

共沉淀法制备花状 NiCo_2O_4 及其吸波性能的研究

李凯 沈勇 潘虹 徐丽慧 倪凯

(上海工程技术大学纺织服装学院, 上海市 201620)

文 摘 通过共沉淀法制备花状 NiCo_2O_4 吸波材料,利用XRD、FTIR、BET、XPS和SEM等方式表征了样品成分及形貌特征,将不同煅烧温度(300、400、500、600、700 °C)的产物利用矢量网络分析仪通过同轴测试法模拟了不同厚度下的吸波性能。结果表明:400 °C煅烧样品在反射损耗值、吸收带宽以及样品厚度都表现出较好的性能,当厚度为1.5 mm时,在14.32 GHz处吸波材料达到最大的吸收损耗值为-43.71 dB,有效吸收带宽为4.48 GHz (12.08~16.56 GHz),可以预见镍钴基吸波材料具有很大的潜力。

关键词 花状 NiCo_2O_4 , 共沉淀法, 吸波材料, 阻抗匹配, 电磁参数

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.04.004

Flower-like NiCo_2O_4 Fabricated by Co-precipitation Method With Enhanced Microwave Absorption Performance

LI Kai SHEN Yong PAN Hong XU Lihui NI Kai

(School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract Flower-like NiCo_2O_4 wave absorbing material was prepared by the co-precipitation method. The composition and structure of NiCo_2O_4 was characterized by XRD, FTIR, BET, XPS and SEM. The samples were synthesized under various calcination temperature (300, 400, 500, 600, 700 °C), and the wave-absorbing properties of the samples were calculated depend on vector network analyzer (VNA) by coaxial method with different thickness. The results show the NiCo_2O_4 calcinated at 400 °C exhibits superior electromagnetic wave attenuation performance in reflection loss value, absorption bandwidth and thickness of sample. The effective absorption bandwidth of flower-like NiCo_2O_4 is 4.48 GHz (12.08~16.56 GHz) at the thickness of 1.5 mm. Moreover, The minimum reflection loss of flower-like NiCo_2O_4 reach to -43.71 dB at the 14.32 GHz. Hence, it is evident that NiCo-based spinel oxide material is anticipated to possess a potential implication in the field of electromagnetic wave absorption.

Key words Flower-like NiCo_2O_4 , Co-precipitation, Microwave absorbing materials, Impedance matching, Electromagnetic parameters

0 引言

随着科学技术的发展,电子设备的大量使用带来了不可避免的电磁辐射现象,不仅会影响精密仪器的操作,而且会对人体健康产生危害^[1-3]。因此,研发能够消耗电磁波能量并将其转化为其他形式能量的电磁吸波材料成为了现阶段研究热点。

近年来,制备“薄”“轻”“宽”型的吸波材料是目前的研究重点,其中报道最多的是铁氧体与碳材料,将介电损耗与磁损耗材料相结合可以达到最佳的阻抗匹配^[4],

鉴于铁氧体密度大、不耐腐蚀等缺点使其应用受到了一定的限制。然而,钴基尖晶石氧化物吸波材料^[5]因其密度较小、耐腐蚀、金属种类间的协同效应和较强的介电损耗能力而成为电磁波消耗的理想材料。LI等^[6]人报道了在2.5 mm厚度下制备了吸收带宽为5.1 GHz的卷心菜状 ZnCo_2O_4 吸波材料;WU等^[7]采用沉淀-水热法制备了海胆状与球状的 NiCo_2O_4 ,分别在1.88 mm和2.06 mm时吸收带宽为5.84 GHz和6.08 GHz。除上述钴基尖晶石氧化物外, NiCo_2O_4 因其高偏振性和高损耗性以

收稿日期:2021-10-04;修回日期:2023-08-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51703123);上海市自然科学基金项目(21ZR1426200);上海工程技术大学研究生科研创新项目(20KY0905)

第一作者简介:李凯,1995年出生,硕士研究生,主要从事电磁屏蔽及吸波材料方面的研究工作。E-mail:252896277@qq.com

及大的形状各向异性而成为最具发展前景的电磁波吸收材料,传统的吸波材料基本都是通过高温的水热反应合成的^[8-10],水热法所需温度高、设备要求高、安全性差,低温共沉淀法则简单易行。本文通过较为温和的共沉淀法制备出花状结构的NiCo₂O₄,并探讨在不同的煅烧温度下这类镍钴双金属氧化物吸波材料的损耗机理。

1 实验

1.1 原料

六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、六水合氯化钴(CoCl₂·6H₂O)、氯化铵(NH₄Cl)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇,本实验所用材料和试剂均为分析级,整个过程使用去离子水。

1.2 测试仪器

矢量网络分析仪(VNA), N5224A型;X射线衍射仪(XRD),日本理学Rigaku Ultima IV型,扫描角度10°~90°;X射线光电子能谱仪(XPS), Thermo Scientific K-Alpha型;扫描电子显微镜(SEM), Zeiss Merlin Compact型;傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)。

1.3 制备方式

配制溶液A:称取1.8 mmol NiCl₂·6H₂O和1.2 mmol CoCl₂·6H₂O溶于40 mL去离子水中,将其磁力搅拌30 min直至药品充分溶解备用;再配制溶液B:称取16 mmol NH₄Cl和5.5 mmol NaOH溶于40 mL去离子水中,同样将其磁力搅拌30 min直至药品充分溶解备用;然后将溶液B缓慢加入溶液A中并不断进行磁力搅拌,使其混合均匀。再将其置于55 °C烘箱中反应15 h;反应结束后待其冷却至室温后收集沉淀物,分别用去离子水和乙醇进行多次清洗,最后放入真空烘箱中60 °C烘干,得到镍钴氢氧化物备用。

将上述制备的镍钴氢氧化物在空气气氛中于适当温度(300、400、500、600、700 °C)退火2 h,待冷却到室温后取出产物研磨备用。

2 结果与讨论

2.1 NiCo₂O₄的结构分析

2.1.1 XRD分析

用XRD图谱对镍钴双金属氧化物的晶体结构分析,如图1所示,400 °C煅烧下制备的镍钴双金属氧化物在2θ为18.91°、31.15°、36.70°、38.40°、44.62°、55.44°、59.09°、64.98°处的衍射峰所对应的晶面分别为(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440),与NiCo₂O₄标准PDF卡片(JCPDS NO. 20-0781)完全一致^[11-12]。值得注意的是,随着温度的不断升高,各个衍射峰变得更加尖锐,说明产物的结晶度越高,同时在37.25°、43.28°、62.86°、75.39°和79.39°处出现了其他微弱的衍射峰,且其随着温度的升高变得更加明显,这是由于NiCo₂O₄在600 °C时分解生成了NiO(JCPDS No. 71-1179)^[13],可能会导致煅烧温度对材料

