

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2023.02.003

复合吸波材料的研究进展

刘 唯, 马振叶

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 隐身复合吸波材料在军事、民用领域应用广泛, 不仅可以为武器装备的隐身提供关键材料, 而且可以用来避免电磁辐射污染. 理想的吸波材料的要求是涂层薄、重量轻、吸波频带宽、吸波性能好. 本文针对隐身复合吸波材料的应用进行了综述, 首先简单介绍雷达吸波材料及其吸波方式, 其次较详细地介绍了铁氧体、磁性金属、碳系材料、导电聚合物、超材料等隐身复合吸波材料的结构性质、电磁性能和每种材料在隐身复合吸波材料领域中的应用. 相较单一材料, 复合材料引入多种损耗机制, 具有更好的磁损耗和介电损耗, 兼顾良好的吸波性能和拓宽的应用范围. 最后指出了雷达隐身复合吸波材料的发展趋势.

[关键词] 吸波材料, 吸波性能, 复合材料, 电磁波, 反射损耗

[中图分类号] TM25 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2023)02-0015-10

Research Progress of Composite Absorbing Materials

Liu Wei, Ma Zhenye

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Stealth composite absorbing materials are widely used in military and civil fields. They can not only provide key materials for stealth of weapons and equipment, but also can be used to avoid electromagnetic radiation pollution. The ideal absorbing materials require thin coating, light weight, wide absorbing band and strong absorbing performance. In this paper, the application of stealth composite absorbing material are summarized. Firstly, the radar absorbing materials and their absorbing modes are briefly introduced. Secondly, the structural characteristics and electromagnetic properties of stealth composite absorbing materials such as ferrite, magnetic metal, carbon material, conductive polymer, and metamaterial are introduced in detail, as well as the application of each material in the field of stealth composite absorbing materials. Compared with single material, the composite material which introduces many kinds of loss mechanism, has better magnetic loss, dielectric loss, good absorbing performance and wider application range. Finally, the development trend of stealth composite absorbing material is pointed out.

Key words: absorbing material, absorbing performance, composite materials, electromagnetic waves, reflection loss

雷达吸波材料简称吸波材料, 它能吸收、减弱入射的电磁波, 并使电磁能转换成热能或其他形式的能量消耗掉, 或使电磁波因干涉而消失. 吸波材料在军事和民用领域都有着广泛的应用. 在军事领域, 吸波材料可以作为一种重要的军事隐身功能材料^[1-2], 其作用是减少或消除雷达、红外线等产生的电磁波对飞行器、坦克、舰艇等的探测. 在民用领域, 吸波材料可用于电磁信息泄露防护、电磁辐射防护和建筑吸波材料等, 吸收不需要的电磁波. 研究者们致力于研究涂层薄、重量轻、吸波频带宽、吸波性能强的吸波材料.

铁氧体和磁性金属是传统的吸波材料, 具有磁导率较高、饱和磁化强度较大、成本低廉、制备简单等优点, 但也同样面临有效吸波频带窄、密度大、稳定性差等问题. 为了改善其性能, 研究者们从组分出发, 用碳材料和导电聚合物^[3-4]与其复合, 得到的复合材料具有更好的磁损耗和介电损耗, 兼顾良好的稳定性和较低的相对密度. 例如 Li 等^[3]制备的 FeCo/石墨烯复合材料涂层厚度为 2.5 mm 时在 7.0~12.0 GHz 下表现出良好的吸波性能, 最小反射损耗值为 -40.2 dB. 为了改善吸波材料的性能, 研究者们将目光投向新型吸波材料, 包

收稿日期: 2022-08-30.

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773077)、盐城高质量渔业发展课题(YCSCYJ2021030).

通讯作者: 马振叶, 博士, 教授, 研究方向: 纳米复合材料的制备及应用. E-mail: 07197@njnu.edu.cn

括过渡金属硫化物^[5]、碳材料^[6]、导电聚合物^[4]和超材料^[7]等。其中过渡金属硫化物显示出优秀的吸波性能,Lv等^[5]制备的NiS/Ni₃S₄复合材料最小反射损耗值在9.1 GHz时达到-43.0 dB,显示出4.2 GHz的宽有效吸波频带。但过渡金属硫化物在电磁吸收领域研究较少。碳材料是轻质材料,导电性可调还具有较强的介电损耗、优良的机械性能和良好的耐腐蚀性能。但是在单独使用时受到阻抗不匹配和单一损耗机制的影响,其吸收频带窄、吸收损耗弱。研究者们常引入多种损耗机制,将碳材料与其他材料复合,改善其吸波性能。如Zhang等^[6]制备的还原氧化石墨烯/CoFe₂O₄复合材料涂层,将碳材料与金属氧化物复合,其在厚度为2.5 mm时在10.0~13.5 GHz下表现出良好的吸波性能,最小反射损耗值为-53.6 dB。导电聚合物是一种具有高介电损耗因子的良好导体,具有优异的电性能和柔韧性。Zhou等^[4]制备的聚苯胺/Li_{0.35}Zn_{0.3}Fe_{2.35}O₄复合材料在2.5~5.0 GHz和15.0~17.0 GHz频率范围内反射损耗小于-10 dB,最小反射损耗值在15.9 GHz时达到-33 dB。超材料是利用自身谐振结构产生高损耗吸收电磁波的一种材料,如Cen等^[7]制备了石墨烯裂环谐振器阵列的三波段完美超材料吸收体,在3.56 THz、10.38 THz和12.96 THz处吸收效率分别为99.57%、99.96%和99.76%。目前超材料的研究还处于理论设计和实验验证阶段。

本文结合国内外文献,综述了雷达吸波涂层材料的研究进展。首先简要介绍了雷达吸波材料及其吸波方式,其次较详细地介绍了铁氧化物、磁性金属、碳系材料、导电聚合物、超材料等的电磁性能和这些材料在雷达吸波材料领域中的应用,最后总结了雷达吸波涂层材料的发展趋势。

1 吸波材料工作原理

一般来说,材料若要实现电磁波的高效吸收必须满足两方面基本要求:(1)入射电磁波最大限度地进入材料内部而不是在材料表面发生反射,即材料的匹配特性;(2)进入材料内部的电磁波能迅速被吸收并衰减,即材料的衰减特性。对于材料的吸波性能,一般用反射损耗 RL 和 $R < -10$ dB的有效频带宽来评判。

