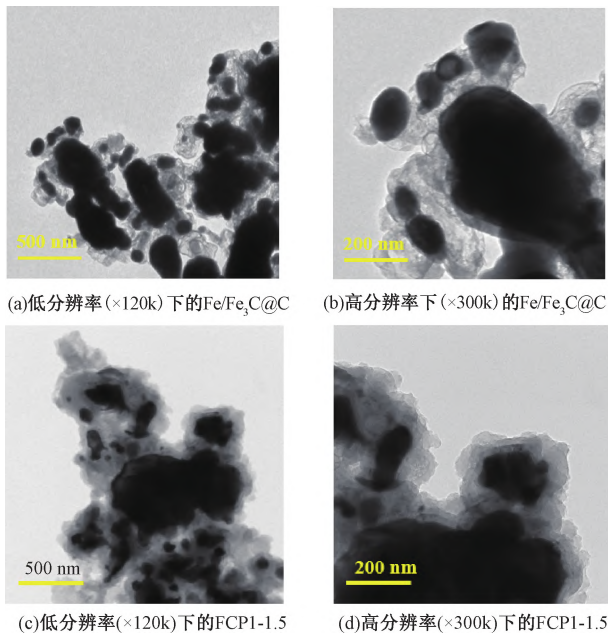


图 1 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 和 FCP 试样在不同倍率下的 SEM 图

峰分别出现在 1575 cm^{-1} 和 1487 cm^{-1} 处^[22]; 位于 1298 cm^{-1} 处的吸收峰归因于芳香胺之中 C—N 键的伸缩振动; 1245 cm^{-1} 处所显示的吸收峰属于芳香环中 C—N⁺ 键的伸缩振动, 该结果表明所制备的 PANI 为掺杂态结构^[23]; 1142 cm^{-1} 处显示的吸收峰归因于苯环中 N=Q=N 的伸缩振动。FCP 试样呈现典型的 PANI 的特征吸收峰, 在 590 cm^{-1} 处观察到的红外吸收峰可能是 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 中 Fe—O 伸缩振动特征吸收峰^[24], 这表明 PANI 成功包覆在 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 表面。采用 Raman 对 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 、PANI 和 FCP 试样的微结构做进一步分析, 结果如图 4(b) 所示。 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 试样在 1351 cm^{-1} 和

1580 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于碳材料的 D 带和 G 带(见图 4(b)), 通常, D 带被认为由无序碳结构和缺陷引起, G 带是由环和链上碳原子 sp^2 原子对面内伸展^[25]; PANI 试样在 1167 cm^{-1} 和 1217 cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于苯环中 C—H 键弯曲振动和醌环中 C—N 键伸缩振动^[26], 1491 cm^{-1} 和 1601 cm^{-1} 的峰分别归因于醌环的 C=N 和苯环的 C—C 键伸缩振动^[27]。FCP 试样则同时出现了 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 和 PANI 试样特征峰, 且吸收峰略向较低频率移动, 这可能是由于 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 和 PANI 组分间存在 π - π 共轭相互作用而引起的红移现象^[28]。

