Fe₃O₄ 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收

侯志灵*, 王殿杰, 何朋, 邵晓红*

北京化工大学理学院, 环境有害化学物质分析北京市重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: houzl@mail.buct.edu.cn; shaoxh@mail.buct.edu.cn

2018-08-10 收稿, 2018-09-02 修回, 2018-09-12 接受, 2018-10-17 网络版发表

国家自然科学基金(51132002)和北京化工大学学科建设基金(XK1702)资助

摘要 采用两步化学法合成纺锤体状Fe₃O₄纳米材料, 研究了其微波电磁性能. 由于较强的磁形状各向异性, Fe₃O₄纳米纺锤体比Fe₃O₄纳米颗粒材料呈现出更高的自然共振频率(4.5 GHz). 自然共振频率的蓝移导致了Fe₃O₄纳米纺锤体在2~18 GHz雷达波段内具有更高的磁损耗, 从而表现出优异的吸波性能. Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料可以达到3.54 GHz吸波带宽, 最小反射率为-41 dB, 而且在1.5 mm厚度以上均能够实现微波强吸收, 具有很好的阻抗匹配特性. 通过双层结构设计, Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料可以在2.8~17.0 GHz范围内实现宽带微波吸收.

关键词 磁各向异性, 四氧化三铁, 微波吸收, 电磁特性

随着电子通信技术的发展, 微波的吸收和屏蔽在信息安全、电子对抗及人体防护等方面越来越重要^[1-9]. 尤其是器件集成化和多波段雷达技术的飞速发展, 对超薄宽带吸波材料的需求越来越迫切^[10-14]. 微波吸收材料根据吸收机理主要分为电损耗型和磁损耗型两大类^[15]. 磁性材料由于具有高的磁导率, 更容易实现与空气的阻抗匹配, 有利于提高吸波带宽和降低材料厚度, 是目前低频段微波吸收材料的首选, 但是由于磁性材料存在Snoek极限^[16-19], 其微波磁导率在共振频率以上急剧降低, 导致高频吸波性能劣化. 因此, 提高磁导率和共振频率是提升磁性材料吸波性能的主要方向, 也是降低宽带结构吸波材料厚度的重要途径.

目前通过增加材料磁各向异性可以突破磁性材料的Snoek极限, 从而提高雷达波段的磁导率和磁损耗^[19-21]. 磁各向异性包括磁晶各向异性、形状各向异性和表面/界面各向异性. 通过取向、形状和异质结构等控制磁性纳米材料磁各向异性可以提高磁导率和共振频率. 例如温福昇课题组^[22]制备的超顺磁性

8-nm Fe₃O₄纳米粒子, 自然共振频率可以达到3.03 GHz, 能够实现较强的微波吸收性能. 王涛课题组^[20]制备的Nd₂Co₁₇薄片复合材料可以实现很高的自然共振频率12.5 GHz, 同时具有相对大的初始磁导率. 李卫课题组^[23]合成的Fe₃O₄纳米线复合材料具有明显增大的自然共振频率3.3 GHz. 本课题组^[24]合成的Fe₃O₄纳米管, 共振频率提高到3.9 GHz, 显著拓宽了微波吸收带宽. 丁军课题组^[25]对比研究了棒状、圆盘和正八面体3种不同结构的Fe₃O₄纳米材料的微波磁导率, 发现一维棒状结构具有最高的自然共振频率. 因此, 构建强磁各向异性的一维纳米结构可以显著提升自然共振频率, 从而提升高频雷达波段的磁导率和磁损耗, 增强磁性材料的吸波性能.

本文采用两步化学法合成了Fe₃O₄纳米纺锤体, 研究了其结构、形貌、磁性和电磁响应特性, 由于具有较强的磁各向异性, Fe₃O₄纳米纺锤体比颗粒复合材料呈现出更高的自然共振频率, 从而其吸波性能显著增强. 通过不同浓度Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料吸波性能研究, 分析了其微波吸收增强机理, 并基于

引用格式: 侯志灵, 王殿杰, 何朋, 等. Fe₃O₄ 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收. 科学通报, 2018, 63: 3667-3676

Hou Z L, Wang D J, He P, et al. Preparation of Fe₃O₄ nanospindle composites and high performance microwave absorption (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3667-3676, doi: 10.1360/N972018-00810

其阻抗匹配特性,设计了 Fe_3O_4 纳米纺锤体的宽带结构吸波材料.

