

Fe₃O₄@SiO₂@C核壳纳米粒子的制备与电磁性能

李颖¹, 李石川², 陈永鹏¹, 叶培清³, 张辉超¹, 张佳伟¹, 周遵宁^{1*}

¹北京理工大学机电学院, 北京

²中国航天科工8511研究所, 江苏 南京

³云南天合立光电技术有限公司, 云南 玉溪

收稿日期: 2022年3月5日; 录用日期: 2022年3月21日; 发布日期: 2022年3月29日

摘要

通过原位聚合法和高温碳化法合成了Fe₃O₄@SiO₂@C核壳纳米粒子。使用傅里叶红外光谱仪、透射电子显微镜和矢量网络分析仪表征了所制备的样品。结果表明, 纳米粒子呈现致密的核壳结构, 平均粒径在700 nm左右, C层的厚度约为55 nm。此外, 吸收体厚度为2 mm时, 在12~16 GHz范围内, 样品的微波反射损耗低于-10 dB, 在13 GHz处达到最小值-21 dB。最后, 利用时域有限差分法计算了Fe₃O₄@SiO₂@C纳米粒子在红外波段的吸收、散射和消光效率, 结果表明纳米粒子具有纯碳优良的红外消光性能。因此, Fe₃O₄@SiO₂@C纳米粒子可以作为一种红外干扰材料兼具雷达波吸收性能。

关键词

磁性纳米粒子, 核壳结构, 反射损耗, 红外消光

Synthesis and Electromagnetic Properties of Fe₃O₄@SiO₂@C Core-Shell Nanoparticles

Ying Li¹, Shichuan Li², Yongpeng Chen¹, Peiqing Ye³, Huichao Zhang¹, Jiawei Zhang¹, Zunning Zhou^{1*}

¹School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing

²8511 Research Institute of China Aerospace Science & Industry Corp., Nanjing Jiangsu

³Yunnan Tianheli Optoelectronic Technology Co., Ltd., Yuxi Yunnan

Received: Mar. 5th, 2022; accepted: Mar. 21st, 2022; published: Mar. 29th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 李颖, 李石川, 陈永鹏, 叶培清, 张辉超, 张佳伟, 周遵宁. Fe₃O₄@SiO₂@C核壳纳米粒子的制备与电磁性能[J]. 材料科学, 2022, 12(3): 209-218. DOI: 10.12677/ms.2022.123022

Abstract

Fe₃O₄@SiO₂@C hybrid nanoparticles were synthesized via *in situ* polymerization and high-temperature carbonization. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy and Agilent Vector Network Analyzer were used to characterize the as-prepared samples. The results suggested that the nanoparticles presented dense core-shell structure with average particle size of nearly 700 nm and C layer thicknesses of 55 nm. Furthermore, the microwave absorption properties exhibited the microwave reflection loss lower than -10 dB over 12~16 GHz and reached the minimum value -21 dB at 13 GHz with an absorber of 2 mm thickness. In addition, the efficiency factors for absorption, scattering and extinction in IR of the Fe₃O₄@SiO₂@C nanoparticles was calculated by the finite-difference time-domain method, which showed that the nanoparticles presented the extinction performance of pure carbon. Therefore, the high-performance Fe₃O₄@SiO₂@C nanoparticles can be applied as a new infrared extinction and microwave absorption material.

Keywords

Magnetic Nanoparticles, Core-Shell, Reflection Loss, IR Extinction

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

光电探测技术和精确制导技术的不断发展,对烟幕干扰技术提出了新的挑战,干扰频段单一的烟幕已不能满足战场需求。多功能,宽频谱,高效费比,高可靠性是烟幕干扰技术发展的主要趋势。复合多组分材料的烟幕干扰技术是拓宽干扰频段的一种有效方式,但研制十分困难。例如德国早在上世纪90年代提到在持续燃烧的发烟药剂中加入特殊处理的柔性石墨作为一种外加组分,不仅能有效干扰可见光和红外电磁波,也兼具微波范围。后来各国都投入了人力物力研究复合烟幕[1][2]。