根据电磁波传输理论^[2],雷达吸波涂层材料对电磁波的反射损耗 RL 为:

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

式中,

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right)} \quad (3)$$

式(1)、(2)、(3)中, Z_0 为自由空间阻抗, Z_{in} 为吸波材料输入阻抗, R 为反射率, d 为吸波材料的厚度, c 为电磁波在自由空间的传播速度, μ_0 、 ϵ_0 为真空磁导率和介电常数, μ_r 、 ϵ_r 为吸波材料的复磁导率和复介电常数, j 为复磁导率和复介电常数的虚部单位。

复磁导率和复介电常数的表达式如下:

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (4)$$

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5)$$

式(4)、(5)中, μ' 、 μ'' 为复磁导率的实部和虚部, ϵ' 、 ϵ'' 为复介电常数的实部和虚部。实部(μ' 、 ϵ')代表材料对电荷能量、磁能量的储存能力,虚部(μ'' 、 ϵ'')代表其对磁能量的损耗能力。要获得较大的磁损耗和介电损耗,对应的复磁导率、复介电常数应越大越好,但是 μ_r 、 ϵ_r 值过大,电磁波容易在材料表面发生反射,难以入射材料内部,降低材料的匹配特性。常通过调整电磁参数 μ' 、 μ'' 、 ϵ' 、 ϵ'' 来调节电磁波吸收性能。对于材料的吸波性能,常用反射损耗 RL 和 $R < -10$ dB的有效频带宽来评判。

2 吸波材料分类

吸波材料种类繁多,包括传统吸波材料和新型吸波材料。传统吸波材料有铁氧化物和磁性金属。目前传统吸波材料的制备方法比较成熟,且大多吸波性能较强。新型吸波材料主要有碳材料、导电聚合物、金属硫化物及超材料。新型吸波材料多密度小、介电性优异。

2.1 铁氧体基吸波材料

铁氧体是常用的传统吸波材料之一,是铁的氧化物和一种或几种其它金属氧化物组成的复合氧化物(如 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 、 $MnO \cdot Fe_2O_3$ 和 $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 等^[8-11]). 铁氧体具有磁导率较高、饱和磁化强度较大、成本低廉、制备简单等优点,在军事、商业领域应用广泛. 但铁氧体也存在频带窄、密度大、稳定性差的问题. 可以使其达到良好的阻抗匹配,或者调节微观结构改变其磁各向异性和表面各向异性,提高铁氧体的电磁波吸收性能. 铁氧体基吸波材料的性能见表 1.

表 1 铁氧体基吸波材料的吸波性能

Table 1 Absorption properties of ferrite-based absorbing materials

材料	有效吸波频带	厚度	最佳反射损耗	参考文献
$CoFe_2O_4$	8.2~10.2 GHz	2 mm	-55 dB(9.25 GHz)	[8]
镍锌铁氧体+铁粉	430~1 000 MHz	10 mm	-23 dB(780 MHz)	[9]
锂锌铁氧体空心微球	2.8~4.1 GHz	5 mm	-49.0 dB(3.4 GHz)	[11]
$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ /石墨烯复合材料	0.58~1.19 GHz	4 mm	-30.92 dB(0.84 GHz)	[12]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ /聚吡咯	8~18 GHz	/	-37.49 dB(15.2 GHz)	[13]

Yin 等^[12]制备了 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ /石墨烯复合材料($Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 纳米颗粒负载在石墨烯纳米片表面),如图 1(a)所示. 图 1(b)是 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ /石墨烯在不同厚度的反射损耗曲线,当石墨烯的添加量为 12%时,复合材料在 0.8 GHz 下达到最小反射损耗值-30.9 dB,有效吸波频带更偏向低频方向. 石墨烯的加入使复合材料同时具有较高的磁损耗和介电损耗,改善了铁氧体吸波材料的阻抗匹配特性.

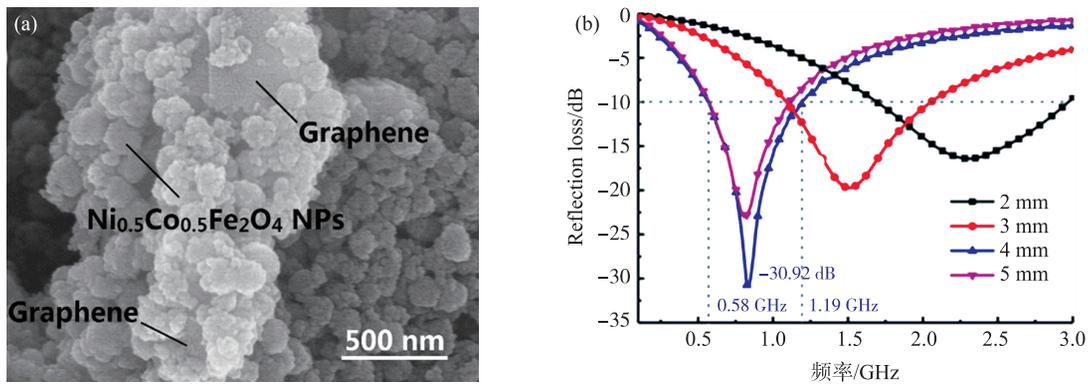


图 1 (a) $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ /石墨烯的 SEM 图, (b) 不同厚度复合材料的反射损耗曲线^[12]

Fig. 1 (a) SEM of different ratios of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ /graphene, (b) reflection loss curves of composites with different thickness^[12]

Velhal 等^[13]采用导电聚合物聚吡咯(Ppy)包裹 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ (BSF) 纳米颗粒,制备了 Ppy/BSF 纳米复合材料,相互连接的 Ppy 纳米球与 BSF 纳米颗粒结合形成更致密的形态. 图 2(a)是 Ppy/BSF 复合材料的屏蔽效能,当 Ppy 占 30%时,样品在 15.2 GHz 下达到最小反射损耗值-37.49 dB,在 8~18 GHz 的频率

