核壳结构吸波材料的研究进展

杨盛^{1,2,3†}, 游文彬^{1,2,3†}, 裘立成^{1,2,3†}, 车仁超^{1,2,3*}, 杨士军^{1,2,3*}

1. 复旦大学先进材料实验室, 上海 200438;

2. 复旦大学材料科学系, 上海 200438;

3. 复旦大学能源材料化学协同创新中心, 上海 200438

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: rcche@fudan.edu.cn; ysj197018@163.com

2018-01-10 收稿, 2018-02-07 修回, 2018-02-19 接受, 2018-03-16 网络版发表

国家自然科学基金(11727807, 51725101, 51672050, 61790581)和上海市材料基因组工程研究院(16DZ2260600)资助

摘要 为应对生产生活中电磁干扰问题, 同时满足军事中隐形技术的应用要求, 发展综合性能优异的微波吸收材料具有重要意义. 近些年来, 包括本课题组在内的多个研究单位发现核壳结构拥有优异吸波性能, 这是由于核壳结构材料的复合阻抗匹配、界面电荷极化、多级结构界面散射等在拓宽吸收频段、增加吸收强度等方面有着显著效果. 与此同时, 研究人员在核壳结构吸波材料的吸波机理方面也取得了突出进展, 对设计新颖结构来满足吸波材料提出的包括“薄、轻、宽、强、热”在内的新挑战具有突出贡献.

关键词 电磁干扰, 隐身技术, 微波吸收材料, 核壳结构, 吸波机理

随着现代电子信息技术的迅速发展, 电子产品已经普遍地进入人们生活的方方面面, 成为现代人生活不可或缺的一部分. 随之而来的是日益严重的电磁辐射污染, 对环境中的电磁辐射的防护已经成为一个亟待解决的问题^[1]. 有效地将电磁波吸收转化成热能散发出去, 以免其对人体健康造成伤害, 是重要的研究课题之一. 另一方面, 微波吸收是军事隐身的关键技术之一, 因此, 新型吸波材料的研发受到各国的极大重视^[2].

传统的吸波材料通常吸收频段较窄、强度有限, 而新型的核壳结构吸波材料具有独特的构型和优秀的性能, 是解决现有问题的极有发展前途的一类材料^[3]. 然而, 吸波机理不明等问题也阻碍吸波性能的进一步提高. 电子全息、洛伦兹电子显微镜等新的分析手段的引入, 对发现新的吸波机理, 解决领域内问题有重要帮助^[4]. 本文将针对核壳型结构吸波材料的

最新进展, 介绍本课题组在内的研究团队对于微波吸收微观机制研究的主要成果.

1 核壳结构吸波材料及其结构

吸波材料根据其吸收机理的不同, 主要分为电阻损耗型、介电损耗型和磁损耗型3大类. 电阻损耗型由于拥有较高的电导率, 会在电磁场作用下产生感应电流, 从而将电磁波的能量转化为热能耗散, 代表材料如石墨、碳化硅纤维、导电聚合物以及碳纳米管等^[5]. 介电损耗型主要依靠介质的电子、离子以及界面的极化过程来吸收、耗损电磁波, 其代表材料为二氧化钛、二氧化硅、氧化锰等^[6]. 而磁损耗型则通过磁性材料的磁滞损耗、畴壁共振和涡流损耗等机制来吸收电磁波, 典型的材料有羰基铁粉、铁氧体、铁钴镍类合金等^[7]. 不过, 单一类型的材料往往不能满足吸波材料对于“薄、轻、宽、强”的需求, 因此一些新型的

引用格式: 杨盛, 游文彬, 裘立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 712–724

Yang S, You W B, Qiu L C, et al. Progress on microwave absorption materials with core-shell structure (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 712–724, doi: 10.1360/N972018-00037

复合材料往往会将多种损耗型的吸波材料进行组合。

吸波材料的性能与其组分息息相关,寻找高性能新型吸波材料的同时,优化材料的结构也是一条有效的途径。比如,利用介孔结构比表面积高的特点来提高材料在电磁波激发之下产生的极化作用,其性能相比传统结构的吸波材料有所提升^[8]。而利用材料的特殊形貌,可以优化和调节电磁参数,如高温退火处理铁的微米片^[4],因为其片状结构能显著增强微观磁性,同时还能在一定程度上抑制趋肤效应,从而能够获得较强的反射损耗(reflection loss, RL)(-43.4 dB)和较宽的有效吸收带宽5.6 GHz(RL<-10 dB)。更进一步,相同组分的吸收剂,比如四氧化三铁,其不同的形貌(环状^[9,10]、球状^[11]、树枝状^[12])能调制出各不相同的吸波性能。

本文介绍的核壳结构吸波材料也是一种特殊的结构设计(图1)。核壳结构材料是通过化学键或其他相互作用包覆形成的有序组装结构的复合材料^[15],往往由核心和外壳,以及可能存在的中间层、空隙层等组成。具有密度低、比表面积大、空隙空间以及内部功能核心等特性,在生物医药、催化、电池、环保等领域表现出极大的应用潜力^[16]。近年来,将核壳结构应用于吸波性能的提高方面也成为研究热点^[13,14]。由于不同材料组分的吸收频段还能进行互补,核壳结构复合材料拓宽了总吸收频段,弥补了经典材料(比如铁氧体)吸收频段相对较窄的缺陷^[17]。由于核壳结构的特性,可以很容易地进行材料的复合,以使不同材料在性能上互相取长补短,产生协同效应。根据吸波材料的阻抗匹配和吸收损耗特性,只提升介电损耗或者磁损耗性能来改善性能的难度较大,

