

SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物的微波吸收性能

崔彩云¹, 闫铭文², 张佳雪¹, 韩世昌¹

(1. 皖江工学院 机械工程学院, 安徽 马鞍山 243002; 2. 中国十七冶集团有限公司 建筑安装工程技术分公司, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 针对电磁辐射和电磁干扰对电子设备运行和人体健康的潜在危害, 采用水热法制备 M 型六角锶铁氧体 (SrFe₁₂O₁₉) 纳米片, 并通过离子交换法将不同掺量的磷酸银 (Ag₃PO₄) 纳米颗粒附着在锶铁氧体表面, 制备 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 系列纳米复合电磁屏蔽材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 表征材料的晶体结构及微观形貌, 采用振动样品磁强计 (VSM) 和网络矢量分析仪 (VNA) 分别测试材料的磁性能和电磁波吸收性能, 探讨磷酸银附着量对纳米复合材料微波吸收性能的影响。结果表明: Ag₃PO₄ 纳米颗粒均匀分布在六角锶铁氧体片表面, 且其负载量随 Ag₃PO₄ 含量的增加而显著提高。当 Ag₃PO₄ 质量分数为 3%、吸波涂层厚度为 5.0 mm 时, 复合材料在 7.3 GHz 处的最小反射损耗达 -23.6 dB; 当吸波涂层厚度增至 5.5 mm 时, 反射损耗 < -5.0 GHz 的有效吸收带宽达 4.0 GHz (3.9~7.9 GHz), 证实出 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料在微波吸收领域具有优异的性能表现和较好的应用前景。

关键词: 纳米复合物; M 型六角锶铁氧体; 磷酸银; 水热法; 离子交换法; 微波吸收; 电磁屏蔽

中图分类号: TB 333 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24123



Microwave Absorption Properties of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ Nanocomposites

CUI Caiyun¹, YAN Mingwen², ZHANG Jiaxue¹, HAN Shichang¹

(1. School of Mechanical Engineering, Wanjiang University of Technology, Maanshan 243002, China;

2. Construction and Installation Engineering Technology Branch, China MCC17 Group Co., Ltd., Maanshan 243002, China)

Abstract: To address the potential hazards of electromagnetic radiation and interference on electronic equipment operation and potential harm, M-type hexagonal strontium ferrite (SrFe₁₂O₁₉) nanosheets were prepared by the hydrothermal method, and a series of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ nanocomposites were synthesized by depositing different amounts of silver phosphate (Ag₃PO₄) nanoparticles onto the strontium ferrite surfaces through an ion-exchange process. The crystal structure and micromorphology of the materials were characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), while the magnetic properties and electromagnetic wave absorption performance were evaluated using a vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer (VNA), respectively, to investigate the effect of different amounts of silver phosphate attachment on the microwave absorption properties of the nanocomposites. The results indicate that Ag₃PO₄ nanoparticles are uniformly distributed on the hexagonal strontium ferrite sheets, with their loading density significantly increasing at higher Ag₃PO₄ concentrations. When the Ag₃PO₄ mass fraction is 3% with an absorbing coating thickness of 5.0 mm, the minimum

收稿日期: 2024-07-04

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目 (2022AH052439); 皖江工学院校级科研项目 (WG23030)

作者简介: 崔彩云 (1991—), 女, 安徽蚌埠人, 讲师, 主要研究方向为纳米磁性材料。

引文格式: 崔彩云, 闫铭文, 张佳雪, 等. SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物的微波吸收性能 [J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(3):245-252.

reflection loss reaches -23.6 dB at 7.3 GHz. Increasing the coating thickness to 5.5 mm yields an effective absorption bandwidth (reflection loss < -5.0 dB) of 4.0 GHz ($3.9\text{--}7.9$ GHz), confirming that the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ nanocomposites exhibit outstanding microwave absorption performance and promising application prospects in this field.

Keywords: nanocomposite; M-type strontium ferrite; Ag_3PO_4 ; hydrothermal method; iron exchange method; microwave absorption; electromagnetic screen

电磁技术自取得突破以来已广泛应用于诸多领域,包括通信领域的5G技术、新能源领域的光伏发电和风力发电、交通运输领域的磁悬浮列车,以及医学领域的核磁共振成像^[1-2]。这些技术不仅在通信、能源、交通运输等领域产生了深远影响,还推动了工业化和全球化进程,显著提升了人们的生活质量。然而,随着电磁设备的普及和系统复杂度的提升,电磁辐射和干扰问题日益凸显。电磁屏蔽材料通过反射和吸收电磁波的双重机制,可有效抑制电磁干扰^[2-4]。因此,开发兼具高效吸收与反射特性的电磁屏蔽材料,已成为材料科学领域的重要研究方向。此类材料不仅能保障电子设备的稳定运行和数据传输的准确性,还可降低电磁波对人体健康的潜在危害,具有重要的应用价值。