1 实验

(i) 样品制备. 通过两步化学法合成纺锤体状 Fe_3O_4 纳米材料. 第一步利用水热法合成 Fe_2O_3 纳米纺锤体,将0.437 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于50 mL去离子水,然后将0.01 g的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于20 mL去离子水,再将两种溶液混合后超声振荡15 min,将混合溶液转移到反应釜中,在240℃条件下反应2 h后,取出反应釜自然降至室温,获得纺锤体状 Fe_2O_3 纳米材料. 第二步采用高温碳热还原法获得纺锤体状 Fe_3O_4 纳米材料,将 Fe_2O_3 纳米纺锤体与过量的活性炭粉末混合均匀,在氮气环境下480℃反应4 h,利用磁性分离即可得到纯净的 Fe_3O_4 纳米纺锤体. 作为性能比较的 Fe_3O_4 纳米颗粒,是利用化学共沉淀法^[26]合成的,并且经过高温碳热还原处理,防止氧化.

(ii) 样品表征. 通过场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MAIA3)和场发射透射电子显微镜(TEM, JEM2100F)对合成的 Fe_3O_4 纳米材料进行表征,通过X射线衍射仪(XRD)对材料的成分和物相进行分析,利用综合物性测量系统(PPMS, Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA)的振动样品磁强计(VSM)测量材料磁性. 将 Fe_3O_4 纳米材料与石蜡按照不同质量比例均匀混合,制成内径3.04 mm、外径7.0 mm的圆环,利用矢量网络分析仪(VNA, Keysight E5071C)采取同轴法对复合材料圆环进行电磁参数测量. 利用CST STUDIO SUITE软件和实验测量数据仿真周期结构的宽带吸波性能.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌、结构和磁性表征

图1(a)~(d)是实验样品的SEM照片,可以看出第一步水热法合成产物为纳米纺锤体结构,尺寸分布均匀,长度分布范围为300~550 nm,直径分布范围为80~120 nm. 其中大多数是长度为350~500 nm、直径为90~110 nm的纺锤体. XRD图谱(图2(a))确定了水热合成的纳米纺锤体是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 高温碳热还原后, Fe_2O_3 纳米材料生成的 Fe_3O_4 纳米材料(图1(b)),长度约为300~550 nm,直径约为80~120 nm,其尺寸分布与 Fe_2O_3 纳米纺锤体基本一致. 图1(c)是图1(b)的局部

图1 (网络版彩色) Fe_3O_4 纳米纺锤体和纳米颗粒的微观形貌图. (a), (b) Fe_2O_3 纳米纺锤体和 Fe_3O_4 纳米纺锤体的SEM图; (c) 图(b)的局部放大图; (d) Fe_3O_4 纳米颗粒的SEM图; (e), (f) Fe_3O_4 纳米纺锤体的TEM图. (a)和(b)的插图分别为 Fe_2O_3 纳米纺锤体和 Fe_3O_4 纳米纺锤体的尺寸分布, (e)的插图是 Fe_3O_4 纳米纺锤体的HRTEM图

Figure 1 (Color online) The microscopic topography of Fe_3O_4 nanospindle and nanoparticle. (a), (b) SEM of Fe_2O_3 nanospindle and Fe_3O_4 nanospindle; (c) a partial enlargement of (b); (d) SEM of Fe_3O_4 nanoparticle. The insets of (a) and (b) are size distributions of Fe_2O_3 nanospindle and Fe_3O_4 nanospindle; the inset of (e) is HRTEM image of Fe_3O_4 nanospindle

细节放大,可以看出 Fe_3O_4 的微观形貌未发生改变. 图1(d)是化学共沉淀法合成的 Fe_3O_4 纳米颗粒,形貌分布均匀. 图1(e)和(f)是 Fe_3O_4 纳米纺锤体的TEM图,在纺锤体不同部位观察到相同的晶格条纹,条纹间距为0.42 nm(对应 Fe_3O_4 的(002)晶面),表明合成的 Fe_3O_4 纳米纺锤体是单晶材料.