吸波性能产生较大影响。制备出的NiO/NiCo₂O₄复合材料由于各个组分的比例不同,会形成较多的界面,从而增强界面极化效应衰减电磁波的能力。

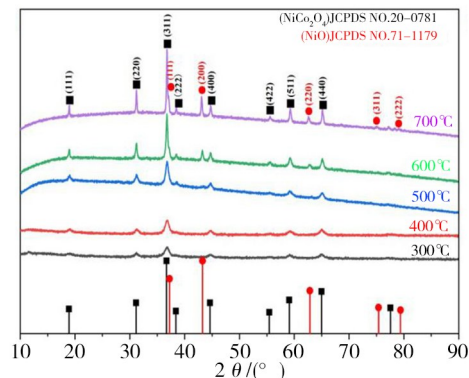


图1 不同煅烧温度下样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

2.1.2 红外分析

用傅里叶变换红外吸收光谱仪分别对镍钴氢氧化物和400 °C煅烧产物镍钴氧化物进行表征,如图2所示,可以看出镍钴氢氧化物中的3489 cm⁻¹、1611 cm⁻¹分别为亲水性的O—H的伸缩振动和吸附的水分子的扭曲振动^[14],1476 cm⁻¹处的峰是O—H的变形振动,620 cm⁻¹和525 cm⁻¹分别为Co—O和Ni—O的金属氧化物振动峰^[12,15];镍钴氧化物在3489 cm⁻¹处消失的—OH峰是由于氢氧化物煅烧后变成了氧化物(NiCo₂O₄),该结果与图1的XRD图谱结果一致。

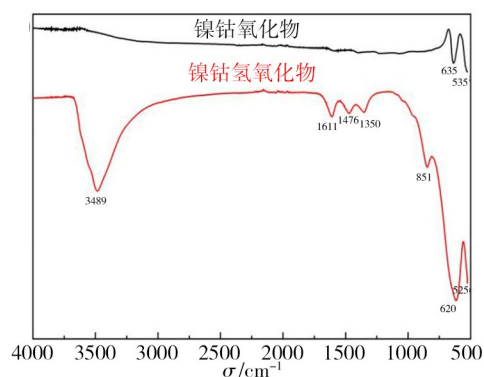


图2 400 °C煅烧前后的红外吸收峰

Fig. 2 FTIR spectra before and after calcined at 400 °C

2.1.3 N₂吸附与脱附等温曲线分析

通过全自动比表面及孔隙度分析仪(BET),77 K氮气吸脱附测定,将产物事先进行80 °C脱气2 h,经过测量后花状镍钴氢氧化物和镍钴氧化物的比表面积分别为33.137 m²/g和58.973 m²/g。图3是材料的吸附脱附等温线,由图可大致判断该吸脱附类型为Ⅲ型等温线,在相对压力P/P₀为0~0.1区间,曲线上升缓慢,在低压区的吸附量少,相对压力越高,吸附量越多,表现出有孔充填,并且出现滞后环^[16];根据BJH分析模型,从孔径分布图可大致判断出花状镍钴氢氧化物的孔径主要

分布在2~4 nm,与煅烧后产物的孔径分布大致相同,但是孔径分布的范围略微变宽,可能是煅烧后花状结构中的狭缝稍微发生了变形,使孔径变大,孔径主要是因为各个花瓣之间存在各种尺寸的狭缝,以至于存在较