良好的微波吸收性能主要取决于材料的电磁阻抗匹配程度和电磁损耗能力。铁氧体等磁性金属粉体因其高磁导率、高电阻率和优异的阻抗匹配性能而成为理想的吸波材料,其通过磁滞损耗、畴壁共振和自然共振损耗等多种机制实现电磁屏蔽^[5-7]。M型六角锶铁氧体($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)作为一种重要的磁性材料,具有原材料丰富、成本低廉等优势,但其由于介电损耗不足导致电磁阻抗匹配程度较差且电磁损耗能力有限^[8]。将介电材料与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合是改善阻抗匹配的有效途径,目前研究者成功将二氧化钛^[9]、聚吡咯^[10]、石墨烯^[11]、多孔碳^[12]等介电材料与锶铁氧体基材料复合以调节材料的阻抗匹配和吸波性能。例如,Dadfar等^[9]制备的 $50\%\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--}50\%\text{TiO}_2$ 复合材料在 12.0 GHz频率处获得最小反射损耗达(-25.0 dB);Kayalvizhi等^[11]通过将 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 与还原氧化石墨烯复合,研究材料在 $2.0\text{--}18.0$ GHz频率范围内的微波吸收性能,结果表明在 11.0 GHz时最小反射损耗达到 -23.8 dB;Afshar等^[13]制备的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--}\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合物在 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 质量分数为 30% 时,于 9.5 GHz处获得了 -17.5 dB最小反射损耗能。

然而,部分介电材料与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合体系的微波吸收性能仍存在不足,其最小反射损耗未能超过

-20.0 dB^[14]。值得关注的是,研究^[15]发现,氧化物/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米复合物在 $2.0\text{--}18.0$ GHz宽频范围内均可实现优于 -20.0 dB的最小反射损耗。其中,磷酸银(Ag_3PO_4)因其独特的电子波动特性和显著的高介电损耗特性,被视为理想的介电复合组分。这一优势已在多项研究中得到验证:既可与 Ni@C 纳米胶囊构建复合体系^[15],又能与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合形成异质结构微波吸收材料^[16]。这类异质结构材料具有“宽频强吸收”和超大表面积等突出优势:一方面,介孔结构能引发电磁波的多重散射,有效延长入射波的传播路径,从而增强吸收效果;另一方面,巨大的比表面积可显著提升界面极化效应,进而强化微波吸收强度^[17]。例如,Liu等^[18]采用湿法浸渍法合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mesoporous C}$ 微球异质结构复合物,在 12.6 GHz处获得 -25.0 dB的最小反射损耗;Zhou等^[19]合成的 $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{P}/\text{氧化铝}$ 异质结构复合材料在 12.4 GHz时反射损耗达 -26.2 dB;Fu等^[20]通过水热和煅烧法合成的多孔 Co_3O_4 纳米棒/石墨烯异质结构纳米复合物,在 9.3 GHz处更是获得 -49.1 dB的最小反射损耗。鉴于此,采用水热法制备锶铁氧体纳米粉体,结合离子交换法将 Ag_3PO_4 纳米颗粒附着在六角片状锶铁氧体表面,构建磷酸银纳米颗粒附着锶铁氧体纳米片复合材料,分析纳米复合材料的微观形貌、磁性能及电磁参数,探讨 Ag_3PO_4 附着量对复合材料吸波性能的影响规律,以期进一步提高锶铁氧体基复合材料的微波吸收性能。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

实验所用化学试剂均为分析纯级别且未经进一步纯化,具体包括硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸银(AgNO_3)和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)。所有试剂均采购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 锶铁氧体粉体制备

采用水热法制备锶铁氧体($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$),先按

SrFe₁₂O₁₉ 化学计量比配料,再用 0.004 2 mol/mL 的 NaOH 溶液与之进行共沉淀反应。根据文献 [11, 14], 控制 Sr²⁺, Fe³⁺ 的原子比为 1:4, OH⁻, NO³⁻ 的原子比为 3:1。具体制备步骤如下:称取 0.423 2 g Sr(NO₃)₂ 和 3.230 9 g Fe(NO₃)₃·9H₂O, 溶于 30 mL 蒸馏水中磁力搅拌 30 min 至混合均匀;同时称取 3.359 1 g NaOH 加入到 20 mL 蒸馏水中,并经超声震荡均匀;随后将 NaOH 溶液缓慢滴入上述混合盐溶液,直至观察到明显的絮状物生成。滴加完毕后继续磁力搅拌 1 h 确保反应完全,然后将混合液转移至聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于 220 °C 反应 5 h。反应产物经过滤后依次进行 4 次酸洗、4 次水洗和 1 次醇洗的纯化处理,最后经离心分离并在 80 °C 烘箱中干燥,即得目标产物 SrFe₁₂O₁₉ 粉末。

1.2.2 磷酸银附着的锶铁氧体复合材料制备

采用离子交换法制备 Ag₃PO₄ 附着的 SrFe₁₂O₁₉ 纳米复合材料。将 0.50 g SrFe₁₂O₁₉ 粉末均匀分散于 50 mL 去离子水中形成悬浮液,随后加入 0.20 g AgNO₃ 通过机械搅拌确保充分混合。在持续搅拌条件下,逐滴加入 100 mL 浓度为 0.75 mol/mL Na₂HPO₄ 的溶液至沉淀反应完全。反应完成后,产物经洗涤、离心、干燥处理,最终获得 Ag₃PO₄ 附着量为 3%(质量分数,下同)的 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料。通过调节反应物比例,采用相同工艺分别制备 Ag₃PO₄ 附着量为 4%, 5% 的纳米复合材料。相应样品分别标记为 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-4%, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5%。