图2(a)是纳米材料的XRD衍射图谱. 可以看出水热法合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite, JCPDS No. 24-0072)纳米纺锤体具有斜方六面体晶格结构,晶格常数为 $a=5.032 \text{ \AA}$, $c=13.762 \text{ \AA}$. Fe_3O_4 纳米纺锤体和纳米颗粒的XRD衍射图谱是一致的,晶格常数为 $a=8.387 \text{ \AA}$,所有的衍射峰都符合空间群 $Fd\bar{3}m$,是面心立方晶格结

图2 (网络版彩色)XRD图谱(a)和磁滞回线图(b), 插图为(b)的局部放大图

Figure 2 (Color online) The XRD diffraction pattern (a) and hysteresis loop diagram (b), the inset shows the magnified plot

构。图2(b)是室温下测得两种 Fe_3O_4 纳米材料在外磁场为 $-20000 \sim 20000$ Oe下的 M - H 回线图, 可以观察到 Fe_3O_4 纳米纺锤体具有比纳米颗粒更大的剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c), 两者具有几乎相同的饱和磁化强度(M_s)。 Fe_3O_4 纳米纺锤体的 M_s 值为 82.28 emu/g, M_r 的值为 20.75 emu/g, H_c 的值为 257.5 Oe。 Fe_3O_4 纳米纺锤体的 H_c 值比 Fe_3O_4 纳米颗粒高, 这可能是由纺锤体的特殊结构导致磁畴涡流的缺失以及纺锤体存在内外平面自旋所引起的^[27]。

2.2 复合材料的微波电磁特性

图3是 Fe_3O_4 纳米纺锤体和纳米颗粒复合材料的微波电磁特性。在相同浓度下(60%(质量百分比, 下同)), 与 Fe_3O_4 纳米颗粒相比, 纳米纺锤体具有更高的介电常数(ϵ'), 和较低介电损耗(ϵ'')。根据电子松弛极化机理, 弛豫时间可以根据纳米材料的尺寸计算^[24]。对于电子位移极化, 其位移的距离大约是 10^{-14} m, 弛豫时间大约是 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ s。基于相同的计算方法, Fe_3O_4 纳米颗粒的平均直径小于 20 nm, 则其弛豫时间约为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s; Fe_3O_4 纳米纺锤体的平均长度约为 400 nm, 平均直径约为 100 nm, 则弛豫时间约为 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ s。 Fe_3O_4 纳米纺锤体具有比 Fe_3O_4 纳米颗粒更大的弛豫时间, 导致更小的谐振频率(20 MHz以下), 因此纳米纺锤体的 ϵ'' 比纳米颗粒更低。纳米纺锤体复合材料的 ϵ' 和 ϵ'' 都随着 Fe_3O_4 的浓度提高而增加, ϵ' 值随着频率的增加而呈现轻微下降的趋势, 表现出了典型的德拜松弛行为。当 Fe_3O_4 纳米纺锤体的浓度达到 80% 时, 复合材料的介电常数显著提升, 这可能是高温碳热还原过程中少量碳组分渗

入到纳米颗粒之间或沉积在纳米颗粒表面导致的。在 $2 \sim 6$ GHz频段内, 随着频率的增加, 每个样品的磁导率(μ')显著下降。频率高于 6 GHz时, μ' 值均趋近于 1 , 这是由于磁性材料存在Snoek极限导致的。纳米纺锤体复合材料的 μ' 和磁损耗(μ'')随着复合材料中 Fe_3O_4 的浓度提高而增加。纳米纺锤体的 μ'' 在 4.5 GHz频率附近出现 1 个明显的峰, 而纳米颗粒的 μ'' 随着频率变化未出现明显的峰。

为了研究 Fe_3O_4 纳米材料的磁损耗机理, 计算了各个样品的涡流损耗系数 $\mu'' \mu'^{-2} f^{-1}$, 如图3(e)所示。磁性材料的微波磁损耗主要来源于磁滞损耗, 畴壁共振, 涡流损耗以及自然铁磁共振^[28,29]。磁滞损耗主要发生在低频范围内, 畴壁共振一般出现在小于 0.1 GHz的频率范围。当涡流损耗起主导作用时, 其涡流损耗系数随着频率的变化应保持常数不变。由图3(e)看出所有样品的涡流系数不是固定的常数, 可以排除涡流损耗对磁损耗的影响。因此 Fe_3O_4 纳米材料在 $2 \sim 18$ GHz范围内的磁损耗主要是由自然铁磁共振引起的。由于具有较强的磁各向异性, Fe_3O_4 纳米纺锤体的自然铁磁共振频率蓝移到 4.5 GHz, 而纳米颗粒的自然共振峰在 2.0 GHz以下^[30]。表1是不同 Fe_3O_4 纳米复合材料的自然共振峰频率, 其中 Fe_3O_4 纳米纺锤体呈现出最高的自然共振频率, 这将有利于提高材料的吸波性能。