大的比表面积,同时狭缝更有利于电磁波的不断反射和散射,由于较多的空气-吸波材料界面,更有利于界面极化,增强电磁波的损耗能力^[17]。

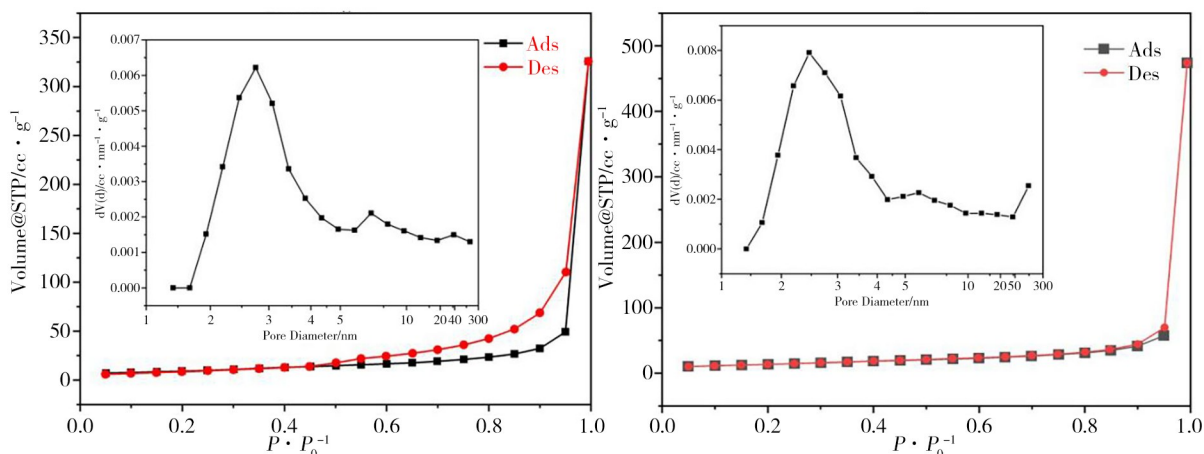


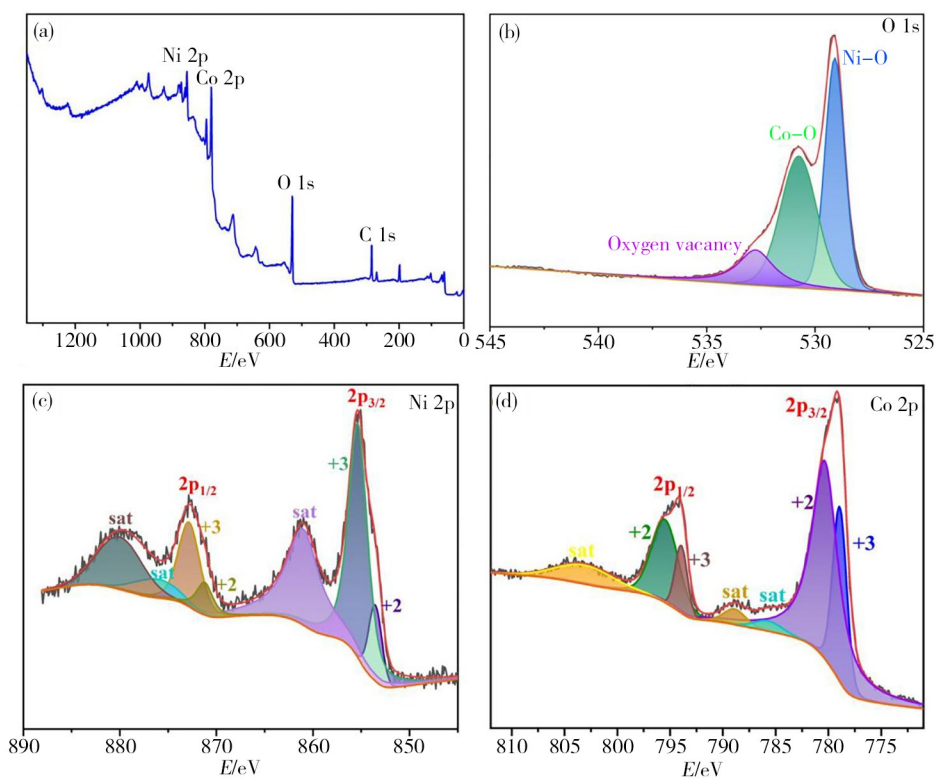
图3 400 °C煅烧前后等温N₂吸脱附曲线及孔径分布图

Fig. 3 N₂ absorption-desorption isotherms and pore size distribution of products before and after calcined at 400 °C

2.1.4 X射线衍射能谱分析

最终合成的产物NiCo₂O₄中所含的元素及价态,

如图4所示。



注:(a)XPS全图谱;(b)O 1s光谱;(c)Ni 2p光谱;(d)Co 2p光谱。

图4 NiCo₂O₄样品的XPS图谱

Fig. 4 The XPS spectrum of NiCo₂O₄ sample

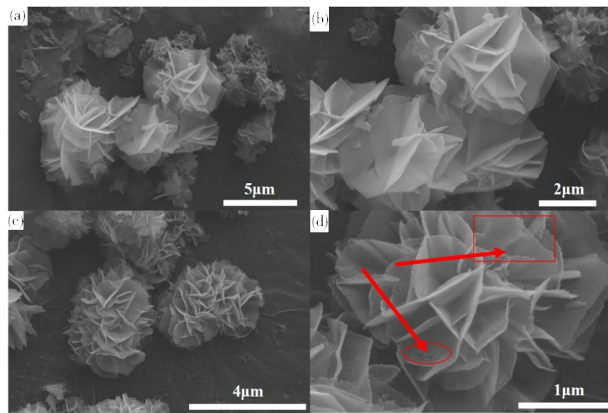
由图4(a)可知,产物中含有O、Ni、Co以及C元素(其中C元素为校准元素)。图4(b)中,Ni—O振动峰的结合能为529.08 eV、Co—O振动峰的结合能为530.78 eV;另一种则是氧空位的振动峰,其结合能为532.78 eV。氧空位会导致NiCo₂O₄吸波材料中的

电荷分布不均匀,在交变电磁场作用下充当极化中心,易于引起取向极化弛豫,从而增强了偶极极化效应^[7,13,18]。此外,由于吸波材料的分级纳米结构和粗糙表面,在吸波材料上产生了更多的界面极化效应,易于电磁波的损耗。图4(c)中在855.18 eV和

872.58 eV 的振动峰分别由 Ni 元素的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 产生的,其中自旋分离能为 17.4 eV,并且 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 都由两个分峰组成,分别是 Ni²⁺ (853.48 eV 和 871.18 eV) 和 Ni³⁺ (855.28 eV 和 872.88 eV) 的峰,还有三个卫星峰(标记为 sat)。图 4(d) 中在 779.08 eV 和 794.28 eV 的振动峰分别由 Co 元素的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 产生的,其中自旋分离能为 15.2 eV,并且 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 都由两个分峰组成,分别是 Co²⁺ (780.38 eV 和 795.68 eV) 和 Co³⁺ (778.98 eV 和 793.98 eV) 的峰,还有三个卫星峰(标记为 sat)^[19]。

2.2 形貌分析

利用扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行表征,说明了该微球特殊的 3D 花朵状层次结构,由大量几乎垂直于球形表面的纳米片组成,纳米片像花瓣一样相互连接、交错,每个花瓣的表面都非常光滑。图 5(a) 为镍钴氢氧化物的 SEM,直径大约 2 μm,从边上残存的碎片可以大致推断出此花状结构是通过片状堆积而成的;图 5(b) 是局部放大图,可以看到组成花状结构的片状花瓣的表面是较为光滑的^[20];图 5(c) 为 400 °C 煅烧产物的 SEM,和煅烧前的产物进行对比,其形状基本没有受到影响;图 5(d) 是其局部放大图,片状花瓣表面不再像煅烧前一样光滑,在其表面具有较多的细小微孔(如图中标出之处),这些小孔是由于煅烧的过程中会有一些气体排出而形成的^[11],由于这些花瓣上布满了很多气孔,使得 NiCo₂O₄ 的比表面积增大,更有利于电磁波的多次反射和散射,从而使电磁波能够得到较好的吸收与损耗。



注:(a) 镍钴氢氧化物;(b) 镍钴氢氧化物的局部放大图;(c) 镍钴氧化物(400 °C);(d) 镍钴氧化物(400 °C)的局部放大图。

图 5 NiCo₂O₄ 样品的扫描电镜图(SEM)

Fig. 5 SEM diagram of NiCo₂O₄ sample

2.3 吸波性能的分析

吸波材料性能的好坏不仅在于材料要具有一定的强度和较小的密度,最主要的是具有较好的吸波性能,利用反射损耗(RL)来评价吸波材料的吸收能力,根据传输线理论,利用复介电常数和复磁导率来

计算反射损耗值,通过此方法模拟计算出的结果与雷达吸波材料反射率测试方法定义的背衬金属板的模型原理是一致的。计算公式如下^[21-22]:

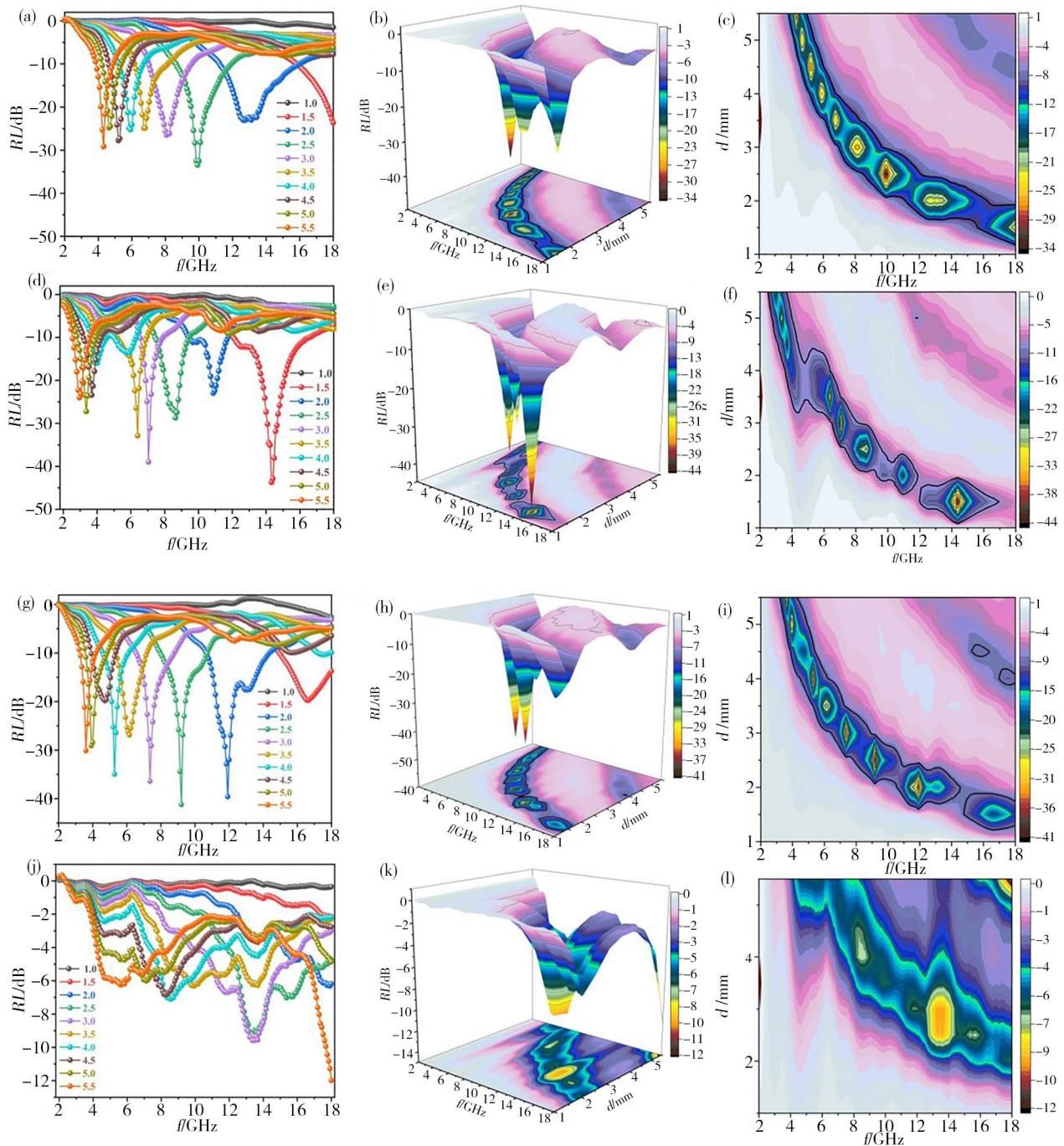
$$RL(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (1)$$

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

式中, Z_{in} 和 Z_0 分别为吸波材料的标准输入阻抗和自由空间的阻抗; ϵ_r 代表相对复介电常数; μ_r 代表相对复磁导率; f 是入射电磁波的频率; d 是吸波材料的厚度; c 是光速。一般认为当RL小于-10 dB时,该吸波材料就可以消耗90%的入射电磁波,反射损耗低于-10 dB的范围就是有效吸收带宽记为 f_c ,图6展现了NiCo₂O₄吸波材料在不同煅烧温度下(由于700 °C产物基本没效果所以只讨论300、400、500、600 °C)模拟不同厚度时的RL值,使用矢量网络分析仪通过同轴测试法在2~18 GHz内测试。从图6(a)-(c)可以看出在10 GHz左右厚度为2.5 mm时达到最大的反射损耗值-33.46 dB,在厚度为2.0 mm时 f_c 为4.62 GHz (11.20~15.84 GHz);图6(d)-(f)看出在14 GHz左右厚度为1.5 mm时出现最大反射损耗值为-43.71 dB, f_c 为4.48 GHz (12.08~16.56 GHz);图6(g)-(i)看出在9 GHz左右厚度为2.5 mm时出现最大的反射损耗值-41.21 dB,然而在2.0 mm处的 f_c 仅为3.6 GHz (10.72~14.32 GHz),略低于300 °C和400 °C的 f_c ;当煅烧温度达到600 °C时,其吸波效果则发生了大幅度的降低,如图6(j)-(l)所示,在18 GHz且厚度为5.5 mm时才出现最大的反射损耗值仅为-12 dB,不仅最大反射损耗值较小而且并未出现有效的吸收带宽,可能是由于煅烧温度太高,使得NiCo₂O₄在600 °C下发生了一定的热分解生成了NiO,从而影响了该材料的介电性能和磁性能,进一步导致吸波性能发生了变化^[13]。

为了进一步探讨煅烧温度对吸波材料损耗电磁波的机理影响,计算了复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)、复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)以及损耗正切角($\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$, $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$),相关图像如图7所示。

复介电常数和复磁导率的实部与虚部分别反映了材料对电磁波的存储能力和消耗能力。图7(a)、(b)分别是煅烧温度为300、400、500和600 °C的NiCo₂O₄材料的介电常数的实部与虚部随频率的变化曲线。600 °C样品的实部较小,几乎不随着频率的变化而发生变化,其余三个样品的 ϵ' 值都随频率的增加而减小,并具有一定的波动,呈现典型的频散特性,这可能与电偶极子的取向极化滞后于电场周期变化有关^[23-25]。同时由于花状吸波材料结构中存在较多的界面(空气-吸波材料、石蜡与空气、石蜡与吸波材料),电荷可以在具有不同介电性质的介质之间