而将不同损耗类型的吸波材料复合往往能够得到很好的综合效果。不仅如此,壳层材料的引入还使得吸波材料的热稳定性、抗腐蚀性有所改善,通过不同功能核心与核外壳层的选择可以优化吸波材料的耐热性。以SiO₂包覆的MnO₂纳米棒^[18]为例,与未包覆前相比^[19],其高温性能及损耗都更加稳定了。

采用碳的壳层对纳米镍颗粒的核心进行包覆,包覆后的颗粒不仅存在磁损耗,也存在较好的电损耗,同时碳的包覆能有效地降低金属材料造成的趋肤效应,避免了高频吸收弱的缺陷,因而得到了不错的吸收结果,在13 GHz的微波频率处达到了-30 dB的吸收(涂层厚度为2 mm)^[20]。而氧化锌包覆纳米铁颗粒,由于其磁性磁导率常数更大,介电常数相对较小,阻抗匹配更好,磁损耗和介电损耗也都比前者强,因而在7.8 GHz的频率上达到了最高-57.1 dB的反射损耗(涂层厚度为3 mm),但是,其有效吸收带宽不如前者^[21]。核壳结构中,介电材料可以包覆磁性材料,反之亦可,Cao研究组^[22]以Ni包覆SiC纳米颗粒,与其他非核壳结构吸波材料相比,吸波性能提高了50%^[23]。除磁损耗材料和介电损耗材料的复合以外,研究人员也进行了碳材料外包覆氧化锰的复合,不过,这样的电损耗材料的吸收频段宽度以及吸收强度不如上述报道的磁损耗和介电损耗型的两者复合。

广义的核壳结构并不局限于球状结构,还有诸如片层状构型^[24,25]、纳米环状构型^[10]、树枝状构型^[26]、方形构型^[27]以及其他不规则的构型^[28]。以本课题组^[29]2004年的研究为例(图2(a)~(d)),该研究属于非传统的球状核壳结构,将磁性 α -Fe材料压缩到碳纳米管的内部空隙中,从而使得复合材料的吸波

图1 (网络版彩色)典型核壳结构的吸波材料。(a) 核壳型结构^[13]。(b) 中空核壳型结构^[13]。(c) Fe₃O₄为核、硅酸钡和钛酸钡混合物为壳的多级中空核壳结构微球的合成流程示意图^[14]

Figure 1 (Color online) Microwave absorption materials with classical core-shell structures. (a) Core-shell structure^[13]. (b) Yolk-shell structure^[13]. (c) Schematic illustration of the synthesis procedure for the hierarchical yolk-shell microspheres with Fe₃O₄ cores and mixed barium silicate and barium titanium oxide shells^[14]

图2 (网络版彩色)非典型核壳结构的吸波材料。(a)~(d) 铁填充碳管^[29]。(a) 透射电子显微镜(TEM)形貌;(b) 铁元素面分布;(c) 填充铁的高分辨图像;(d) 不同组碳纳米管(CNT)/Fe在 2~18 GHz频段里的吸收性能。不同样品因反应降温过程和退火过程不同,因而形貌和性能各不相同。(e)~(h) 镍包覆的玄武岩^[30]。(e) 合成过程示意图;(f),(g) 样品形貌的扫描电子显微镜(SEM)图;(h) 样品的吸波性能。Ni-Al₂O₃-ZnO纳米线的合成过程示意图(i)和电磁损耗机理(j)^[31]

Figure 2 (Color online) Microwave absorption materials with non-classical core-shell structures. (a)~(d) Fe encapsulated within carbon nanotubes^[29]. (a) Low magnification TEM image; (b) iron maps of the tube; (c) high resolution TEM image of Fe; (d) absorption characteristics of different CNT/Fe samples. (e)~(h) Basalt fiber@nickel core-shell^[30]. (e) Schematic illustration of fabrication for basalt fiber@nickel core-shell; (f), (g) SEM images of typical basalt fibers@nickel samples; (h) reflection loss of basalt fibers@nickel. Schematic illustration of the formation process (i) and electromagnetic loss (j) of Ni-Al₂O₃-ZnO nanowires^[31]

性能得到了显著的提升。这种性能提升与复介电常数和复磁导率都有关系,而作为壳层的碳纳米管的形状也会对Fe的磁化环境产生灵敏的影响。非球状的核壳结构,还有一类较为常见的方式,就是在纤维外部通过镀层的方式生长其他壳层材料,比如玄武岩显微外层通过化学方法镀上一层镍(图2(e)~(h))^[30],

能改善其电磁特性,进而提升吸波性能。随着合成工艺的进步,更多复杂的结构也随之出现,比如Qin课题组通过原子沉积得到的Ni-Al₂O₃-ZnO纳米线多级结构(图2(i)~(j))^[31],就是一种性能优异的可调频吸波剂。

而后,本课题组^[16,32~36]进行了大量核壳结构的

吸波材料基础研究,通过改变不同的壳层材料,调控壳层形貌等方法,获得了具有优异吸波性能的吸收剂. Liu等人^[16,32~35]系列工作的主要思路是以核壳结构为基本架构,对铁氧体核心进行不同的修饰优化,包括使用二氧化硅^[32]、二氧化钛(图3(a), (b))^[33,34]、二氧化锡(图3(c))^[35]、硅酸铜^[32]、钛酸钡^[16]、硅酸钡^[16]等材料进行单层或者多层的包覆,都取得了相应的成效. 其中,对铁氧体进行钛酸钡、硅酸钡复合包覆的复合材料获得的反射损失最强达到-38 dB,同时在2~18 GHz的频段里都能取得比较好的吸收效果. 其合成方法是通过水热法先合成四氧化三铁颗粒核心,然后通过Stöber法在核心外生长一层二氧化硅,而后再在二氧化硅壳层外面生长其他壳层. 为了形成中空结构,并达到轻质减重的目的,其中的二氧化硅中间层通常用碱液将其腐蚀除去(图1(c)).