衰减系数 α 是判断材料微波电磁特性的一个关键因素, 决定了材料的微波衰减特性, 可以表示为^[33]

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}}, \quad (1)$$

图3 (网络版彩色)不同浓度复合材料的电磁特性频谱. (a), (b) 复介电常数的实部和虚部; (c), (d) 复磁导率的实部和虚部; (e) 涡流系数; (f) 衰减系数 α . 插图为电子松弛极化的损耗示意图

Figure 3 (Color online) The frequency dependence of electromagnetic performance. (a), (b) The real and imaginary parts of complex permittivity; (c), (d) the real and imaginary parts of complex permeability; (e) value of eddy current coefficient; (f) attenuation coefficient α . The inset shows the loss of electron relaxation polarization

表1 不同Fe₃O₄纳米复合材料的自然共振峰频率

Table 1 The natural resonance frequency of different Fe₃O₄ nano-composites

样品材料	浓度	共振峰频率 (GHz)	数据来源
Fe ₃ O ₄ 纳米纺锤体	70%	4.5	本文
Fe ₃ O ₄ 纳米八面体	20%(体积百分比)	0.9	[25]
Fe ₃ O ₄ 超顺磁颗粒	20%(体积百分比)	3.03	[22]
Fe ₃ O ₄ 纳米圆盘	20%(体积百分比)	1.9	[25]
Fe ₃ O ₄ 多孔纳米球	80%	3.5	[31]
Fe ₃ O ₄ 纳米管	70%	4.0	[24]
Fe ₃ O ₄ 纳米棒	20%(体积百分比)	3.8	[25]
Fe ₃ O ₄ 纳米球	75%	1.8	[32]
Fe ₃ O ₄ 纳米线	50%	3.3	[23]
Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒	30%(体积百分比)	1.15	[30]

其中 f 和 c 分别是电磁波的频率和真空中的电磁波传播速度. 从图3(f)中可以看出, 相同浓度下Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料的衰减系数高于Fe₃O₄纳米颗粒, 由此可以推测Fe₃O₄纳米纺锤体相比纳米颗粒具有更优异的吸波性能. Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料的衰减系数随着Fe₃O₄的浓度增加而增加, 说明在相同的匹配情况下, 浓度为80%的Fe₃O₄纳米纺锤体复合材料具有更强的微波吸收能力.

2.3 复合材料的吸波性能

吸波材料的电磁波吸收性能, 可以根据以下公式计算反射率(RL)^[34-37]:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|, \quad (2)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2f\pi d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right], \quad (3)$$

其中复介电常数 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, 复磁导率 $\mu_r = \mu' - j\mu''$, Z_{in} 是相对输入特性阻抗, c 是真空中电磁波的传播速度, f 是电磁波的频率, d 是吸波材料的厚度. 当反射率小于 -10 dB, 表明此时有 90% 的电磁波能被材料吸收, 满足该条件的频率范围被称作有效带宽.

图4是所有实验样品在不同厚度下的反射损耗频谱. 可以看出, 浓度为 60% 的 Fe_3O_4 纳米纺锤体优于同浓度下纳米颗粒复合材料的吸波性能, 这种现象确认了自然共振频率蓝移对吸波性能的提升有重要贡献. 对于纳米纺锤体复合材料, 明显观察到 70% 和 80% 比 60% 的吸波性能更优异. 70% Fe_3O_4 纳米纺锤体复合材料在 2~18 GHz 范围内能够实现较强的双峰吸收, 厚度为 4.3 mm 时实现最大吸收带宽 3.54 GHz, 在 4.32 GHz 处达到最小反射率 -41 dB; 浓度为 80% 时, 复合材料在较薄的厚度下能够实现强吸收, 厚度

图 4 (网络版彩色)不同厚度下的反射损耗频谱. (a) 60% Fe_3O_4 纳米颗粒; (b)~(d) 60%, 70% 和 80% Fe_3O_4 纳米纺锤体; (e), (f) 7% 和 80% Fe_3O_4 纳米纺锤体的反射损耗等高线图

Figure 4 (Color online) The frequency dependence of RL at different thicknesses. (a) 60% Fe_3O_4 nanoparticle; (b)~(d) 60%, 70% and 80% Fe_3O_4 nanospindle; (e), (f) the RL contour map of 70% and 80% Fe_3O_4 nanospindle

为 2.0 mm 时在 9.84 GHz 处达到最小反射率 -39 dB. 浓度为 70% 和 80% 时吸波性能的显著提升是因为它们的衰减系数 α 更大, 而且具有更好的匹配特性(图 5(a) 和 (b)). 表 2 是 Fe_3O_4 纳米材料的有效吸收带宽, 可以看出 Fe_3O_4 纳米纺锤体复合材料(70%)具有最大的吸收带宽.