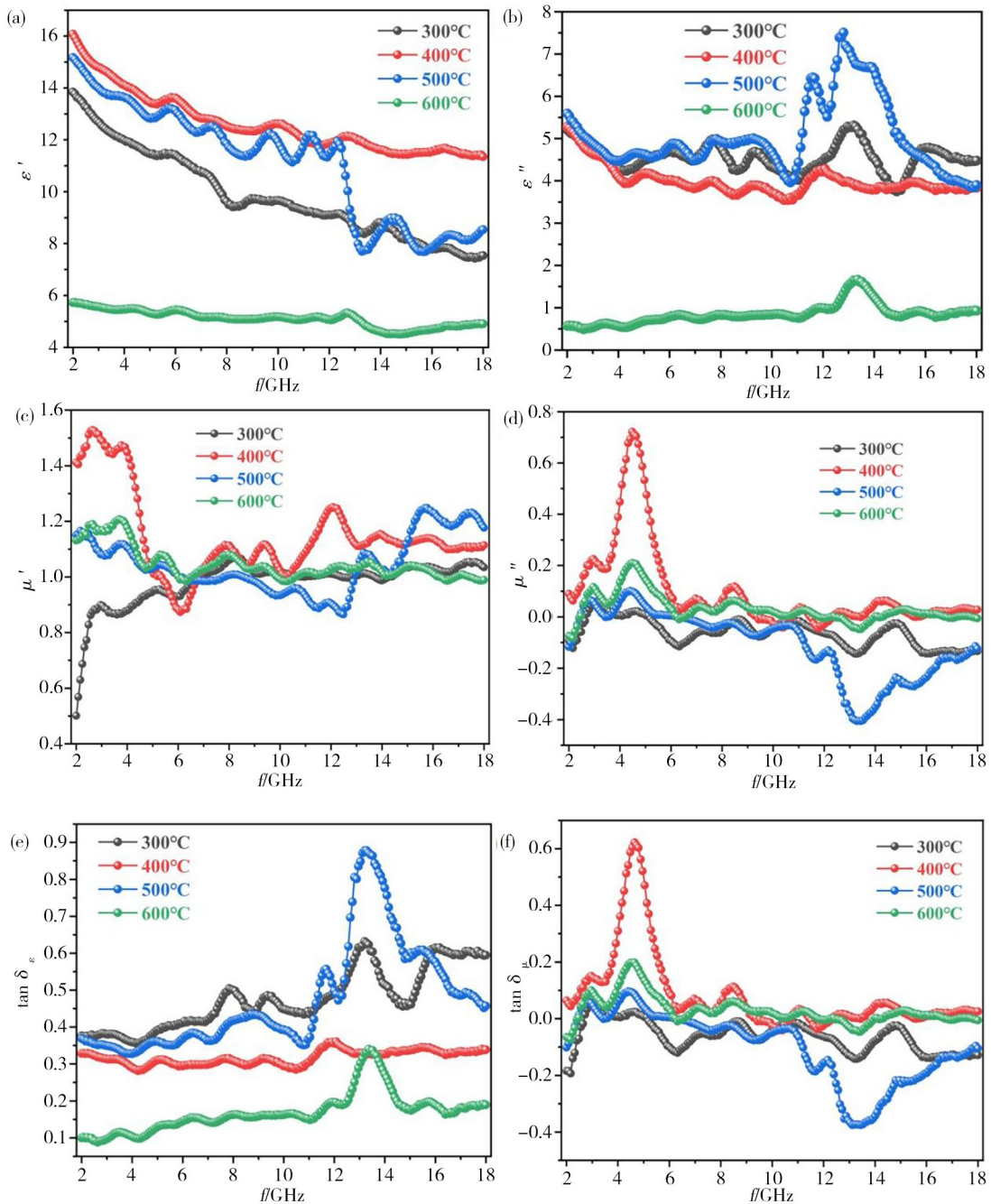
注: (1)(a)-(c)是300 °C煅烧样品的不同表征方式的反射损耗图; (d)-(f)是400 °C煅烧样品的不同表征方式的反射损耗图; (g)-(i)是500 °C煅烧样品的不同表征方式的反射损耗图; (j)-(l)是600 °C煅烧样品的不同表征方式的反射损耗图。

图6 不同厚度下的NiCo₂O₄样品反射损耗值

Fig. 6 RL values of NiCo₂O₄ sample under different thickness

的界面上积累,在交替的电磁场环境中,这些电荷会产生类似德拜的界面极化弛豫过程^[26]。NiCo₂O₄材料中的氧空位和晶格缺陷处的电子,会随着外界电磁场的变化,发生一定的偏转与移动形成偶极子极化现象。从图7(b)中可以看出,随着频率的升高 ϵ'' 表现出较为复杂的松弛峰,这说明存在多重德拜介质弛豫过程^[23],从图中可以观察到300、400和500 °C的

ϵ'' 明显高于600 °C的样品,因为 $\epsilon'' = \frac{1}{2\pi\rho\epsilon_0 f}$,式中 ρ 是吸波材料的电阻率,所以随着吸波材料的电导率的降低,则导致 ϵ'' 的降低,可能是煅烧温度太高导致NiCo₂O₄分解出了NiO,由于NiO的存在影响了吸波材料的导电性,从而进一步影响到了 ϵ'' 值^[6]。图7(e)展现了 $\tan\delta_\epsilon$ 随频率的变化曲线,从图中可以看出 $\tan\delta_\epsilon$ 和 ϵ'' 具有相似的变化趋势,在高频处还出现共



注:(a)复介电常数的实部;(b)复介电常数的虚部;(c)复磁导率的实部;(d)复磁导率的虚部;(e)介电损耗正切值;(f)磁损耗正切值。

图7 NiCo₂O₄样品的复介电常数、复磁导率以及损耗正切角

Fig. 7 The complex dielectric constant, complex magnetic permeability, and loss tangent angle of the NiCo₂O₄ sample

振峰可能是因为极化弛豫现象引起的介电损耗,并且500 °C和300 °C有较高的 $\tan\delta_\epsilon$ 值,整体上 $\tan\delta_\epsilon$ 大于 $\tan\delta_\mu$,说明该样品主要以介电损耗为主。但是单纯的高介电性并不一定拥有较好的微波吸收能力,根据传输线理论中的阻抗匹配机理分析,需要介电性与磁导性达到一定的匹配值,从而使电磁波尽可能多地入射到材料的内部,才有利于电磁波的损耗^[27-29]。

图7(c)、(d)描述了不同材料的复磁导率随频率

的变化趋势,在低频处5 GHz左右出现共振峰,一般认为是自然共振峰,在高频处出现的峰是交换共振峰^[30];当复磁导率随着频率变化较为复杂时(出现比较杂乱的小峰),这可能与丰富的表面效应、尺寸效应和共振有关^[31];在高频处,每个样品的 μ'' 和 $\tan\delta_\mu$ [图7(f)]都出现了不同程度的负值,出现这样奇怪的现象一般视为磁能的辐射,根据麦克斯韦方程,电荷在具有良好导电性的材料中运动时,在外加电磁场的作用下会产生一个交变电场,交变电场产生内

部磁场,并依次释放一定的磁能,即为涡流损耗, NiCo₂O₄吸波材料具有较弱的磁性能,在高频范围内固有的磁损耗无法抵消磁能量的辐射,从而导致复磁导率的虚部和磁损耗正切值为负值^[32]。

NiCo₂O₄材料主要是以介电损耗为主的,典型的介电损耗主要分为电导损耗和极化弛豫损耗, NiCo₂O₄样品中存在大量的氧空位和晶格缺陷,在改变电磁场的情况下,以此作为交变电磁场下的极化中心,诱导取向极化弛豫,从而增强偶极极化效应;此外由于吸波材料的纳米分层结构以及片状堆积的花状结构等都增强了材料的界面效应,根据 Debye 理论可以通过 Cole-Cole 半圆来进一步判断,表达如式(3)^[26]:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (3)$$