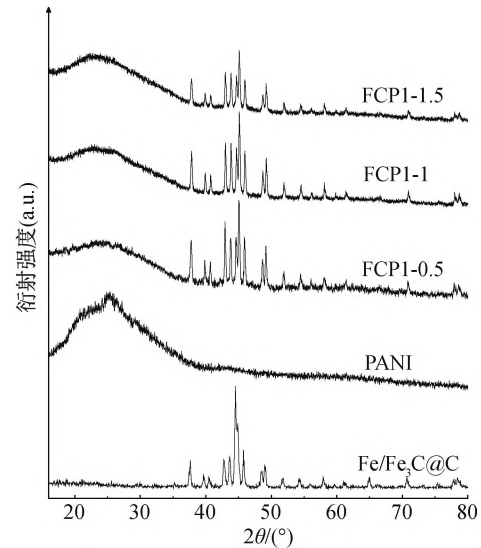
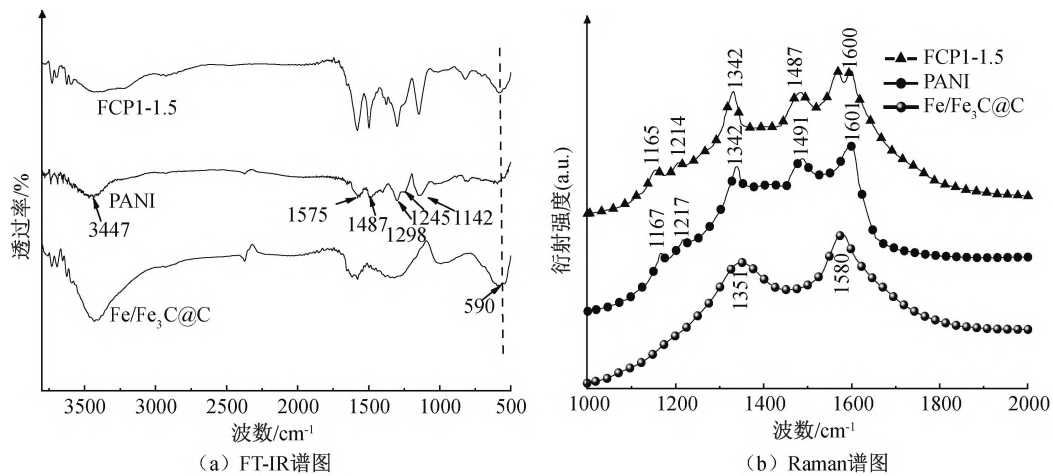
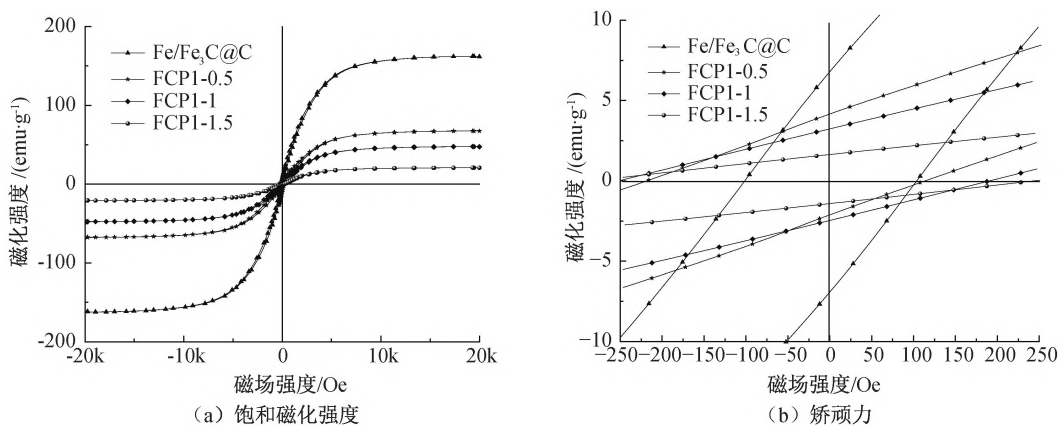
图 5 为 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$ 和 FCP 试样的磁滞回线。

图2 Fe/Fe₃C@C 和 FCP1-1.5

试样在不同倍率下的 TEM 图

由图 5(a)可知,Fe/Fe₃C@C、FCP1-0.5、FCP1-1 和 FCP1-1.5 试样的饱和磁化强度 (M_s) 分别为 161.8、67.4、47.5 emu/g 和 20.7 emu/g。在试样

合成过程中,苯胺单体添加量的增加,使 FCP 试样非磁性 PANI 组分含量增加,从而使其 M_s 降低。由图 5(b)可知,Fe/Fe₃C@C、FCP1-0.5、FCP1-1 和 FCP1-1.5 试样的矫顽力 (H_c) 分别为 103.1、164.8、220.6 Oe 和 265.1 Oe。