复合材料的反射损耗峰随厚度的增加向低频移动, 并且由一个谐振吸收峰逐渐转变为多个谐振吸收峰. 由不同厚度的反射损耗频谱等高线图(图 4(e) 和 (f)) 可以明显看出所有的反射损耗峰都位于一条曲线上, 这种微波吸收行为属于四分之一波长谐振, 谐振厚度可以表示为^[24,38]

$$d = \frac{2n-1}{4} \lambda = \frac{(2n-1)c}{4f_r(\text{Re}\sqrt{\epsilon_r\mu_r})} \quad (n=1,2,3), \quad (4)$$

其中 d 为材料的厚度, λ 为介质中电磁波的波长, f_r 是电磁波的频率, Re 表示取复数的实部.

图 5(a) 和 (b) 是 Fe_3O_4 纳米纺锤体复合材料反射损耗峰的阻抗 (Z_{in}) 实部和虚部. 当 Z_{in} 实部越接近 1, Z_{in} 虚部越接近 0 时, 电磁匹配程度越高, 更有利于宽带结构吸波设计. 双层结构如插图所示, 第一层是 $L \times L \times H_1$ 的方块结构, 第二层是圆柱结构, 直径为 D , 高为 H_2 , 填料量为 70% 和 80% 的复合材料的 D 分别为 12 和 14 mm, 圆柱间距分别为 8 和 6 mm. 其他结构参数相同, 即 $L=40$ mm, $H_1=2$ mm, $H_2=5$ mm. 浓度为 70% 的 10 dB 吸波频带范围为 4.4~12.2 和 14.2~18.0 GHz, 3 个反射损耗峰频率分别是 5.9, 11.0 和 16.0 GHz, 反射损耗分别为 -20, -26 和 -18 dB. 浓度为 80% 的 10 dB 吸波频带拓宽为 2.8~17.0 GHz, 4 个反射损耗峰频率分别是 3.5, 8.4, 14.7 和 16.2 GHz, 反射损耗分别为

-15, -19, -25 和 -26 dB. 经过双层结构设计, 70% 和 80% 的纳米纺锤体复合材料的有效吸波带宽都可以明显拓宽. 80% 的纳米纺锤体复合材料的宽带结构吸波性能更优异, 是由于在更多厚度下能够实现阻抗匹配^[40].

磁场分布结果表明, 经过双层结构设计的纳米纺锤体复合材料, 其微波吸收性能主要与多谐振相关. 浓度为 70% 的双层结构(图 6(a)) 在 5.9 GHz 频率处的反射损耗是由 B 区域 $\lambda/4$ 波长谐振引起的, 11.0 GHz 处的反射损耗是由 A 区域 $\lambda/4$ 波长谐振和 B 区域 $3\lambda/4$ 波长谐振共同主导的, 16.0 GHz 处的反射损耗是由 B 区域 $5\lambda/4$ 波长谐振引起的. 浓度为 80% 的双层结构(图 6(b)) 在 3.5 GHz 处的反射损耗主要是由 B 区域 $\lambda/4$ 波长谐振引起的, 8.4 GHz 频率处的反射损耗主要是由 A 区域 $\lambda/4$ 波长谐振引起的, 14.7 GHz 处的反射损耗主要是由 B 区域 $5\lambda/4$ 波长谐振引起的, 16.2 GHz 处的反射损耗主要是由 A 区域 $3\lambda/4$ 波长谐振和电磁波散射共同主导的.

3 结论

本文通过两步化学法合成了 Fe_3O_4 纳米纺锤体, 形貌单一且尺寸分布均匀. Fe_3O_4 纳米纺锤体由于较强的磁形状各向异性, 自然共振频率蓝移到 4.5 GHz, 导致在 2~18 GHz 频率范围内出现较高的磁损耗, 增强了复合材料吸波性能. 单层材料的最小反射损耗达到 -41 dB, 最大有效吸收带宽为 3.54 GHz. 而且, Fe_3O_4 纳米纺锤体复合材料能够在不同厚度下实现强吸收, 具有很好的阻抗匹配特性, 因此经过双层结构设计后吸波带宽达到了 14.2 GHz.