除了上述复合氧化硅和氧化钛壳层的方法,经典合成核壳结构的方法还包括化学镀法、原位聚合、水热法、化学沉积法、电弧镀法、溶胶凝胶法等. 其中水热法因为过程简单,要求条件少,能够合成多种形貌的核壳结构材料而广受欢迎. 比如Wang等人^[36]通过水热法制备了核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2@\text{RGO}$ (RGO, 还原氧化石墨烯)纳米复合材料,通过控制条件改变中间壳层的厚度,使得 Fe_3O_4 磁损耗在低

频吸收起作用,而 SnO_2 和RGO介电损耗在高频吸收起作用. 同时,界面极化和RGO的缺陷偶极极化均能改善吸波性能,因而使其具备较宽的吸收频带.

2 核壳结构的吸波微观机制研究

核壳结构吸波材料存在多种吸收机制,也一直是研究人员重点研究方向. 核壳结构特别是具有中空层的结构往往具有疏松多孔的特点^[37],会导致比表面积的增加,以及与之相伴的较多空隙空间、位错、缺陷等,在电磁场的激发下都会增加微波吸收的性能. 对于介电损耗类、磁损耗类吸波材料,位错、缺陷等能够形成极化中心,在一定程度上增加其极化、磁化的能力,从而增强吸波能力^[38].

而核壳结构中核、壳等部分的大小、厚度对于整个材料的性能表现也会有明显影响. 比如, Xu课题组^[39]发现随着四氧化三铁核外生长的碳层从20, 30, 42, 66 nm依次增长(图4(a)~(d)),材料的吸收频段有一个向低频偏移的过程(图4(e)). 同时,吸收的强度也有先增后减的变化过程. 这种变化一般认为与四氧化三铁核及碳层的成分比例相对变化有直接关系. 碳层厚度的增加使得电阻损耗占吸收过程的比例增大,故而会引发总吸收谱向以碳吸收为主的低频区偏移. 至于反射损耗的高低变化,则与复合材料的复

图3 核壳结构吸波材料的形貌调控. (a) 实心核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ^[33]. (b) 中空核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ^[34]. (c) 中空双壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ ^[35]. (d) 空腔两极分布双壳层 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@\text{MnO}_2$ 椭球^[28]. (e) 片状 NiO/Ni ^[25]. (f) 环状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ^[10]

Figure 3 Morphology control of core-shell microwave absorbers. (a) Core shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ^[33]. (b) Yolk shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ^[34]. (c) Double-shelled $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SnO}_2$ yolk-shell microspheres^[35]. (d) Dipolar-distribution cavity $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@\alpha\text{-MnO}_2$ nanospindles^[28]. (e) Disk-like NiO/Ni ^[25]. (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell nanorings^[10]

图4 (网络版彩色)壳层对微波吸收性能的影响。(a)~(d) 不同壳层厚度 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的电子显微镜图像, 图中扫描电子显微镜(SEM)与透射电子显微镜(TEM)图片的标尺分别为 500 和 200 nm。(e) 不同壳层厚度 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的微波反射损失; S2 (a), S3 (b), S4 (c), S5 (d)^[39]。(f) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米环吸收机理示意图^[10]。中空 $\text{C}@\text{MnO}_2$ 椭球的TEM图处(g)及电子全息重构的电荷分布示意图(h)^[11]

Figure 4 (Color online) Influence of shell to microwave absorption performances. (a)–(d) Morphology of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ composites with different shell thickness. Scale bars in SEM and TEM images are 500 and 200 nm, respectively. (e) Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ composites; S2 (a), S3 (b), S4 (c), and S5 (d)^[39]. (f) Polarization, coupling, and absorbing mechanisms of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell nanorings^[10]. TEM image (g) and charge density distribution (h) of $\text{C}@\text{MnO}_2$ ^[11]

介电常数和复磁导率的匹配程度有关, 可以根据不同碳层厚度核壳材料的介电常数和磁导率的虚部以及实部的变化过程来证实该推论。

Tong课题组^[10]在对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的纳米环核壳结构的研究中(图4(f)), 不仅实现了对于特定碳层厚度的控制, 同时还能形成特殊环状形貌。依靠模板框架, 他们成功地制造了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的纳米环。通过控制碳化处理的参数, 碳层的厚度也能够得到调控。依据电磁波理论中的干涉相消现象, 提出了厚度与吸波频率之间的关系:

$$t_m = n\lambda/4 = nc / \left(4f_m \sqrt{|\mu_r| |\epsilon_r|} \right), \quad (1)$$

其中, t_m 为阻抗匹配厚度(matching thickness), f_m 为阻抗匹配频率(matching frequency), λ 为电磁波长, μ_r 为相对磁导率常数, ϵ_r 为相对介电常数。

据此, 在磁损耗和电损耗的基础上, 还可以依靠电磁波在碳层两侧表面上的反射波之间的相位关系进行干涉消波, 从而达到吸波的目的。其效果也相当出色, 在6 GHz的频率处达到了-55.19 dB的反射损耗。

类似地, 本课题组发现在 $\text{C}@\text{MnO}_2$ 中空椭球^[1]和六角双棱锥氢氧化铜^[40]等介电体系中, 只需要调节吸收剂的长径比就可以准确地调控其阻抗特性, 从而实现宽频强吸波的性能。而利用电子显微镜电子全息分析技术, 在原有的吸收机理示意模型基础上, 获得

了电荷分布在界面处极化的直观电子显微镜图像证据, 这项结论有着重要意义. 为了提高武器的低可探测性以加强战场生存能力, 人们迫切需要掌握简便地调节吸波材料的响应频率的技术. 基于TEM电子全息提供的图像学直接证据, 研究人员提出新颖的调控策略, 报道了纺锤状^[41]和草履虫状^[42]等各向异性的中空椭球核壳吸波材料和镀铁纤维吸波材料. 在只改变金属氧化物核壳吸收剂的长径比或金属铁涂覆纤维阵列的铺排夹角^[43]的情况下, 就实现了微波响应频率的调节, 由此建立了一种简易的调节器件响应频率的策略, 对于发展可调谐吸波器件具有重要意义.