1.2.3 样品表征与性能测试

采用 Bruker AXS 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射 (X ray diffraction, XRD) 对样品的晶体结构进行分析, X 射线源采用 CuKα 靶辐射,波长 0.154 06 nm, 扫描步长 0.02°。采用 Tuscan Mira3 型场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对样品的微观形貌进行表征;同时采用 X 射线能量色散谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 对样品进行元素面分布分析。采用 MicroSense 公司 EZ 系列振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 在室温下测量样品的磁滞回线。为测定样品的微波吸收特性,将样品与石蜡 (石蜡的质量分数 40%) 混合压制成外径为 7.00 mm、内径为 3.04 mm 的圆环;再通过 Agilent Technologies N5222A 型矢量网络分析仪 (vector network analyzer, VNA) 在 2.0~18.0 GHz 频率范围测试样品的电磁参数,并计算得到样品的反射损耗。

2 结果与分析

2.1 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的 XRD 表征

图 1 为 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物样品的 XRD 衍射图谱。通过与标准卡片 (SrFe₁₂O₁₉, JCPDS No.33-1340, Ag₃PO₄ JCPDS No.06-0505) 对照分析可发现,所有衍射峰均可归属为 SrFe₁₂O₁₉ 和 Ag₃PO₄ 两相组成的特征峰,未检测到其他杂相。根据各物相衍射峰的相对强度和数量分布可判断, SrFe₁₂O₁₉ 是复合材料中的主要结晶相。

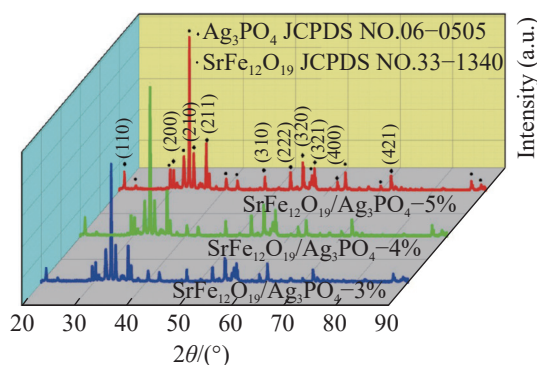
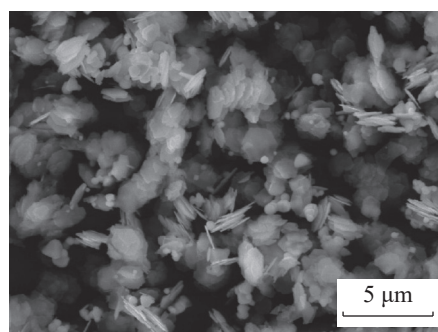


图1 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的 XRD 图谱

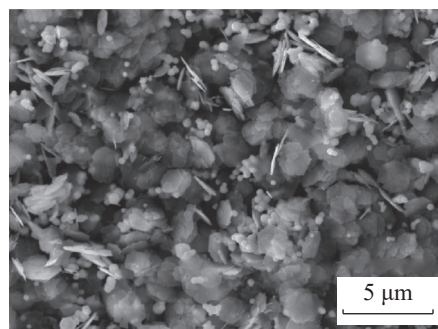
Fig. 1 XRD patterns of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ nanocomposites

2.2 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的 SEM 表征

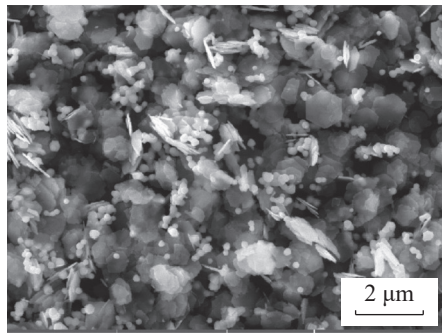
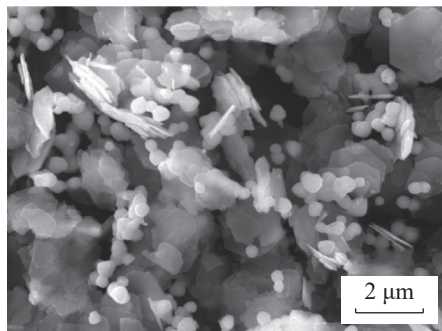
图 2 为 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料样品的扫描电镜形貌特征。



(a) SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%



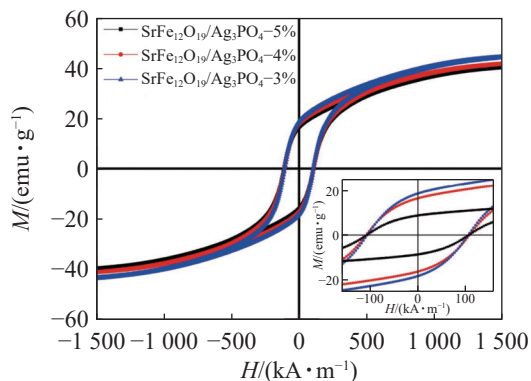
(b) SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-4%

(c) SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5%(d) 2 μm SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5%图2 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的 SEM 形貌Fig. 2 SEM images of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ nanocomposites

从图 2(a)~(c) 可看出: 随着磷酸银含量的增加, 锶铁氧体纳米片表面的磷酸银纳米颗粒附着量显著增加, 表明通过调控 Ag₃PO₄ 的添加量可调节其在 SrFe₁₂O₁₉ 表面的附着量。从图 2(d) 可看出: SrFe₁₂O₁₉ 呈现规整六角片状结构、粒径分布均匀; 而 Ag₃PO₄ 则以球形纳米颗粒的形式均匀分布在锶铁氧体片表面, 二者形成了良好的异质结构。