表 2 不同 Fe_3O_4 纳米复合材料的 10 dB 有效吸收带宽

Table 2 The 10 dB effective absorption bandwidth of different Fe_3O_4 nanocomposites

材料	浓度	厚度(mm)	带宽(GHz)	数据来源
Fe_3O_4 纳米纺锤体	70%	4.3	3.54	本文
Fe_3O_4 纳米环	70%	2.8	3.05	[39]
Fe_3O_4 纳米簇	50%	4.0	2.50	[4]
Fe_3O_4 多孔纳米球	80%	5.7	1.05	[31]
Fe_3O_4 纳米管	70%	3.3	2.75	[24]
Fe_3O_4 纳米球	75%	2.5	2.95	[32]
Fe_3O_4 纳米线	50%	5.5	2.90	[23]
Fe_3O_4 纳米颗粒	30%(体积百分比)	4.0	3.10	[30]

图 5 (网络版彩色)反射损耗峰值的阻抗和宽带结构吸波性能。(a)和(b) Z_{in} 实部和虚部; (c) 70%; (d) 80%, 插图为双层结构设计
Figure 5 (Color online) The impedance at the peak of the RL and the RL of double-layer structure. (a), (b) The real and imaginary parts of Z_{in} ; (c) 70%; (d) 80%, the insets show double-layer structure

图 6 (网络版彩色)双层结构反射损耗峰值频率的磁场分布图。(a) 70%; (b) 80%
Figure 6 (Color online) Magnetic field distribution of double-layer structure at the peak of RL. (a) 70%; (b) 80%

参考文献

- 1 Yan L, Liu J, Zhao S, et al. Coaxial multi-interface hollow Ni-Al₂O₃-ZnO nanowires tailored by atomic layer deposition for selective-frequency absorptions. *Nano Res*, 2016, 10: 1595–1607
- 2 Liu Y S, Huang X, Guo P P, et al. Skin collagen fiber-based radar absorbing materials (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2010, 55: 1839–1845 [刘一山, 黄鑫, 郭佩佩, 等. 基于皮胶原纤维的雷达吸波材料. *科学通报*, 2010, 55: 1839–1845]
- 3 Chen W, Han M, Deng L. High frequency microwave absorbing properties of cobalt nanowires with transverse magnetocrystalline anisotropy.