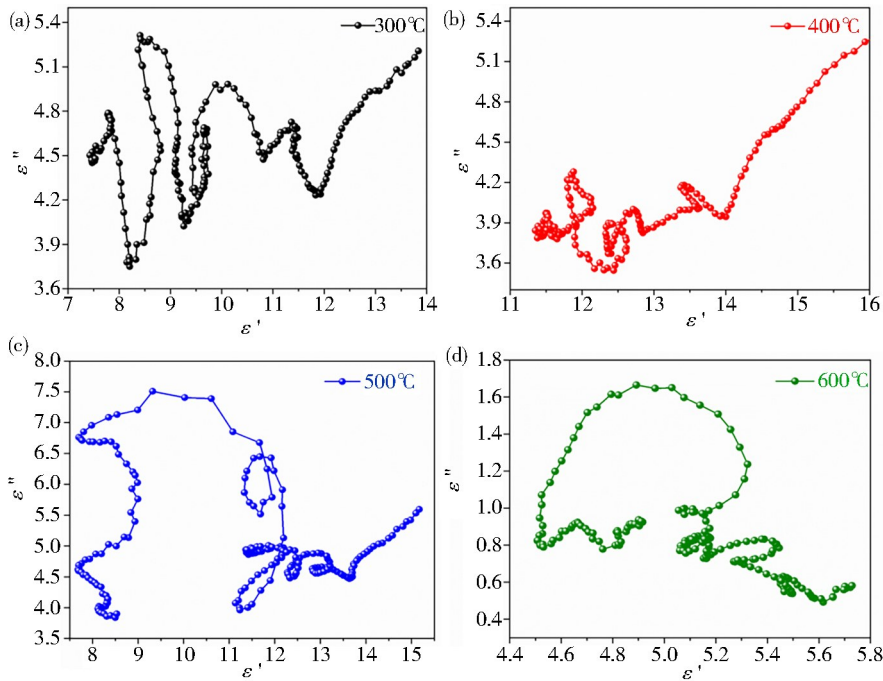


图8 300~600 °C样品的Cole-Cole半圆图

Fig. 8 The Cole-Cole semicircles of 300~600 °C samples

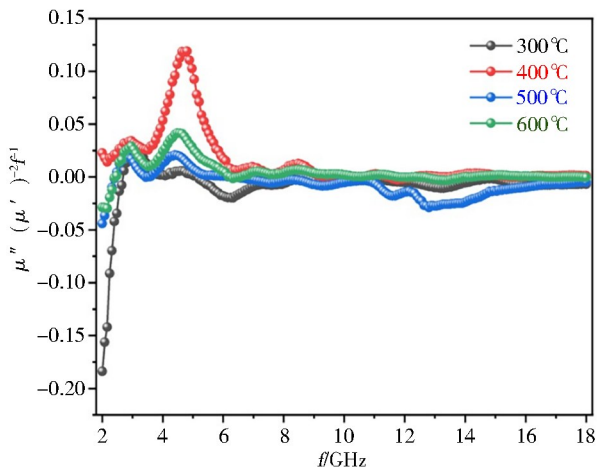


图9 不同频率的C₀值

Fig. 9 Frequency dependence of C₀ values

式中, ε_s 为静态介电常数; ε_∞ 为高频极限下的介电常数。如图8所示的 Cole-Cole 图显示,能够观察到很多无序的半圆,说明其存在各种界面极化弛豫损耗,更进一步说明本文吸波材料的介电损耗是以极化弛豫损耗为主的。基于前面的分析,涡流损耗也是磁损耗的一种,为了进一步探讨材料的涡流损耗机理,可以通过式(4)来判断^[32]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0 d^2 \sigma \quad (4)$$

式中, f 是入射电磁波的频率; μ_0 是真空磁导率; σ 是电导率。如图9可以大致判断出在低频处存在共振峰,一般是由于自然振动引起的,而当频率高于6 GHz时,只有300 °C和500 °C出现较小的波动,但基本都处于一个常数,说明其存在涡流损耗,可以推出自然共振和涡流损耗共同组成了材料的磁损耗。

除了之前提及的各种因素会影响到材料的吸波性能外,阻抗匹配和衰减常数也是至关重要的,理想的吸波材料就是要达到阻抗匹配,使电磁波尽可能多地进入到材料内部而不发生反射,其次就需要较高的衰减常数,能够将入射到材料内部的电磁波充分衰减。满足以上几点要求才能达到最佳的吸收效果。利用以下公式计算^[13]:

$$Z = \frac{Z_{in}}{Z_0} \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \times$$

$$\sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2}} \quad (6)$$

式中, Z 是阻抗匹配值, 当 $Z=1$ 时具有最佳的匹配效果, 这时吸波材料处于零反射的理想状态, α 是衰减常数, c 是光速, f 是入射波的频率。同时还可以通过 $\lambda/4$ 理论来进一步研究吸波材料的厚度和最大屏蔽效能值之间的关系, 当达到最大屏蔽效能时, 吸波材料的厚度与频率之间有如下关系^[6]:

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

式中, t_m 、 f_m 是吸波材料的厚度和对应于最大屏蔽效能值时的频率。

本文选用 400 °C 煅烧样品的吸波数据来进行研究, 见图 10, 可以观察到这些数据的位置正好在 $\lambda/4$ 附近, 说明匹配厚度与峰值频率之间的关系可以满足 $\lambda/4$ 匹配模型, 随着吸波材料厚度的增加, RL 值向低频处移动; 当厚度为 1.5 mm 吸波效果达到最大值时, 刚好对应的阻抗匹配值为 1, 更进一步地证明了花状 NiCo_2O_4 吸波材料是符合传输线理论中的阻抗匹配效应, 通过图像可以大致看出, 不同厚度出现最大值时的阻抗匹配值都靠近 1, 不排除有的情况阻抗匹配值为 1 时, RL 值却不是最大的。

图 11 则同时列出了 400 °C 样品 1.5 mm 时的 RL 、 α 和 Z , 当 Z 为 1 时, 出现两个点 A 和 B, 但是 RL_{\max} 却出现在了 B 点而不是 A 点处, 这是由于 A 点处对应的 α 值较 B 点对应的 α 值小, 所以最终得到 B 点的 RL 较大。结果表明, 具有较好的 Z 以及较高的 α , 这样才能获得较好的 RL ^[6]。