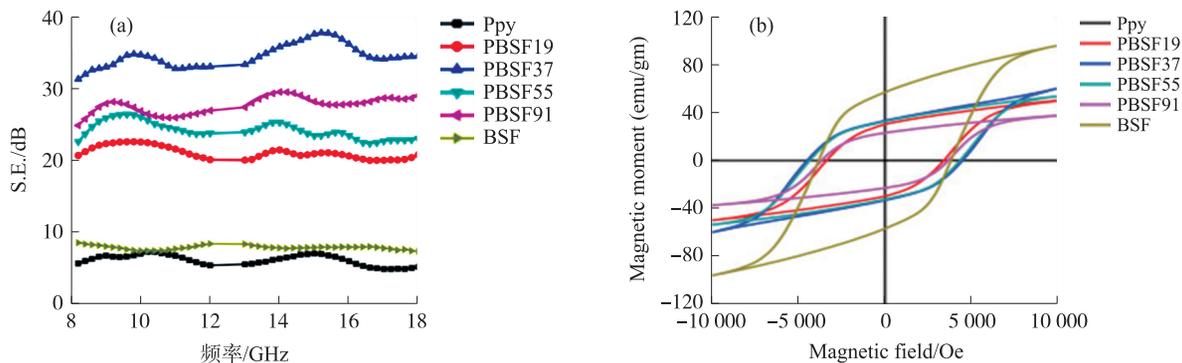


图 2 (a) Ppy/BSF 复合材料的屏蔽效能, (b) 纯 BSF 和 Ppy/BSF 复合材料的磁滞回线^[13]

Fig. 2 (a) Shielding efficiency of Ppy/BSF composite material, (b) hysteresis loops of pure BSF and Ppy/BSF composites^[13]

范围内获得小于-20 dB 的有效频带宽. 从图 2(b) 的磁滞回线可以得到复合材料的最高磁矩为 59.58 emu/gm, 高于其他 PBSF 复合材料和纯 BSF 铁氧体, 这是由于聚合物的高导电性和介电性增强了复合材料吸波性能.

铁氧体的研究较多, 其中与其他材料通过化学或物理方法合成复合材料较为普遍. 与铁氧体复合的常见材料有碳材料、导电聚合物和其他金属氧化物. 复合材料具有更好的磁损耗和介电损耗, 兼顾良好的稳定性和较低的相对密度, 拓宽了铁氧体基吸波材料的应用范围. 但是目前大部分制备方法都处于实验室研究阶段, 成本较高, 难以达到工业化要求. 后续研究应该致力于从实验室小批量制备过渡到工业化生产.

2.2 磁性金属基吸波材料

磁性金属(如 Fe、Co、Ni 及其合金^[14-16])也是常用传统吸波材料之一, 其磁导率、磁损耗大. 与铁氧体相比, 磁性金属的晶体结构比较简单, 没有铁氧体中磁性次格子之间磁矩的相互抵消, 因此其磁性一般较铁氧体强. 磁性金属面临的问题同样是密度大、易氧化和有效吸波频带窄, 这限制了其实际应用. 目前研究者们提出的解决办法是将磁性金属与磁导率相对较低的材料复合, 平衡阻抗; 或者构建智能的微波吸收材料结构, 赋予材料丰富的界面极化损耗和轻质的特点, 从而有效拓宽吸波频带. 磁性金属基吸波材料的性能见表 2.

表 2 磁性金属基吸波材料的吸波性能

Table 2 Absorbing properties of magnetic metal-based absorbing materials

材料	有效吸波频带	厚度	最佳反射损耗	参考文献
N 掺杂碳多面体嵌入 Co 和 Mo ₂ C 纳米粒子	9.2~14.8 GHz	2.5 mm	-44.8 dB(10.8 GHz)	[14]
Pr-Ho-Fe 合金	4.1~5.4 GHz	2.6 mm	-42.51 dB(4.72 GHz)	[15]
FeNi	3.6~6.0 GHz	/	-21 dB(4.2 GHz)	[16]
Co ₃ Fe ₇ /C	6.8~13.1 GHz	/	-35.3 dB(8.9 GHz)	[17]
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄ /石墨烯复合材料	11.5~18.0 GHz	1.8 mm	-86.9 dB(15.8 GHz)	[18]

Li 等^[17]以核壳结构(Co_{0.9}Fe_{0.1})Fe₂O₄/酚醛树脂核(PR)作为前驱体构建出以 Co₃Fe₇为核、C为壳的 Co₃Fe₇/C 复合材料. 图 3 是不同厚度下 Co₃Fe₇/C 蛋黄壳结构样品的反射损耗曲线, 该复合材料在 8.9 GHz 下达到最小反射损耗值-35.3 dB, 在 6.8~13.1 GHz 的频率范围内获得小于-10 dB 的有效吸波频带. Co₃Fe₇/C 蛋黄壳结构复合材料优异的吸波性能来源于介电损耗和磁损耗之间的互补性和协同作用以及独特的蛋黄-壳体结构. 磁损耗源于磁性 Co₃Fe₇ 磁芯, 介电损耗则主要源于碳壳, 并因各种偶极极化、界面极化及弛豫而增强. 碳壳不仅可以保护磁性金属免受氧化或腐蚀, 而且有效抑制了 Co₃Fe₇ 合金颗粒的团聚和趋肤效应. 蛋黄壳结构能在核心和外壳之间引入空隙, 除了能明显降低密度外, 也为电磁波的反射和散射提供了更多的活性位点.

