



四氧化三铁改性还原氧化石墨烯的制备及其电磁波吸收性能

屠明伟, 杲爽, 谢嘉琪, 卢鑫, 傅雅琴

(浙江理工大学材料工程与科学学院, 杭州 310018)

摘要: 为优化石墨烯的阻抗匹配, 提高其对电磁波的吸收性能, 以氧化石墨烯(GO)和硝酸铁为前驱体, 采用浸渍退火的方法, 通过静电作用使 Fe^{3+} 分散在氧化石墨烯片层之间, 并在氧化石墨烯被还原时将 Fe^{3+} 转化为 Fe_3O_4 纳米粒子, 制备 Fe_3O_4 改性的还原氧化石墨烯(Fe_3O_4/rGO); 通过扫描电镜、透射电镜、X射线衍射分析仪、X射线光电子能谱仪等对 Fe_3O_4/rGO 进行形貌和晶相结构表征, 并通过矢量网络分析仪测试 Fe_3O_4/rGO 的电磁参数。结果表明: Fe_3O_4/rGO -12N 样品的阻抗匹配率更接近于 1, 最小反射损耗为 -58.30 dB (13.85 GHz, 2.68 mm), 有效吸收带宽为 7.05 GHz (10.95~18.00 GHz), Fe_3O_4/rGO 良好的吸波性能得益于其多重极化作用和良好的阻抗匹配特性。该文结果为优化石墨烯阻抗匹配提供了一种有效方法。

关键词: 还原氧化石墨烯; Fe_3O_4 纳米粒子; 界面极化; 阻抗匹配; 吸波材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 09-0605-12

引文格式: 屠明伟, 杲爽, 谢嘉琪, 等. 四氧化三铁改性还原氧化石墨烯的制备及其电磁波吸收性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(5): 605-616.

Reference Format: TU Mingwei, GAO Shuang, XIE Jiaqi, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified with Fe_3O_4 [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(5): 605-616.

Preparation and electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified with Fe_3O_4

TU Mingwei, GAO Shuang, XIE Jiaqi, LU Xin, FU Yaqin

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

Abstract: To optimize the impedance matching of graphene and improve its absorption performance of electromagnetic wave, Fe_3O_4 -modified reduced graphene oxide (Fe_3O_4/rGO) was prepared by using graphene oxide (GO) and iron nitrate as precursors and impregnating annealing method to disperse Fe^{3+} between GO layers through electrostatic interaction. When graphene oxide was reduced, Fe^{3+} was converted into Fe_3O_4 nanoparticles. The morphology and crystal structure of Fe_3O_4/rGO were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction analyzer, and X-ray photoelectron spectroscopy, and the electromagnetic parameters of Fe_3O_4/rGO were tested by vector network analyzer. The results showed that the impedance matching rate of Fe_3O_4/rGO -12N sample is closer to 1, the minimum reflection loss of -58.30 dB (13.85 GHz, 2.68 mm), and an effective absorption bandwidth of 7.05 GHz (10.95-18.00 GHz). The excellent absorption performance of Fe_3O_4/rGO is attributed to its multi-polarization effect and good impedance matching characteristics. The results of this article provide an effective method for optimizing graphene impedance matching.

收稿日期: 2024-12-19 网络出版日期: 2025-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073259)

作者简介: 屠明伟(1999—), 男, 浙江嘉兴人, 硕士研究生, 主要从事电磁波吸收材料方面的研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

Key words: reduced graphene oxide; Fe_3O_4 nanoparticles; interfacial polarization; impedance matching; absorbing material

0 引言

随着电子信息技术的高速发展,大量电子设备给人们的生活带来了极大便利^[1];但这些电子设备在运行过程中产生的电磁辐射,不仅可能危害人体健康,而且还可能对通讯和导航等设备造成强干扰甚至引发灾难性事故^[2]。理想的吸波材料应具有薄厚度、宽吸收带宽、轻质和强吸收性能等特点,然而单组分材料很难同时满足这些特性^[3]。因此选择轻质的还原氧化石墨烯为基体,纳米 Fe_3O_4 作为改性剂,通过调节还原氧化石墨烯的电磁参数,有望实现材料对电磁波的强衰减和吸收。

四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种反尖晶石结构铁氧体材料,四面体位点被 Fe^{3+} 占据,八面体位点 1/2 被 Fe^{3+} 占据,剩余 1/2 被 Fe^{2+} 占据,其构型为 $[\text{Fe}(\text{III})\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})]\text{O}_4$ ^[4],故电子可以在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间运动,这有利于 Fe_3O_4 吸收电磁波^[5]。铁氧体材料具有密度大、耐腐蚀性能差、吸收带宽窄的缺陷,所以无法满足吸波材料日益增长的需求^[6];但是 Fe_3O_4 作为铁氧体材料的一种,其具有出色的相容性,故可以通过和介电材料或磁性材料相结合,提升复合材料的电磁波吸收性能^[7]。

与传统的碳基吸波材料(如炭黑、碳纳米管、碳纤维)^[8-10]相比,石墨烯作为一种相对新型的二维碳材料,具有一系列固有化学和物理特性。层状和高孔隙形态以及高比表面积所产生的共振效应有利于对电磁波的吸收和衰减^[11],并且官能团的电子偶极极化弛豫和含氧官能团的还原所引入的缺陷结构都有利于对电磁波的吸收^[12],因此石墨烯具有很大的潜力被设计为新型轻质吸波剂^[13]。但是,由于石墨烯高载流子迁移率的特性,其阻抗严重失配,纯石墨烯通常展现出较差的吸波性能^[14]。Wu 等^[15]通过水热合成和冷冻干燥工艺制备得到一种 Fe_3O_4 功能化的还原氧化石墨烯,其具有三维多孔的网络状结构,对于 rGO: Fe_3O_4 质量比为 2:1 的 rGO/ Fe_3O_4 复合材料,在 2.00 mm 厚度下最小反射损耗为 -31.30 dB,有效吸收带宽为 6.00 GHz。Shi 等^[16]通过水热自组装的工艺合成一种 Fe_3O_4 /rGO 复合泡沫,其在 14.05 GHz、2.00 mm 时最小反射损耗为 -47.10 dB,有效吸收带宽为 6.70 GHz(11.30~18.00 GHz)。现有研究表明,还原氧化石墨烯中

Fe_3O_4 的引入可以有效增强材料中的界面极化和偶极极化作用,进而增强还原氧化石墨烯的吸波性能^[17]。

根据电磁能量转换理论,吸波剂对电磁波的衰减和吸收能力取决于其复介电常数、复磁导率以及适当的阻抗匹配^[18],材料的阻抗匹配决定了电磁波能否有效进入材料内部,而适当的阻抗匹配取决于材料的复介电常数和复磁导率的比值^[19]。因而,调整材料的介电性能是提高其电磁波吸收性能的有效手段^[20]。

本文采用组分调控策略,以氧化石墨烯(GO)和硝酸铁为前驱体,通过浸渍退火的方法省去水热制备 Fe_3O_4 的过程,在氧化石墨烯被还原的同时引入均匀分布的 Fe_3O_4 纳米粒子,以期降低还原氧化石墨烯的介电常数,改善其阻抗匹配特性,进而提高材料的吸波性能。通过改变浸渍时间制备不同 Fe_3O_4 纳米粒子负载量的改性还原氧化石墨烯,对其形貌、结构和电磁参数进行表征,分析 Fe_3O_4 改性还原氧化石墨烯的吸波性能,探讨 Fe_3O_4 纳米粒子的引入对材料吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

1%大片径氧化石墨烯(LGO1121)购自昂星新型碳材料常州有限公司,99%水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)购自上海麦克林生化科技有限公司,分析纯无水氯化钙(CaCl_2)和分析纯无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)购自杭州高晶精细化工有限公司,所用试剂均未进行纯化。去离子水由实验室自制。