本课题组^[44]还依靠原位电子显微镜平台技术揭

示了包裹在三明治结构中心的坡莫合金微球内核释放的磁力线可以实现远程传播, 即穿透二氧化硅和二氧化钛的外壳达到相邻的微球, 形成一种磁力线耦合机制. 对比中空结构CoNi@空气@TiO₂与双壳层结构CoNi@SiO₂@TiO₂的吸收性能, 结果发现中空结构的核壳材料有着更好的吸收效果(图5(b)). 电子全息图像能够体现其外部磁力线的关系以及微球之间的磁力线耦合情况, 可以看到非磁性的二氧化钛和二氧化硅层并没有阻挡钴镍合金释放的磁力线, 而微球间的磁力线耦合也能被清楚地观察到(图5(c)). 我们将这种材料的优异吸收性能归功于3点: (1) 微球之间的强磁耦合形成了三维磁性网状结构, 加强

图5 (网络版彩色)核对微波吸收性能的影响. (a) CoNi@Air@TiO₂ 微球的合成示意图. (b) 不同样品的反射损耗曲线; A, CoNi; B, CoNi@SiO₂; C, CoNi@SiO₂@TiO₂; D, CoNi@Air@TiO₂. (c) 电子全息图像结果重构的微球外部磁力线、磁力线耦合及对应微球的TEM图像^[44]. 不同磁核大小的中空核壳Fe₃O₄@TiO₂的TEM图像(d)和波吸引性能(e), 插图为高分辨率TEM(HRTEM)图^[34]

Figure 5 (Color online) Influence of core to microwave absorption performances. (a) Schematic illustration for the synthetic process of CoNi@Air@TiO₂ microspheres. (b) Frequency dependence of microwave RL values of four samples. A, CoNi; B, CoNi@SiO₂; C, CoNi@SiO₂@TiO₂; D, CoNi@Air@TiO₂ microsphere samples. (c) The stray magnetic field distribution outside microsphere via reconstruction of electron holography^[44]. TEM images (d) and microwave absorption performance (e) of Fe₃O₄@TiO₂ yolk-shell microspheres with different core sizes, inset is HRTEM image^[34]

了对入射微波的捕捉从而增加了磁滞损耗; (2) 钴镍合金的磁损耗性能与二氧化钛的介电损耗性能相互补充, 使其等效阻抗更加匹配, 从而增加了吸波能力; (3) 通过核壳结构以及空心层上的自组装超薄层状纳米片导致了微波的多重散射。

其他微观机制也会对吸波性能产生影响。比如 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [33] 的结构中, 多孔纳米二氧化钛晶格中存在的大量空位、空隙都会为散射提供数目可观的活性位点。而缺陷以及多层结构由于界面数量的增加, 则会进一步地影响电磁波的传播, 从而影响微波吸收性能。多层以及多孔的结构会增强介电损耗材料的界面极化功能, 相应地提高了复介电常数的虚数项。此外, 通过调控内部四氧化三铁磁核的大小(图5(d)), 可以改变其磁导率常数, 从而改善其与空气的阻抗匹配特性, 磁核越大, 磁性越强, 阻抗匹配特性越好, 能够使更多的电磁波进入微波吸收剂中。同时, 更大的磁核提供更多的磁损耗, 使微波吸收性能进一步提高(图5(e))。

除此之外, 还有一些机制更加复杂的相互作用, 比如畴壁共振、畴壁位移、多畴耦合机理、电磁参数表的非线性共振 [45] 等。比如 Liu 等人 [46] 研究发现,

$\text{Fe}@\text{C}$ 的中空微球的实测吸收峰与理论自然共振吸收峰不符合。他们利用洛伦兹电子显微镜重构了铁碳中空微球内部磁畴结构(图6(a)), 能反映多磁畴之间的相互作用, 并以此提出了宽频强吸收机理模型(多磁畴耦合, 图6(b))。他们认为微波进入材料内部后会与畴壁和磁畴相互作用, 引发多种畴壁位移以及共振。与其他传统的 $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构相比, 由于其中空结构, 微波会在空腔内发生多次反射和吸收, 最终达到超宽和超强的微波吸收性能。而高温还原后的铁碳复合结构相比于其他纳米结构, 其磁性更强, 高温还原后长大的晶粒内, 形成了多种不同的磁化方向的磁畴, 磁畴之间存在着强的相互作用, 而晶界处更能富集电子, 有利于界面极化, 进一步提升了其微波吸收性能(图6(c), (d))。

吸波材料吸收机制的研究对于了解材料与微波相互作用过程, 提高微波吸收性能具有重要的意义。除了利用所测得的电磁参数结果分析复合结构中各组成成分对磁导率常数和介电常数的影响外, 洛伦兹电子显微镜和电子全息等微观观察手段的引入对于揭示电磁微结构对吸收性能的影响提供了巨大帮助。洛伦兹电子显微镜重构的内部磁畴结构的结果

图6 (网络版彩色) $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构微波吸收性能与机理. (a) $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构内的磁畴结构示意图. (b) $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构的微波吸收机理示意图. (c) $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构的三维反射损耗数值结果. (d) 不同还原温度下获得的 $\text{Fe}@\text{C}$ 复合结构反射损耗曲线; I: 450°C, II: 650°C, III: 850°C