Xiang 等^[18]采用微波辅助法和原位碳化过程, 以金属有机骨架 Ni-MOFs 为前驱体衍生出了类手风琴结构的 Ni/C 纳米复合材料, 由碳纳米管包裹着镍纳米颗粒组成. 图 4 是不同厚度下 Ni/C 复合材料的反

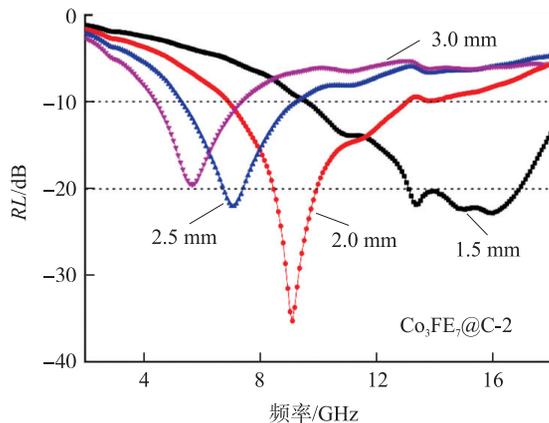


图 3 不同厚度蛋黄壳结构 Co₃Fe₇/C 的反射损耗曲线^[17]

Fig. 3 Reflection loss curves of Co₃Fe₇/C yolk/shell structure samples with different thickness^[17]

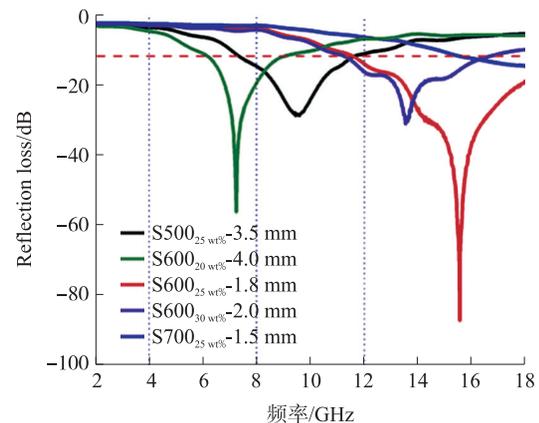


图 4 不同厚度 Ni/C 复合材料的反射损耗曲线^[18]

Fig. 4 Reflection loss curves of Ni/C composites with different thickness^[18]

射损耗曲线,当涂层厚度为 1.8 mm 时,复合材料在 15.8 GHz 下达到最小反射损耗值-86.9 dB. Ni/C 纳米复合材料微波吸收的增强归因其分层结构中界面极化和偶极极化产生的介电损耗,铁磁共振产生的磁损耗,层次手风琴状结构中电子输运产生的传导损耗之间的协同效应,三维导电网络中的电子输运以及镍纳米颗粒中的强磁耦合. 这些因素共同实现了复合材料卓越的阻抗匹配.

目前与磁性金属复合的常见材料有碳材料、导电聚合物和其他金属氧化物. 与介电材料复合,可以提升磁性金属材料的耐腐蚀性,从而提高其实际应用能力. 从结构上看,层状结构^[22]磁性金属具有好的形状各向异性,可以赋予材料多重散射和反射的特性,使电磁波多次反射衰减. 此外,研究者们还常常通过调节材料的形貌和组分来降低其密度,拓宽有效吸波频带.

2.3 金属硫化物基吸波材料

过渡金属硫化物吸波材料是新型吸波材料之一,主要指 Fe、Cu、Ag、Zn、Ni、Mo、Co 等金属的硫化物及其复合物. 因其独特的物理和化学性能,研究者对这类材料的电磁波吸收能力进行了大量研究,包括 NiS、MoS₂、ZnS、Co₉S₈、CoS 等^[19-21]. 与金属氧化物相比,过渡金属硫化物表现出更高的介电损耗和更好的导电性,从而提高了电磁波的耗散能力. 金属硫化物基吸波材料的性能见表 3.

表 3 金属硫化物基吸波材料的吸波性能

Table 3 Absorbing properties of metal sulfide based absorbing materials

材料	有效吸波频带	厚度	最佳反射损耗	参考文献
Fe ₃ O ₄ /MoS ₂	15.2~18 GHz	2.0 mm	-64 dB(17.5 GHz)	[19]
还原氧化石墨烯(RGO)/CoFe ₂ O ₄ /ZnS	12~16.5 GHz	1.8 mm	-43.2 dB(13.7 GHz)	[20]
Co/C/Co ₉ S ₈	2.7~3.5 GHz	4.89 mm	-54.02 dB(3.04 GHz)	[21]
CuS/Ag ₂ S	8.2~12.4 GHz	1.9 mm	-47.2 dB(9.3 GHz)	[22]
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ S ₄	5.8~8.4 GHz	3.3 mm	-45.3 dB(7.1 GHz)	[23]

Liu 等^[22]采用阳离子交换法制备了 CuS/Ag₂S 复合材料(Ag₂S 纳米粒子修饰在 CuS 纳米片表面). 图 5 是 CuS 和不同比例 CuS/Ag₂S 复合材料的反射损耗曲线. 纯 CuS 在 15.0 GHz 下显示的最佳 RL 值为 -17.4 dB,有效吸收带宽为 3.6 GHz. 而复合材料 CuS/Ag₂S 表现出连续的双吸收峰,反射损耗分别为 -47.2 dB 和 -20.6 dB,有效吸收带宽为 4.5 GHz. 阻抗匹配较差导致入射电磁波在空气-吸收器界面发生强烈反射,从而降低电磁波的吸收. 复合材料中 Ag₂S 和 CuS 之间的异质界面产生了强烈的介电共振峰,改善了阻抗匹配,从而增强了吸波性能.

Wu 等^[23]通过水热法制备了 Fe₃O₄/Fe₃S₄ 复合材料,大量 Fe₃O₄ 纳米球被很好地捕获在超薄的 Fe₃S₄ 纳米片之间,形成三明治状结构. 通过调节硫脲和葡萄糖的添加量,可以获得不同形貌、晶体结构和电磁波吸收性能的复合材料,但复合材料 Fe₃O₄/Fe₃S₄ 的热稳定性较弱. 图 6 是不同负载量 Fe₃O₄/Fe₃S₄ 的反射损耗曲线,复合材料在 7.1 GHz 左右达到最小反射损耗值-45.3 dB 和 2.6 GHz 的有效频带宽,该复合材料中丰富的孔隙空间和异质界面有利于增强界面极化. 而三明治结构不仅有利于三维导电网络的构建,且通过多次反射和散射提供了更多的机会来衰减电磁波,从而大大提高了电磁波的吸收能力.