1.2 改性还原氧化石墨烯的制备

Fe_3O_4 /rGO 的制备流程如图 1 所示:将 0.2 g 氧化石墨烯浸渍在 500 mL 硝酸铁的质量分数为 1%的乙醇水溶液(无水乙醇与去离子水的体积比为 2:1)中,12 h 后过滤,并在管式炉中于氮气氛围下 400 °C 退火 2 h(升温速率 4 °C/min),制得 Fe_3O_4 改性的还原氧化石墨烯,标记为 Fe_3O_4 /rGO-12N;在其他条件相同的情况下,分别制备在硝酸铁溶液中经过 24 h 和 48 h 浸渍的 Fe_3O_4 改性还原氧化石墨烯,分别标记为 Fe_3O_4 /rGO-24N 和 Fe_3O_4 /rGO-48N。为分析 Fe_3O_4 的改性效果,将氧化石墨烯在不添加硝酸铁的乙醇水溶液中浸渍 12 h,并在氮气氛围中 400 °C 退火 2 h 制得对比样,标记为 Pure-12N。

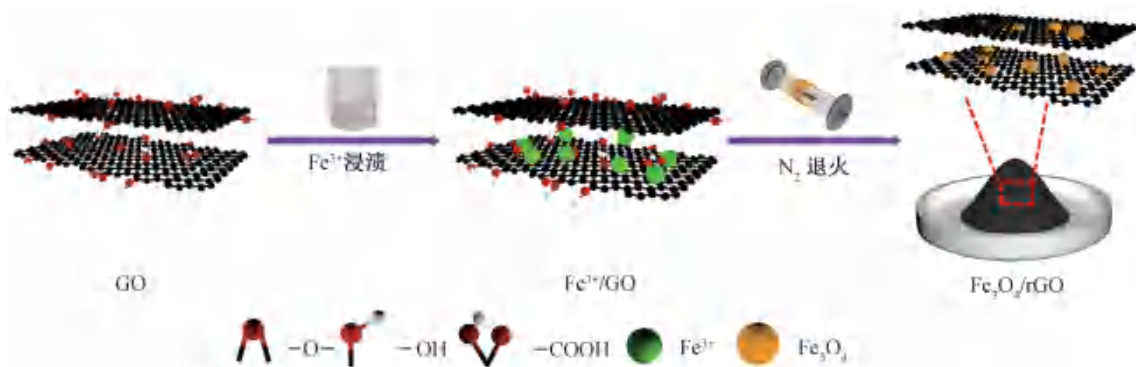


图 1 改性还原氧化石墨烯制备流程示意图

1.3 测试和表征

1.3.1 微观形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Sigma500, 德国蔡司公司) 和透射电子显微镜 (TEM, Talos F200x, 美国赛默飞世尔科技公司) 对样品进行形貌分析。

1.3.2 热重测试

采用热重分析仪 (TG, STA 2500 Regulus, 德国耐驰公司) 表征样品中 Fe_3O_4 纳米粒子负载量, 测试条件为空气氛围, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围室温 $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 晶相结构表征

采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, Empyrean, 英国马尔文帕纳科公司) 分析样品的物相组成和晶体结构, 测试范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度, $2^\circ/\text{min}$ 。

采用激光显微共聚焦拉曼光谱仪 (Raman, ThinVia, 英国雷尼绍公司) 表征材料的石墨化程度, 测试使用 532 nm 激光器。

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet is50, 美国赛默飞世尔科技公司) 表征样品官能团种类。

采用 X 射线光电能谱仪 (XPS, Thermo Scientific, K-Alpha+, 美国赛默飞世尔科技公司) 分析样品的化学组成和 C、O、Fe 的元素状态。

1.3.4 磁性能测试

采用振动样品磁强计 (VSM, LakeShore 7404, 美国莱克公司) 表征样品的磁性能。

1.3.5 吸波性能测试

采用矢量网络分析仪 (VNA, Keysight N5224A, 美国是德科技公司) 表征样品的电磁参数。测试时, 将样品和石蜡混合制备成外径 7.00 mm , 内径 3.04 mm , 厚度 2.00 mm 左右的同轴圆环, 样品在石蜡中添加的质量分数为 5% 。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

图 2 分别为 Pure-12N、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -24N 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -48N 的 SEM 图像。从图 2(a) 中可以观察到纯还原氧化石墨烯片层存在褶皱和堆积现象, 这些现象的存在是因为还原氧化石墨烯具有大比表面积和高的表面能, 迫使还原氧化石墨烯片层需要通过弯曲表面来维持热力学稳定。图 2(b)–(c) 的 SEM 的结果显示: 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -24N 中, 尺寸较小的 Fe_3O_4 纳米粒子均匀分布在还原氧化石墨烯片层中, Fe_3O_4 纳米粒子和还原氧化石墨烯片层形成稳定的异质复合结构。在制备过程中, 氧化石墨烯片层上带负电的官能团能够吸引带正电的金属离子, 使 Fe^{3+} 均匀渗透到氧化石墨烯片层之间的空隙中, 经过退火后 Fe^{3+} 转变为 Fe_3O_4 纳米粒子, Fe_3O_4 纳米粒子锚定于还原氧化石墨烯片层上形成这种异质复合结构。如图 2(d) 所示, 随着浸渍时间增加到 48 h , 还原氧化石墨烯上的 Fe_3O_4 纳米粒子发生融合和粗化, 形成较大的 Fe_3O_4 颗粒。从电磁功能角度分析, Fe_3O_4 纳米粒子在还原氧化石墨烯上的负载, 构建出丰富的异质界面, 这些纳米粒子和异质界面可以增强材料中的界面极化和偶极极化, 有利于增强材料对电磁波的损耗能力。

为了进一步观察 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 中 Fe_3O_4 粒子的形态, 采用透射电子显微镜对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N 进行观察。如图 3(a) 所示, Fe_3O_4 改性的还原氧化石墨烯片层上均匀分布粒径大小约为 $10\sim 20\text{ nm}$ 的 Fe_3O_4 颗粒。图 3(b) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N 样品的衍射环, 所标记的衍射环分别对应 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400) 和 (440) 平面。图 3(c) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -

12N 的能谱图像,从图中可以看出,所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N 样品含有 C、O、Fe 元素。衍射图