根据以上的分析, 花状 NiCo_2O_4 具有较好的吸波性能。当电磁波入射到具有较好阻抗匹配的吸波材料表面时, 大部分的电磁波都会进入到材料内部而不会发生反射。当电磁波入射到花状 NiCo_2O_4 内部时, 则会发生多种损耗机理如图 12 所示。首先, 由于特殊的花状结构会导致电磁波发生多次的反射和散射损耗, 同时四分之一波长的干扰还会导致不同界面反射的电磁波互相抵消, 有利于提高衰减性能; 其次, 花状结构的 NiCo_2O_4 吸波材料中含有丰富的氧空位和官能团会导致电荷的分布不均, 电磁场的存在则会诱导相应的偶极子极化过程; 此外, NiCo_2O_4 吸波材料是由大量纳米颗粒组成的片状堆积成花状的结构, 具有丰富的比表面积, 因此存在大量的界面体系, 从而增强了材料的界面极化弛豫现象; 最后, 由于材料的铁磁性能, 包括涡流损耗、自然共振和交换共振在内的磁损耗则会进一步导致入射电磁波的损耗。

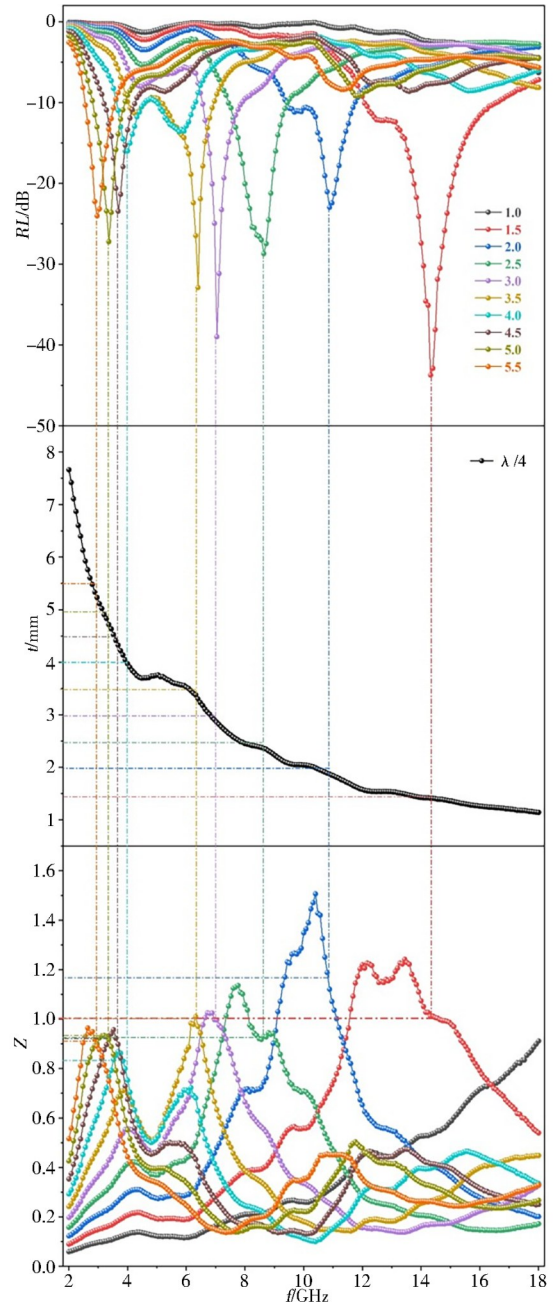


图 10 400 °C 的反射损耗图、 $\lambda/4$ 匹配模型和阻抗匹配 Z
Fig. 10 The RL , the simulations of the absorber thickness under $\lambda/4$ conditions and the impedance matching characteristic for 400 °C

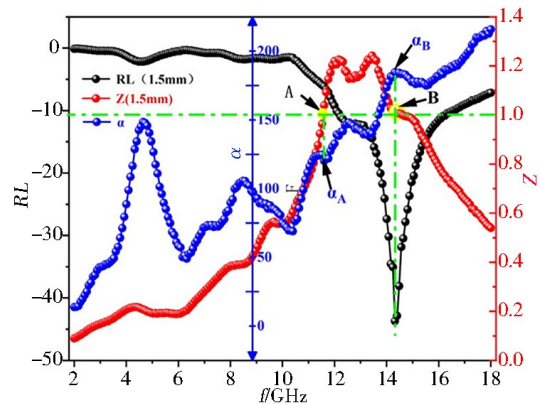


图 11 400 °C 样品在 1.5 mm 下的 RL 、 Z 和 α
Fig. 11 The RL , Z and α values of 400 °C samples under 1.5 mm

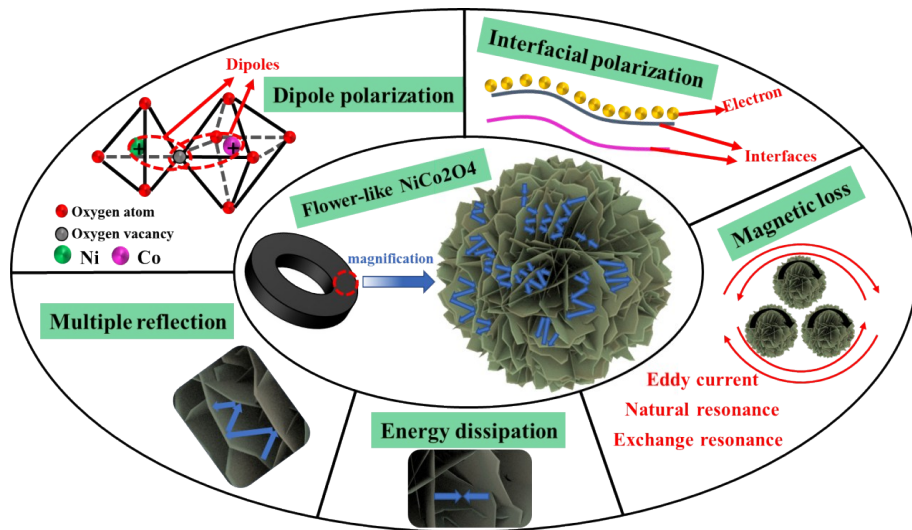


图 12 花状 NiCo_2O_4 吸波材料损耗电磁波的机理

Fig. 12 The EM wave absorption mechanisms of the flower-like NiCo_2O_4 absorber

3 结论

吸波材料的阻抗匹配是影响电磁波耗散的重要因素,需要说明的是,吸收效率的实际差距并不像反射损耗值的差距那么大,因为 -20 dB 意味着吸收效率为 99.0% , -40 dB 等于吸收效率为 99.99% ,实际上,对入射电磁波有效吸收通常定义为 -10 dB (吸收效率为 90.0%),然而达到 -10 dB 的吸收带宽是重要的评价指标。制备具有较大吸收带宽的材料依旧存在挑战:

(1) 鉴于吸收效率与反射损耗值之间的不对等差距,制备具有较宽吸收带宽的吸波材料成为目前的研究重点,而不是一味地追求最大反射损耗值,同时也需要完善一下吸波效果的评判标准。

(2) 本工作制备的花状结构 NiCo_2O_4 具有丰富的比表面积,有利于电磁波的反射和散射,使得增大材料的比表面积将是以后研究吸波材料发展的重点之一。

(3) 本研究只是单一的 NiCo_2O_4 吸波材料,具有较高的介电常数,但磁导率较低不利于达到最佳的阻抗匹配效果,并且由于单一材料的物理属性其吸收带宽不会太大,所以在未来的研究中复合磁性较强的材料,互相匹配平衡,达到最佳的阻抗匹配,从而促进电磁波的损耗。

(4) 本工作利用温和的共沉淀法制备 NiCo_2O_4 , 工艺操作简单,有利于工厂化生产,为以后的大量推广做准备。

参考文献

[1] HU J, SHEN Y, XU L, et al. Synthesis of urchin-like MnO_2 /reduced graphene oxide (RGO) composite and their wave-absorbing property [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(9): 95002-95002.