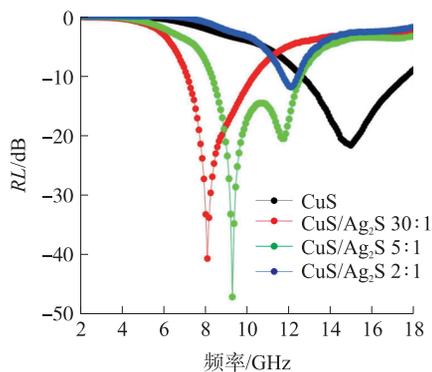


图 5 CuS 和不同比例 CuS/Ag₂S 材料的反射损耗曲线^[22]

Fig. 5 Reflection loss curves of CuS and CuS/Ag₂S with different proportions^[22]

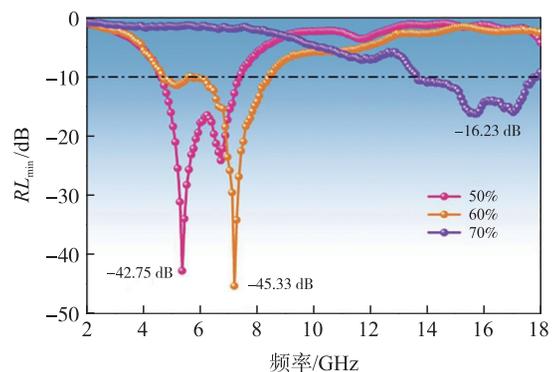


图 6 不同负载量 Fe₃O₄/Fe₃S₄ 的反射损耗曲线^[23]

Fig. 6 Reflection loss curves of Fe₃O₄/Fe₃S₄ with different loads^[23]

过渡金属硫化物在储能、电子器件、锂离子电池、太阳能电池等领域应用广泛,但在电磁吸收领域研究较少.近年来,过渡金属硫化物作为新型吸波材料已经显示出优秀的吸波性能,但仍存在着有效吸波频带较窄的不足,与碳材料复合有望拓宽有效吸波频带,提高吸波性能.

2.4 碳基吸波材料

碳材料是新型吸波材料之一,是众所周知的轻质材料,密度低、导电性可调,还具有较强的介电损耗、优良的机械性能和良好的耐腐蚀性能.但是碳材料在单独使用时受到阻抗不匹配和单一损耗机制的影响,吸收频带窄、吸收性能弱.常见的碳材料有炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、多孔碳等^[24-27].目前,改善碳材料阻抗匹配的方法有两种,一种是将其与其他材料复合,引入多种损耗机制.例如,由金属和配体组成的金属有机骨架(MOFs)可以通过原位热碳化过程获得多孔碳基材料.另一种是引入空心、核壳、层状和多孔结构以降低其较高的复介电常数,赋予材料多重散射和反射、丰富界面极化损耗等.碳基吸波材料的性能见表 4.

表 4 碳基吸波材料的吸波性能
Table 4 Absorbing properties of carbon-based absorbing materials

材料	有效吸波频带	厚度	最佳反射损耗	参考文献
导电炭黑/磁铁矿	/	1.8 mm	-24 dB(5.83GHz)	[24]
短碳纤维/TiO ₂	3.7~4.5 GHz	4 mm	-46.3 dB(4GHz)	[25]
Fe ₃ O ₄ /碳纳米管/多孔碳纤维	12.6~15.4 GHz	2.5 mm	-50.9 dB(14.03GHz)	[26]
虫孔状多孔碳/Co _{0.2} Fe _{2.8} O ₄	9.2~13.3 GHz	2 mm	-47.9 dB(11.1 GHz)	[27]
石墨烯微花	6.0~8.9 GHz	4 mm	-42.9 dB(6.9 GHz)	[28]
N 掺杂多孔碳气凝胶	9.2~14.5 GHz	2.6 mm	-61.7 dB(11.0 GHz)	[29]

Chen 等^[28]通过喷雾干燥、化学还原和热退火过程制备了石墨烯微花(Gmfs)材料,折叠的石墨烯片如图 7(a)所示组装成花状微粒,形成一个高比表面积(230 m²/g⁻¹)、低密度(40~50 mg/cm⁻³)的骨架结构.图 7(b)是不同厚度 Gmfs/石蜡复合材料的反射损耗曲线,该材料在 6.9 GHz 下达到最小反射损耗值-42.9 dB 和 2.9 GHz 的有效频带宽. Gmfs 优异的微波吸收性能源于多孔花状结构中的阻抗匹配和有效衰减.首先,高比表面积和多孔结构使得电磁波多次反射衰减.其次,高孔隙率有利于构建连续的导电网络.吸收的电磁波通过导电网络转化为其他形式的能量,包括电能和热能.

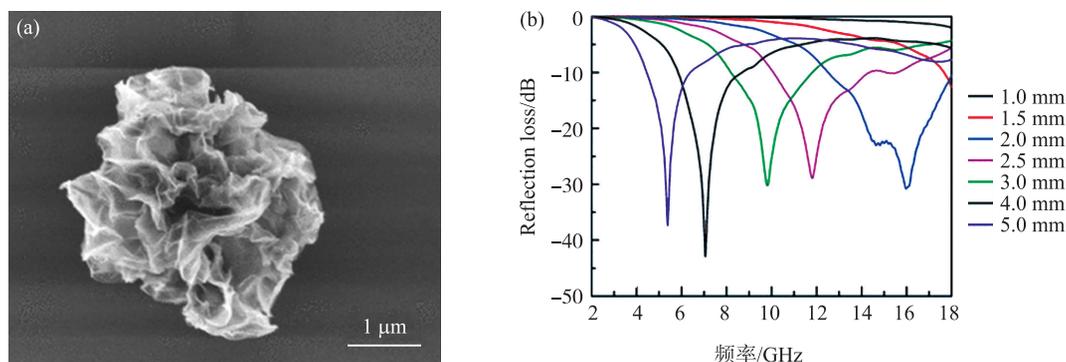


图 7 (a) Gmfs 的 SEM 图, (b) 不同厚度 Gmfs/石蜡复合材料的反射损耗曲线^[28]

Fig. 7 (a) SEM image of Gmfs, (b) reflection loss curves of Gmfs/paraffin composites with different thickness^[28]

Liu 等^[29]通过希夫碱反应和热解过程,利用刚性有机聚合物气凝胶的明胶工艺合成了 N 掺杂多孔碳气凝胶(NPCA).随着热解温度的升高,N 原子的比例降低,同时生成更多的空位,从而改变了材料的微波吸收性能.图 8 是不同厚度下 NPCA 的反射损耗曲线,当涂层厚度为 2.6 mm 时,NPCA 在 11.0 GHz 下达到最小反射损耗值-61.7 dB,在 9.2~14.5 GHz 的频率范围内获得小于-10 dB 的有效频带宽. NPCA 中孔隙的存在不仅在一定程度上降低了材料的密度,而且可以引入界面极化,降低碳材料的高介电常数和平衡吸收体与空气之间的阻抗匹配.此外多孔结构中会产生多次反射和散射,从而提高材料的微波吸收性能.