2.3 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物的 VSM 表征

图 3 为 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物常温下的磁滞回线, 外加磁场为 1 592.4 kA/m, 图中的插图部分为低场放大区域。表 1 为 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合物的磁性参数。

图3 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的室温磁滞回线Fig. 3 Room-temperature hysteresis loop of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ nanocomposites表 1 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的磁性参数Tab. 1 Magnetic parameters of SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ nanocomposites

样品	$M/(\text{emu/g})$	$H/(\text{kA/m})$
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄ -3%	50.4	109.2
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄ -4%	44.8	107.2
SrFe ₁₂ O ₁₉ /Ag ₃ PO ₄ -5%	40.7	106.2

由图 3 可看出: 三组样品在 1 592.4 kA/m 的最大磁化场强下均达到磁饱和状态, 其饱和磁化强度 (M) 分别为: SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%(50.4 emu/g), SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-4%(44.8 emu/g), SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5%(40.7 emu/g)。随着 Ag₃PO₄ 含量的增加, 复合材料的 M 值呈现规律性下降趋势, 这主要归因于非磁性 Ag₃PO₄ 相的引入降低了单位质量中磁性 SrFe₁₂O₁₉ 材料的含量^[6]。矫顽力表示磁性材料的磁性特征, 与磁性物质的种类、尺寸和形态等有关^[13]。由图 3 和表 1 可见: 三组样品矫顽力 (H) 保持相对稳定, 分别为 109.2, 107.2, 106.2 kA/m。这种矫顽力的一致性源于实验采用了相同形貌和尺寸的六角片状 SrFeO₉ 作为复合物基体, 表明 Ag₃PO₄ 的引入并未显著改变材料的本征磁晶各向异性。

2.4 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的电磁特性

2.4.1 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的电磁参数

分析电磁参数 (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'') 与频率 (f) 的关系可进一步揭示材料微波吸收性能的物理机制。图 4, 5 分别为 SrFe₁₂O₁₉-石蜡及不同 Ag₃PO₄ 含量 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-石蜡复合材料的复介电常数频谱特性曲线。其中: 复介电常数实部 (ϵ') 反映材料的极化程度; 虚部 (ϵ'') 表征介电损耗程度^[20]。

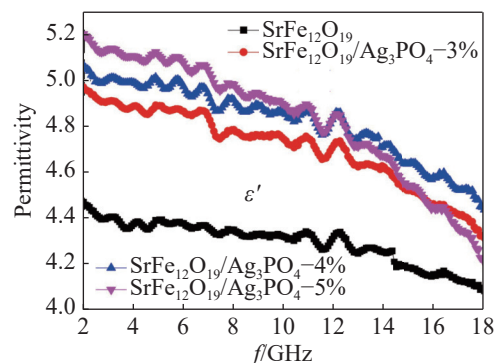


图4 石蜡混合样品复介电常数实部随频率变化的关系曲线

Fig. 4 Relationship curve of the real part of the complex dielectric constant of paraffin mixed samples with frequency variation

由图 4 可看出: 在 2~18 GHz 频率范围内, 四组样品复介电常数实部 (ϵ') 均随频率增加而呈现震荡

下降的趋势,这主要是由于电场在高频转换时偶极子极化引起的滞后效应。材料的介电损耗主要包括电子极化、离子极化和偶极子极化等,在微波频段,介电损耗主要来源于偶极子极化,而电子极化和离子极化的贡献可以忽略不计^[21]。值得注意的是,与 SrFe₁₂O₁₉-石蜡复合材料相比, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-石蜡复合材料展现出显著增强的 ϵ'' 值。这主要是由于在 SrFe₁₂O₁₉ 表面引入 Ag₃PO₄ 纳米颗粒可增强 SrFe₁₂O₁₉-Ag₃PO₄-石蜡复合材料界面极化效应,从而显著提升了复合体系的介电损耗能力。

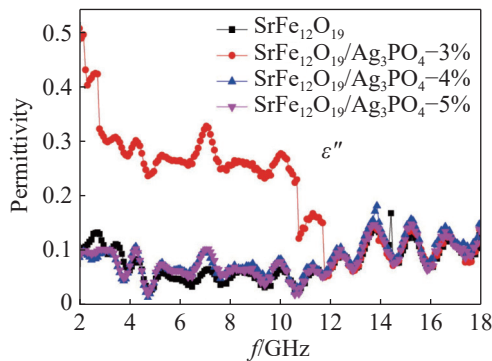


图5 石蜡混合样品复介电常数虚部随频率变化的关系曲线
Fig. 5 Relationship curve of the imaginary part of the complex dielectric constant of paraffin mixed samples with frequency variation

由图5可看出:所有样品的复介电常数虚部(ϵ'')在2~18 GHz范围内均呈现明显的振荡特征,其中 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料在2~12 GHz频段展现出最高的 ϵ'' 值,这可以通过自由电子理论进行解释。根据自由电子理论公式^[22]:

$$\epsilon'' = 1/2\pi \epsilon_0 \rho f \quad (1)$$

其中: ϵ_0 为真空介电常数; ρ 为电阻率。由式(1)可发现:复介电常数的 ϵ'' 越大,电阻率越小。SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料的复介电常数虚部值在2.0~12.0 GHz范围内大于其他复合材料,说明 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料的 ρ 最小。 ρ 的大小受 Ag₃PO₄ 与 SrFe₁₂O₁₉ 纳米片之间距离的影响,而 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 之间的距离取决于 SrFe₁₂O₁₉ 表面附着的 Ag₃PO₄ 纳米颗粒尺寸。因此认为,小尺寸的 Ag₃PO₄ 纳米颗粒会产生较小的 ρ 和较大的 ϵ'' , SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料具有较小的 ρ 和较大的 ϵ'' , 导致其微波吸收性能较优。