像和能谱结果证明, Fe_3O_4 成功负载到还原氧化石墨烯上。

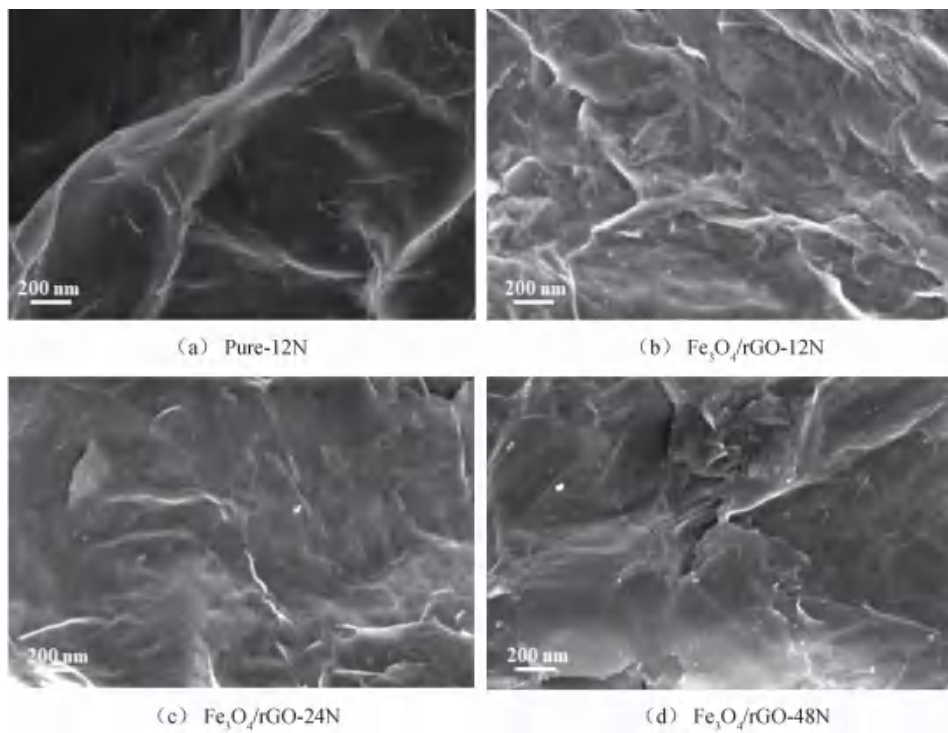


图2 纯 rGO 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 的 SEM 图像

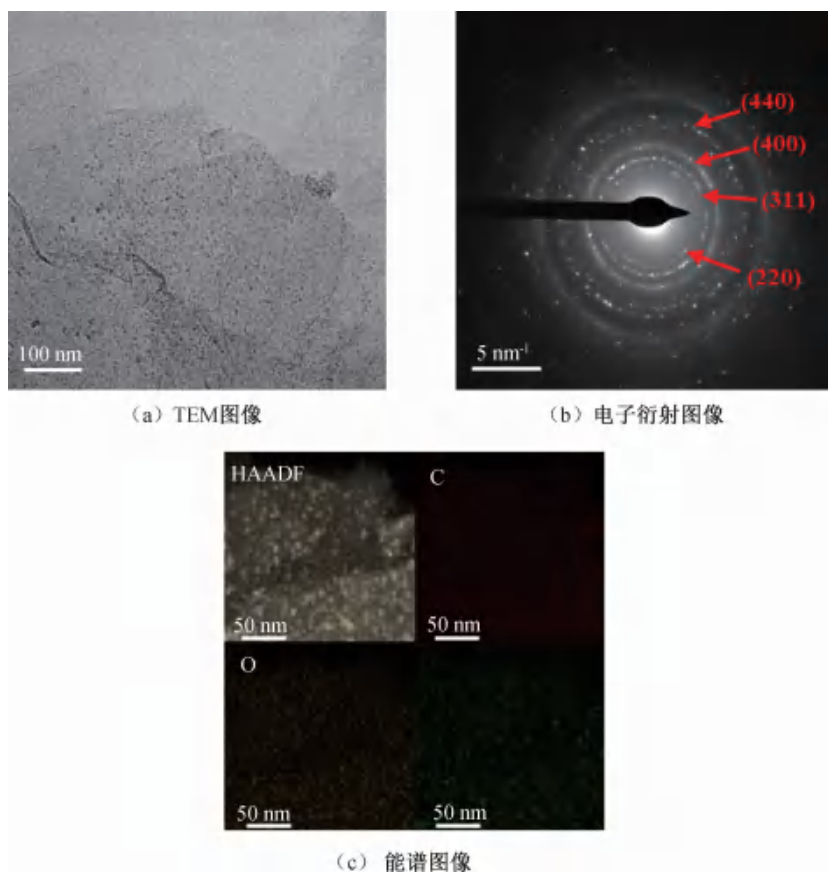


图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ -12N 的 TEM 图像、电子衍射图像和能谱图像

2.2 样品的热重分析

图 4 为样品在空气氛围下 20~800 °C 的热重曲线。图 4 显示:曲线有二段明显的质量损失过程,第一段为室温~100 °C,是还原氧化石墨烯片层间吸附水的蒸发阶段,第二段为 300~500 °C,是样品中还原氧化石墨烯热分解阶段^[21]。随着氧化石墨烯在硝酸铁溶液中浸渍时间的增加,样品中所负载的 Fe_3O_4 纳米粒子的含量也随之增加。经过 12、24 h 和 48 h 浸渍后制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$,在减去残余碳后计算得到的 Fe_3O_4 粒子负载量分别为 13.1%、18.4%和 24.6%。热重结果表明,通过调节浸渍时间可以调控还原氧化石墨烯上 Fe_3O_4 粒子的负载量。

2.3 样品的晶相结构分析

图 5(a)为样品的红外光谱图,图中 3430 cm^{-1} 处为样品中少量吸附水的吸收峰,1615 cm^{-1} 处的吸收峰为还原氧化石墨烯中类苯环结构上 C=C 的伸缩振动峰,1409 cm^{-1} 处的吸收峰为还原未彻底所残余的 -OH 伸缩振动峰,1042 cm^{-1} 处的吸收峰为还原氧化石墨烯缺陷处 C-H 弯曲振动峰^[22]。以上结果表明,经过高温退火后氧化石墨烯中的大部分含氧基团被脱除^[23],氧化石墨烯基本转变为还原氧化石墨烯。

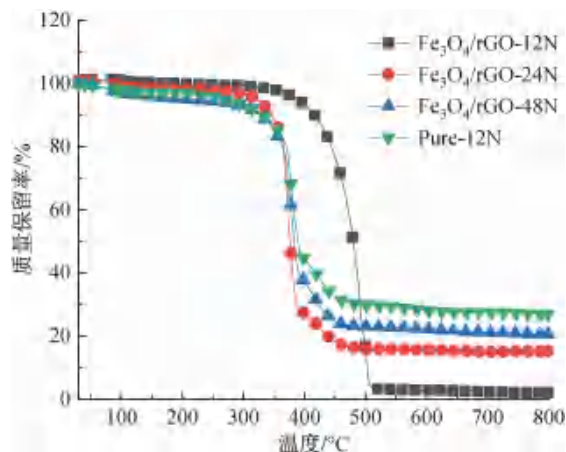
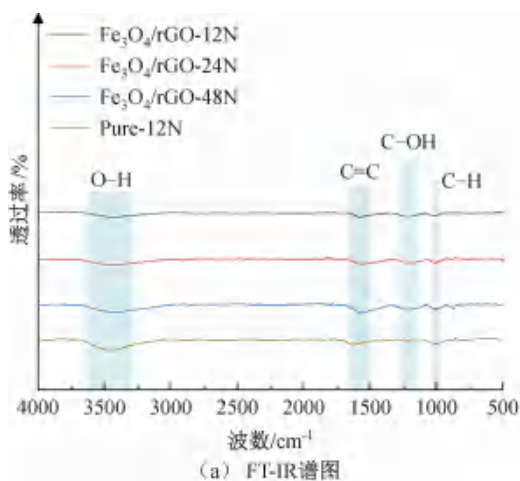
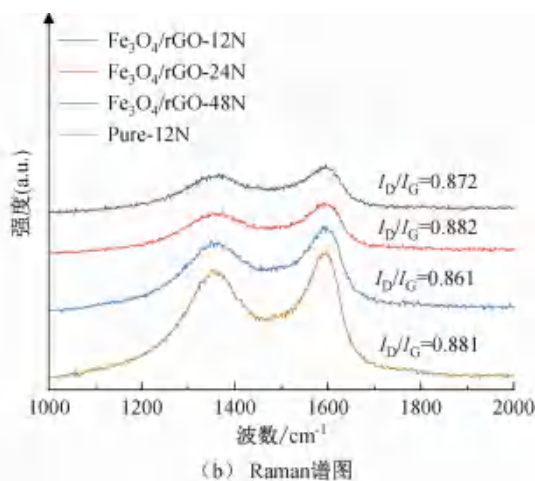


图 4 样品的热重曲线

图 5(b)为材料的拉曼光谱图,图中清晰可见 1352 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 处的 2 个拉曼吸收峰,分别对应还原氧化石墨烯中的 D 峰和 G 峰。其中 D 峰表示还原氧化石墨烯中碳原子 sp^3 杂化的晶格缺陷和无序振动,G 峰表示还原氧化石墨烯中碳原子 sp^2 杂化的平面内拉伸, I_D/I_G 表示 D 峰和 G 峰的强度比,其比值越大则代表无序程度越高,故常用来描述石墨烯结构的无序程度。拉曼光谱结果表明, Fe_3O_4 纳米粒子的负载以及负载量的变化对还原氧化石墨烯的无序程度并无显著影响。