单一组分碳材料对电磁波吸收性能相对较差,这与碳材料吸波机制单一有关,可以将其与其他材料复合发挥多损耗机制作用,包括金属、金属氧化物和导电聚合物等;在形貌上,可以制备高孔隙率的结构,丰

富界面极化损耗.但是多组分复合材料会遇到分散不均匀、界面相容性差等问题,制备复杂结构的材料会存在过程复杂、成本较高的问题,均有待解决.

2.5 导电聚合物基吸波材料

导电聚合物是新型吸波材料之一,是一种具有高介电损耗因子的良好导体,具有优异的电性能、稳定性、柔韧性且易于合成.但是受到单一损耗机制的影响,导电聚合物难以实现多频段吸收和强吸波性能.通常在导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等^[29-31])中添加磁性材料,引入多损耗机制,基于磁损耗和介电损耗的协同作用,从而增强电磁屏蔽性能.导电聚合物基吸波材料的性能见表5.

表5 导电聚合物基吸波材料的吸波性能

Table 5 Absorbing properties of conductive polymer-based absorbing materials

材料	有效吸波频带	厚度	最佳反射损耗	参考文献
Ni/SiO ₂ /聚苯胺	16.4~17.9 GHz	8.7 mm	-41.5 dB (17.1 GHz)	[30]
聚吡咯/天然橡胶/Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	9.2~18 GHz	2 mm	-32 dB (12.1 GHz)	[31]
BaFe ₁₂ O ₁₉ /聚噻吩	8.2~12.4 GHz	/	-43.27 dB (11.56 GHz)	[32]
聚苯胺/石墨烯	9.6~13.8 GHz	2.5 mm	-51.5 dB (11.2 GHz)	[33]

Iqbal 等^[32]采用原位乳液聚合技术合成了聚噻吩包覆的钡铁氧体(BaFe₁₂O₁₉/PTh)纳米复合材料.图9是不同材料的屏蔽效能,复合材料BaFe₁₂O₁₉/PTh在11.56 GHz下可达到最小反射损耗值-43.27 dB和4.2 GHz的有效频带宽. BaFe₁₂O₁₉和PTh之间的强静电相互作用增强了复合材料的性能,使其具有优异的热稳定性、较高的磁损耗和介电损耗(磁矩和矫顽力分别为25.78 emu/gm和2.5 kOe),从而显示出优异的屏蔽性能.

Yan 等^[33]通过原位聚合合成了具有共价键的聚苯胺(PANI)纳米棒/石墨烯片复合材料,PANI纳米棒通过共轭共价键与石墨烯紧密结合.图10是不同厚度下PANI-AFG复合材料的反射损耗曲线,当涂覆厚度为2.5 mm时,PANI-AFG最小反射损耗值在11.2 GHz处达到-51.5 dB,在9.6~13.8 GHz的频率范围内获得小于-10 dB的有效频带宽. PANI-AFG之间的共价键使得其具有高结构稳定性和高导电性,该材料可用作高效的宽带吸波材料.

导电聚合物由于导电性、稳定性、柔韧性好的优点,成为有广泛前景的新型吸波材料.通过将其与其他磁性材料复合,可以提高导电聚合物的磁导率,最终得到电、磁损耗均优异的复合材料.利用导电聚合物易加工、结构多样的特点,可以推动其向智能型吸波材料发展.

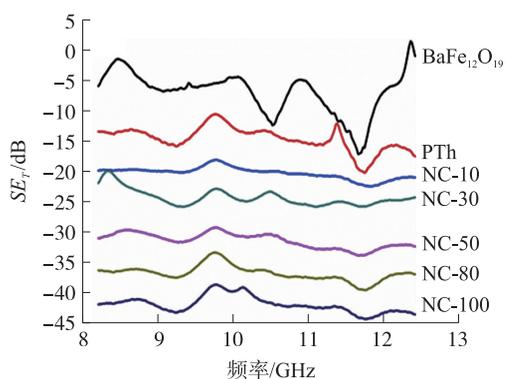


图9 不同材料的屏蔽效能

Fig. 9 Shielding effectiveness of different materials

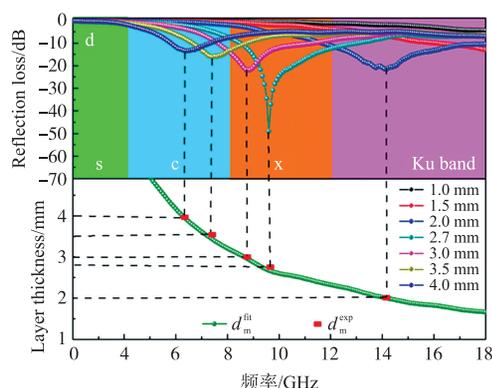


图8 不同厚度NPCA的反射损耗曲线^[29]

Fig. 8 Reflection loss curves of NPCA with different thickness^[29]

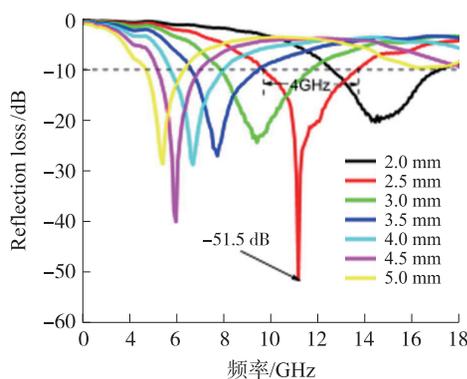


图10 不同厚度PANI-AFG的反射损耗曲线^[33]

Fig. 10 Reflection loss curves of PANI-AFG with different thickness^[33]

2.6 超材料基吸波材料

超材料是新型吸波材料之一,超材料吸波体具有天然材料所不具有的超常物理性质,能将投射到它表面的电磁波大部分吸收而几乎没有反射和透射,由于其独特的电磁特性,得到研究者们广泛关注.超材料的吸波机理与传统吸波材料不同,是利用自身谐振结构产生高损耗吸收电磁波^[34-35].