图6,7分别为 SrFe₁₂O₁₉-石蜡及不同 Ag₃PO₄ 含量 SrFe₁₂O₁₉/石蜡复合材料的复磁导率实部(μ')和虚部(μ'')随频率(f)变化的曲线。由图6,7可以看出:四组样品的复磁导率实部(μ')在2.0~7.3 GHz频段内迅速下降,而在7.3~18.0 GHz范围内则呈现缓慢

上升的趋势,这种变化特征与7.3 GHz处出现的自然共振峰密切相关。在 μ'' 的频率变化曲线上出现4个明显的共振峰,分别位于2.9, 4.1, 7.3, 13.9 GHz处。值得注意的是,在7.3 GHz处出现的虚部峰值与实部曲线特征相吻合,表明该频率点实现了最佳的阻抗匹配,从而产生最优的反射损耗性能。在2.0~8.0 GHz范围内, μ'' 值均保持在0.15以上,这主要归因于 SrFe₁₂O₁₉ 材料具有的强铁磁特性。

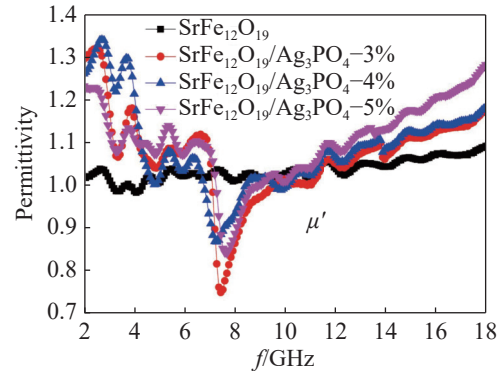


图6 石蜡混合样品复磁导率实部随频率变化的关系曲线
Fig. 6 Relationship curve between the real part of complex magnetic permeability of paraffin mixed samples and frequency variation

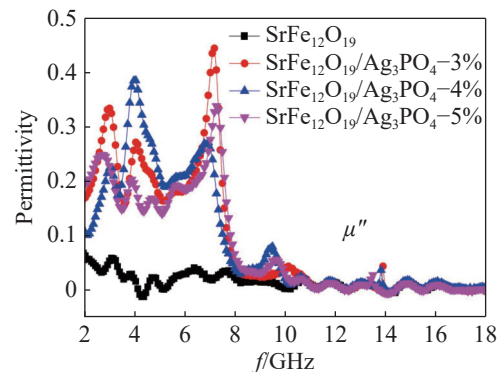


图7 石蜡混合复合物样品复磁导率虚部随频率变化的关系曲线

Fig. 7 Relationship curve between the imaginary part of complex magnetic permeability of paraffin mixed samples and frequency variation

关于磁性材料的损耗机制,目前学术界普遍认为磁性材料的磁损耗主要包括磁畴壁位移、边界涡流损耗、自然共振和交换共振^[23]。需要特别说明的是,磁畴壁位移现象主要发生在多畴材料中,且其作用频率主要集中于1~100 MHz,而非1 GHz。因此认为在频率为2.9, 4.1, 7.3 GHz处出现的共振峰并非是由磁畴壁位移引起。边界涡流损耗作为另一种可能的损耗机制,其强度与材料的吸波涂层厚度及导电率密切相关,其可表达为^[24]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi \mu_0 d^2 \sigma \quad (2)$$

其中: μ_0 为真空磁导率; d 为吸波涂层厚度; σ 为样品导电率。

若磁损耗来自边界涡流损耗,则 C_0 为常数,不随外加频率的变化而变化^[22]。图8为样品 C_0 随外加频率变化的关系曲线。由图8可看出:在2.0~18.0 GHz范围内, C_0 随频率的变化并未保持恒定,而是随频率变化呈现明显的波动特征。这一观测结果与文献[22]理论不符,因此可以排除边界涡流损耗作为主要磁损耗机制的可能性。结合上述分析,样品的磁损耗主要来源于自然共振和交换共振2种机制。位置为2.9, 4.1, 7.3 GHz处出现的损耗峰是由于磁晶各向异性导致的自然共振现象,位置为13.9 GHz处出现的损耗峰是由于交换共振的作用所致。另外,引入 Ag_3PO_4 纳米颗粒与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 之间的界面极化也是磁损耗的主要机制。