图3 Fe/Fe₃C@C、PANI 以及 FCP 试样的 XRD 谱图图4 Fe/Fe₃C@C、PANI 和 FCP1-1.5 试样的 FT-IR 及 Raman 谱图图5 Fe/Fe₃C@C 和 FCP 试样的磁滞回线

2.2 Fe/Fe₃C@C@PANI 复合材料的吸波性能

试样的反射损耗特性(R_L)通常可根据传输线理论进行评价,如式(1)~(2)所示:

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

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

其中: Z_0 和 Z_{in} 分别为自由空间阻抗和复合材料的输入阻抗, Ω ; ϵ_r 和 μ_r 分别代表材料的相对介电常数和相对磁导率; f 为输入电磁波频率,Hz; d 为厚度,m; c 为真空中的光速,m/s。

图6为Fe/Fe₃C@C和不同FCP试样的反射损耗图。从图6中可以看出:与Fe/Fe₃C@C试样相比,FCP复合材料试样的吸波性能得到显著提高,其中:FCP1-1.5试样厚度为2.09 mm时,在频率为15.65 GHz处的最小反射损耗达到-63.44 dB,其有效吸收频宽为3.50 GHz(13.90~17.40 GHz,反射损耗小于-10.00 dB)。

2.3 Fe/Fe₃C@C@PANI 复合材料的电磁参数分析

图7为Fe/Fe₃C@C和FCP试样在频率2.00~18.00 GHz范围内的介电常数和磁导率的实部(ϵ' 、 μ')和虚部(ϵ'' 、 μ'')值。从图7(a)和图7(b)可知,与Fe/Fe₃C@C试样相比,FCP试样的 ϵ' 和 ϵ'' 值均明显增大,且随着制备FCP试样的苯胺添加量增加, ϵ' 和 ϵ'' 值均得到提高,这可能是由于导电

PANI组分有效提高了FCP复合材料的介电性能。由图7(c)和图7(d)可知,与Fe/Fe₃C@C试样相比,FCP试样的 μ' 和 μ'' 都略有降低,表明导电PANI组分一定程度上有利于FCP复合材料电磁损耗的平衡。图8为Fe/Fe₃C@C和FCP试样的损耗曲线。由试样的介电损耗曲线(图8(a))可知,FCP试样的介电损耗值明显高于Fe/Fe₃C@C试样,且FCP1-1.5显示最高的 $\tan \delta_e$ 值,表明其具有最佳的介电损耗能力。磁损耗曲线(图8(b))显示:FCP1-1.5试样呈现明显的共振峰,这可能是由自然共振及交换共振导致^[29];试样的 μ'' 在某些频率出现负值,这可能是电子移动产生磁能辐射所导致^[30]。

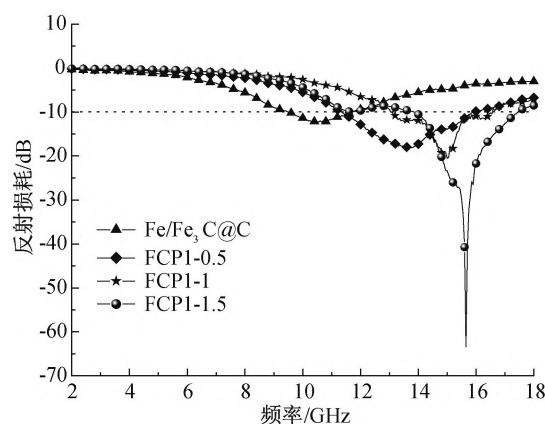


图6 Fe/Fe₃C@C和FCP试样的反射损耗图

引入德拜弛豫理论,揭示吸波材料的介电损耗及极化弛豫机制^[31],由方程式(3)表示:

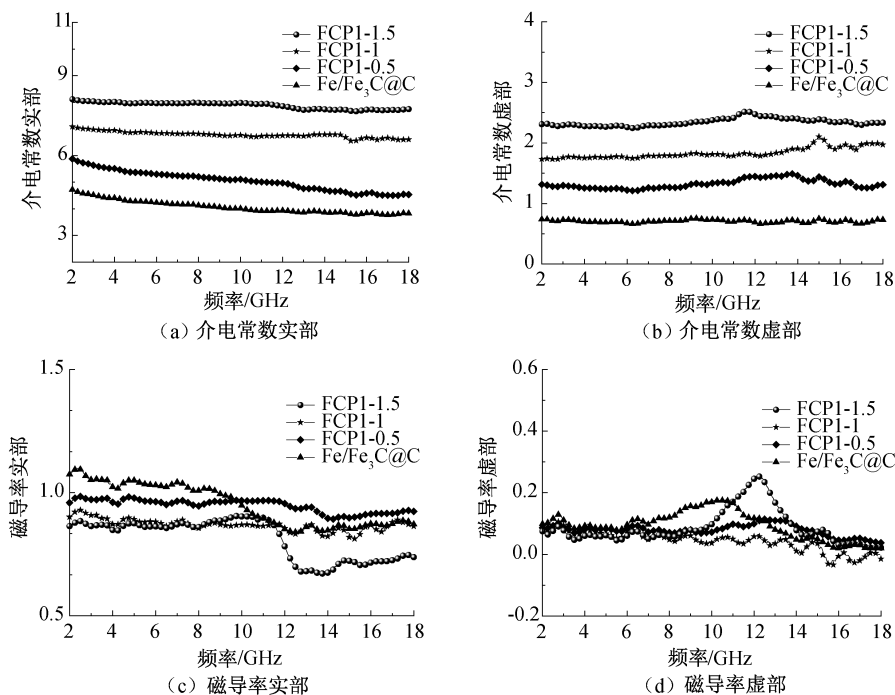
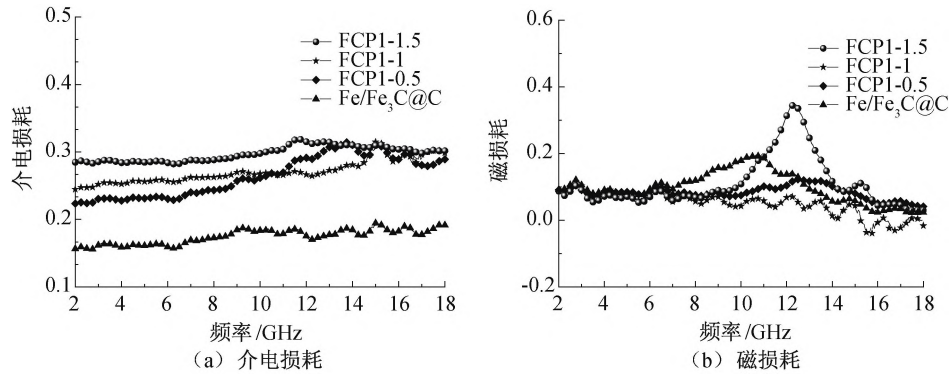


图7 Fe/Fe₃C@C和FCP试样的电磁参数

图8 Fe/Fe₃C@C和FCP试样的损耗曲线

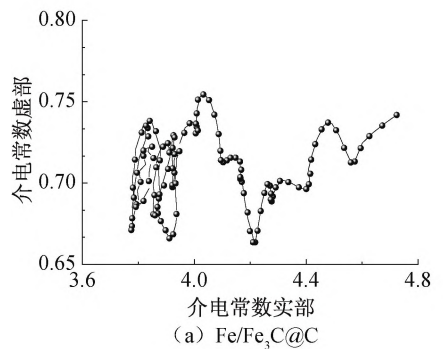
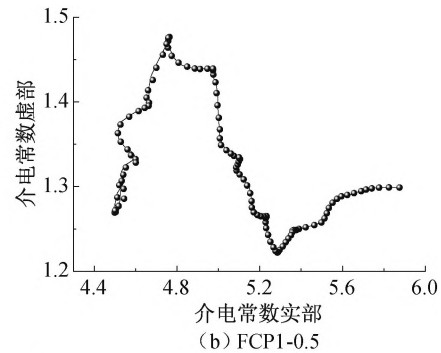
$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j2\pi f\tau} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