高海涛等^[36]基于超材料结构制备了钡铁氧体吸波涂层,钡铁氧体涂层作为中介质层,涂覆的金属作为背板,然后在钡铁氧体涂层之上印刷一层电阻膜团,构成三层超材料结构,如图 11(a)所示.电阻膜的表面阻抗虚部和钡铁氧体涂层阻抗虚部相等时,吸波涂层发生电磁谐振.通过仿真计算得到吸波涂层在不同电阻膜方块电阻值的反射损耗曲线如图 11(b).该图显示发现钡铁氧体涂层经过超材料设计改进后,有效频带宽和电磁波吸收能力得到大幅增加.在电阻膜方块电阻值较小时,吸波涂层存在两个吸收峰,分别位于 8~10 GHz 和 16~18 GHz 范围内.

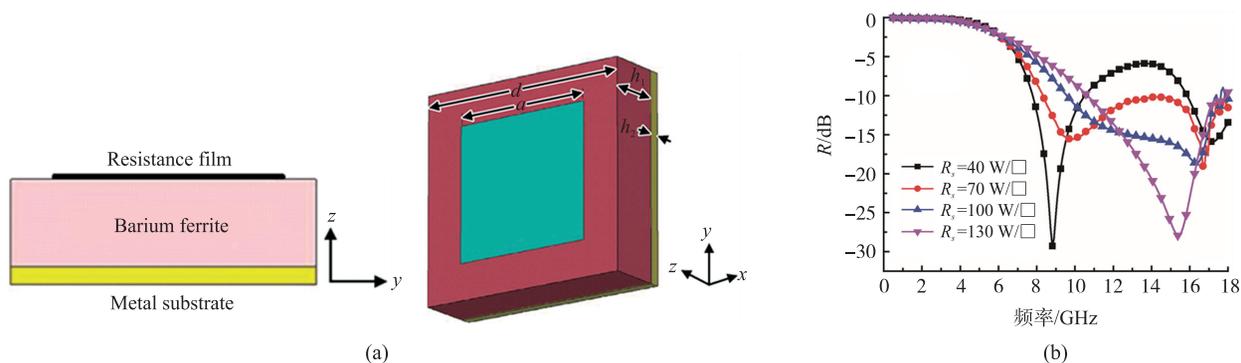


图 11 (a) 基于超材料设计的钡铁氧体吸波涂层结构图, (b) 涂层不同电阻值与其反射损耗的关系^[36]

Fig. 11 (a) Structure diagram of barium ferrite absorbing coating based on metamaterial design, (b) the relationship between different resistance values of coating and its reflection loss^[36]

超材料作为一种新型吸波材料,给了研究者新的设计方向,可以通过设计单元结构、排布方式和层数来调控材料的电磁参数.研究者们对超材料的研究还处于理论设计和实验验证阶段,虽然超材料吸波体结构简单、轻薄,但仍存在调控不灵活、角度不敏感等不足.随着研究的不断深入,超材料的合成将向智能可控、轻质方向发展.

3 结论与展望

不同类别的吸波材料都有各自的特点及应用的局限性,传统铁氧体和磁性金属材料吸收率高却密度大、吸收频带窄,新型碳材料、导电聚合物、金属硫化物和超材料轻质可控却损耗机制单一、阻抗匹配较差.既具有高微波衰减能力又拥有良好阻抗匹配的微波吸波材料的设计与制备仍面临众多挑战.单一组分的吸波材料只具有单一的电导损耗或介电损耗机制,很难满足现代吸波材料的“薄、轻、宽、强”多种要求,通过多种材料结合或改变材料结构,电磁波吸收性能得到提高.而如何引入多损耗机制,充分发挥磁损耗和介电损耗的协同作用,以及如何设计微观结构,也是亟待解决的问题.对于今后吸波材料的研究方向,首先,新材料的制备工艺复杂,实际应用较困难,因此优化制备工艺,满足实际应用需求,是未来吸波材料继续研究的方向.其次,目前大多数吸波材料只对特定频段的电磁波有良好的吸收损耗,且主要集中在对 2~18 GHz 波段电磁波的吸收,难以满足对米波、厘米波、红外光和激光等其他波段的吸收要求,故设计兼容型多波段吸收的吸波材料是未来发展的重要方向.最后,随着科技的发展,吸波材料将面对更多极端环境,磁性金属基材料在高温、潮湿环境下容易被腐蚀或失去磁性,这对吸波材料的应用环境提出了更高的要求.如何让吸波材料具备耐高温、防潮等高环境稳定性也是未来的发展方向之一.

[参考文献]

[1] 刘顺华,刘军民,董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京:机械工业出版社,2007.
 [2] 张亚坤,曾凡,戴全辉,等. 雷达隐身技术智能化发展现状与趋势[J]. 战术导弹技术,2019(1):56-63.