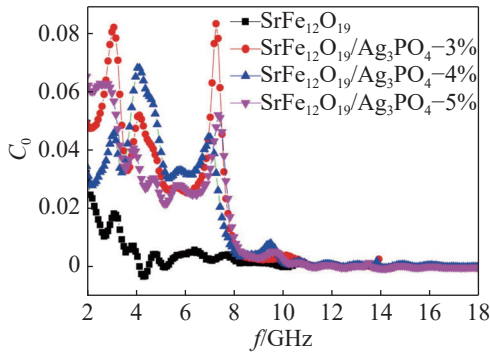


图8 样品 C_0 随频率变化的关系曲线

Fig. 8 Relationship curve between C_0 of samples and frequency variation

吸波材料的电磁损耗能力常用介电损耗因子 ($\tan \delta_e = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗因子 ($\tan \delta_m = \mu''/\mu'$)来表征。图9, 10分别为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -石蜡及不同 Ag_3PO_4 含量 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -石蜡复合材料的介电损耗角和磁损耗角与频率的关系曲线。通常 $\tan \delta_e$ 和 $\tan \delta_m$ 值越大,表示电磁损耗能力越强^[15]。

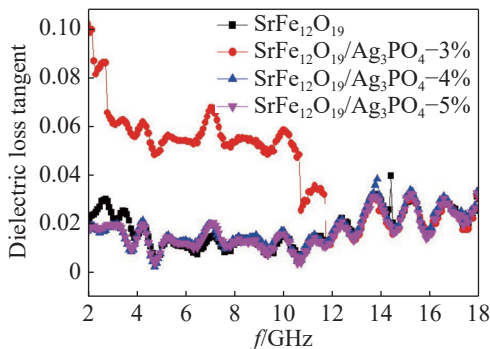


图9 样品介电损耗随频率变化的关系曲线

Fig. 9 Relationship curve between dielectric loss tangent of samples and frequency variation

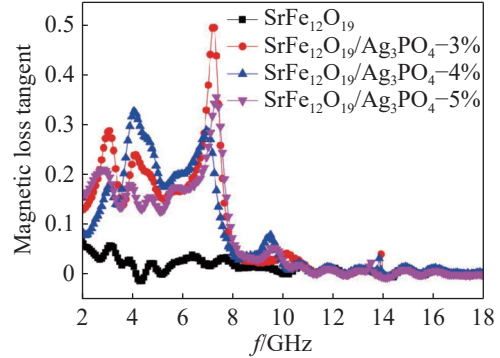


图10 样品磁损耗随频率变化的关系曲线

Fig. 10 Relationship curve between magnetic loss tangent of samples and frequency variation

从图9, 10可发现: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -石蜡和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -3%-石蜡、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -4%-石蜡和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -5%-石蜡复合材料的 $\tan \delta_m$ 与 μ'' 的变化趋势较为相似,且在12.0~18.0 GHz范围出现多次共振峰,表明复合材料在该频段存在多种磁共振损耗机制。进一步分析图9可发现:与其他三组样品相比, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -3%-石蜡复合材料在2.0~12.0 GHz范围内具有更高的 $\tan \delta_e$ 。这一现象主要归因于以下两方面因素:该复合材料的介电损耗角特性更佳,致使入射电磁波在样品内部和界面能激发更强的界面极化效应; Ag_3PO_4 纳米颗粒的引入增加了电磁波的散射路径,从而提升多重散射效应,与实验设计相符;在12.0~18.0 GHz范围 $\tan \delta_e$ 没有明显变化,说明附着介电性材料 Ag_3PO_4 不能有效提高12.0~18.0 GHz频率范围的介电损耗能力;在7.3 GHz频率时,四组样品的 $\tan \delta_e$ 和 $\tan \delta_m$ 均出现先升后降的陡峰趋势,表明7.3 GHz频率为阻抗匹配最佳处,这与上述复介电常数和复磁导率在该频率数据结果一致。

2.4.2 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 纳米复合材料的反射损耗

为进一步表征材料的微波吸收性能,根据传输线理论^[21-24],采用式(3), (4)计算并模拟四组样品在不同吸波涂层厚度下的反射损耗 (reflection loss, RL)与 f 的关系曲线。

$$Z_{\text{RL}} = 20 \lg |(Z_{\text{in}} - 1)/(Z_{\text{in}} + 1)| \quad (3)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{(\mu_r/\epsilon_r) \tanh i2\pi f \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d / c} \quad (4)$$

其中: c 为真空光速; Z_{in} 为吸波剂输入阻抗。图11为样品 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -石蜡及不同 Ag_3PO_4 含量 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -石蜡复合材料、吸波涂层厚度(1.0~5.5 mm)下的反射损耗与频率的关系曲线。

由图11(a)可看出:当吸波涂层厚度为5.0 mm时, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -石蜡复合材料仅在7.1 GHz处达到-10.1 dB的最小反射损耗,吸波性能较弱。这主要