其中: ϵ_r 为复介电常数, ϵ_∞ 为静态介电常数, ϵ_s 为相对介电常数, τ 为弛豫周期。复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 可以表示为:

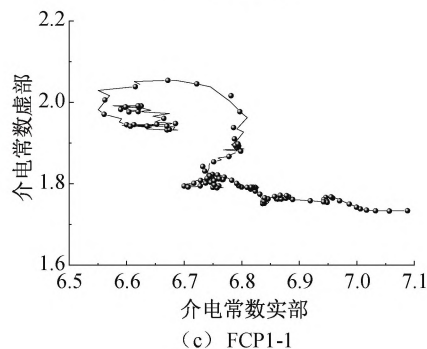
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{2\pi f\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (5)$$

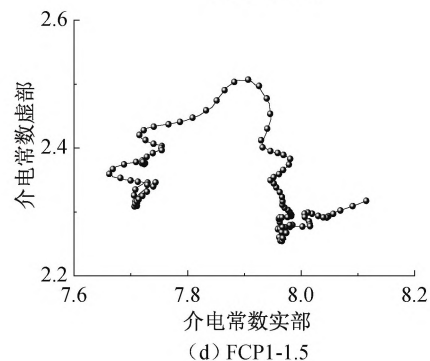
根据式(4)和式(5)可以推导出 ϵ' 和 ϵ'' 的关系,

(a) Fe/Fe₃C@C

(b) FCP1-0.5



(c) FCP1-1



(d) FCP1-1.5

图9 Fe/Fe₃C@C和FCP试样的 Cole-Cole 曲线

吸波材料的吸波性能主要取决于其阻抗匹配特性以及电磁波衰减能力,理想吸波材料的输出阻抗与自由空间阻抗相同,即 $|Z_{in}/Z_0|$ 值为1,此时吸波体可达到对入射电磁波实现零反射^[34]。Fe/Fe₃C@C及不同FCP试样的阻抗匹配特性曲线(见图10

如式(6):

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (6)$$

图9为Fe/Fe₃C@C及不同FCP试样的 Cole-Cole 曲线。从图9可以看出,试样均出现多个近似半圆的弧形曲线和且部分试样末端呈拖尾直线,近似半圆的弧形曲线表明其具有多种极化弛豫现象,这归因于试样表面基团以及多组分之间丰富异质界面产生的极化效应^[32];此外,Cole-Cole 曲线拖尾直线表明存在传导损耗^[33]。

(a)显示:Fe/Fe₃C@C试样的整体阻抗匹配偏离于1,表明其阻抗匹配特性较差;相较于其他试样,FCP1-1.5试样整体的阻抗匹配值更接近于1,表明FCP1-1.5具有更优异的阻抗匹配特性,与其具有最优异的吸波性能结果相符。衰减系数 α (由式(7)计

算)用于评估吸收体对电磁波能量的衰减能力^[35]。FCP试样的 α 值均高于Fe/Fe₃C@C,表明FCP试样的电磁波衰减能力更强(见图10(b))。其中,FCP1-1.5试样具有最高的 α 值。因此,从阻抗匹配特性和衰减能力两个方面进行综合考量,FCP1-1.5

