

介电损耗型微波吸收材料的研究进展

Progress in dielectric loss microwave
absorbing materials

李天天¹, 夏 龙², 黄小萧¹, 钟 博², 王春雨², 张 涛²

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨
150001; 2 哈尔滨工业大学(威海) 材料科学与
工程学院, 山东 威海 264209)

LI Tian-tian¹, XIA Long², HUANG Xiao-xiao¹,
ZHONG Bo², WANG Chun-yu², ZHANG Tao²

(1 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute
of Technology, Harbin 150001, China; 2 School of Materials
Science and Engineering, Harbin Institute of Technology
(Weihai), Weihai 264209, Shandong, China)

摘要: 随着无线信息技术的飞速发展,电磁干扰问题日益突出,在全球范围内引起广泛关注。解决这一挑战的关键是开发能够吸收电磁波的材料。理想的吸波材料应为集承载、防热和强吸收于一体的结构性材料。本文总结了近年来碳基、陶瓷基复合材料及其电磁波吸收性能,这些吸收剂的最终目的是在较薄的涂层上实现更宽的有效吸收频率带宽;介绍了几种典型的、广受欢迎的复合材料的制备方法、结构及其电磁波损耗机制;阐述了现今吸波材料的优势、研究现状及存在的问题。最后,预测了吸波材料未来潜在的发展方向,采用理论、模拟计算以及实际实验紧密结合的手段设计和构筑碳基复合材料将会是必然趋势。

关键词: 碳基复合材料;陶瓷基复合材料;电磁波吸收特性;电磁波损耗机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000275

中图分类号: TM25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0001-13

Abstract: Electromagnetic interference problems have become an increasing issue with the rapid development of wireless information technologies, which has attracted global attention. The key solution to this challenge is to develop materials that can absorb electromagnetic waves. The ideal absorbing material should be a structural material integrating load bearing, heat protection and strong absorption. The carbon-based, ceramic-based composites and their electromagnetic absorption properties in recent years were summarized in this review. The ultimate goal of these absorbers is to achieve broader effective absorption frequency bandwidth at a thin coating thickness. The synthesis methods, structures and electromagnetic wave loss mechanism of several typical and well-received composites were introduced. The superiorities, research status and main problems of absorbing materials were described. Based on these progresses, the potential development direction of absorbing materials in the future was predicted.

Key words: carbon-based composites; ceramic-based composites; electromagnetic absorption property; electromagnetic wave loss mechanism

随着信息技术特别是微波通信技术领域的飞速发展^[1-3],环境中存在的电磁(EM)辐射污染已经成为一个不可忽视的问题^[4-5],它不仅干扰电子设备的操作,还会对人体健康造成伤害^[6-7]。因此,电磁波吸收材料

引起了科学家们的重视^[8-9]。与此同时,现代电子对抗技术的迅速发展也使得在未来战争中的各种武器,如导弹、飞机、坦克、舰艇等面临着巨大的威胁,所以要不断地提高武器的战场生存、突防和纵深打击的能力,其

关键在于将电磁波吸收材料应用于隐身技术中,从而解决一些军事中的难点问题^[10]。隐身材料技术是具有长期有效性和行之有效性的隐身手段,在隐身技术中尤为重要,也是世界各国研究发展的重点^[11]。该技术通过运用各种高科技手段在特定的遥感探测环境中,可以有效抑制目标的雷达、红外、激光、电磁信号等特征信号,最终使得武器在一定的范围内难以被发现、识别和攻击。因此, L-Ku (1~18 GHz) 全波段的吸波材料的研发和应用显得尤为重要。

根据成型工艺和承载能力进行分类,吸波材料可分为涂覆型和结构型。涂覆型材料因其涂覆工艺简单、方便、吸波性能易于控制等优点备受世界诸多国家重视,但其存在着致命的缺点,例如:内应力大、附着力低、抗热冲击能力差和增加飞行器自身质量等^[12]。因而,一种集承载、防热和强吸收于一体的结构性材料应运而生,其不仅可减轻飞行器的自重,而且还具有耐高温、高韧性、低密度、抗氧化等优异特性,使其成为目前国际上吸波材料的重点研究对象。常用的基体材料有树脂、橡胶和陶瓷等,碳基材料是使用最广泛的电磁波吸收材料,原因是其质量轻、价格低和导电性良好。其中还原氧化石墨烯(RGO) 因具有大比表面积、高导热系数和良好的介电损耗等特性,成为拥有巨大潜力的新型吸波材料,然而,纯 RGO 的介电损耗较大,容易造成阻抗不匹配现象,不能满足高性能吸波材料(厚度薄、密度小、带宽大、吸收强)的要求^[13-14]。将石墨烯与磁性材料复合,是获得高性能吸波材料的有效途径之一^[15-17],然而,这种方法同样存在弊端。高温下磁性吸波剂会失去磁性使其无法应用于高温部件的雷达吸波隐身。因此,科研工作者一直致力于研究具有耐高温、低密度、高强度、高韧性等优良性能的吸波材料。

近年来,介电损耗型吸波材料在电磁波吸收领域飞速发展。介电损耗型吸波材料一般是由高导电性碳质纳米粒子、介电陶瓷纳米粒子和金属半导体氧化物组成各种混合型纳米结构的复合材料。例如金属半导体氧化物/碳基纳米复合材料体系中的 ZnO/碳基材料, ZnO 的导电性差,可以有效调节碳基材料的介电常数,在负载超轻材料后,可产生额外的界面相互作用,且氧空位的存在会引起界面极化和缺陷偶极子,从而使材料表现出更大的介电损耗和高效的微波吸收,同时也降低了吸波剂的密度。低密度高吸收的复合材料在航空航天领域会有较好应用。陶瓷/碳基纳米复合材料体系中的 SiC 纳米线(SiC_{nw}) 具有独特的空间结构、大量的叠加断层使得材料产生界面极化和偶极极化作用,可以有效地提高电磁波的吸收性能,同时将吸收频率向低频段靠拢。低频吸收的突破使得吸波材料向

全频段吸收的发展目标更近了一步。本文将从以下 3 个方面进行概括:首先,明确了雷达吸波材料的设计准则;其次,分析了陶瓷基和碳基材料的优势、弊端以及研究现状;最后,探讨了电磁波吸收材料未来的发展趋势。

1 雷达吸波材料的设计准则

目前各国探测目标的手段主要为微波雷达,即利用电磁波在传播过程中遇见介质时所产生的变化,可在界面产生感应电磁流,并向四周辐射电磁能的原理,判断目标的距离、方位、大小、类型等信息。将材料设计成为表面阻抗无限接近于自由空间阻抗,确保其阻抗渐变或匹配,可以大大缩减雷达散射截面,避免两种介质阻抗的剧烈变化。这就意味着吸波材料的选择与设计尤为重要。当一束电磁波入射到材料表面时,将会发生反射、吸收和透射 3 个物理过程^[18],如图 1 所示。

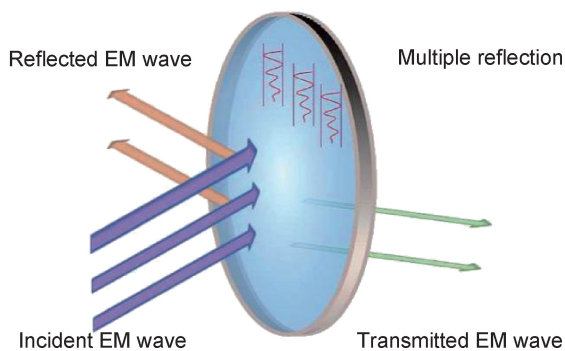


图 1 电磁吸收器的原理图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of the incident EM waves through an EM absorber^[18]

吸波材料的工作原理是吸收和干涉。电磁波进入吸波材料,被目标表面反射回来的电磁波与直接由吸波材料表面反射的电磁波发生干涉,而使总的反射波衰减。根据传输线理论,反射电磁波的多少是由材料和空间的阻抗匹配决定的,具体可用式(1)、(2)表示:

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

其中:

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

式中: RL 为反射损耗, dB; Z_{in} 为吸波材料的输入阻抗; Z_0 为自由空间的阻抗; f 为入射电磁波频率; d 为吸波材料厚度; c 为真空中电磁波的传播速率; μ_r 为复磁导率; ϵ_r 为复介电常数。RL 值达到 -10 dB 时,意味着 90% 的电磁波被吸收, RL 值达到 -20 dB 时,意味着 99% 的电磁波被吸收。因此,吸波材料吸收电