(a) FT-IR 谱图



(b) Raman 谱图

图 5 样品的 FT-IR 谱图和 Raman 谱图

图 6 为样品的 XRD 图像。如图 6 所示:Pure-12N 样品在衍射角 $2\theta = 26.5^\circ$ 处出现宽峰,对应石墨烯的(002)平面, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-12\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-24\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-48\text{N}$ 样品在衍射角 $2\theta = 35.5^\circ$ 、 43.2° 、 62.6° 处出现微弱的衍射峰,分别对应 Fe_3O_4 (PDF # 88-0866)的(311)、(400)和(440)平面,可以发现样品中 Fe_3O_4 衍射峰相对较弱,这是因为样品中 Fe_3O_4 的含量较少以及 Fe_3O_4 颗粒尺寸较小,容易产生较多散射所引起的。相比于 Pure-12N 样

品,由于 Fe_3O_4 在 18.5° 处具有衍射峰,导致负载 Fe_3O_4 纳米粒子的样品对应石墨烯(002)平面的衍射峰向左略微发生偏移。

为了进一步分析 Fe_3O_4 改性还原氧化石墨烯的元素分布,并确定元素的化学状态,对材料进行 X 射线光电子能谱分析,结果如图 7 所示。由图 7(a)可见,284 eV 附近出现 C 1s 峰,532 eV 附近出现 O 1s 峰,710 eV 附近出现 Fe 2p 峰,表明所制备的改性还原氧化石墨烯含有 C、O、Fe 元素,而纯还原

氧化石墨烯只含有 C、O 元素。图 7(b)–(d) 分别为 C、O、Fe 元素特征峰的分峰拟合曲线,从图中可以看出:C 1s 峰包含 C=C/C–C 峰(284.78 eV)、C–O 峰(285.98 eV)^[24]和较为微弱的 O–C=O 峰(289.98 eV)^[25],其中 O–C=O 峰的存在是氧化石墨烯在退火过程中有微量的含氧官能团残余所导致的;Fe 2p 拟合曲线在 711.38、724.28 eV 处显示出独特的结合能峰,分别对应 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}^[26],另外在 719.28 eV 和 731.38 eV 可以观测到两个卫星峰。Fe₃O₄ 改性还原氧化石墨烯的 O 1s 拟合曲线在 530.18 eV 和 532.48 eV 处的峰分别代表 O–Fe 峰(铁氧体中的

氧晶格)和 O–C=O 峰(材料中的氧空位)^[27],而纯还原氧化石墨烯在 530.93 eV 处的峰归属于 O–C=O。

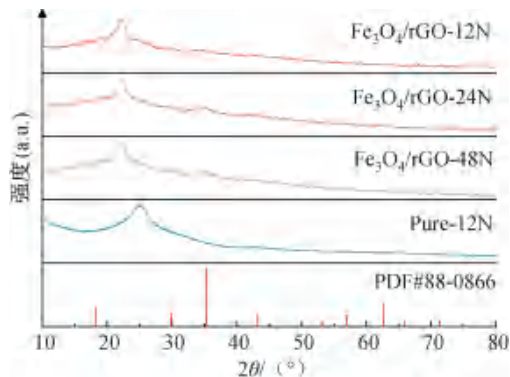
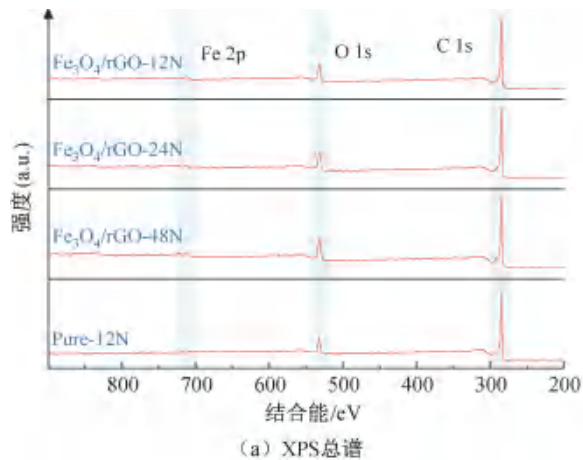
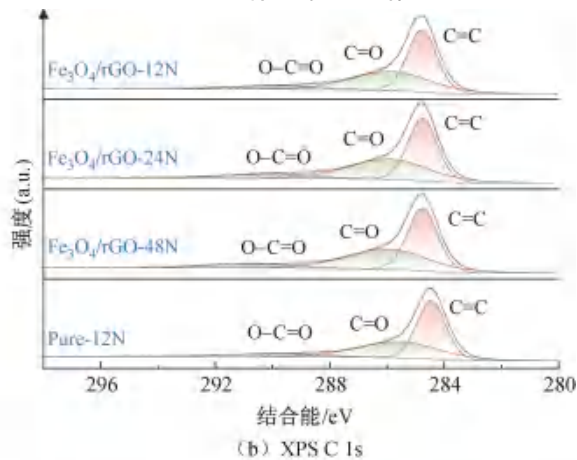


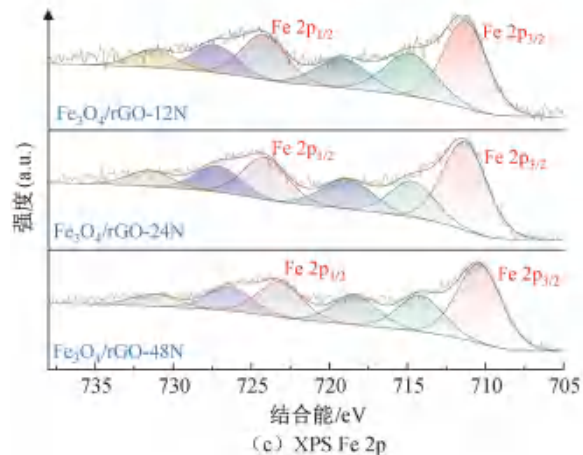
图 6 样品的 XRD 谱图



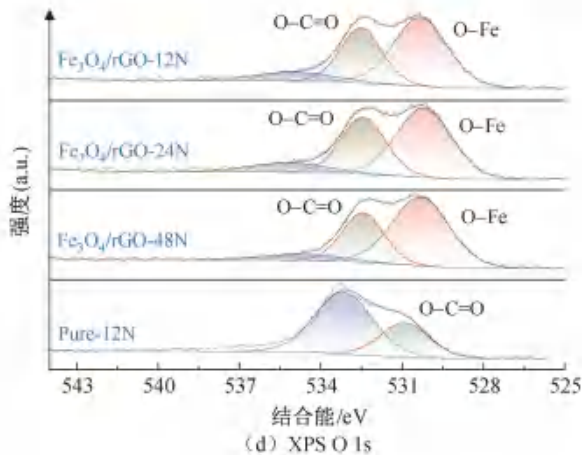
(a) XPS 总谱



(b) XPS C 1s



(c) XPS Fe 2p



(d) XPS O 1s

图 7 样品的 XPS 谱图及其拟合曲线

2.4 样品的磁性能分析

图 8 为样品的磁滞回线图像,由图可知:Fe₃O₄/rGO-12N 的饱和磁化强度为 6.8 emu/g,矫顽力为 14.2 Oe,Fe₃O₄/rGO-24N 的饱和磁化强度为 9.8 emu/g,矫顽力为 29.1 Oe,Fe₃O₄/rGO-48N 的饱和磁化强度为 12.2 emu/g,矫顽力为 11.6 Oe,而 Pure-12N 不表现出磁性能。因为纯还原氧化石墨烯不具有磁性,所以 Fe₃O₄/rGO 样品的磁性能

主要受 Fe₃O₄ 的影响,通常饱和磁化强度高、矫顽力小的材料具有较好的磁性能^[28],磁滞回线结果表明,增加还原氧化石墨烯上 Fe₃O₄ 粒子的负载能够增强材料的磁性能。

2.5 样品的阻抗匹配率及对电磁波吸收性能

阻抗匹配率 Z 和衰减常数 α 可以衡量材料的阻抗匹配特性和衰减特性^[29],计算公式分别为:

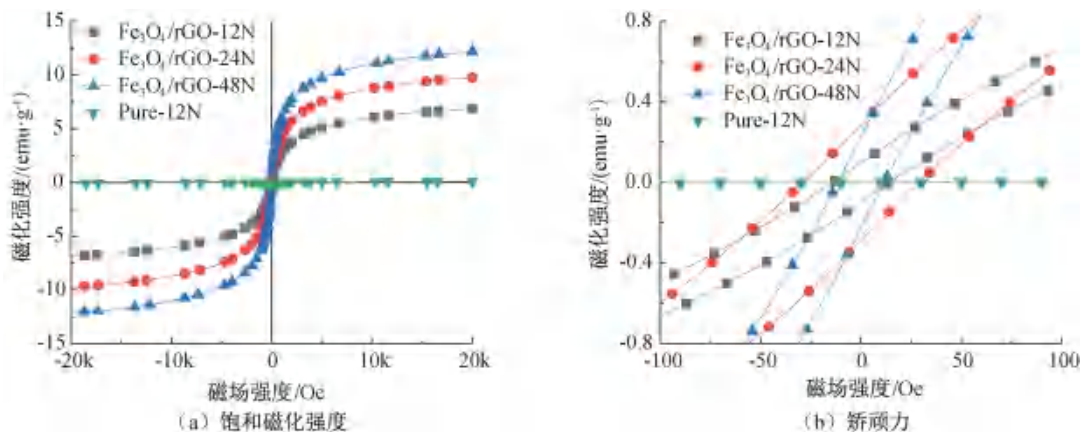


图 8 样品的磁滞回线

$$Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| = \left| \frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right|^{1/2} = \sqrt{\frac{(\mu''')^2 + (\mu')^2}{(\epsilon''')^2 + (\epsilon')^2}} \quad (1)$$

$$\alpha =$$

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

其中: Z_0 为真空阻抗; Z_{in} 为输入阻抗; ϵ' 为复介电常数实部; ϵ'' 为复介电常数虚部; μ' 为磁导率实部; μ'' 为磁导率虚部; f 为频率, Hz; c 为真空条件下的光速, m/s。当材料的阻抗匹配率接近 1 时,则可认为材料具有良好的阻抗匹配特性。

图 9 是样品在 2.00~18.00 GHz 下的反射损耗与阻抗匹配率图。由图 9(a)可知,对于纯还原氧化石墨烯,其阻抗匹配率在整个测试频段(2.00~18.00 GHz)均非常低(小于 0.5)。在厚度 1.00~5.00 mm 下,不存在反射损耗低于 -10.00 dB 的频段,表明纯还原氧化石墨烯整体吸波性能较差。对比图 9(b)~(d)可知,负载 Fe_3O_4 纳米粒子的样品,其阻抗匹配率得到明显改善(部分频段接近于 1),并且样品的最小反射损耗对应的频率和最优阻抗匹配率所对应的频率相一致。材料的吸波性能主要是由材料本身的阻抗匹配特性和衰减能力共同决定,还原氧化石墨烯在材料中提供较强的衰减能力,而 Fe_3O_4 纳米粒子的负载优化了材料的阻抗匹配特性,因而使 Fe_3O_4 改性还原氧化石墨烯的吸波性能得到明显的提升。具体而言, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-12\text{N}$ 样品在 13.85 GHz、厚度 2.68 mm 时的最小反射损耗为 -58.30 dB,有效带宽为 7.05 GHz(10.95~18.00 GHz),覆盖整个 Ku 波段。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-24\text{N}$ 样品的最小反射损耗峰超出所测试的频段,但其不同厚度下在 6.00~18.00 GHz 内对电磁波均有吸收性能。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-48\text{N}$ 样品在 7.30 GHz、厚度 4.65

mm 时的最小反射损耗为 -61.30 dB,有效带宽为 3.35 GHz(6.00~9.35 GHz)。

图 10 是样品反射损耗的等高线图,从图中可以看出,随着样品厚度的增加,最小反射损耗逐渐向低频移动^[30]。因而,可以根据吸收频段的需要,调整样品的厚度以实现材料在特定频段对电磁波的有效吸收。

2.6 样品的电磁参数

图 11 为样品的电磁参数。从图 11(a)~(b)中样品的复介电常数实部和虚部可知,不同样品复介电常数的实部和虚部在 2.00~18.00 GHz 频段内均明显下降趋势,出现明显的频散行为。还原氧化石墨烯中的缺陷和残余的官能团能够产生较多的偶极子,当外加电场频率逐渐增大时,偶极子重新取向的速率不能与外加电场的变化相同步^[31],出现滞后现象,导致复介电常数随着频率的增大出现典型的频散效应。其中, Pure-12N 样品的复介电常数实部从 21.3(2.00 GHz) 逐渐下降到 5.7(18.00 GHz),复介电常数虚部从 42.9(2.00 GHz) 逐渐下降到 8.2(18.00 GHz),其实部和虚部数值明显大于负载 Fe_3O_4 纳米粒子的还原氧化石墨烯。根据德拜理论^[32]和自由电子理论^[33],介电常数与材料的电导和弛豫作用密切相关,较长的弛豫时间和较大的电导率会使材料具有较高的复介电常数实部,而较大的电导率同时也会使材料具备较高的复介电常数虚部。材料的介电损耗角正切可以表示材料的介电损耗能力。由图 11(c)中样品的介电损耗角正切可知: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-12\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-24\text{N}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}-48\text{N}$ 样品的介电损耗角正切大小接近,维持在 0.5 左右。Pure-12N 样品的介电损耗角正切较大,维持在 1.5 左右。说明纯还原氧化石墨烯具有较强的介电损耗性能。以上结果表明 Fe_3O_4 纳米粒子