试样具有最优异的吸波性能。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}} \quad (7)$$

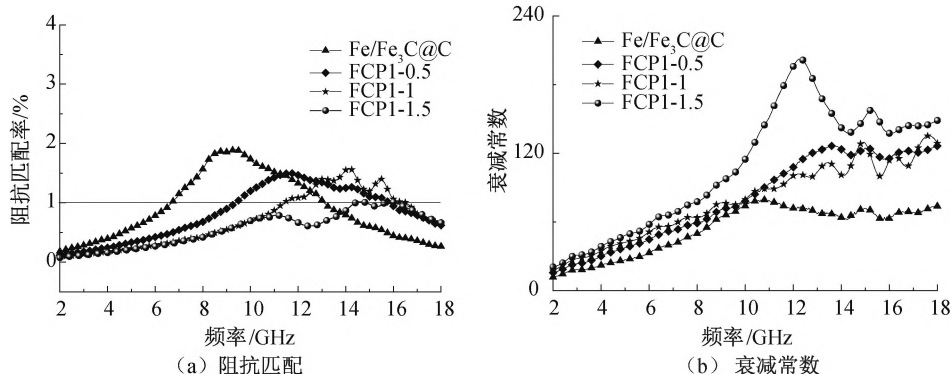


图10 Fe/Fe₃C@C和FCP试样的阻抗匹配和衰减常数曲线

3 结论

为开发高性能吸波材料,本文以Fe₃O₄为原料,通过溶剂热法、氧化自聚合法和原位聚合法制备具有核壳结构的Fe/Fe₃C@C@PANI多相复合吸波材料;分析第三相PANI引入量对吸波性能的影响,并对材料结构、电磁参数、阻抗匹配及衰减常数进行分析,探究其吸波机理。所得主要结论如下:

a) Fe/Fe₃C@C@PANI复合材料呈典型的核壳结构,磁性材料很好地被包覆于介电材料之中。材料各个组分之间存在丰富的异质界面及缺陷,产生偶极极化、界面极化和电子极化等多种极化效应。

b) 第三相PANI组分的引入,提高了材料介电损耗能力,引发了电磁多重损耗的协同效应,优化了材料的阻抗匹配。

c) Fe/Fe₃C@C@PANI复合材料(Fe/Fe₃C@C与苯胺质量比为1:1.5)在石蜡介质中的质量分数为20%、厚度为2.09 mm时,试样在频率为15.65 GHz处最小反射损耗达到-63.44 dB,有效吸收带宽为3.50 GHz(13.90~17.40 GHz)。

参考文献:

- [1] Shukla V. Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(5): 1640-1671.
- [2] Houbi A, Aldashevich Z A, Atassi Y, et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review [J]. Journal of Magnetism and Magnetic

Materials, 2021, 529(7): 167839-167863.

- [3] Meng X, He L, Liu Y Q, et al. Carbon-coated defect-rich MnFe₂O₄/MnO heterojunction for high-performance microwave absorption[J]. Carbon, 2022, 194(7): 207-219.
- [4] 刘顺华, 郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 213-217.
- [5] Xiang Z N, Wang Y Q, Yin X M, et al. Microwave absorption performance of porous heterogeneous SiC/SiO₂ microspheres [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(1): 138742-138757.
- [6] Wang Y Y, Zhu J L, Li N, et al. Carbon aerogel microspheres with in-situ mineralized TiO₂ for efficient microwave absorption[J]. Nano Research, 2022, 15(4): 7723-7730.
- [7] Yang D, Tao J R, Yang Y, et al. Robust microwave absorption in silver-cobalt hollow microspheres with heterointerfaces and electric-magnetic synergism: Towards achieving lightweight and absorption-type microwave shielding composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 138(3): 245-255.
- [8] 方源. 碳基吸波材料的制备与电磁性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022: 1-17.
- [9] Yuan M Y, Zhao B, Yang C D, et al. Remarkable magnetic exchange coupling via constructing Bi-magnetic interface for broadband lower-frequency microwave absorption[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(33): 2203161-2203174.
- [10] Li S S, Tang X W, Zhang Y W, et al. Corrosion-resistant graphene-based magnetic composite foams for efficient electromagnetic absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(6): 8297-8310.