磁波必须满足两个条件。(1)匹配特性。电磁波入射到材料表面时能够最大限度地进入材料内部,减少材料表面直接反射。 $\mu_r = \epsilon_r$ 使得 $Z_{in} = Z_0$, 即 $R = 0$, 意味着电磁波全部进入材料内部,充分发挥材料衰减电磁波的能力。(2)衰减特性。电磁波进入材料内部后,能够迅速地几乎全部衰减掉。 $\epsilon'' = \mu'' \rightarrow \infty$, 材料应具有尽可能大的介电常数虚部和磁导率虚部以获得较大的损耗因子 $\tan\delta$, 从而增强材料对电磁波的损耗能力。 $\tan\delta$ 可用式(3)表示:

$$\tan\delta = \tan\delta_E + \tan\delta_M = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3)$$

式中: ϵ' 、 μ' 代表的是实部,意味着储能的能力; ϵ'' 、 μ'' 代表的是虚部,意味着消耗能量的能力。损耗因子越大,衰减也就越强^[19]。吸波材料与电磁波相互作用时可能发生 3 种现象:电导损耗、介电损耗、磁滞损耗。金属、铁氧体吸波材料具有吸收率高、频带宽等优点,是研究较多、发展较成熟的一类吸波材料。但其温度稳定性较差,尤其是在居里温度以上会转变为顺磁体(失去磁性),无法满足高温部件的雷达吸波隐身的需求。因此,陶瓷基和碳基材料将最有希望成为集承载、防热和吸波于一体的新型结构型材料。

对于非磁性吸波材料,其介电损耗型机制主要包括电导损耗和极化弛豫损耗。根据麦克斯韦方程和德拜理论可知,复介电常数为^[20]:

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

$$\epsilon'' = \epsilon''_p + \epsilon''_c = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (5)$$

式中: ϵ_s 为静电介电常数; ϵ_0 为自由空间的介电常数; ϵ_∞ 为高频极限相对介电常数; ω 为角频率($2\pi f$); τ 为极化弛豫时间; σ 为电导率; ϵ''_p 和 ϵ''_c 分别代表极化损耗和电导损耗。另外,最理想的阻抗匹配可用式(6)表示^[21-22]:

$$M_Z = \frac{2Z'_{in}}{|Z_{in}|^2 + 1} \quad (6)$$

式中: M_Z 为阻抗系数; Z'_{in} 为输入阻抗的实部。因此,调节介电损耗型吸波材料的介电常数,使其具有最佳的阻抗匹配($M_Z = 1$ 时)以及高的衰减系数,是提高材料吸波性能的唯一方式。材料的电导率 σ 是影响介电损耗能力的重要因素之一,它是由电子传输(电子的迁移和跳跃)决定的。因此,具有高浓度的电子迁移率和高导电性是优异吸波材料的必要条件。另外,边界电荷导致的介电弛豫和极化也是不可忽视的损耗方式。多孔隙和多界面可以促进有效电子转移,从而提高极化损耗能力(电磁波吸收能力),并且为电容式结构提供了条件,有助于降低入射电磁波的功率。最后,

可在复杂的导电网络中产生耗散电流,造成欧姆损耗。综上所述,新型吸波材料的设计要求材料应具有高电导率、多孔以及多界面等优异的特性。

评价吸波材料性能的标准不仅仅是微波损耗能力的大小,还与材料的有效吸收频宽和厚度有关。电磁波的吸收能力、厚度以及频率之间存在着一定的关系,可以根据 $1/4$ 波长理论进行解释^[23-24]:

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\epsilon_r \mu_r|}} \quad (n = 1, 3, 5, \dots) \quad (7)$$

式中: t_m 、 f_m 和 λ 分别代表谐振厚度、谐振频率以及该峰值对应的 $1/4$ 波长。其物理意义是当 t_m 和 f_m 满足式(7)时,反射电磁波的相位差为 180° , 诱发抵消效应的产生,使得入射波和反射波相消。因此,可通过调节谐振频率和介电常数来控制材料的厚度;而其谐振波长可以调谐其频带宽度,也就意味着带宽、厚度以及最高频率是相互作用和影响的。因此,为满足严苛的吸波性能要求,新型吸波材料必需具备介电性能可调的特点。

2 碳基材料

碳基吸波材料因其具有表面性能可调、超强耐腐蚀性能、超薄结构特性、超高载流子迁移率($\approx 200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、高的导热系数($\approx 5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 等优势,使其备受国内外科研人员的关注^[25-26]。碳材料的存在形式多变,例如:碳球、多孔碳、碳纳米管(CNTs),RGO^[27-30] 等,丰富且独特的结构为制备工艺提供多种选择,并且使其具有比表面积大、轻质和电磁折射能力强等特点。即便如此,多种形态的纯碳材料(碳纤维、碳球、多孔碳等)并不能满足吸波领域的严苛需求,吸波性能并不理想(频带窄、反射损耗值较高、不适应高温环境)。因此,多与其他磁性材料、半导体、硫化物、稀土元素等复合,进而提高其吸波性能^[31-32]。

Yan 等^[33] 提出了一种构造界面层次结构的新策略来揭示界面结构-界面极化-电磁波吸收特性三者之间的关系。在微量镍金属的催化作用下,通过改变炭化温度($600 \sim 900^\circ \text{C}$) 成功合成了具有界面分层结构的三维三聚氰胺碳化海绵材料(分别命名为 MCS6, MCS7, MCS8 和 MCS9)。MCS 复合材料随着界面层次结构的改变而具有不同的微波吸收性能。其中,相同石蜡填充量(30%),MCS7 表现出最强的连续吸收带宽,在 $2.6 \sim 18 \text{ GHz}$ 下均有较强吸收($< -20 \text{ dB}$, 99% 吸收)。频率为 13.44 GHz 时,MCS7 材料的 RL 值为 -54.1 dB ,厚度为 2.13 mm 。在此基础上,该工作建立了介电损耗型的界面极化模型。根据理论计算

可知,碳材料的界面分层结构对增强界面极化和电磁波损耗能力具有重要意义。通过界面结构的优化设计,MCS8具有较强的微波吸收能力(RL值为 -76.59 dB,相应频率为 6.24 GHz,厚度为 3.89 mm)和轻量级(5.36 mg \cdot cm $^{-3}$)。该工作实现了不同层次界面结构材料的制备并提出了优化界面极化的设计原则。这对推动低成本、轻质、高性能的纯碳基吸波材料的开发和应用具有重要的意义。

2.1 碳纳米管(CNTs)

碳纳米管(CNTs)是富勒烯家族的一员,拥有圆柱形一维结构。碳纳米管具有比表面积高、质量轻、导电性好、机械强度高、热稳定性好、耐腐蚀等优异的物理化学性能,这些优异的特性使其近年来在吸波材料领域发挥着重要的作用^[34-38]。至今为止,研究者合成了许多具有优异吸波特性的碳纳米管基复合吸波材料,例如:Co/CNTs^[39],CNTFs/Si₃N₄^[40],PPy/TiO₂(np)/CNT^[41],CNTs/GNS@CoFe₂O₄^[42]等,其中,Micheli等^[43]介绍了几种应用于飞机/航空航天系统的碳基复合材料的微波特性。他们使用了5种不同种类的碳材料:微颗粒石墨、富勒烯、CNFs以及单壁和多壁CNTs。材料的一维(1D)结构和高导电性使碳纳米管具有低渗透阈值和良好的介电性能。然而,1D结构的吸波材料在结构构造方面存在一定的劣势,对电磁波的损耗能力较差,无法达到二维(2D)或多维材料的微波吸收强度。为此,Sun等^[44]采用化学气相沉积的方法,合成了垂直排列的碳纳米管阵列,碳纳米管呈多壁结构,平均直径为 11 nm,质量轻,经过交叉堆积后得到碳纳米管薄膜。通过改变叠加的角度,可以精确控制吸收频率,用以达到增加CNTs的微波吸收强度的目的。其中,在相邻的两块碳纳米管片之间叠加四块夹角为 90° 的对齐碳纳米管片,获得了最优异的吸波性能,反射损耗达到 -47.66 dB(2 mm; 4.32 GHz(<-10 dB))。以制备的多壁CNTs为基体,将其与金属/导电聚合物相结合,进一步提高了微波吸收能力。这些排列整齐的基于碳纳米管片的光纤激光器将在轻量微波吸收材料中有很好的应用前景。