Physica B, 2010, 405: 1484–1488

- 4 Tong G X, Wu W H, Guan J G, et al. Synthesis and characterization of nanosized urchin-like α - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 : Microwave electromagnetic and absorbing properties. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 4320–4326
- 5 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 [杨盛, 游文彬, 袁立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 712–724]
- 6 Liu K, Wang J T, Long D H, et al. Scalable preparation and microwave absorption of lightweight Fe_3O_4 /mesoporous carbon microsphere composites (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2017, 32: 1023–1028 [刘克, 王际童, 龙东辉, 等. 低密度 Fe_3O_4 /中孔炭微球复合材料的可规模制备及吸波性能. 无机材料学报, 2017, 32: 1023–1028]
- 7 Lu M M, Cao M S, Chen Y H, et al. Multiscale assembly of grape-like ferromagnetic oxide and carbon nanotubes: A smart absorber prototype varying temperature to tune intensities. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 19408–19415
- 8 Wen B, Cao M, Lu M, et al. Reduced graphene oxides: Light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures. *Adv Mater*, 2014, 26: 3484–3489
- 9 Cao M S, Wang X, Cao W, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion. *Small*, 2018, 14: e1800987
- 10 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
- 11 Li R, Pan C Y, Chi X, et al. High-frequency magnetic and microwave absorption properties of planar anisotropy $\text{Ce}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{17}$ particles/paraffin composite (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2013, 58: 3806–3811 [李锐, 潘灿瑜, 池啸, 等. 平面型 $\text{Ce}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{17}$ 微粉石蜡复合材料的微波磁性及吸波性能. 科学通报, 2013, 58: 3806–3811]
- 12 Song W L, Gong C, Li H, et al. Graphene-based sandwich structures for frequency selectable electromagnetic shielding. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36119–36129
- 13 Qin F, Brosseau C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J Appl Phys*, 2012, 111: 061301
- 14 Zhou Q, Yin X, Ye F, et al. A novel two-layer periodic stepped structure for effective broadband radar electromagnetic absorption. *Mater Design*, 2017, 123: 46–53
- 15 Wang L, Li X, Li Q, et al. Enhanced polarization from hollow cube-like ZnSnO_3 wrapped by multiwalled carbon nanotubes: As a light-weight and high-performance microwave absorber. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 22602–22610
- 16 Snoek J L. Gyromagnetic resonance in ferrites. *Nature*, 1947, 160: 90
- 17 Kong L B, Li Z W, Liu L, et al. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. *Int Mater Rev*, 2013, 58: 203–259
- 18 Tong G, Liu Y, Cui T, et al. Tunable dielectric properties and excellent microwave absorbing properties of elliptical Fe_3O_4 nanorings. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 072905
- 19 Zhang X, Liu Y, Qin G. Break Snoek limit via superparamagnetic coupling in Fe_3O_4 /silica multiple-core/shell nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 033105
- 20 Zhang Y, Wang P, Ma T, et al. High-frequency electromagnetic properties of soft magnetic $\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$ micron flakes fractured along c crystal plane with natural resonance frequency exceeding 10 GHz. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 092406
- 21 Rozanov K N, Koledintseva M Y. Application of generalized Snoek's law over a finite frequency range: A case study. *J Appl Phys*, 2016, 119: 073901
- 22 Wen F, Zhang F, Zheng H. Microwave dielectric and magnetic properties of superparamagnetic 8-nm Fe_3O_4 nanoparticles. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 2471–2475
- 23 Han R, Li W, Pan W, et al. 1D magnetic materials of Fe_3O_4 and Fe with high performance of microwave absorption fabricated by electrospinning method. *Sci Rep*, 2014, 4: 7493
- 24 He P, Hou Z L, Zhang K L, et al. Lightweight ferromagnetic oxide nanotubes with natural resonance property and design for broadband microwave absorption. *J Mater Sci*, 2017, 52: 8258–8267
- 25 Yang Y, Yang Y, Xiao W, et al. Shape-dependent microwave permeability of Fe_3O_4 nanoparticles: A combined experimental and theoretical study. *Nanotechnology*, 2015, 26: 265704
- 26 Safari J, Zarnegar Z, Hekmatara H. Green synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and survey their magnetic properties. *Synth React Inorg M*, 2015, 46: 1047–1052
- 27 Torres-Heredia J J, Lopez-Urias F, Munoz-Sandoval E. Micromagnetic simulation of iron nanorings. *J Magn Magn Mater*, 2005, 294: e1–e5
- 28 Pan Y F, Wang G S, Yue Y H. Fabrication of Fe_3O_4 @ SiO_2 @ RgO nanocomposites and their excellent absorption properties with low filler content. *RSC Adv*, 2015, 5: 71718–71723

- 29 Liu J, Cao M S, Luo Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D nets from nickel chains at elevated temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 22615–22622
- 30 Ni S, Lin S, Pan Q, et al. Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanocrystals. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42: 055004
- 31 Qing X, Yue X, Wang B, et al. Facile synthesis of size-tunable, multilevel nanoporous Fe_3O_4 microspheres for application in electromagnetic wave absorption. *J Alloy Compd*, 2014, 595: 131–137
- 32 Jia K, Zhao R, Zhong J, et al. Preparation and microwave absorption properties of loose nanoscale Fe_3O_4 spheres. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322: 2167–2171
- 33 Liu X G, Ou Z Q, Geng D Y, et al. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*, 2010, 48: 891–897
- 34 Ren Y L, Wu H Y, Lu M M, et al. Quaternary nanocomposites consisting of graphene, Fe_3O_4 @Fe core@shell, and ZnO nanoparticles: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6436–6442
- 35 Li Z J, Hou Z L, Song W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO_3 nanostructures for broadened microwave absorption. *Nanoscale*, 2016, 8: 10415–10424
- 36 Cao M S, Yang J, Song W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6948–6955
- 37 Cao W Q, Wang X X, Yuan J, et al. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 10017–10022
- 38 Yuan J, Hou Z L, Yang H J, et al. High dielectric loss and microwave absorption behavior of multiferroic BiFeO_3 ceramic. *Ceram Int*, 2013, 39: 7241–7246
- 39 Liu Y, Cui T, Wu T, et al. Excellent microwave-absorbing properties of elliptical Fe_3O_4 nanorings made by a rapid microwave-assisted hydrothermal approach. *Nanotechnology*, 2016, 27: 165707
- 40 Zhang K L, Hou Z L, Bi S, et al. Modeling for multi-resonant behavior of broadband metamaterial absorber with geometrical substrate. *Chin Phys B*, 2017, 26: 127802