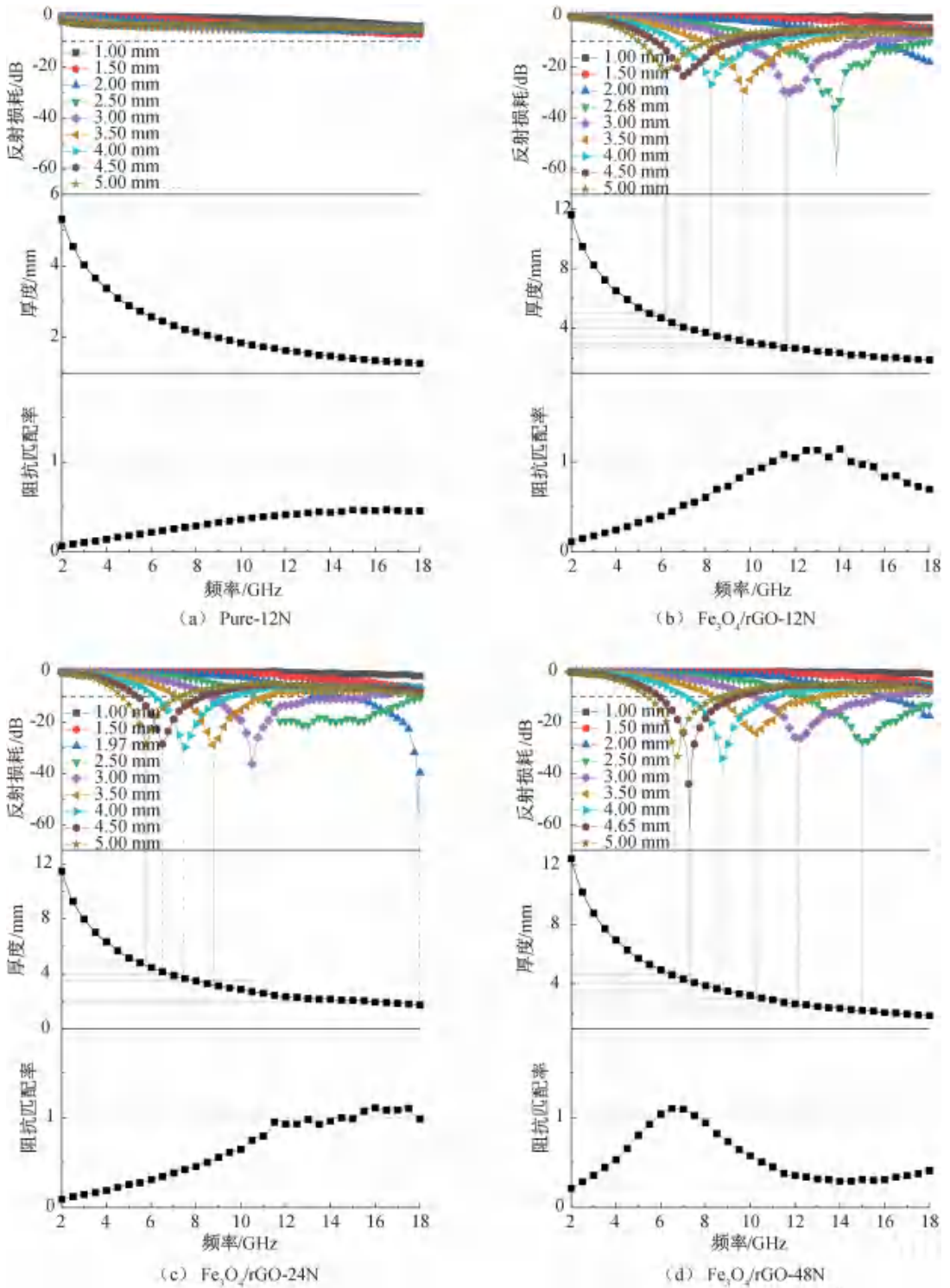


图9 样品的反射损耗与阻抗匹配率图

的存在能够有效调节还原氧化石墨烯的介电行为,有利于其实现良好的阻抗匹配。

由德拜松弛理论^[34],材料的介电常数 ϵ' 和 ϵ'' 可以写成式(3):

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (3)$$

其中: ϵ_s 为静介电常数; ϵ_∞ 为频率无限大时的介电

常数。

图12为样品的Cole-Cole曲线图,其中每一个半圆弧线对应一种德拜极化松弛过程,即代表一种介电损耗类型^[35]。半圆弧线数量越多,代表介电损耗种类越多,越有利于对电磁波的损耗和吸收^[36]。图12显示:相比于纯还原氧化石墨烯, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 有更多的半圆弧线,表明材料具有多种形式的极化

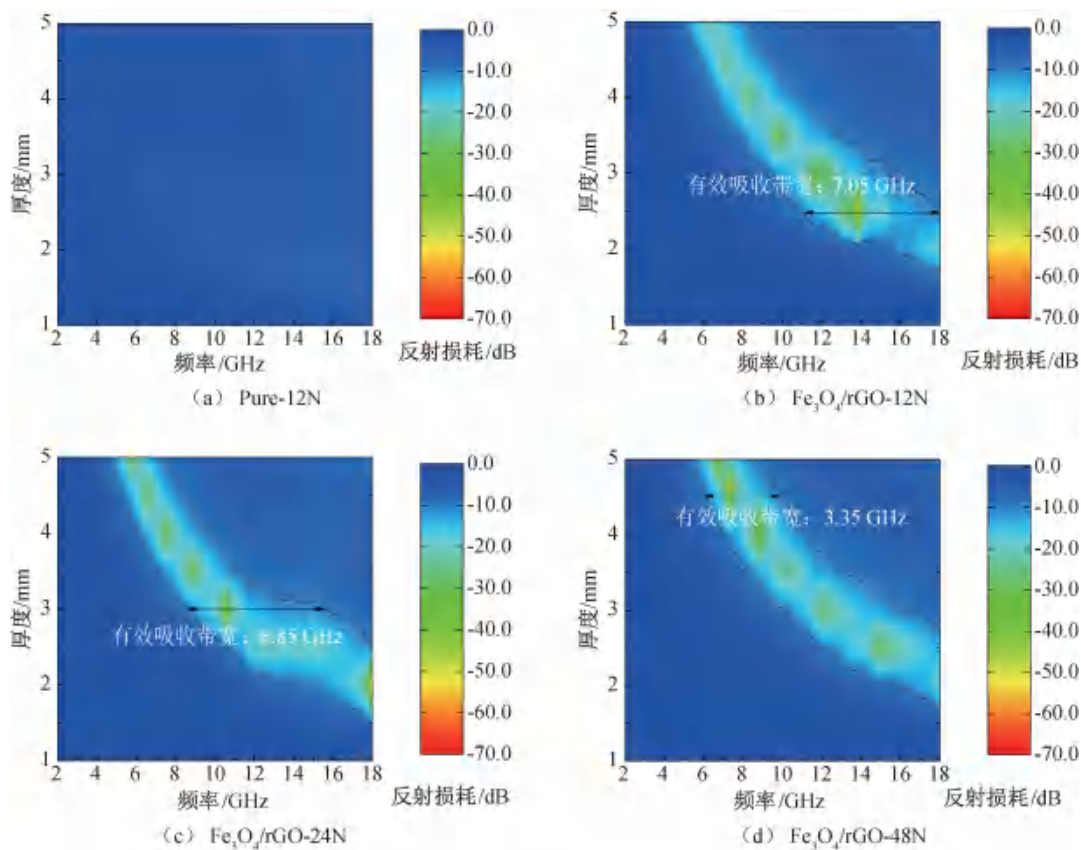


图 10 样品的反射损耗等高线图

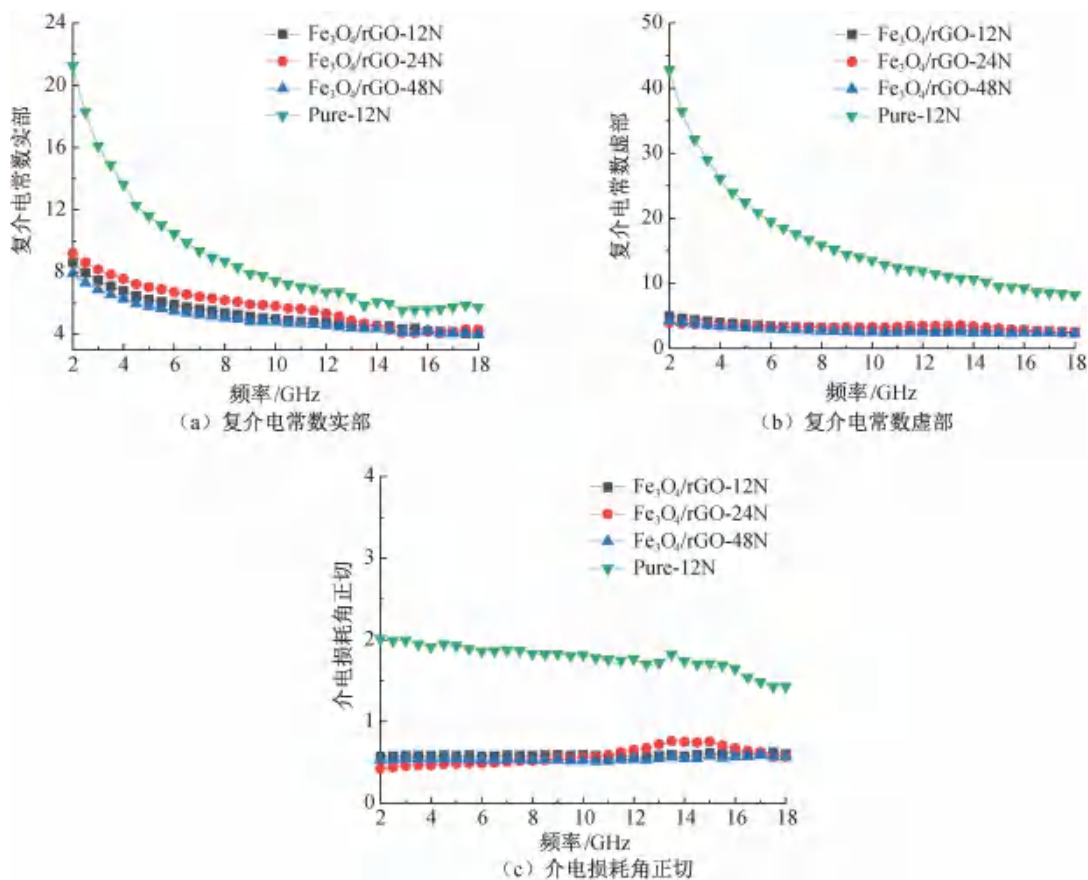


图 11 样品的复介电常数和介电损耗角正切

松弛现象。这些松弛现象是还原氧化石墨烯中的缺陷、残余含氧基团作为偶极位点所产生的偶极极化，还原氧化石墨烯中离域电子产生的电子极化，以及 Fe_3O_4 纳米粒子和还原氧化石墨烯片层接触产生的