近年来,通过调节碳纳米管的介电常数改善其微波衰减特性的方法很多。其中用金属氧化物和介电材料来修饰碳纳米管的复合材料,具有良好的电磁波损耗和导电性^[45-46]。Chen等^[47]采用一种简单的溶剂热法制备了具有高效微波吸收性能的协同组装的多壁碳纳米管(MWCNT)/石墨烯泡沫(GFs)的复合材料(CGFs)。通过调节MWCNT的负载量和热还原温度,可以有效调节CGFs的复介电常数和电导率。MWCNT的加入显著提高了CGFs的低频微波吸收

强度。文章中研究了有CGFs和无C@GFs溶剂热过程对微波吸收性能的影响。

C@GFs的有效吸收带宽要比CGFs窄得多,然而C@GFs在低频下的吸收能力较差。此外,退火温度较低、MWCNT负载量较高的CGFs在低频时表现出较强的吸收峰。相比其他吸收剂,CGFs具有带宽宽、平均吸收强度(AAI)高的优点。SMAP为特定的吸波性能参数,代表AAI与密度和厚度乘积的比值($AAI/(d\cdot t)$)。CGFs的SMAP值远远高于其他已经报道的吸附剂:在 $2\sim 18$ GHz范围内,CG7F-400的SMAP值最高(其中7为GFs/MWCNT的质量比,400为退火温度),并拥有最宽的有效带宽(16 GHz; 5 mm;RL值为 -39.5 dB),最高的AAI值(19.1 dB)和SMAP值;在 $4\sim 12$ GHz范围内,拥有最好的平均吸收强度(AAI: 22.7 dB)。

CGFs具有良好的吸波性能,主要归功于阻抗的均衡匹配、特殊的多级结构、巨大的三维交联和复杂的损耗网络。大多数的人射微波能够穿透多孔CGFs的内部,并反复散射。在交变电磁场作用下,孔隙壁上形成大量的正电荷和负电荷区域,促进极化损耗,从而提高了整体的吸收能力。此外,集成的MWCNT/石墨烯网络形成了一个巨大的三维交联错综复杂的导电网络。这就为传入的电磁波创造了极其漫长而复杂的传输通道。然后在CGFs框架内以大电阻-电感-电容耦合电路和时变电磁场感应电流的形式对入射电磁波进行强烈的响应^[48-52]。在交变电磁场作用下,电阻式三维MWCNT/石墨烯网络中将会产生电流,从而造成欧姆损耗^[53]。这种超轻的CGFs微波吸收材料将在军事装备和隐私保护方面发挥其应有的价值。

质量轻、效率高是微波吸收材料的两个关键因素。最重要的是吸波材料要满足苛刻的热环境要求。Cao等^[54]采用溶液法合成了ZnO纳米晶修饰的多壁碳纳米管(ZnO@MWCNTs)。ZnO纳米晶是通过Zn²⁺的沉淀来修饰MWCNTs表面的,氧化锌的加入适当地调整了复介电常数,与物理混合相比,这种负载的超轻质复合材料通过产生额外的界面相互作用,而表现出更大的介电损耗和高效的微波吸收。ZnO@MWCNTs的一系列优异性能表明(2.5 mm; -20.7 dB;X波段),它是一种很有前途的微波吸收功能材料。

ZnO/MWCNTs的介电损耗可以通过德拜理论来解释。ZnO@MWCNT网络结构的电导率、ZnO-MWCNT和ZnO-ZnO界面的极化、ZnO中氧空位产生的缺陷偶极子是提高 ϵ'' 的主要参数^[55-56]。极化弛豫和电导率对材料的性能有重要的影响,电导损耗可以通过式(4)和(5)拟合出来,复合材料的电导损耗和

极化损耗对 ϵ'' 的影响程度进行了比较。负载 5% 的 ZnO@MWCNTs 复合材料,电导损耗和极化损耗都有很大的贡献。负载了 10% 和 15% 的 ZnO@MWCNTs 复合材料,电导损耗占主导地位,并且随着温度的升高而增加。

影响 ZnO@MWCNT 复合材料介电性能的关键因素是它的 σ 值,这是由电子输运决定的。Cao 等^[54] 基于电子传输特性以及 ZnO@MWCNTs 的微观结构特征,提出了一种 ZnO 与 MWCNT 之间的电子传输原理。电子传输有两种模式,即 ZnO@MWCNTs 中电子的迁移和跳跃。一方面,当电磁波传播到复合材料中时,多壁碳纳米管中的大量电子可以迁移到外层,或者跨越缺陷和壳层之间的界面。高浓度的迁移电子赋予了 MWCNTs 较高的电导率,即 σ 值较大。另一方面,固定在 MWCNTs 上的 ZnO 为形成界面极化和电容式结构提供了条件,ZnO 中的氧空位所引起的界面极化和缺陷偶极子对复合材料 ϵ'' 值有一定的影响,电容式结构可以减弱入射电磁波的功率。种种数据及理论表明 ZnO@MWCNT 是一种可在高温环境中使用的吸波材料。

2.2 石墨烯

石墨烯具有轻量化、较高的载流子迁移率、较大的比表面积、优异的化学稳定性和机械强度,被认为是一种新型的电磁吸收体。最重要的是,石墨烯具有优异的介电性能和显著的介电损耗能力^[57-59]。与石墨烯相关的材料,如还原氧化石墨烯(RGO)和氧化石墨烯(GO)也得到了广泛的研究。氧化石墨烯可以通过化学、热还原、电化学还原转变为 RGO,由于在热处理过程中引入的缺陷和官能团,使得 RGO 的电导率远低于石墨烯^[60]。因此,许多研究人员选择用 RGO 来制备电磁吸波材料,例如:CB/RGO^[61],SrAl₄Fe₈O₁₉/RGO/PVDF^[62],CoFe₂O₄/RGO^[63],RGO/Co@Fe@Cu^[64],MnO₂/RGO^[65],Fe₃O₄@RGO^[66]等。根据电磁吸收机理,介电常数 ϵ' 的实部表示储能能力,而介电常数 ϵ'' 的虚部表示损耗能力^[67-68]。较大的 ϵ' 和 ϵ'' 值会导致吸收剂界面的高反射(阻抗匹配较差),因此衰减特性较低^[69-73]。为了克服这一缺点,将 RGO 上加负载导电性能差的材料形成复合材料,以提高材料的阻抗匹配性能。

ZnO 是一种被广泛研究的氧化物材料,具有较大的带隙(3.2 eV),因此其导电性较差。通过与 RGO 形成异质结构,使得 RGO/ZnO 复合材料在电磁吸收领域拥有巨大的应用潜力^[74]。Zhang 等^[75] 采用乙醇水溶液混合法将 RGO 和四面体针状氧化锌(T-ZnO)混合,制备了一种新型的微波吸收复合材料。氧化石

墨烯首先通过化学方法还原,然后将其分散到乙醇中进行短暂的超声波处理。在溶液中加入适量的通过热蒸发锌粉所获得的 T-ZnO。为了防止 T-ZnO 的形貌被破坏,超声处理时间限制在 5 min 之内。最后,在 80 °C 的烘箱中干燥 6 h,得到 RGO/T-ZnO。图 2 为 RGO, T-ZnO 和 RGO/T-ZnO 复合材料的扫描电镜照片。如图 2(a),(b) 所示,RGO 为片状结构,表面和边缘有一些褶皱和堆叠,T-ZnO 是四面体针状,长度和直径分别为 19 μm 和 2.5 μm 左右。图 2(c) 中,复合材料中 T-ZnO 晶须分布均匀,形成网状结构,可以改善复合材料的微波吸收性能(纯 T-ZnO 的 RL 值 < -2 dB 并无有效频宽)。Liu 等^[76] 介绍了这种独特结构的形成机理。该方法获得的最佳微波吸收性能的复合材料比例为 5% RGO 和 10% T-ZnO,当吸波环的厚度为 2.9 mm 时,反射损耗可达到 -59.50 dB (频率为 6.8 GHz)。

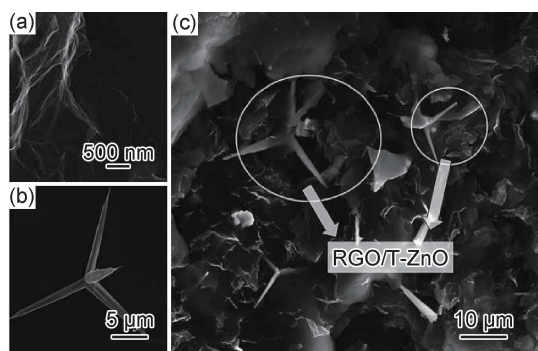


图 2 扫描电镜照片^[75]