Figure 6 (Color online) Microwave absorption performance and mechanism of $\text{Fe}@\text{C}$ hollow microspheres. (a) The magnetization vector maps of the $\text{Fe}@\text{C}$ hollow microspheres. (b) The microwave absorption mechanism of the $\text{Fe}@\text{C}$ hollow microspheres. (c) The three-dimensional RL plots of the $\text{Fe}@\text{C}$ hollow microspheres. (d) Frequency dependence of microwave RL values of $\text{Fe}@\text{C}$ hollow microspheres at different reduction temperatures; I: 450°C, II: 650°C, III: 850°C

能更直观解释磁微结构对吸波性能的影响。电子全息重构的图像结果不仅能模拟材料外部磁力线结构,提供形貌、空腔、壳层对材料磁性影响的直观证据;还能够用于重构电荷分布,分析界面处的极化特征,进一步了解核壳界面、多重界面对本征极化的影响。

3 吸波材料的发展方向

科技发展对于追求高性能微波吸收材料的需求从未止步,高性能微波吸收剂一直围绕“薄、轻、宽、强”4个主题展开,而微波吸收材料实际服役过程中又提出了对“热”的需求,具体而言就是吸收剂要具备涂层薄、密度轻、频段宽、吸收强、耐高温5个特点。

(i) 薄. 如何在不影响吸波性能的要求下将吸波涂层厚度做薄,成为一个重要的研究方向。该方向其实与“轻”是息息相关的。基于石墨-银网薄膜的吸波材料^[47]对于可见光透明,能够做到非常薄,在50 nm的银网上复合一层石墨烯,其微波屏蔽性能有显著的提升。而另一种过渡金属碳化物(MXenes)^[48],在几个微米的厚度条件下即可取得很好的屏蔽性能。受此启发,研究者将其与碳纳米管进行复合(图7(a), (b))^[49],制成吸收剂,但其吸收性能表现却不尽如人

意,究其原因是过渡金属碳化物用于电磁屏蔽材料时导电性偏强,电磁波在涂层表面大部分被反射,因而影响吸收性能。可靠的方法是复合铁、镍等磁性金属材料,增强阻抗匹配性,提高磁损耗。

(ii) 轻. 吸波材料的密度会直接限制其作为隐身材料的使用,特别是在战机上的应用。使用了空心的聚多巴胺内核以及 α - MnO_2 壳层的核壳结构吸波材料^[1],在保持吸波性能的基础上,空心结构和密度较低的碳材料及氧化锰壳层,能够有效地降低吸波材料的密度。低密度的氧化石墨烯和氮化硼材料复合,得到了6~18 GHz频段上能够有效吸收微波的层状吸波材料^[24];直接使用石墨烯泡沫结构,使得吸收剂的密度进一步降低,石墨烯泡沫内部存在丰富的界面结构,能够形成多重散射,有效提升了微波吸收效果(图7(c), (d))^[50]。但是,以上材料由于刻蚀了内部的磁核或者未引入磁损耗,综合表现并不十分突出,另一种有效的办法是刻蚀部分磁核,在降低密度的同时,保留磁损耗,是一种折衷的调节手段^[28]。

(iii) 宽. 为了应对雷达技术的发展,应用于隐身技术的吸波材料必须拥有更宽的吸收频段。上述提到的铁碳复合中空核壳结构,由于内部存在磁畴

图7 (网络版彩色)具有涂层薄、密度轻、频段宽特性的吸波材料。碳纳米管修饰的二维金属碳化物形貌(a)及其吸波性能(b)^[49]。可压缩石墨烯泡沫形貌(c)及其吸波性能(d)^[50]。退火处理的球磨扁平化羰基铁粉形貌(e)及其吸波性能(f)^[51]

Figure 7 (Color online) Microwave absorbers with small thickness, light weight, wide absorption frequency range characteristics. (a, b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXenes modified with *in situ* grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption^[49]. (c, d) Microwave absorption of ultralight compressible graphene foam^[50]. (e, f) Flaky carbonyl iron particles with broadband microwave absorption^[51]

耦合, 外部存在磁力线耦合, 使其磁性增强; 同时外部复合的碳材料能够提供介电损耗, 使其与空气的阻抗匹配良好, 而且中空结构内部存在多次散射; 最终使其在6~12 GHz范围内都存在<-10 dB的有效吸收. 而传统的羰基铁粉吸波材料, 通过球磨的方法获得扁平化的结构, 特殊的形貌使其磁性增强, 同时通过高温还原, 使得内部晶粒再结晶, 位错消失, 进一步调控了电磁参数, 最终在较宽的波段范围内实现了强的微波吸收(图7(e), (f))^[51].

(iv) 强. 吸波能力的进一步增强. 前面提到的波莫合金复合氧化硅和氧化钛的核壳结构, 其外部磁力线存在耦合, 除了能够增强微波吸收性能外, 还可以通过改性的方法使原本微波吸收弱的材料转变为具有较强微波吸收的材料, 这也是重要的研究方向之一. 比如, 纯的氧化锌微球由于介电参数较低, 介电损耗小, 微波吸收性能很差, 而通过对氧化锌的氢化, 使其表面电性发生巨大变化, 介电参数和介电损耗大大增强, 由于调控了介电特性, 使其吸收性能获得数倍的增长(图8(a), (b))^[52].

(v) 热. 主要指吸波材料能在更大的温度范围内保持较强的吸波性能, 以应对更加极端的使用环

境, 使材料在航空航天等方面有着更深入的应用. 比如, 耐高温的氧化锆陶瓷材料包覆三氧化二铁核壳吸波材料(图8(c), (d))^[53]具有优秀的耐热性能, 在700℃以下都不会受到任何明显的结构损伤; 即使在500℃的环境下工作, 也能保持90%以上的常温吸波性能. 另一个例子则是镍颗粒修饰的碳化硅吸波材料(图8(e), (f))^[54], 由于碳化硅本身具有优异的高温吸波性能, 在镍修饰后, 高温下镍的电子更加活跃, 使其介电特性得到增强, 其高温吸波性能反而比常温增强了.