归因于 SrFe₁₂O₁₉ 仅依赖磁损耗,而缺乏足够的介电损耗,导致阻抗匹配不佳,电磁波吸收效率较低。由图 11(b)~(d) 可看出:引入 Ag₃PO₄ 后,复合材料的反射损耗显著提升,最小反射损耗均超过 -12.0 dB。其中 SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料在吸波涂层厚度为 5.0 mm 时,7.3 GHz 处最小反射损耗达到 -23.6 dB; SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-4%-石蜡复合材料在吸波涂层厚度为 5.0 mm 时,7.3 GHz 处最小反射损耗仅为 -16.1 dB; SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5%-石蜡复合材料在吸波涂层厚度为 5.0 mm 时,7.3 GHz 处最小反射损耗仅为 -12.4 dB。对比三组样品可发现,随 Ag₃PO₄ 附着量的增加,样品最小反射损耗逐渐降低,Ag₃PO₄ 质量分数 3% 为最佳附着量,该条件复合材料能够获得最佳的阻抗匹配,具有最优的微波吸收性能,这也与前面复介电常数和复磁导率在 7.3 GHz 处数据分析结果一致。主要是因为 Ag₃PO₄ 纳米颗粒的引入可提高 SrFe₁₂O₁₉ 的介电损耗,增加 SrFe₁₂O₁₉ 与 Ag₃PO₄ 纳米颗粒界面的导电率,从而提高介电常数,有利于加强介电共振效应,提升阻抗匹配的程度;其次,Ag₃PO₄ 纳米颗粒附着在 SrFe₁₂O₁₉ 表面,可引入额外界面,有利于提高吸波剂的介电损耗和磁损耗。此外, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%-石蜡复合材料可吸收 ≥90% 的电磁波,有效吸收带宽为 4.0 GHz (3.9~7.9 GHz); SrFe₁₂O₁₉-石蜡复合材料可吸收 ≥90% 的电磁波,有效吸收带宽仅 3.6 GHz (3.8~7.4 GHz),说明引入 Ag₃PO₄ 颗粒可有效拓宽吸收频宽。

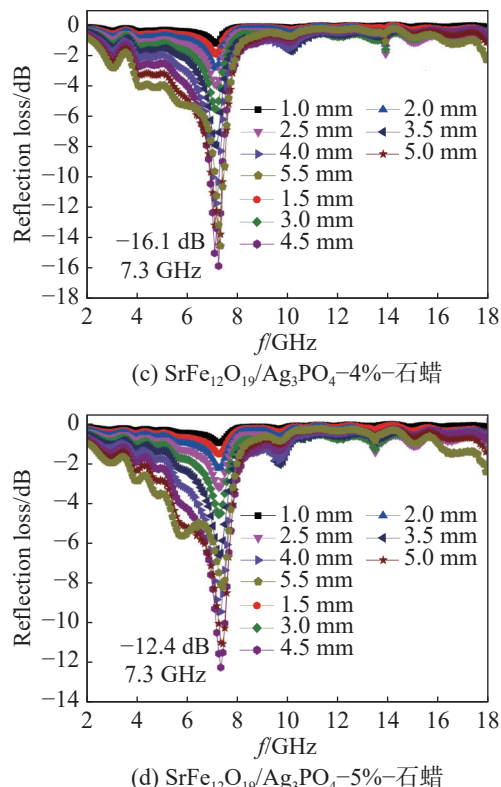
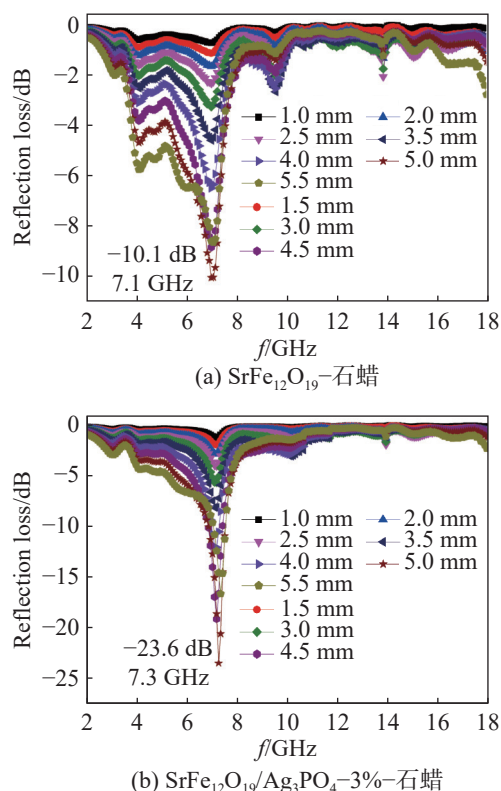


图 11 给定吸波涂层厚度下样品反射损耗随频率的变化曲线

Fig. 11 Relationship curve between reflection loss with selected absorber thickness and frequency variation

3 结论

采用水热法和离子交换法分别制备 M 型六角锶铁氧体纳米片和锶铁氧体/磷酸银纳米复合材料,探讨磷酸银附着量对纳米复合材料微波吸收性能的影响,得到以下主要结论:

- 1) XRD 分析表明,纳米复合材料由 SrFe₁₂O₁₉ 和 Ag₃PO₄ 两相物相组成, SrFe₁₂O₁₉ 为主要结晶相。
- 2) SEM 分析表明, SrFe₁₂O₁₉ 呈现出均匀分布的典型六角片状形貌,而 Ag₃PO₄ 则以纳米颗粒球状形式存在。随 Ag₃PO₄ 含量的增加,其纳米颗粒在 SrFe₁₂O₁₉ 六角纳米片表面的附着密度显著提高。
- 3) VSM 测试结果表明,随着 Ag₃PO₄ 含量的降低, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄ 纳米复合材料的饱和磁化强度呈现下降趋势: SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-3%, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-4%, SrFe₁₂O₁₉/Ag₃PO₄-5% 三组样品的磁化强度逐渐降低。这主要是由于 Ag₃PO₄ 含量的增加导致复合材料中磁性组分 SrFe₁₂O₁₉ 相对质量减小,从而降低了整体材料的饱和磁化强度。
- 4) Ag₃PO₄ 纳米颗粒的引入能够提高 SrFe₁₂O₁₉,