(a) RGO; (b) 四面体针状 ZnO; (c) 5% RGO 和 10% T-ZnO 晶须的 RGO/T-ZnO/石蜡复合材料的断面

Fig. 2 SEM images^[75]

(a) RGO; (b) tetrapod-like ZnO; (c) fractured cross-section of RGO/T-ZnO/paraffin composites with 5% RGO and 10% T-ZnO whiskers

RGO 的介电弛豫和极化、T-ZnO 针尖处的电子极化、电导损耗和多次散射是其拥有优良的微波吸收性能的主要原因。衰减机理可以归结为电导损耗和极化效应。独特的四面体针状结构有利于增强材料的衰减能力,首先,当电磁波入射到材料表面时,RGO 上载流子的定向运动形成振荡电流,边界电荷引起介质弛豫和极化;其次,T-ZnO 的针状尖端也会引起强烈的电子极化,由于 T-ZnO 的高纵横比和有限的电导率,在外加电磁场的作用下针尖处会有明显的电荷聚集效应,产生振动微电流。集中的尖端起到多极的作用,与入射微波进行调谐,有助于增强吸收;最后,复合材料形成的不连续的传导网络,使能量被诱导成耗散电流,在传输过程中,部分转换能可以被消耗掉,从而导致高的电导损耗。

随着吸波材料的广泛应用,对其要求也在不断地提高。为了拓宽 RGO 作为纳米级构建材料的应用范围,Wang 等^[77]采用一步水热法制备了具有良好微波吸收性能的 CeO_2 -RGO 复合材料。RGO 是一种具有褶皱特征的三维多孔骨架,表明所得到的 RGO 板主要由单层或多层组成, CeO_2 纳米晶均匀地固定在 RGO 表面,没有明显的团聚现象。当 CeO_2 与氧化石墨烯的质量比为 10 : 1 时,合成的复合材料具有最大的反射损耗 RL 为 -45.91 dB (2.0 mm, 13.28 GHz),分别是单独 CeO_2 和 RGO 吸波性能的 73.35 倍和 6.14 倍。此外,还具有宽带吸收特性,有效吸收频率带宽(RL<-10 dB) 为 4.5 GHz,并且通过调节其厚度可在 3.68~18.00 GHz 频率范围内进行实际应用,均有较好的反射损耗(最小的为-34 dB)。

CeO_2 -RGO 复合材料具有优异的微波吸收性能,原因在于其独特的 CeO_2 -RGO 的体系结构使得材料

存在导电损耗、极化损耗和多重反射(见图 3)。首先, CeO_2 和 RGO 的比例适中,阻抗匹配和衰减常数之间存在一种平衡,从而提高了微波吸收性能;其次,由于 CeO_2 , RGO 和 CeO_2 -RGO 之间存在多重界面,较大的界面极化也有利于电磁能量的耗散;然后,当 CeO_2 纳米晶被固定在 RGO 片上时, CeO_2 的氧空位浓度较高,由于库仑相互作用, CeO_2 纳米粒子上会产生局域电子,并且会与 RGO 片上的孔隙相互作用,导致空位处的空穴可捕获电子,从而实现了有效的电子转移。由于 RGO 与 CeO_2 之间存在电荷转移,处于界面的偶极子的共同运动可以进一步提高微波吸收性能;最后,随着 RGO 含量的增加超过阈值,石墨烯吸波环内会形成导电网络,导致高导电损耗。此外,相邻的两个 RGO 薄片可以形成电容式的结构,这也有助于电磁场下的极化。该 CeO_2 -RGO 复合材料有望成为一种新型高效的微波吸收材料。

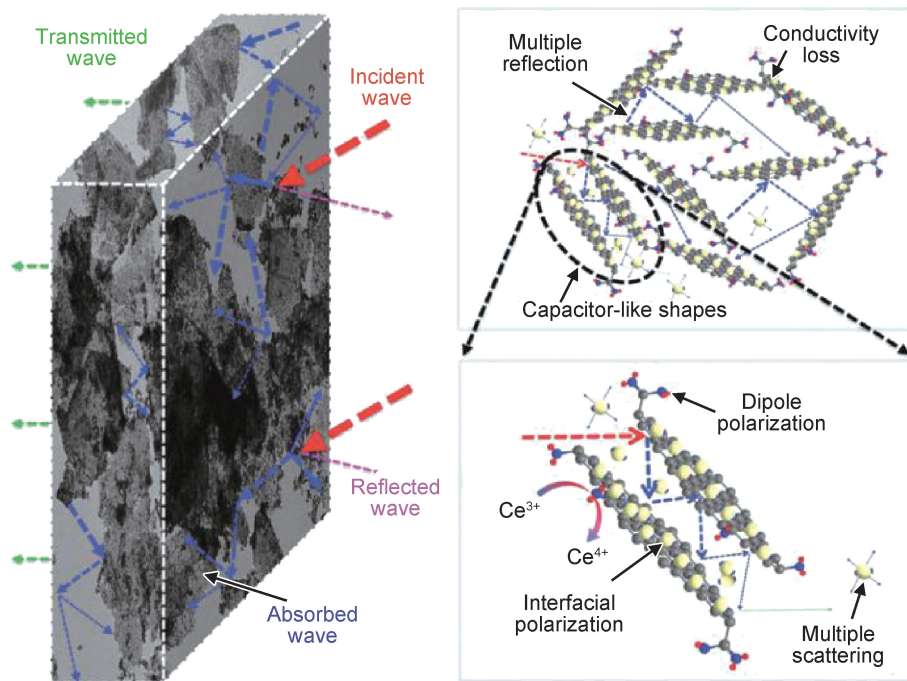


图 3 CeO_2 -RGO 混合物微波衰减机理的示意图^[77]

Fig. 3 Schematic description of a possible microwave attenuation mechanism of the CeO_2 -RGO hybrids^[77]

在电磁波被吸收的过程中,介电常数对阻抗匹配和衰减损耗起着至关重要但又相反的作用。理想的吸收剂除了单方面性能优越外,还需要兼顾阻抗匹配和耗能情况。为了同时获得阻抗匹配和衰减能力适中的吸波材料,Quan 等^[78]采用简便有效的水热法制备了 MoS_2 /RGO 复合材料。与已报道的其他 MoS_2 /RGO 微波吸收材料相比,该研究在制备方法上显示出明显的优势。在 -50 °C 冷冻干燥 48 h 和在 650 °C 下 Ar_2/CS_2 气氛中进行热处理,这两种过程达到了耗能的效

果。复合材料的介电常数可以通过改变前驱体的摩尔比来调节,氧化石墨烯含量为 6 mL 时,达到材料的最佳阻抗匹配。在较小厚度(1.95 mm)下,14.8 GHz 时,最大反射损耗为 -67.1 dB (RL<-10 dB),有效电磁波吸收带宽为 12.08~18.00 GHz (有效吸收带宽 5.92 GHz)。结果表明 MoS_2 /RGO 复合材料可以作为一个理想的微波吸收剂,不仅厚度小、频带宽,也有较好的阻抗匹配和较强的微波吸收能力。

碳基吸波材料因其具有多维结构和独特的化学、

物理性能等优势,使其成为吸波领域不可或缺的吸波剂。对于单纯的碳材料,可以通过结构设计和构造界面层次来提高材料的吸波性能(例如:碳纳米管从单壁到多壁甚至于可垂直排列的阵列)进而满足部分设备需求,但是材料本身存在一定的缺陷和不足,以至于应用受到限制。因此,为了满足更多领域的高严格要求,采用负载导电性差或具有磁性的材料,调节其介电常数或增加磁损耗进而提高吸波特性。然而,磁性物质在高温下会失去磁性,无法达到严苛的热环境要求。

一系列的高要求使得碳基材料在未来的发展中将面临较多的难题。例如,结构设计不可控的因素较多且材料分散不均匀;有效吸收频带过窄,低频或高频的吸波性能较好,但无法达到全频段有效吸收的效果;温度对于吸波材料具有一定的影响,因此,保证材料的稳定性和重复性也是极其重要的。

在未来的研究中,将会合成各种各样的轻质吸波材料,例如,空心纳米结构、核壳纳米结构以及更加复杂的三维多孔结构(金属半导体氧化物/碳材料/陶瓷)的纳米复合材料,用以制造出更多的界面,增加材料的界面损耗能力,通过新型结构的吸波机制来扩大有效吸收频带。研究者们将更加关注吸波材料在高温等极端条件下的应用,并开发出电磁参数和频率可调的微波吸收材料。