除此之外, 为了使吸波材料能应用到实际生活中, 还有若干崭新的发展方向. 比如, 可以应用于服装以及电子产品的柔性吸波器件^[55~57]; 与结构材料进行复合, 使结构材料功能化^[58]等. 这些发展趋势与核壳结构吸波材料的发展也是相辅相成的, 高性能的核壳结构吸波材料必须具备以上特点, 而发展高性能核壳结构吸波材料也有利于拓展吸波材料的应用领域, 使其更符合新趋势下对吸波材料的要求.

此外, 虽然近年来在微波吸收材料的研究机理方面, 研究人员提出了许多对高性能吸波材料的吸收机理进行解释的模型, 并且在其他测试表征手段

图8 (网络版彩色)具有吸收强、耐高温特性的吸波材料. 氢氧化锌的形貌(a)及其吸波性能(b). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ 形貌(c)及其高温吸波性能(d). 镍修饰的碳化硅形貌(e)及其高温吸波性能(f)

Figure 8 (Color online) Microwave absorbers with strong absorption and high-temperature resistant characteristics. TEM image (a) and microwave absorption performance (b) of hydrogenated ZnO. Morphology (c) and high temperature stable microwave absorption (d) of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$. Morphology (e) and enhanced high-temperature microwave absorption performance of Ni-decorated SiC powders

的辅助下,证明了提出机理的正确性.但由于电磁波的频率极高,相关模型和解释所用的表征手段停留于静态水平,与吸波材料和电磁场实际作用过程可能存在一定的偏差,一定程度上使得微波吸收机理的研究具有较大的局限性.未来,随着电子显微镜的时间分辨率提高,或者引入脉冲源等其他设备的情况下,在TEM中原位施加微波场或者近微波电磁场,将会带来更加深入地理解微观作用过程中微波吸收机理.

4 结论

为了应对日常生活以及工业生产中的电磁干扰,同时满足军事应用中越来越重要的隐形技术要求,发

展综合性能优异的微波吸收材料具有十分重大的意义.核壳结构吸波材料作为微波吸收材料中的一类,具有独特的形貌和几何构型,从而具有很大的研究潜力.随着进一步的实验和分析,研究者总结出核壳结构拥有优异吸波性能的几个微观机理,比如复合材料阻抗匹配、界面电荷极化、空隙与界面散射等.此外,也有研究者突破传统核壳的框架,得到了全新构型并有着独特性质的核壳吸波材料.然而,如何继续设计最佳的材料配比与结构,优化材料的综合性能,以迎合对于吸波材料提出的包括“薄、轻、宽、强、热”在内的新挑战,并使其工程化、实用化,仍然是一项艰巨且意义深远的任务.

参考文献

- 1 She W, Bi H, Wen Z, et al. Tunable microwave absorption frequency by aspect ratio of hollow polydopamine@ α - MnO_2 microspindles studied by electron holography. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 9782–9789
- 2 Liu X, Zhang Z, Wu Y. Absorption properties of carbon black/silicon carbide microwave absorbers. *Compos Part B*, 2011, 42: 326–329
- 3 Liu Y, Liu X X, Wang X J. Research progress in ferrite based core-shell structured composite microwave absorb materials (in Chinese). *J Mater Eng*, 2014, (7): 98–106 [刘渊, 刘祥莹, 王焯军. 铁氧体基核壳结构复合吸波材料研究进展. *材料工程*, 2014, (7): 98–106]
- 4 You W, She W, Liu Z, et al. High-temperature annealing of an iron microplate with excellent microwave absorption performance and its direct micromagnetic analysis by electron holography and lorentz microscopy. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 6047–6053
- 5 Tian C, Du Y, Xu P, et al. Constructing uniform core-shell PPY@PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 20090–20099
- 6 Zhou M, Zhang X, Wang L, et al. Enhanced microwave absorption performance of hollow α - MnO_2 nanourchins. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13: 904–908
- 7 Liu Q, Xu X, Xia W, et al. Dependency of magnetic microwave absorption on surface architecture of $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ hierarchical structures studied by electron holography. *Nanoscale*, 2015, 7: 1736–1743
- 8 Yuan K, Che R, Cao Q, et al. Designed fabrication and characterization of three-dimensionally ordered arrays of core-shell magnetic mesoporous carbon microspheres. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5312–2319
- 9 Zong M, Huang Y, Zhao Y, et al. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO- Fe_3O_4 composites. *RSC Adv*, 2013, 3: 23638–23648
- 10 Wu T, Liu Y, Zeng X, et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell nanorings for efficient low-frequency microwave absorption. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7370–7380
- 11 Ni S, Wang X, Zhou G, et al. Designed synthesis of wide range microwave absorption Fe_3O_4 -carbon sphere composite. *J Alloy Compd*, 2010, 489: 252–256
- 12 Wu H, Wang L, Wu H. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of dendrite-like Fe_3O_4 embedded within amorphous sugar carbon matrix. *Appl Surface Sci*, 2014, 290: 388–397
- 13 Liu J W, Xu J J, Liu Z W, et al. Hierarchical magnetic core-shell nanostructures for microwave absorption: Synthesis, microstructure and property studies. *Sci China Chem*, 2014, 57: 3–12
- 14 Liu J, Xu J, Che R, et al. Hierarchical magnetic yolk-shell microspheres with mixed barium silicate and barium titanium oxide shells for microwave absorption enhancement. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9277–9284
- 15 Shu R Y, Long J X, Zhang Q, et al. The preparation and application of core-shell structure materials (in Chinese). *Adv New Renew Energy*, 2014, 2: 423–429 [舒日洋, 龙金星, 张琦, 等. 核壳结构材料的制备及其应用. *新能源进展*, 2014, 2: 423–429]
- 16 Zhang X T, Song W L, Hu M L, et al. Research and development of core-shell nanocomposites (in Chinese). *Mater Rev*, 2006, 20: 209–211 [张小塔, 宋武林, 胡木林, 等. 核壳结构纳米复合材料的研究进展. *材料导报*, 2006, 20: 209–211]
- 17 Zheng H B, Gao Y X, Xu J, et al. Research status of core-shell structure nano ferrite microwave absorption materials (in Chinese). *China Ceram Ind*, 2016, 23: 18–23 [郑航博, 高应霞, 徐嘉, 等. 核壳结构纳米铁氧体吸波材料的研究进展. *中国陶瓷工业*, 2016,