界面极化所引起的^[37]。Cole-Cole 曲线末端的直线拖尾则表示电导损耗，对应还原氧化石墨烯的强介电性能。以上结果表明，所制备材料对电磁波的强衰减是多重极化损耗和电导损耗共同作用的结果。

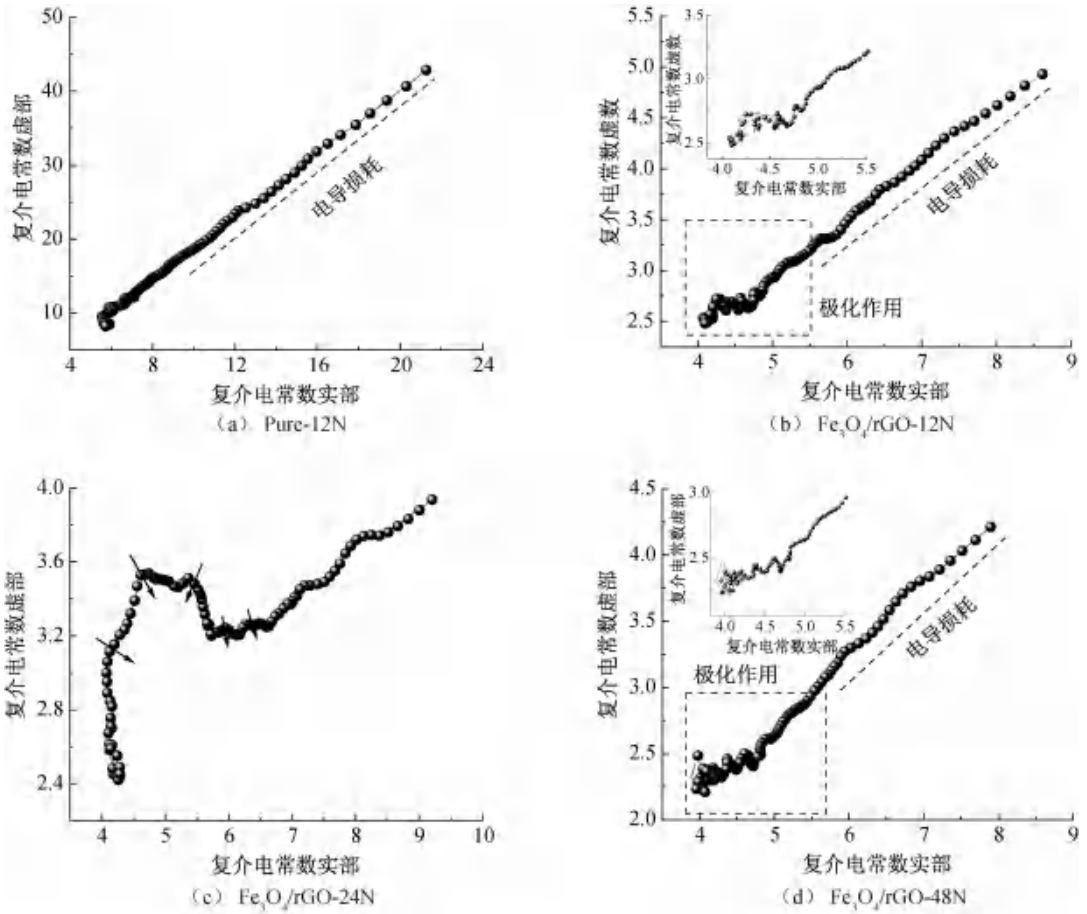


图 12 样品的 Cole-Cole 曲线图

电磁波吸收剂的吸波机理主要涉及材料和电磁波之间的相互作用，当电磁波接触吸波材料时，通过介电损耗或磁损耗机制将电磁能转化为其他形式的能量，使电磁波被吸收和耗散，而不是被反射或透

射。图 13 为所制备的改性还原氧化石墨烯对电磁波吸收的机理示意图。首先，还原氧化石墨烯中因含氧基团脱除所遗留的缺陷作为散射点，会对入射电磁波进行多重反射和散射；其次，由网络状还原氧

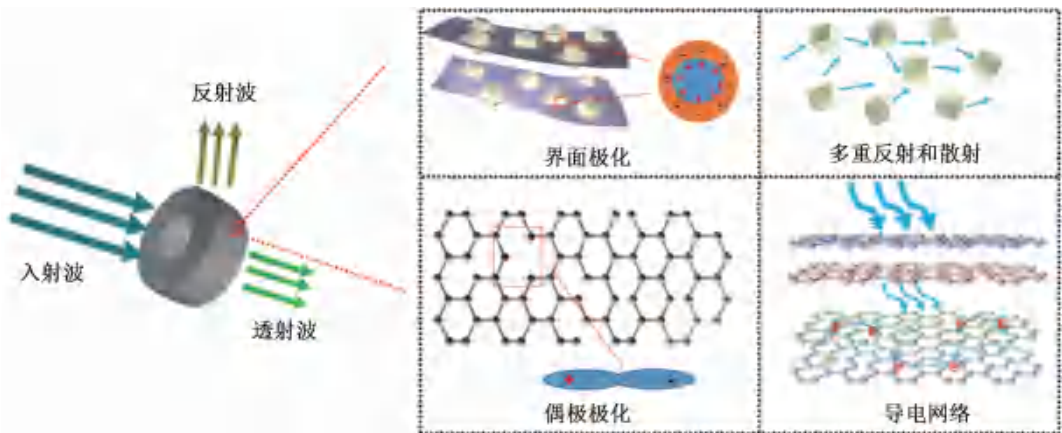


图 13 材料的电磁波吸收机理示意图

化石墨烯片层堆积而成的强导电性网络和共轭结构为载流子在外加电场下的跃迁提供连续传输路径,将入射电磁波的电磁能转化为焦耳热耗散;最后,还原氧化石墨烯片层上的缺陷和有序碳为材料提供的大量偶极子活性位点增强了偶极极化作用,Fe₃O₄ 纳米粒子和还原氧化石墨烯之间的大量异质界面增强了界面极化作用,进而使材料对电磁波的吸收和衰减能力增强。综上所述,Fe₃O₄ 对电磁波的强衰减能力是材料内部多重损耗机制共同作用的结果。

3 结 论

本文通过浸渍退火的方法在还原氧化石墨烯片层上成功引入 Fe₃O₄ 纳米粒子,并且可以通过改变氧化石墨烯浸渍时间来调节纳米粒子的负载量。与纯氧化还原石墨烯相比,Fe₃O₄ 改性还原氧化石墨烯整体阻抗匹配率更接近于 1,使得 Fe₃O₄ 改性后的还原氧化石墨烯具有良好的吸波性能。本文得出以下结论:

a) Fe₃O₄/rGO 具有典型的层状结构,由于 Fe₃O₄ 纳米粒子的存在,Fe₃O₄/rGO 中具有丰富的异质界面和掺杂结构,可以增强材料的界面极化和偶极极化。

b) Fe₃O₄ 纳米粒子的引入一定程度上破坏了还原氧化石墨烯连续的导电网络,有效协调 Fe₃O₄ 和还原氧化石墨烯的介电性能,优化材料的阻抗匹配特性,进而提高了材料的吸波性能。

c) 不同 Fe₃O₄ 负载量的 Fe₃O₄/rGO 均具有良好的吸波性能,Fe₃O₄/rGO-12N 样品最小反射损耗为 -58.30 dB (13.85 GHz, 2.68 mm), Fe₃O₄/rGO-24N 样品最小反射损耗为 -55.10 dB (18.00 GHz, 1.97 mm), Fe₃O₄/rGO-48N 样品最小反射损耗为 -61.30 dB (7.30 GHz, 4.65 mm)。

本文结果可为制备优异性能和良好应用前景的吸波材料提供一定的参考。

参考文献:

[1] Yang H L, Chen Y, Li C Q, et al. Cellular-structured carbon nanotube composite films with broadband microwave absorption and shape memory [J]. *Carbon*, 2023, 210: 118079.