3 陶瓷基材料

为了开发具有高吸波性能的电磁吸波材料,人们加大了研究力度。理想的电磁吸收体应具有质量轻、热稳定性好、吸收带宽大、经济有效等特征。陶瓷作为一种潜在的电磁波吸收材料,也越来越受到人们的关注。科研人员对陶瓷进行了大量的研究,例如: $\text{SiC}^{[79]}$, $\text{SiC}_4^{[80]}$, $\text{Al}_2\text{O}_3^{[81]}$, $\text{SiO}_2^{[82]}$, $\text{SiOC}^{[83]}$, $\text{SiBCN}^{[84]}$ 等。 Al_2O_3 和 SiO_2 作为传统的陶瓷材料,具有很高的耐磨性、耐高温、耐腐蚀、硬度高且高温下化学稳定性强等优势,使其广泛应用于航空航天领域。但其作为吸波材料有着不可忽视的缺点,纯的陶瓷材料在高温下的吸波性能并不乐观(反射损耗值较高)。为此,研究者通过引入碳材料、金属氧化物(Li_2O) 等物质来调节其介电常数、热膨胀系数以及阻抗匹配等特性,用以提高陶瓷材料在高温下的吸波性能^[85-86]。

SiC 作为一种电介质材料,具有较低的密度、良好的耐热性和耐化学性,在高温或恶劣的工作环境下也能发挥作用。 SiC 存在着不同的形态、相和结构特征,根据结构特征分类, SiC 材料的形态可分为 0D (纳米

晶体或粒子)、1D (线、管和晶须)、2D (片状晶体)、3D (更复杂的结构),分别对应着不同的吸波性能,通过对其形态的调整,可以获得拥有最佳性能的 SiC 吸收剂。近年来,大量的工作专注于制备 SiC 基复合材料,利用介电材料或磁性材料将其进行改性,用以提高其电磁波吸收性能,并取得很多优异的成果^[87-95]。

基于前驱体的分子结构设计,可以通过交联和热解两个工艺制备出 SiCN , SiOC , $\text{SiBCN}^{[96-97]}$ 等多种陶瓷材料。聚合物先驱体陶瓷(PDCs)是一种极好的材料,具有良好的高温稳定性,在高温结构陶瓷中具有广阔的应用前景。Song 等^[98]通过 PDCs 技术将 GO 加入到 SiBCN 陶瓷中,以提高介电和电磁波的吸收能力,并通过控制 GO 的含量和退火温度来优化复合材料的介电常数,介电常数的实部和虚部均随 GO 质量分数的增大而增大。当 GO 含量为 10% 时,复合材料由 $\text{A}(\text{SiBCN 基体}) + \text{B}(\text{RGO})$ 的微观结构构成,表现出良好的电磁波吸收能力。厚度为 1.8 mm 时,最大的反射损耗为 -34.56 dB,在 X 波段与之对应的有效吸收频率带宽为 2.46 GHz。经过高温退火过程,材料的介电性能进一步提高。 SiC 纳米晶的出现使得微观结构发生了改变, $\text{A}(\text{SiBCN}) + \text{B}(\text{RGO, C}) + \text{C}(\text{SiC})$, 这种结构是导致材料微波吸收性能增强的原因。此外,由于 Si_3N_4 纳米线团簇的形成,改善了多反射和界面极化。在 1700 °C 退火后, SiBCN 陶瓷的最大的反射损耗为 -46.73 dB,有效吸收频率带宽为 3.32 GHz。 SiBCN 基复合材料具有优良的微波吸收性能,为复合材料的制备和提高电磁波吸收性能提供了新的视角,可以预见 RGO-SiBCN 复合材料将在电磁波吸收材料中具有广阔的应用前景。

Lu 等^[99]设计了一种新型的 LAS/RGO 纳米复合材料,该材料利用超低复介电常数的 LAS 陶瓷来调节复合材料的电磁波吸收性能。首先采用溶胶-凝胶法合成 LAS 溶胶,然后用硅烷偶联剂 KH-550 改变其电导率,最终成功地将锂铝硅(LAS) 纳米粒子加载到石墨烯纳米薄片上。图 4 为 LAS/RGO-KH-550 纳米复合材料合成示意图。通过改变 RGO 的含量来调整复介电常数,进而达到调节阻抗匹配的目的。 LAS/RGO-KH-550 纳米复合材料具有优异的微波吸收性能,当厚度为 2.7 mm、频率为 16.48 GHz 时,达到最大反射损耗值 -62.25 dB,有效吸收频率带宽为 6.64 GHz (-10 dB 以下),并在 X 和 Ku 波段(8~18 GHz) 均有较强的吸收(低于 -20 dB)。

LAS/RGO-KH-550 的电磁波吸收机理如图 5 所示。 LAS 纳米粒子具有良好的透波性能,在减少入射波反射的同时,材料独特的电容式结构也可以衰减入

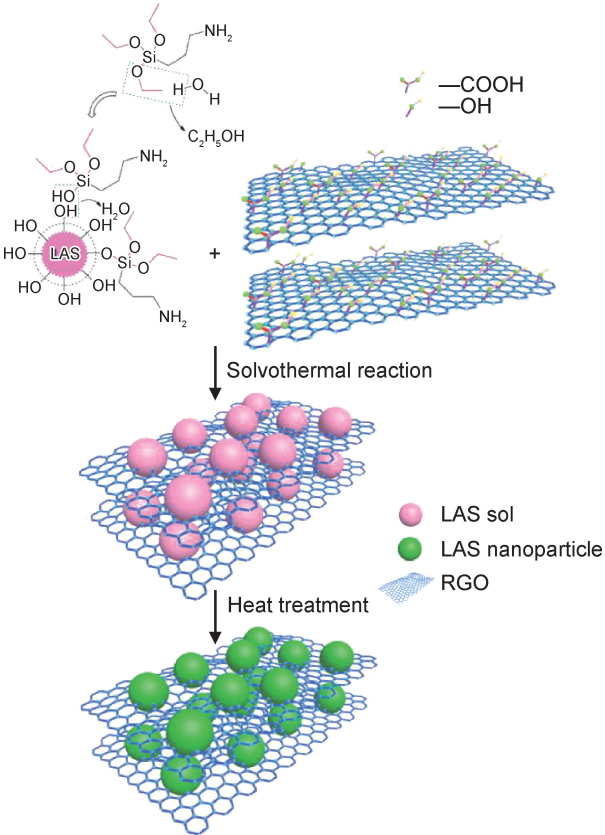


Fig. 4 Schematic illustration of LAS/RGO-KH-550 nanocomposites^[99]

射波的功率,进而改善电介质性能,增强对电磁波的吸收。界面极化在电磁波衰减中起着重要作用,LAS 纳米粒子的引入,使得材料体系中产生较多的界面接触(LAS 纳米粒子之间、RGO 与 LAS 纳米粒子之间以及RGO接触位点的电容式结构),由于LAS和RGO电阻率的不同,引起了局部电荷的聚集和重排,导致在交流电磁场中产生大量的界面极化。经过 KH-550 硅烷偶联剂处理后的 LAS 纳米粒子,具有超低的复介电常数,将其加载到 RGO 纳米薄片上可调节复合材料的介电常数,使其拥有较好的阻抗匹配。LAS 陶瓷材料具有较好的耐热性,使得整个体系在高温下也拥有优异的吸波性能。该研究为设计具有超高电磁波吸收性能的石墨烯-陶瓷材料开辟了一条新途径。

陶瓷基材料作为一种介电材料,在高温等恶劣的工作环境下具有良好的耐热性和耐腐蚀性,这使得它成为理想的电磁波吸收材料的候选者之一。但其固有的单一偶极极化特性、相对较低的介电损耗和电导率,限制了其广泛应用。

目前,单纯的陶瓷吸收剂具有优异的透波性能,通过掺杂(多数为纤维增强)、化学改性以及热处理等手段用以提高其介电常数并拓宽有效吸收频带。但对于高温下的吸波性能的测试手段并不健全,材料的电性