- 23: 18–23]
- 18 Shi X, Cao M, Fang X. β - $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ core-shell nanorods: Synthesis and dielectric properties. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11: 6953–6958
- 19 Shi X, Cao M, Fang X, et al. High-temperature dielectric properties and enhanced temperature-response attenuation of β - MnO_2 nanorods. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 2928
- 20 Zhang X F, Dong X L, Huang H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 053113
- 21 Liu X G, Geng D Y, Meng H, et al. Microwave-absorption properties of ZnO-coated iron nanocapsules. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 173113
- 22 Zou G Z, Cao M S, Zhang L, et al. A nanoscale core-shell of β -SiC P-Ni prepared by electroless plating at lower temperature. *Surf Coat Technol*, 2006, 201: 108–112
- 23 Zou G, Cao M, Lin H, et al. Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviors. *Powder Technol*, 2006, 168: 84–88
- 24 Kang Y, Jiang Z, Ma T, et al. Hybrids of reduced graphene oxide and hexagonal boron nitride: Lightweight absorbers with tunable and highly efficient microwave attenuation properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32468–32476
- 25 Guo Y, Dong S, Liu S, et al. Fabrication of porous disk-like Ni/NiO microwave absorber and its excellent broad frequency absorption performance. *J Alloy Compd*, 2017, 731: 143–149
- 26 Pan Y F, Wang G S, Liu L, et al. Binary synergistic enhancement of dielectric and microwave absorption properties: A composite of arm symmetrical PbS dendrites and polyvinylidene fluoride. *Nano Res*, 2017, 10: 1–11
- 27 Yang Z, Lv H, Wu R. Rational construction of graphene oxide with mof-derived porous NiFe@C nanocubes for high-performance microwave attenuation. *Nano Res*, 2016, 12: 1–12
- 28 You W B, Bi H, She W, et al. Dipolar-distribution cavity γ - Fe_2O_3 @C@ α - MnO_2 nanospindle with broadened microwave absorption bandwidth by chemically etching. *Small*, 2017, 13: 1602779
- 29 Che R C, Peng L M, Duan X F, et al. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2004, 16: 401–405
- 30 Kang Y Q, Cao M S, Shi X L, et al. The enhanced dielectric from basalt fibers/nickel core-shell structures synthesized by electroless plating. *Surface Coat Technol*, 2007, 201: 7201–7206
- 31 Yan L, Liu J, Zhao S, et al. Coaxial multi-interface hollow Ni- Al_2O_3 -ZnO nanowires tailored by atomic layer deposition for selective-frequency absorptions. *Nano Res*, 2017, 10: 1595–1607
- 32 Liu J, Cheng J, Che R, et al. Synthesis and microwave absorption properties of yolk-shell microspheres with magnetic iron oxide cores and hierarchical copper silicate shells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 2503–2509
- 33 Liu J, Che R, Chen H, et al. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel Fe_3O_4 cores and anatase TiO_2 shells. *Small*, 2012, 8: 1214–1221
- 34 Liu J, Xu J, Che R, et al. Hierarchical Fe_3O_4 @ TiO_2 yolk-shell microspheres with enhanced microwave-absorption properties. *Chemistry*, 2013, 19: 6746–6752
- 35 Liu J, Cheng J, Che R, et al. Double-shelled yolk-shell microspheres with Fe_3O_4 cores and SnO_2 double shells as high-performance microwave absorbers. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 489–495
- 36 Wang Y, Peng Z, Jiang W. Controlled synthesis of Fe_3O_4 @ SnO_2 /RGO nanocomposite for microwave absorption enhancement. *Ceram Int*, 2016, 42: 10682–10689
- 37 Xu J, He F, Gai S, et al. Nitrogen-enriched, double-shelled carbon/layered double hydroxide hollow microspheres for excellent electrochemical performance. *Nanoscale*, 2014, 6: 10887–10895
- 38 Wu G, Cheng Y, Ren Y, et al. Synthesis and characterization of γ - Fe_2O_3 @C nanorod-carbon sphere composite and its application as microwave absorbing material. *J Alloy Compd*, 2015, 652: 346–350
- 39 Du Y, Liu W, Qiang R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe_3O_4 @C composites. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 12997–13006
- 40 Wen Z, Liang C, Bi H, et al. Controllable synthesis of elongated hexagonal bipyramid shaped $\text{La}(\text{OH})_3$ nanorods and the distribution of electric property by off-axis electron holography. *Nano Res*, 2016, 9: 2561–2571
- 41 Xu J, Liu J, Che R, et al. Polarization enhancement of microwave absorption by increasing aspect ratio of ellipsoidal nanorattles with Fe_3O_4 cores and hierarchical CuSiO_3 shells. *Nanoscale*, 2014, 6: 5782–5790
- 42 Wen Z, She W, Li Y, et al. Paramecium-like α - MnO_2 hierarchical hollow structures with enhanced electrochemical capacitance prepared by a facile dopamine carbon-source assisted shell-swelling etching method. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20729–20738