[2] Zeng X J, Cheng X Y, Yu R H, et al. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers [J]. *Carbon*, 2020, 168: 606-623.

[3] Wang Y, Gao X, Zhang W Z, et al. Synthesis of hierarchical CuS/RGO/PANI/Fe₃O₄ quaternary composite and enhanced microwave absorption performance [J]. *Journal of Alloys and*

Compounds, 2018, 757: 372-381.

[4] Sharma P, Yadav S J, Shah D V. Synthesis, characterizations, and applications of Fe₃O₄ and Co-doped Fe₃O₄ nanomaterials [J]. *Brazilian Journal of Physics*, 2024, 54(3): 88.

[5] Ma Q S, Xu X H, Yin J H, et al. Study on enhanced microwave absorption characteristics of annealed Fe₃O₄ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33 (31): 24260-24275.

[6] Peng T, Si Y S, Qian J N, et al. Reduced graphene oxide/MnFe₂O₄ nanocomposite papers for fast electrical heating and microwave absorption [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 156001.

[7] Fang G, Liu C Y, Yang Y, et al. Enhanced microwave absorption performance of Fe₃O₄/Cu composites with coexistence of nanospheres and nanorods [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 152764.

[8] Goel S, Garg A, Baskey H B, et al. Microwave absorption study of low-density composites of barium hexaferrite and carbon black in X-band [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(2): 351-363.

[9] Han X Y, Qiao L, Peng P D, et al. Nickel nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotubes for microwave absorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 2593-2604.

[10] Liu S J, Wang J, Zhang B, et al. Transformation of traditional carbon fibers from microwaves reflection to efficient absorption via carbon fiber microstructure modulation [J]. *Carbon*, 2024, 219: 118802.

[11] Yu W J, Shao G F. Morphology engineering of defective graphene for microwave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 680-687.

[12] Chen A L, Luo G W, Sun X T, et al. Synthesis and characterization of Co₃O₄/rGO composite magnetic microwave absorbing materials [J]. *Jom*, 2023, 75(2): 407-416.

[13] Li Q, Zhang Z, Xun X C, et al. Synergistic engineering of dielectric and magnetic losses in M-Co/RGO nanocomposites for use in high-performance microwave absorption [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(10): 3013-3021.

[14] Zhang Q C, Du Z J, Huang X Z, et al. Tunable microwave absorptivity in reduced graphene oxide functionalized with Fe₃O₄ nanorods [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 706-714.

[15] Wu K H, Huang W C, Wang J C, et al. Infrared stealth and microwave absorption properties of reduced graphene oxide functionalized with Fe₃O₄ [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 276: 115575.

[16] Shi Y N, Gao X H, Qiu J. Synthesis and strengthened microwave absorption properties of three-dimensional porous Fe₃O₄/graphene composite foam [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3126-3132.

[17] Zhang J, Shen Y, Yan F, et al. Fe₃O₄/FeS_x hollow heteronanospheres/reduced graphene oxide aerogel for

- electromagnetic wave absorption [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 174: 112728.
- [18] Wang W, Wang Y, Lu Z, et al. Hollow ZnO/ZnFe₂O₄ microspheres anchored graphene aerogels as a high-efficiency microwave absorber with thermal insulation and hydrophobic performances [J]. *Carbon*, 2023, 203: 397-409.
- [19] Liu C, Lin J P, Wu N, et al. Perspectives for electromagnetic wave absorption with graphene [J]. *Carbon*, 2024, 223: 119017.
- [20] Wang X Y, Lu Y K, Zhu T, et al. CoFe₂O₄/N-doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124317.
- [21] Farivar F, Yap P L, Hassan K, et al. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against "Fake graphene" materials[J]. *Carbon*, 2021, 179: 505-513.
- [22] 王玉维豪, 史梦晗, 劳洪烽, 等. RGO粘胶复合织物的电磁屏蔽与电热行为研究[J]. *棉纺织技术*, 2023, 51(5): 31-35.
- [23] Wang L, Xing H L, Gao S T, et al. Porous flower-like NiO@graphene composites with superior microwave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(8): 2005-2014.
- [24] Wang X Y, Liang Y, Wei S C, et al. Preparation and absorbing property analysis of ZnO-doped magnetic graphene composite material[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 556: 169450.
- [25] Liu W, Jia K, Yao T T, et al. Graphene-wrapped magnetic multichamber Ti₃C₂T_x spheres for stable broadband microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(38): 51118-51128.
- [26] Zeng X J, Yang B, Yang H Z, et al. Solvothermal synthesis and good microwave absorbing properties for magnetic porous-Fe₃O₄/graphene nanocomposites[J]. *AIP Advances*, 2017, 7(5): 056605.
- [27] Liao J, Qiu J F, Wang G H, et al. 3D core-shell Fe₃O₄@SiO₂@MoS₂ composites with enhanced microwave absorption performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 604: 537-549.
- [28] Li H X, Qian C, Zhu R T, et al. Facile synthesis of Fe₃O₄/CoCO₃ nanoparticles anchored on reduced graphene oxide for highly efficient microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35(14): 975.
- [29] Zhang L L, Liu Y X, Rehman S U, et al. In situ synthesis of Fe₃O₄ coated on iron-based magnetic microwave absorbing materials and the influence of oxide magnetic materials on microwave absorption mechanism[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(8): 12972-12979.
- [30] Wang T, Chen G, Zhu J H, et al. Deep understanding of impedance matching and quarter wavelength theory in electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 595: 1-5.
- [31] Liu Y, Qi X M, Deng X Y, et al. Snake scale-inspired poly(vinylidene fluoride)/Ti₃CNT_x@polypyrrole coatings for ultrawide-bandwidth microwave and visible light absorption [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(23): 28491-28502.
- [32] Wang Y Y, Sun W J, Lin H, et al. Steric stabilizer-based promotion of uniform polyaniline shell for enhanced electromagnetic wave absorption of carbon nanotube/polyaniline hybrids [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199: 108309.
- [33] Wei B, Zhou C Y, Yao Z J, et al. Lightweight and high-efficiency microwave absorption of reduced graphene oxide loaded with irregular magnetic quantum dots[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161330.
- [34] Deng X Y, Gao S, Liu Y, et al. Cellular-like sericin-derived carbon decorated reduced graphene oxide for tunable microwave absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 599: 154063.
- [35] Fu W W, Yang W T, Qian C, et al. One-pot synthesis of Ag/AgCl heterojunction nanoparticles on polyaniline nanocone arrays on graphene oxide for microwave absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(5): 3728-3737.
- [36] Yang W T, Sun J W, Liu D Y, et al. Rational design of hierarchical structure of carbon@polyaniline composite with enhanced microwave absorption properties[J]. *Carbon*, 2022, 194: 114-126.
- [37] Tang Y X, Shao S P, Guo C, et al. Multifunctional ultralight magnetic Fe₃O₄@SiO₂/Ti₃C₂T_x/rGO aerogel with efficient electromagnetic wave absorption and thermal management properties[J]. *Carbon*, 2024, 228: 119314.

(责任编辑:张会巍)