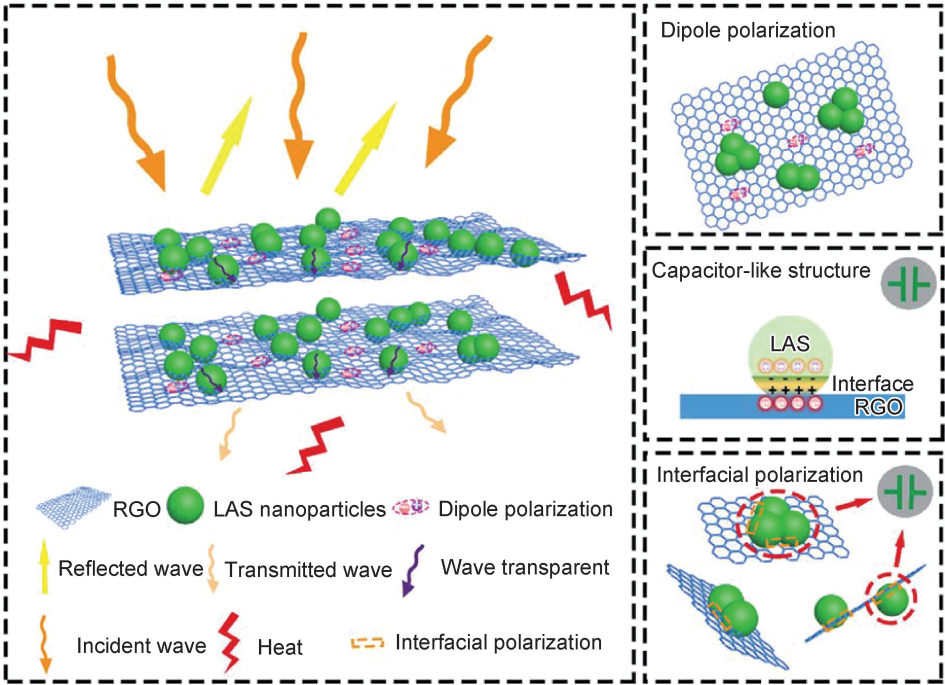


Fig. 5 EM wave absorption mechanism of LAS/RGO-KH-550^[99]

能随温度的变化程度不可控且规律复杂,另外,陶瓷材料的元素种类较多、内部结构和机理也较为复杂。

在未来的工作中,研究者们将会设计具有多维结构的陶瓷基材料,与碳材料/金属半导体氧化物进行复

合,更好地控制其形貌、物相和结构,调节其介电常数,改变其导电网络,从而增强其电磁波吸收性能。同时,吸波剂的力学和物理性能也是影响材料广泛应用的重要因素,陶瓷基材料本身就具有一定的力学性能优势,结构功能一体化是复合材料发展的重要方向。随着研究的深入,人们将对陶瓷基材料的电磁波吸收机理有更深入地探索,并且设计出可在高温下测试材料吸波性能的平台,以满足复杂的电性能和机理分析。经过广大的科研人员的不懈努力,终将克服所有问题,推动吸波领域进一步发展。

表 1^[47-48,80,82,100-102]概述了不同吸收剂的微波吸收性能。如无特殊说明,有效吸收带为 $RL < -10$ dB 的情况(能量吸收为 90%)。

表 1 不同吸收剂的微波吸收性能

Material	$RL_{min}/$ dB	Thickness/ mm	Bandwidth/ GHz	Reference
MWCNT/GFs	≈ -32.5	2	16	[47]
Ag/CNT	-51.1	6.3	0.8	[100]
BaTiO ₃ /MWCNTs	-33.5	3	0.5-1	[101]
BCNTs/MVQ	-38.2	2.056	≈ 4.8	[102]
β -SiC nanowires	-30	4.6	3.7	[80]
Si ₃ N ₄ -SiC	-26	3	2.8	[82]
Si ₃ N ₄ -SiC/SiO ₂	-30	3.8	3.5	[82]
ZnO@MWCNT/SiO ₂	-20.7	2.5	3.4	[48]

4 结束语

结构型吸波材料根据损耗机制主要可分为电导损耗型、介电损耗型和磁损耗型 3 大类。磁损耗型复合材料因磁性吸收剂在高温下会失去磁性,无法应用于高温部件的雷达吸波隐身,使其研究受限。而介电损耗型和电导损耗型复合材料主要以电损耗为主,其中介电损耗型可满足苛刻的热环境要求,广泛应用于航空材料领域。因此,电磁波吸收材料未来的发展方向将会以结构型复材、介电损耗型机理为主,碳基和陶瓷基复合材料仍会是强有力的候选者。

根据研究者的大量研究可以预测,未来对吸波材料的要求会更加的严苛。主要有以下 5 个方面:

(1)对于合成工艺而言,应具有操作简单、反应条件温和、原料价廉且易获取以及最终合成的材料产率高等优势,构建一个绿色且安全的合成材料体系。

(2)单一的材料是无法满足日益增长的严苛需求,通过与其他材料进行复合达到介电性能可调、阻抗匹配较优的状态,探索更多新型且综合性能优良的复合材料体系。伴随着人们对健康和生活环境的日益关

注,或许未来的吸波剂会更倾向于和柔性材料进行复合,设计成可穿戴的微波吸收布料也不无可能。

(3)非磁性吸波材料的电磁波衰减机理主要以介电损耗和电导损耗为主,包括偶极子极化、界面极化、和多次散射。对于高温吸波材料来说,探索温度对介电性能的影响规律,以及复杂元素之间产生的作用对损耗机制的影响将会是重中之重。

(4)目前,吸收剂大多为粉体,距离实现普遍适用性和器件化还存在着一系列的问题。薄膜(颗粒膜、多层膜)材料将会日益受到重视,探索新型成膜工艺以适应吸收剂的发展。材料器件化则需探索材料与金属单质之间的关系,研究镀膜(金属膜)或负载金属单质工艺、界面的成分结构分析以及该界面所产生的极化方式的影响因素均会成为今后吸波材料发展的重要方向。

(5)随着“基因组计划”的提出,科学家也开始重视材料集成创新的研发思路。融合材料模拟计算、材料信息学与实验验证手段,设计和建立起材料成分-结构-性能关系模型,更加快速、准确地设计研发出所需材料。超材料的广泛研发和应用更加印证了这一点,未来将会实现完美的结构和阻抗匹配设计,并且通过模拟计算获得拥有最佳吸波性能的材料,进而对现实实验进行理论指导。

参考文献

[1] 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.

[2] LV H L, ZHANG H Q, JI G B, et al. Interface strategy to achieve tunable high frequency attenuation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(10): 6529-6538.

[3] WU G L, CHENG Y H, REN Y Y, et al. Synthesis and characterization of g-Fe₂O₃@C nanorod-carbon sphere composite and its application as microwave absorbing material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 652: 346-350.

[4] HAN S J, WANG S Y, LI W H, et al. Synthesis of PPy/Ni/RGO and enhancement on its electromagnetic wave absorption performance[J]. Ceramics International, 2018, 44(9): 10352-10361.

[5] QU B, ZHU C, LI C, et al. Coupling hollow Fe₃O₄-Fe nanoparticles with graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbing material[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(6): 3730-3735.

[6] XIA L, ZHANG X Y, YANG Y N, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of laminated SiC_{NW}-C_t/lithium-aluminume-silicate (LAS) composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 154-162.