- 43 Sun H, Che R C, You X, et al. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities. *Adv Mater*, 2014, 26: 8120–8125
- 44 Liu Q, Cao Q, Bi H, et al. CoNi@SiO₂@TiO₂ and CoNi@air@TiO₂ microspheres with strong wideband microwave absorption. *Adv Mater*, 2016, 28: 486–490
- 45 Shi X L, Cao M S, Yuan J, et al. Nonlinear resonant and high dielectric loss behavior of CdS/ α -Fe₂O₃ heterostructure nanocomposites. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 183118
- 46 Liu Z, Che R, Wei Y, et al. Broadening microwave absorption via a multi-domain structure. *APL Mater*, 2017, 5: 046104
- 47 Han Y, Liu Y, Han L, et al. High-performance hierarchical graphene/metal-mesh film for optically transparent electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2017, 115: 34–42
- 48 Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, 353: 1137–1140
- 49 Li X, Yin X, Han M, et al. Ti₃C₂ MXenes modified with *in situ* grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption properties. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4068–4074
- 50 Zhang Y, Huang Y, Zhang T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam. *Adv Mater*, 2015, 27: 2049–2053
- 51 Wang W, Guo J, Long C, et al. Flaky carbonyl iron particles with both small grain size and low internal strain for broadband microwave absorption. *J Alloy Compd*, 2015, 637: 106–111
- 52 Xia T, Cao Y, Oyler N A, et al. Strong microwave absorption of hydrogenated wide bandgap semiconductor nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 10407–10413
- 53 Yu M, Liang C, Liu M, et al. Yolk-shell Fe₃O₄@ZrO₂ prepared by a tunable polymer surfactant assisted sol-gel method for high temperature stable microwave absorption. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 7275–7283
- 54 Yuan J, Yang H J, Hou Z L, et al. Ni-decorated SiC powders: Enhanced high-temperature dielectric properties and microwave absorption performance. *Powder Technol*, 2013, 237: 309–313
- 55 Song W L, Fan L Z, Hou Z L, et al. A wearable microwave absorption cloth. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 2432–2441
- 56 Lee S H, Kang D, Oh I K. Multilayered graphene-carbon nanotube-iron oxide three-dimensional heterostructure for flexible electromagnetic interference shielding film. *Carbon*, 2017, 111: 248–257
- 57 Shen B, Li Y, Yi D, et al. Strong flexible polymer/graphene composite films with 3D saw-tooth folding for enhanced and tunable electromagnetic shielding. *Carbon*, 2017, 113: 55–62
- 58 Shah A, Ding A, Wang Y, et al. Enhanced microwave absorption by arrayed carbon fibers and gradient dispersion of Fe nanoparticles in epoxy resin composites. *Carbon*, 2016, 96: 987–997

Summary for “核壳结构吸波材料的研究进展”

Progress on microwave absorption materials with core-shell structure

Sheng Yang^{1,2,3†}, Wenbin You^{1,2,3†}, Licheng Qiu^{1,2,3†}, Renchao Che^{1,2,3*} & Shijun Yang^{1,2,3*}¹ Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China;² Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200438, China;³ Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials (iChEM), Fudan University, Shanghai 200438, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: rcche@fudan.edu.cn; ysj197018@163.com

Microwave absorber is a kind of functional material, which can absorb electromagnetic (EM) wave effectively and then convert EM energy into thermal energy or make EM wave dissipate by interference. The researches of microwave absorbers are important to satisfy the need of electromagnetic interference in daily life and industrial production, also meet the application requirements of stealth technology in military. Nowadays, the rapid increase in the use of telecommunications equipment, digital systems, and fast processors result in the increasing demand for the development of novel high-efficient microwave absorbers with light weight, thin thickness, wide absorption frequency, and strong absorption characteristics. The structures of microwave absorber are found closely related to the absorption properties. In recent years, many research institutions including our research group, found that the core-shell structure has good absorption performance. The core-shell structured nanocomposites, which combined functionalities of cores and shells, show great potential for significant effect on broadening the absorption spectrum and increasing the absorption intensity because of the complex impedance material matching, interface polarization and multi structure interface scattering. For example, the combination of magnetic materials (e.g., Fe_3O_4 , Co, Ni) and dielectric materials (e.g., TiO_2 , SnO_2 , carbon nanotubes) in one entity may take advantages of both the magnetic and dielectric materials, which then can be used as high-performance microwave absorbers. It is well known that Fe_3O_4 , which have been widely used as microwave absorbers because of low cost and strong absorption characteristics usually suffer from ease of oxidation at high-temperature and relatively narrow absorption frequency bandwidth at applied frequency range. While, the magnetic nanoparticles encapsulated within carbon-nanotube composites and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanotubes were found with lower reflection loss and wider absorption frequency range than single-component absorbers. Meanwhile, remarkable progress has been made in the study of the absorbing mechanism of core-shell structure absorbing materials, which is a great contribution to the design of new structures to meet the new demands of absorbing materials. For example, the particle shapes and grain sizes of magnetic absorbents are of importance for high performance microwave absorbing materials, which are well known. However, research into the relationships among microstructure, electromagnetic property, and microwave absorption performance is rarely reported, especially from the influence of microcosmic magnetism distribution on microwave absorption performance is still lacking previously. While, based on the micro-magnetic investigation via electron holography and Lorentz microscopy, the micromagnetic analysis of the absorber provides a series of direct evidences regarding the effect of grain size on the microcosmic magnetic property, which was important for the further comprehension of the microwave absorption mechanism and new insight into the microstructure design strategy. Other researches, which focus on the influence of cores or shells to absorption performance, are also meaningful to absorption mechanism explanation. The development of science and technology has never stopped the demand for high performance microwave absorbing materials. It is still a difficult but meaningful task for absorbers practical applications to design microwave absorption materials with minimal coating thickness, even light weight, ultra-wide bandwidth, stronger absorption and higher heat-resistance characteristics

electromagnetic interference, stealth technology, microwave absorbing materials, core-shell structure, absorption mechanism

doi: 10.1360/N972018-00037