Summary for “Fe₃O₄ 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收”

Preparation of Fe₃O₄ nanospindle composites and high performance microwave absorption

Zhiling Hou^{*}, Dianjie Wang, Peng He & Xiaohong Shao^{*}

School of Science & Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemicals Assessment, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: houzl@mail.buct.edu.cn; shaoxh@mail.buct.edu.cn

With the development of electronic communication technology, microwave absorption and shielding are becoming increasingly important in information security, electronic warfare and human body protection. Especially with the rapid development of device integration and multi-band radar technology, the demand for ultra-thin broadband absorbing materials is highly urgent. Magnetic material is easier to achieve impedance matching with air due to their high permeability, which is beneficial to increase the absorbing bandwidth and decrease the thickness of materials. Therefore, it is the first choice for low-frequency microwave absorbing materials. But the microwave permeability is drastically lowered above the resonance frequency, resulting in deterioration of absorbing properties at high frequency, due to Snoek's limit. Therefore, research on magnetic absorbing materials have focused on increasing the permeability and resonance frequency.

The Snoek's limit of magnetic materials can be broken by increasing the magnetic anisotropy of materials, including magnetocrystalline anisotropy, shape anisotropy, and surface/interface anisotropy, to increase the permeability and magnetic loss in the radar band. A one-dimensional nanomaterial with strong magnetic anisotropy is proved to be able to significantly increase the natural resonance frequency, thereby enhancing the absorbing properties of the magnetic materials in the high-frequency radar band.

In this paper, Fe₃O₄ nanospindle was prepared by a two-step chemical reaction method. First of all, Fe₂O₃ nanospindle was synthesized by hydrothermal method using FeCl₃·6H₂O and NaH₂PO₄·2H₂O as raw materials. Then, Fe₃O₄ nanospindle was obtained by activated carbon reduction in Fe₂O₃ nanospindle. The spindle structure of α -Fe₂O₃ is clearly observed in scanning electron microscope (SEM) image, and Fe₃O₄ holds the same nanostructure and size in transmission electron microscope (TEM) images as α -Fe₂O₃. The X-ray diffraction (XRD) pattern shows that the lattice constants of α -Fe₂O₃ are $a=5.032$ Å and $c=13.762$ Å, and Fe₃O₄ is $a=8.387$ Å.

The electromagnetic parameters of the samples were tested by a vector network analyzer in the frequency range 2–18 GHz. With the increase of concentration of Fe₃O₄, both ϵ' and ϵ'' increase at the same frequency. The ϵ' for each sample slightly decreases with increasing frequency owing to the behavior of Debye relaxation. Compared with Fe₃O₄ nanoparticle, the natural resonance frequency of Fe₃O₄ nanospindle shifts to the higher frequency 4.5 GHz due to strong shape anisotropy, resulting in higher magnetic loss in the range of 2–18 GHz. The peaks of RL move to lower frequency with the increase in thickness. At the same concentration, Fe₃O₄ nanospindle has better absorbing properties than Fe₃O₄ nanoparticle. The Fe₃O₄ nanospindle composites have a maximum bandwidth of 3.54 GHz and a minimum reflectivity of –41 dB at 70 wt% concentration. Furthermore, the material can achieve good impedance matching at various thicknesses, which is critical for broadband design of microwave absorption. The Fe₃O₄ nanospindle composites achieve strong microwave absorption of 90% covering a wide frequency range of 2.8–17.0 GHz by designing double-layer structure at 80 wt% concentration. The broadband microwave absorption is mainly associated with the multiple $\lambda/4$ resonances.

In conclusion, Fe₃O₄ nanospindle was prepared by two-step chemical reaction method. The complex permittivity and permeability, and microwave absorption for Fe₃O₄ nanospindle were investigated. Due to the strong magnetic anisotropy, Fe₃O₄ nanospindle exhibits a higher natural resonance frequency (4.5 GHz) than Fe₃O₄ nanoparticle, resulting in higher magnetic loss in radar band. Fe₃O₄ nanospindle composites can achieve a maximum bandwidth of 3.54 GHz and a minimum reflectivity of –41 dB with excellent impedance matching. Fe₃O₄ nanospindle composites can achieve strong microwave absorption in the range of 2.7–17.0 GHz by designing double-layer structure.

magnetic anisotropy, Fe₃O₄, microwave absorption, electromagnetic properties

doi: 10.1360/N972018-00810