[7] CHEN Z P, XU C, MA C Q, et al. Lightweight and flexible gra-

- phene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 1296-1300.
- [8] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788-796.
- [9] PENG C H, CHEN P S, CHANG C C, et al. High-temperature microwave bilayer absorber based on lithium aluminum silicate/lithium aluminum silicate-SiC composite[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 47-55.
- [10] QING Y, ZHOU W, LUO F, et al. Microwave electromagnetic properties of carbonyl iron particles and Si/C/N nano-powder filled epoxy-silicone coating[J]. *Physical B*, 2010, 405(4): 1181-1184.
- [11] ZHAO D, LUO F, ZHOU W, et al. Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1/2): 190-194.
- [12] DING D H, LUO F, ZHOU W C, et al. Research status and prospect of high temperature radar absorbing materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(5): 161-169.
- [13] ZHANG M M, JIANG Z Y, SI H X, et al. Heterogeneous iron-nickel compound RGO composites with tunable microwave absorption frequency and ultralow filler loading[J]. *ChemChemPhys*, 2020, 22(1): 8639-8646.
- [14] SHEN W, REN B Y, WU S Z, et al. Facile synthesis of rGO/SmFe₅O₁₂/CoFe₂O₄ ternary nanocomposites: composition control for superior broadband microwave absorption performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 464-476.
- [15] ALI K, IQBAL J, JAN T, et al. Synthesis of CuFe₂O₄-ZnO nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 705: 559-565.
- [16] LUO J, XU Y, YAO W, et al. Synthesis and microwave absorption properties of reduced graphene oxide-magnetic porous nanospheres-polyaniline composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2015, 117: 315-321.
- [17] FU M, JIAO Q, ZHAO Y, et al. Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 735-744.
- [18] LIU P, HUANG Y, ZHANG X, et al. Superparamagnetic NiFe₂O₄ particles on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene: synthesis, characterization and their excellent microwave absorption properties[J]. *Compos Sci Technol*, 2014, 95: 107-113.
- [19] LIU C Y, YU D W, KIRK D W, et al. Electromagnetic wave absorption of silicon carbide based materials[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 595-605.
- [20] HE P, CAO M S, CAI Y Z, et al. Self-assembling flexible 2D carbide MXene film with tunable integrated electron migration and group relaxation toward energy storage and green EMI shielding[J]. *Carbon*, 2020, 157(28): 80-89.
- [21] TANG M, ZHANG J, BI S, et al. Ultrathin topological insulator absorber: unique dielectric behavior of Bi₂Te₃ nanosheets based on conducting surface states[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33285-33291.
- [22] ZHANG K L, ZHANG J Y, HOU Z L, et al. Multifunctional broadband microwave absorption of flexible graphene composites[J]. *Carbon*, 2019, 141: 608-617.
- [23] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(25): 1807398-1807452.
- [24] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Variable-temperature electron transport and dipole polarization turning flexible multifunctional microsensor beyond electrical and optical energy[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(10): 1907156-1907164.
- [25] LIA J S, HSU T C, HWANG C C, et al. Preparation and characterization of microwave absorbing composite materials with GSs or FeCo/GS composites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 107: 218-224.
- [26] JIA Z R, LAN D, LIN K J, et al. Progress in low-frequency microwave absorbing materials[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29: 17122-17136.
- [27] LIAO L, PENG H L, LIU Z F, et al. Chemistry makes graphene beyond graphene[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 135(35): 12194-12200.
- [28] SU Z B, TAN L, TAO J, et al. Enhanced microwave absorption properties of FeNi nanocrystals decorating reduced graphene oxide[J]. *Phys Status Solidi B*, 2018, 255(6): 1700553-1700556.
- [29] SU Z B, TAO J, XIANG J Y, et al. Structure evolution and microwave absorption properties of nickel nanoparticles incorporated carbon spheres[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 84: 445-448.
- [30] WEN F S, HOU H, XIANG J Y, et al. Fabrication of carbon encapsulated Co₃O₄ nanoparticles embedded in porous graphitic carbon nanosheets for microwave absorber[J]. *Carbon*, 2015, 89: 372-377.
- [31] ZHANG W D, ZHANG X, WU H J, et al. Impact of morphology and dielectric property on the microwave absorbing performance of MoS₂-based materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 751: 34-42.
- [32] MENG X, LIU Y Q, HAN G H, et al. Three-dimensional (Fe₃O₄/ZnO)@C double-core@shell porous nanocomposites with enhanced broadband microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 162: 356-364.
- [33] YAN X, HUANG X X, ZHONG B, et al. Balancing interface polarization strategy for enhancing electromagnetic wave absorption of carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 391: 123538-123548.
- [34] FENG J, PU F Z, LI Z X, et al. Interfacial interactions and synergistic effect of CoNi nanocrystals and nitrogen-doped graphene in a composite microwave absorber[J]. *Carbon*, 2016, 104: 214-225.
- [35] PAN H X, YIN X W, XUE J M, et al. *In-situ* synthesis of hierarchically porous and polycrystalline carbon nanowires with excellent microwave absorption performance[J]. *Carbon*, 2016,

- 107: 36-45.
- [36] JIA X L, WANG J, ZHU X, et al. Synthesis of lightweight and flexible composite aerogel of mesoporous iron oxide threaded by carbon nanotubes for microwave absorption [J]. *J Alloys Compd*, 2017, 697: 138-146.
- [37] ZHANG Y, HUANG Y, CHEN H H, et al. Composition and structure control of ultralight graphene foam for high-performance microwave absorption[J]. *Carbon*, 2016, 105: 438-447.
- [38] MICHELI D, VRICELLA A, PASTORE R, et al. Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders [J]. *Carbon*, 2014, 77: 756-774.
- [39] XIAO X Y, ZHU W J, TAN Z, et al. Ultra-small Co/CNTs nanohybrid from metal organic framework with highly efficient microwave absorption[J]. *Composites Part B*, 2018, 152: 316-323.
- [40] GE P H, SUN K N, LI AM, et al. Improving the electrical and microwave absorbing properties of Si_3N_4 ceramics with carbon nanotube fibers[J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 2727-2731.
- [41] TIWARI D C, DIPAK P, DWIVEDI S K, et al. PPy/ TiO_2 (np)/CNT polymer nanocomposite material for microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 29: 1643-1650.
- [42] REN F, GUO Z Z, SHI Y F, et al. Lightweight and highly efficient electromagnetic wave-absorbing of 3D CNTs/GNS/ CoFe_2O_4 ternary composite aerogels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 6-14.
- [43] MICHELI D, APOLLO C, PASTORE R, et al. X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation[J]. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(2): 400-409.
- [44] SUN H, CHE R C, YOU X, et al. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(48): 8120-8125.
- [45] D'ALOIA A G, MARRA F, TAMBURRANO A, et al. Electromagnetic absorbing properties of graphene-polymer composite shields[J]. *Carbon*, 2014, 73: 175-184.
- [46] HU W B, LIU Y, WITHERS R L, et al. Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(9): 821-826.
- [47] CHEN H H, HUANG Z Y, HUANG Y, et al. Synergistically assembled MWCNT/graphene foam with highly efficient microwave absorption in both C and X bands[J]. *Carbon*, 2017, 124: 506-514.
- [48] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. *Adv Mater*, 2015, 27: 2049-2053.
- [49] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353: 1137-1140.
- [50] YAN D X, PANG H, LI B, et al. Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(4): 559-566.
- [51] YOUSEFI N, SUN X, LIN X, et al. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high performance electromagnetic interference shielding[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(31): 5480-5487.
- [52] MICHELI D, MORLES R B, MARCHETTI M, et al. Broad-band electromagnetic characterization of carbon foam to metal contact[J]. *Carbon*, 2014, 68: 149-158.
- [53] QUAN B, LIU W, LIU Y S, et al. Quasi-noble-metal graphene quantum dots deposited stannic oxide with oxygen vacancies: synthesis and enhanced photocatalytic properties[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 481: 13-19.
- [54] LU M M, CAO W Q, SHI H L, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(27): 10540-10547.
- [55] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013, 65: 124-139.
- [56] QING Y C, MIN D D, ZHOU Y Y, et al. Graphene nanosheet and flake carbonyl iron particle-filled epoxy-silicone composites as thin-thickness and wide-bandwidth microwave absorber[J]. *Carbon*, 2015, 86: 98-107.
- [57] SUN D P, ZOU Q, WANG Y P, et al. Controllable synthesis of porous Fe_3O_4 @ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(12): 6557-6562.
- [58] SHEN B, LI Y, ZHAI W T, et al. Microcellular graphene foam for improved broadband electromagnetic interference shielding [J]. *Carbon*, 2016, 102: 154-160.
- [59] HUANG X, YAN X, XIA L, et al. A three-dimensional graphene/ Fe_3O_4 /carbon microtube of sandwich-type architecture with improved wave absorbing performance[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 120: 107-111.
- [60] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(26): 6589-6599.
- [61] TANG J, BI S, WANG X, et al. Excellent microwave absorption of carbon black/reduced graphene oxide composite with low loading[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(22): 13990-14001.
- [62] ACHARYA S, ALEGAONKAR P, DATAR S, et al. Effect of formation of heterostructure of $\text{SrAl}_4\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ /RGO/PVDF on the microwave absorption properties of the composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 144-154.
- [63] ZHU T, CHANG S C, SONG Y F, et al. PVP-encapsulated CoFe_2O_4 /rGO composites with controllable electromagnetic wave absorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 755-766.