- [11] Du Y C, Liu W 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.
- [12] Cheng J Y, Zhang H B, Xiong Y F, et al. Construction of multiple interfaces and dielectric/magnetic heterostructures in electromagnetic wave absorbers with enhanced absorption performance: A review[J]. Journal of Materiomics, 2021, 7(6): 1233-1263.
- [13] 郑鹏轩, 张婕妤, 田晓茜, 等. 聚苯胺复合吸波材料的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(3): 25-28.
- [14] Wei H W, Dong J D, Fang X J, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/polyaniline (PANI) sandwich intercalation structure composites constructed for microwave absorption[J]. Composites Science and Technology, 2019, 169(1): 52-59.
- [15] Tan R Y, Zhou F K, Chen P, et al. PANI/ FeCo @C composite microspheres with broadband microwave absorption performance[J]. Composites Science and Technology, 2022, 218(2): 109143-109154.
- [16] Lv H L, Yang Z H, Pan H G, et al. Electromagnetic absorption materials: Current progress and new frontiers[J]. Progress in Materials Science, 2022, 127(6): 100946-101005.
- [17] Liu J, Sun Z K, Deng Y H, et al. Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2009, 48(32): 5875-5879.
- [18] Li X, Yu L M, Zhao W K, et al. Prism-shaped hollow carbon decorated with polyaniline for microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379(1): 122393-122417.
- [19] Manna K, Srivastava S K. Fe_3O_4 @carbon@polyaniline trilaminar core-shell composites as superior microwave absorber in shielding of electromagnetic pollution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10710-10721.
- [20] Liu Q, Cheng Z P, Qian J, et al. A core@double shell-structured PBO composite with excellent dielectric properties and high heat resistance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(18): 11195-11204.
- [21] Zhang M, Ling H L, Ding S Q, et al. Synthesis of CF@PANI hybrid nanocomposites decorated with Fe_3O_4 nanoparticles towards excellent lightweight microwave absorber[J]. Carbon, 2021, 174(4): 248-259.
- [22] 杨汶童, 朱曜峰. 导电聚苯胺修饰结构碳材料的制备及吸波性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(2): 182-188.
- [23] Ma J L, Ren H D, Liu Z Y, et al. Embedded MoS_2 -PANI nanocomposites with advanced microwave absorption performance[J]. Composites Science and Technology, 2020, 198(9): 108239-108251.
- [24] Cheng Y, Zhao H Q, Yang Z H, et al. An unusual route to grow carbon shell on Fe_3O_4 microspheres with enhanced microwave absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762(9): 463-472.
- [25] Yang W T, Sun J W, Xu W Y, et al. Development of wrinkled reduced graphene oxide wrapped polymer-derived carbon microspheres as viable microwave absorbents via a charge-driven self-assembly strategy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 630(1): 34-45.
- [26] Zhang F, Cui W, Wang B B, et al. Morphology-control synthesis of polyaniline decorative porous carbon with remarkable electromagnetic wave absorption capabilities[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 204(1): 108491-18505.
- [27] Wang H G, Ren H S, Jing C F, et al. Two birds with one stone: Graphene oxide@sulfonated polyaniline nanocomposites towards high-performance electromagnetic wave absorption and corrosion protection[J]. Composites Science and Technology, 2021, 204(3): 108630-108642.
- [28] Manna R, Srivastava S K. Reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 /polyaniline ternary composites as a superior microwave absorber in the shielding of electromagnetic pollution[J]. ACS Omega, 2021, 6(13): 9164-9175.
- [29] Zhang Y, Huang Y, Zhang T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2015, 27(12): 2049-2053.
- [30] 杨期鑫. 取向聚苯胺/磁功能化生物质炭复合材料的制备及吸波性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019: 13-37.
- [31] Huang X G, Yu G Y, Zhang Y K, et al. Design of cellular structure of graphene aerogels for electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426(12): 131894.
- [32] Ma J N, Zhang X M, Liu W, et al. Direct synthesis of MOF-derived nanoporous CuO /carbon composites for high impedance matching and advanced microwave absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(48): 11419-11426.
- [33] Shi X F, Wu Z C, Liu Z W, et al. Interface engineering in the hierarchical assembly of carbon-confined Fe_3O_4

- nanospheres for enhanced microwave absorption [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10 (16): 8807-8816.
- [34] Zheng S N, Zeng Z H, Qiao J, et al. Facile preparation of C/MnO/Co nanocomposite fibers for High-Performance microwave absorption [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 155 (4): 106814-106827.
- [35] Wu F, Wan L Y, Li Q Y, et al. Ternary assembled MOF-derived composite: Anisotropic epitaxial growth and microwave absorption [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 236(5): 109839-109863.

(责任编辑:张会巍)