- [3] LI X H, FENG J, DU Y P, et al. One-pot synthesis of CoFe_2O_4 /graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo /graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(10): 5535–5546.
- [4] ZHOU J T, YAO Z J, YAO T T. Synthesis and electromagnetic property of $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ grafted with polyaniline fibers[J]. *Applied surface science*, 2017, 420(31): 154–160.
- [5] LV J, CHENG Y, LIU W, et al. Achieving better impedance matching by a sulfurization method through converting Ni into $\text{NiS}/\text{Ni}_3\text{S}_4$ composites[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2018, 6(7): 1822–1828.
- [6] ZHANG N, HUANG Y, LIU P B, et al. Synthesis of magnetical nanoparticles decorated with reduced graphene oxide as an efficient broad band EM wave absorber[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2017, 692: 639–646.
- [7] CEN C L, YI Z, ZHANG G F, et al. Theoretical design of a tripleband perfect metamaterial absorber in the THz frequency range[J]. *Results in physics*, 2019, 14: 102463–102463.
- [8] MOITRA D, HAZRA S, GHOSH B K, et al. A facile low temperature method for the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles possessing excellent microwave absorption properties[J]. *RSC advances*, 2015, 5(63): 51130–51134.
- [9] 庞超, 梁迪飞, 陈慧, 等. P波段镍锌铁氧体复合材料电磁吸收性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2018, 37(7): 75–78.
- [10] REHMAN A U, SHAUKAT S F, AKHTAR M N, et al. Evaluations of structural, magnetic and various dielectric parameters of Ni-substituted Zn_2W -type hexagonal ferrites for high frequency (1–6 GHz) applications [J]. *Ceramics international*, 2019, 45(18): 24202–24211.
- [11] CAI X D, WANG J J, CUI K B, et al. Crystallization processes and microwave absorption properties of amorphous LiZn ferrite hollow microspheres[J]. *Journal of materials science materials in electronics*, 2017, 28(13): 9596–9605.
- [12] YIN P F, DENG Y, ZHANG L M, et al. One-step hydrothermal synthesis and enhanced microwave absorption properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /graphene composites in low frequency band[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(17): 20896–20905.
- [13] VELHAL N, PATIL N D, KULKARNI G, et al. Electromagnetic shielding, magnetic and microwave absorbing properties of Polypyrrole/ $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ composite synthesized via in-situ polymerization technique[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 777: 627–637.
- [14] HUANG W H, ZHANG X X, ZHAO Y N, et al. Hollow N-doped carbon polyhedrons embedded Co and Mo_2C nanoparticles for high-efficiency and wideband microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 167: 19–30.
- [15] LUO J L, PAN S K, QIAO Z Q, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of the flake-shaped Pr-Ho-Fe alloys in the C-band[J]. *Journal of electronic materials*, 2018, 47(1): 751–759.
- [16] SUO Q T, XU B C, WANG J J, et al. Effect of high energy ball milling on electromagnetic properties of FeNi absorbing materials[C]//International Conference on Advances in Materials, Machinery, Electronics. NY: AMER INST PHYSICS, 2018: 020006.
- [17] LI H, BAO S S, LI Y M, et al. Optimizing the electromagnetic wave absorption performances of designed Co_3Fe_7 @C yolk-shell structures[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(34): 28839–28849.
- [18] XIANG Z, HUANG C, SONG Y M, et al. Rational construction of hierarchical accordion-like Ni@porous carbon nanocomposites derived from metal-organic frameworks with enhanced microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 167: 364–377.
- [19] LIU J L, LIANG H S, WU H J. Hierarchical flower-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ composites for selective broadband electromagnetic wave absorption performance[J]. *Composites part A applied science and manufacturing*, 2019, 130(4): 105760.
- [20] ZHANG N, HUANG Y, ZONG M, et al. Synthesis of ZnS quantum dots and CoFe_2O_4 nanoparticles co-loaded with graphene nanosheets as an efficient broad band EM wave absorber[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 308: 214–221.
- [21] LIU X F, HAO C C, HE L H, et al. Yolk-shell structured Co-C/Void/ Co_9S_8 composites with a tunable cavity for ultrabroadband and efficient low-frequency microwave absorption[J]. *Nano research*, 2018, 11(8): 4169–4182.
- [22] LIU X F, NIE X Y, YU R H, et al. Design of dual-frequency electromagnetic wave absorption by interface modulation strategy[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 334: 153–161.
- [23] WU H J, LIU J L, LIANG H S, et al. Sandwich-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{S}_4$ composites for electromagnetic wave absorption-ScienceDirect[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 393: 124743–124743.
- [24] AL-GHAMDI A A, AL-HARTOMY O A, AL-SOLAMY F R, et al. Conductive carbon black/magnetite hybrid fillers in microwave absorbing composites based on natural rubber[J]. *Composites part B engineering*, 2016, 96: 231–241.
- [25] WU H J, QU S H, LIN K J, et al. Enhanced low-frequency microwave absorbing property of SCFs@ TiO_2 composite[J]. *Powder technology*, 2018, 333: 153–159.

- [26] QIU J, QIU T T. Fabrication and microwave absorption properties of magnetite nanoparticle-carbon nanotube-hollow carbon fiber composites[J]. *Carbon*, 2015, 81:20–28.
- [27] FANG J Y, LIU T, CHEN Z, et al. A wormhole-like porous carbon/magnetic particles composite as an efficient broadband electromagnetic wave absorber[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16):8899–8909.
- [28] CHEN C, XI J B, ZHOU E, et al. Porous graphene microflowers for high-performance microwave absorption[J]. *Nano-micro letters*, 2018, 10(2):1–11.
- [29] LIU P B, GAO S, CHEN C, et al. Vacancies-engineered and heteroatoms-regulated N-doped porous carbon aerogel for ultrahigh microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 169:276–287.
- [30] WANG J H, OR S W, TAN J. Enhanced microwave electromagnetic properties of core/shell/shell-structured Ni/SiO₂/polyaniline hexagonal nanoflake composites with preferred magnetization and polarization orientations[J]. *Materials & design*, 2018, 153:190–202.
- [31] REZAZADEH N, KIANVASH A, PALMEH P. Microwave absorption properties of double-layer nanocomposites based on polypyrrole/natural rubber[J]. *Journal of applied polymer science*, 2018, 135(34):46565.
- [32] IQBAL S, SHAH J, KOTNALA R K, et al. Highly efficient low cost EMI shielding by barium ferrite encapsulated polythiophene nanocomposite[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 779:487–496.
- [33] YAN J, HUNG Y, WEI C, et al. Covalently bonded polyaniline/graphene composites as high-performance electromagnetic (EM) wave absorption materials[J]. *Composites part A applied science and manufacturing*, 2017, 99:121–128.
- [34] PANG Y Q, WANG J F, QIANG C, et al. Thermally tunable water-substrate broadband metamaterial absorbers[J]. *Applied physics letters*, 2017, 110(10):104103–104103.
- [35] LI W W, ZHAO L Y, DAI Z H, et al. A temperature-activated nanocomposite metamaterial absorber with a wide tunability[J]. *Nano research*, 2018, 11(7):3931–3942.
- [36] 高海涛, 王建江, 李泽. 基于超材料设计的钡铁氧体吸波涂层研究[J]. *材料工程*, 2019, 47(1):70–76.

[责任编辑:杜忆忱]