- [64] WEN G S, ZHAO X C, LIU Y, et al. Facile synthesis of RGO/Co@Fe@Cu hollow nanospheres with efficient broadband electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 1-11.
- [65] HU J, SHEN Y, XU L H, et al. Synthesis of urchin-like MnO₂/reduced graphene oxide (RGO) composite and their wave-absorbing property [J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 1-9.
- [66] SHU X F, ZHOU J, LIU Y, et al. Hollow Fe₃O₄ microspheres/graphene composites with adjustable electromagnetic absorption properties[J]. Diamond and Related Materials, 2019, 97: 107441-107449.
- [67] LIU W W, LI H, ZENG Q P, et al. Fabrication of ultralight three-dimensional graphene networks with strong electromagnetic wave absorption properties[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 3739-3747.
- [68] REN Y, ZHU C, ZHANG S, et al. Three dimensional SiO₂@Fe₃O₄ core/shell nanorod array/graphene architecture: synthesis and electromagnetic absorption properties[J]. Nanoscale, 2013, 5: 12296-12303.
- [69] DU Y C, LIU W W, QIANG R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe₃O₄@C composites [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(15): 12997-13006.
- [70] QIANG R, DU Y C, ZHAO H T, et al. Metal organic framework-derived Fe/C nanocubes toward efficient microwave absorption[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 13426-13434.
- [71] LV H L, JI G B, LI X G, et al. Microwave absorbing properties and enhanced infrared reflectance of FeAl mixture synthesized by two-step ball-milling method[J]. J Magn Magn Mater, 2015, 374: 225-229.
- [72] SHANG C M, JI G B, LIU W, et al. One-pot *in situ* molten salt synthesis of octahedral Fe₃O₄ for efficient microwave absorption application[J]. RSC Adv, 2015, 5: 80450-80456.
- [73] ZHAO B, SHAO G, FAN B B, et al. Facile synthesis and enhanced microwave absorption properties of novel hierarchical heterostructures based on a Ni microsphere-CuO nano-rice core-shell composite[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(8): 6044-6052.
- [74] LV H L, GUO Y H, YANG Z H, et al. A brief introduction to the fabrication and synthesis of graphene based composites for the realization of electromagnetic absorbing materials[J]. J Mater Chem C, 2017, 5: 491-512.
- [75] ZHANG L, ZHANG X H, ZHANG G J, et al. Investigation on the optimization, design and microwave absorption properties of reduced graphene oxide/tetrapod-like ZnO composites[J]. RSC Adv, 2015, 5: 10197-10203.
- [76] LIU J, CAO W Q, JIN H B, et al. Enhanced permittivity and multi-region microwave absorption of nanoneedle-like ZnO in the X-band at elevated temperature[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 4670-4677.
- [77] WANG Z Q, ZHAO P F, HE D N, et al. Cerium oxide immobilized reduced graphene oxide hybrids with excellent microwave absorbing performance[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20: 14155-14165.
- [78] QUAN B, LIANG X H, XU G Y, et al. A permittivity regulating strategy to achieve high-performance electromagnetic wave absorbers with compatibility of impedance matching and energy conservation[J]. New J Chem, 2017, 41: 1259-1266.
- [79] ZHANG H Y, XU Y J, ZHOU J G, et al. Stacking fault and unoccupied densities of state dependence of electromagnetic wave absorption in SiC nanowires[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 4416-4423.
- [80] HOU Y, CHENG L F, ZHANG Y N, et al. Electrospinning of Fe/SiC hybrid fibers for highly efficient microwave absorption [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(8): 7265-7271.
- [81] MU Y, ZHOU W C, HU Y, et al. Temperature-dependent dielectric and microwave absorption properties of SiC_f/SiC-Al₂O₃ composites modified by thermal cross-linking procedure[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35: 2991-3003.
- [82] ZHENG G P, YIN X W, LIU S H, et al. Improved electromagnetic absorbing properties of Si₃N₄-SiC/SiO₂ composite ceramics with multi-shell microstructure[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 2173-2180.
- [83] DUAN W Y, YIN X W, LI Q, et al. Synthesis and microwave absorption properties of SiC nanowires reinforced SiOC ceramic [J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 257-266.
- [84] YE F, ZHANG L T, YIN X W, et al. Dielectric and microwave-absorption properties of SiC nanoparticle/SiBCN composite ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 205-215.
- [85] DONG J, ZHOU W C, DUAN S C, et al. Mechanical, dielectric and microwave absorption properties of carbon black (CB) incorporated SiO₂/PI composites [J]. J Mater Sci-Mater M, 2018, 29: 17100-17107.
- [86] LUO F, ZHOU W C, JIAO H, et al. Preparation and microwave dielectrical properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic used as an impedance transfer layer of microwave absorbing materials[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2003, 24(3): 273-277.
- [87] DONG S, SONG J T, ZHANG X H, et al. Strong contribution of *in situ* grown nanowires to enhance the thermostabilities and microwave absorption properties of porous graphene foams under different atmospheres[J]. J Mater Chem C, 2017, 5: 11837-11846.
- [88] LIANG C, GUO Y, WU L, et al. Nature of electromagnetic-transparent SiO₂ shell in hybrid nanostructure enhancing electromagnetic attenuation[J]. J Phys Chem C, 2016, 120: 12967-12973.
- [89] WAN F, LUO F, MU Y, et al. Enhanced mechanical and microwave-absorption properties of SiC_f/AlPO₄ composite with PIP-SiC interphase and the MWCNTs filler [J]. Ceram Int, 2015, 41: 9957-9965.
- [90] WANG G S, WU Y, WEI Y Z, et al. Fabrication of reduced graphene oxide (RGO)/Co₃O₄ nanohybrid particles and a RGO/Co₃O₄/Poly(vinylidene fluoride) composite with enhanced wave-absorption properties[J]. ChemPlusChem, 2014, 79(3): 375-381.

- [91] ZHANG X J, WANG G S, CAO W Q, et al. Fabrication of multi-functional PVDF/RGO composites *via* a simple thermal reduction process and their enhanced electromagnetic wave absorption and dielectric properties [J]. RSC Adv, 2014, 4: 19594-19601.
- [92] WEN B, CAO M, LU M, et al. Reduced graphene oxides: light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. Adv Mater, 2014, 26 (21): 3484-3489.
- [93] KUANG J, JIANG P, LIU W, et al. Synergistic effect of Fe-doping and stacking faults on the dielectric permittivity and microwave absorption properties of SiC whiskers[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(21): 212903-212906.
- [94] WAN F, LUO F, WANG H, et al. Effects of carbon black (CB) and alumina oxide on the electromagnetic- and microwave-absorption properties of SiC fiber/aluminum phosphate matrix composite[J]. Ceram Interfaces, 2014, 40: 15849-15857.
- [95] WANG H, ZHU D, MU Y, et al. Effect of SiC/C preform densities on the mechanical and electromagnetic interference shielding properties of dual matrix SiC/C-SiC composites[J]. Ceram Interfaces, 2015, 41: 14094-14100.
- [96] LI Q, YIN X W, DUAN W Y, et al. Dielectric and microwave absorption properties of polymer derived SiCN ceramics annealed in N₂ atmosphere[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 589-598.
- [97] YE F, ZHANG L T, YIN X W, et al. Dielectric and EMW absorbing properties of PDCs-SiBCN annealed at different temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 1469-1477.
- [98] SONG C K, CHENG L F, LIUA Y S, et al. Microstructure and electromagnetic wave absorption properties of RGO-SiBCN composites *via* PDC technology[J]. Ceramics International, 2018, 44: 18759-18769.
- [99] LU S R, XIA L, XU J M, et al. Permittivity-regulating strategy enabling superior electromagnetic wave absorption of lithium aluminum silicate/rGO nanocomposites[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(20): 18626-18636.
- [100] MELVIN G, NI Q Q, NATSUKI T, et al. Ag/CNT nanocomposites and their single- and double-layer electromagnetic wave absorption properties[J]. Synth Met, 2015, 209: 383-388.
- [101] SONG Y Y, ZHENG J, LIU X J, et al. Facile synthesis of BaTiO₃ on multiwalled carbon nanotubes as a synergistic microwave absorber[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2015, 27(4): 3390-3396.
- [102] LIN J, ZHANG H Y, LI P, et al. Electromagnetic shielding of multiwalled, bamboo-like carbon nanotube/methyl vinyl silicone composite prepared by liquid blending[J]. Compos Interfaces, 2014, 21(6): 553-569.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51772060,51621091,51972078)

收稿日期:2020-03-28;修订日期:2021-03-07

通讯作者:夏龙(1978—),男,教授,博士,主要研究方向为陶瓷基复合材料,联系地址:山东省威海市环翠区文化西路2号哈尔滨工业大学(威海)材料科学与工程学院(264209),E-mail:xialong@hit.edu.cn;黄小萧(1974—),女,教授,博士,主要研究方向为碳基复合材料的设计、制备、组织结构及性能,联系地址:黑龙江省哈尔滨市西大直街92号哈尔滨工业大学材料科学与工程学院(150001),E-mail:swliza@hit.edu.cn

(本文责编:齐书涵)