[2] LAN D, QIN M, LIU J, et al. Novel binary cobalt nickel oxide hollowed-out spheres for electromagnetic absorption

applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122797.

[3] LAN D, GAO Z, ZHAO Z, et al. Application progress of conductive conjugated polymers in electromagnetic wave absorbing composites [J]. *Composites Communications*, 2021, 26: 100767.

[4] QIAO M, LEI X, MA Y, et al. Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell Fe_3O_4 @ MnO_2 composite microspheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 552-562.

[5] QIN M, LIANG H, ZHAO X, et al. Glycine-assisted solution combustion synthesis of NiCo_2O_4 electromagnetic wave absorber with wide absorption bandwidth [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 22313-22320.

[6] LI X, WANG L, YOU W, et al. Morphology-controlled synthesis and excellent microwave absorption performance of ZnCo_2O_4 nanostructures via a self-assembly process of flake units [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(6): 2694-2702.

[7] WU H J, QIN M, ZHANG L M. NiCo_2O_4 constructed by different dimensions of building blocks with superior electromagnetic wave absorption performance [J]. *Compos Part B-Eng*, 2020, 182: 107620.

[8] JIANG B, LUAN J, QIN S, et al. Fabrication of very effective ferroferric oxide and multiwalled carbon nanotubes@polyetherimide/poly (ether ether ketone) electromagnetic interference shielding composites [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(8): 3135-3143.

[9] WU H, LAN D, LI B, et al. High-entropy alloy@air@Ni-NiO core-shell microspheres for electromagnetic absorption applications [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 179: 107524. 1-107524.

[10] HUANG L, LI J, WANG Z, et al. Microwave absorption

enhancement of porous C@CoFe₂O₄ nanocomposites derived from eggshell membrane [J]. *Carbon*, 2019, 143: 507–516.

[11] XU J, SU D, BAO W, et al. Rose flower-like NiCo₂O₄ with hierarchically porous structures for highly reversible lithium storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 684: 691–698.

[12] MA C, WANG W, WANG Q, et al. Facile synthesis of BTA@NiCo₂O₄ hollow structure for excellent microwave absorption and anticorrosion performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594(8): 604–620.

[13] QIN M, LIANG H, ZHAO X, et al. Filter paper templated one-dimensional NiO/NiCo₂O₄ microrod with wideband electromagnetic wave absorption capacity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 347–356.

[14] GUAN T, FANG L, LU Y, et al. A facile approach to synthesize 3D flower-like hierarchical NiCo layered double hydroxide microspheres and their enhanced adsorption capability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 907–915.

[15] CAI X, SHEN X, MA L, et al. Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 251–259.

[16] TRIPATHI P K, LIU M, ZHAO Y, et al. Enlargement of uniform micropores in hierarchically ordered micro-mesoporous carbon for high level decontamination of bisphenol A [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(22): 8534–8544.

[17] HU J, SHEN Y, XU L, et al. Facile preparation of flower-like MnO₂/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite and investigation of its microwave absorption performance [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 739: 136953.

[18] QIN M, LAN D, WU G, et al. Sodium citrate assisted hydrothermal synthesis of nickel cobaltate absorbers with tunable morphology and complex dielectric parameters toward efficient electromagnetic wave absorption [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144480.

[19] LIU X, HUANG Y, ZHANG N, et al. Fabrication of carbon-doped ZnCo₂O₄ yolk-shell microspheres compounded with magnetic graphene for enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16): 19720–19729.

[20] DUAN F, ZHENG Y, LIU L, et al. Synthesis and photocatalytic behaviour of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(14): 1566–1569.

[21] LIU J, LIANG H, WU H. Hierarchical flower-like Fe₃O₄/MoS₂ composites for selective broadband electromagnetic wave absorption performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 130: 105760.

[22] WU H, ZHAO Z, WU G. Facile synthesis of FeCo layered double oxide/raspberry-like carbon microspheres with hierarchical structure for electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 21–32.

[23] DONG S, TANG W, HU P, et al. Achieving excellent electromagnetic wave absorption capabilities by construction of mno nanorods on porous carbon composites derived from natural wood via a simple route [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11795–11805.

[24] LIU Y, CHEN Z, XIE W, et al. In-situ growth and graphitization synthesis of porous Fe₃O₄/Carbon fiber composites derived from biomass as lightweight microwave absorber [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 5318–5328.

[25] ZHANG X J, LI S, WANG S W, et al. Self-supported construction of three-dimensional MoS₂ hierarchical nanospheres with tunable high-performance microwave absorption in broadband [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 22019–22027.

[26] LIU L Y, YANG S, HU H Y, et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on loofah sponge derived hierarchically porous carbons [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(1): 1228–1238.

[27] WANG Y, DU Y, QIANG R, et al. Interfacially engineered sandwich-like rGO/Carbon microspheres/rGO composite as an efficient and durable microwave absorber [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(7): 1500684.

[28] SONG W L, CAO M S, FAN L Z, et al. Highly ordered porous carbon/wax composites for effective electromagnetic attenuation and shielding [J]. *Carbon*, 2014, 77: 130–142.

[29] DU Y, LIU W, QIANG R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe₃O₄@C composites [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(15): 12997–3006.

[30] ZHANG Y, WANG X, CAO M. Confinedly implanted NiFe₂O₄-rGO: cluster tailoring and highly tunable electromagnetic properties for selective-frequency microwave absorption [J]. *Nano Research*, 2018, 11(3): 1426–1436.

[31] WEI S, WANG X, ZHANG B, et al. Preparation of hierarchical core-shell C@NiCo₂O₄@Fe₃O₄ composites for enhanced microwave absorption performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 477–487.

[32] XU Z, DU Y, LIU D, et al. Pea-like Fe/Fe₃C nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon nanotubes with tunable dielectric/magnetic loss and efficient electromagnetic absorption [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(4): 4268–4277.