的介电损耗,并通过增加 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 与 Ag_3PO_4 纳米颗粒界面处的导电率来提升介电常数,从而增强介电共振效应,有效改善 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 纳米复合材料的阻抗匹配性能。当 Ag_3PO_4 质量分数为 3%、吸波涂层厚度为 5.0 mm 时, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -3%-石蜡在 7.3 GHz 处的最小反射损耗达到 -23.6 dB; 当吸波涂层厚度增至 5.5 mm 时,其反射损耗 < -5.0 GHz 的有效吸收带宽扩展至 4.0 GHz (3.9~7.9 GHz), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 纳米复合材料具有优异的微波吸收性能。

参考文献:

- [1] 范芳岚, 陈炯, 李慧, 等. 铁氧体吸波材料的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2021, 50(12):1833-1839.
FAN F L, CHEN J, LI H, et al. Research progress of ferrite microwave absorbing materials[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2021, 50(12):1833-1839.
- [2] 谭春林, 李宇东, 陈肯, 等. 镍锌铁氧体吸波材料研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2024, 54(1):29-35.
TAN C L, LI Y D, CHEN K, et al. Research progress of NiZn ferrite microwave absorbing materials[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2024, 54(1):29-35.
- [3] 李天天, 夏龙, 黄小萧, 等. 介电损耗型微波吸收材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2021, 49(6):1-13.
LI T T, XIA L, HUANG X X, et al. Progress in dielectric loss microwave absorbing materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(6):1-13.
- [4] 王亚伟, 王彦平, 陈梦杰, 等. Ni/RGO 复合材料的制备及微波吸收性能探究[J]. *安徽科技学院学报*, 2020, 34(5):71-75.
WANG Y W, WANG Y P, CHEN M J, et al. Synthesis and microwave absorption properties of Ni/RGO composite[J]. *Journal of Anhui Science and Technology University*, 2020, 34(5):71-75.
- [5] TRAN T V N, NGUYEN T L, TO T L, et al. Enhancement of the microwave absorption properties of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ composite material[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2024, 9(3):100758.
- [6] LI X H, FENG J, DU Y P, et al. One pot synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{graphene oxide}$ hybrids and their conversion into $\text{FeCo}/\text{graphene}$ hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(10):5535-5546.
- [7] FU Z G, LIN C C, MENG X F. Three dimension $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{carbon}$ composite for light weight, strong absorption and broadband microwave absorbents[J]. *Ceramics International*, 2021, 47:16070-16078.
- [8] SRIRAMULU G, MARAMU N, REDDY R B, et al. Structural, magnetic and electromagnetic properties of microwave-hydrothermally synthesized $\text{Sr}(\text{Zr}-\text{Mn})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ hexaferrites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 149:111732.
- [9] DADFAR M R, SEYYED EBRAHIMI S A, DADFAR M. Microwave absorption properties of 50% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -50% TiO_2 nanocomposites with porosity[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(24):4204-4208.
- [10] IQBAL S, KHATOON H, KOTNALA R K, et al. Mesoporous strontium ferrite/polythiophene composite: Influence of enwrappment on structural, thermal, and electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175:107143.
- [11] KAYALVIZHI K, KENNEDY L J, RATNA D. Negative permittivity and permeability behaviour of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{RGO}$ metacomposite for microwave absorption in 2-18 GHz range[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9):16241-16252.
- [12] YUAN Y, WEI S C, LIANG Y, et al. Solvothermal assisted synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ nanocomposite and their enhanced microwave absorbing properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 867:159040.
- [13] AFSHAR S R, HASHEMINIASARI M, MASOUDPANAH S M. Structural, magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites prepared by one-pot solution combustion method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 466:1-6.
- [14] CUI C Y, ZHOU P P, WU N D, et al. Microwave absorption properties of Ag_3PO_4 nanoparticles-modified Ni@C nanocapsules[J]. *Materials Letters*, 2015, 161:325-327.
- [15] YU J Y, YU J H, YING T P, et al. The design and the preparation of mesoporous Ag_3PO_4 nanorod/ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal nanoflake heterostructure for excellent microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775:225-232.
- [16] LIU X G, CUI C Y, LI T T, et al. Ni@C nanocapsules-decorated $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal nanoflakes for high-frequency microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 678:234-240.
- [17] KHANAHMADI S, MASOUDPANAH S M. Preparation and microwave absorption properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ composite powders[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(6):9779-9788.
- [18] LIU K, WANG J T, LONG D H, et al. Scalable preparation and microwave absorption of lightweight $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mesoporous carbon microspheres}$ composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(10):1023-1028.
- [19] ZHOU L, LIU X B, LUO F, et al. Dielectric and microwave absorption properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{P}$ -loaded porous Al_2O_3 composites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18):30417-30423.
- [20] FU M, YU H, CHEN W. Construction of Co_3O_4 porous rod/graphene heterostructures toward strong and broadband microwave absorption applications[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 622:156496.
- [21] LU B, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(6):1106-1111.
- [22] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H. Microstructure and microwave absorption properties of carbon-coated iron nanocapsules[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(17):5383.
- [23] CHEN Y H, WANG J, ZHANG B, et al. One-step preparation of sea urchin-like conducting polypyrrole-modified porous carbonyl iron powders with excellent microwave absorption properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 175:112762.
- [24] YANG Y, HASSAN S, ZAI M M, et al. Compositional design of C-coated multi-elemental alloy nanoparticles for superior microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 988:174316.