随着纳米科学的发展和 innovation,基于纳米技术平台,开发出了许多复合材料,而在众多组分纳米材料中,核壳结构纳米粒子因其多功能性、低成本、可调性、稳定性、分散性、生物相容性和可控性,在电子、光学、磁学和催化等领域引起了越来越多的研究关注。目前,通过构建具有核壳结构的复合材料或者进行粒子表面修饰来调节单一材料的电磁响应特性是一种广泛使用和可行的方法[3][4][5],使介电损耗材料和磁损耗材料相结合来拓宽材料的干扰频谱成为了可能[6][7]。

碳质材料作为一种典型的介电损耗材料,具有优异的可见光和红外消光性能[8][9][10],是目前最为有效的红外干扰材料之一。而铁氧体由于其在微波频段具有巨大的磁损耗,多年来一直被用作微波吸收材料[11][12][13]。其中,尖晶石型铁氧体如 Fe₃O₄ 的制备工艺十分成熟且成本低廉,能够实现大规模生产,在生物、医药、催化领域有广泛运用。因此,以碳材料包覆 Fe₃O₄ 等铁氧体形成核壳结构的纳米粒子,有望在继承碳的优良红外消光性能的同时,兼具微波衰减特性。目前,这类复合材料如 Fe₃O₄/C 和 Fe₃O₄/SiO₂/C 等在许多领域都有潜在的应用,如电池[14][15]、微波吸收[16][17][18]、催化[19][20]、吸附和分离[21][22][23]、生物传感器[24]等,但其红外消光特性少见报道。

因此本文合成了 Fe₃O₄@SiO₂@C 纳米复合粒子,其中 SiO₂ 层的作用是防止 Fe₃O₄ 粒子在后续合成步

骤中聚集和被氧化。此外,研究了样品的微波吸收和红外消光性能。据报道[11], Fe_3O_4 涂层厚度为 2 mm 时,其反射损耗在 11.8~13.3 GHz 范围内低于-10 dB,在 12.5 GHz 处达到最小值-14 dB。由于核壳界面的阻抗匹配效应,此处碳层的引入拓宽了复合材料的电磁干扰带,提高了其微波吸收性能,优于报道的纯 Fe_3O_4 。

2. 实验与仿真

2.1. 试剂与仪器

氯化铁(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 乙酸钠(NaAc), K30-聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 柠檬酸钠(Na_3Cit), 乙二醇(EG), 聚丙烯酸(PAA), 乙醇, 正硅酸乙酯(TEOS), 间苯二酚, 甲醛(37 wt%)和氨水(28 wt%), 以上试剂从阿拉丁试剂(上海)有限公司购买,可直接使用而无需进一步提纯处理。傅里叶变换红外光谱仪(FTIR Bruker, Equinox55), 透射电子显微镜(TEM, Hitachi H9500), 矢量网络分析仪(Agilent HP8722ES)。

2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 纳米粒子合成

1) 根据溶剂热法合成单分散的 Fe_3O_4 纳米粒子[25]。将 0.811 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 g 乙酸钠、2 g 聚乙烯吡咯烷酮和 1 g 柠檬酸钠通过超声处理溶解在 20 mL 的乙二醇中。超声 15 min 后,将前体溶液转移到 25 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,放置于马弗炉保持 200°C 反应 12 h。自然冷却至室温后,用磁铁收集黑色残留物,分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次,以除去表面活性剂和其它杂质。所得样品在 50°C 的真空烘箱中干燥 12 h。

2) 为防止 Fe_3O_4 纳米粒子团聚和氧化,利用 Stöber 法在 Fe_3O_4 纳米粒子表面包覆一层 SiO_2 [26]。将 0.1 g 步骤(1)所制得样品和 1 g 聚丙烯酸分散在 200 mL 去离子水中,搅拌 24 h 进行表面改性。磁分离改性后的样品,用去离子水洗涤数次,并分散在 20 mL 去离子水中,与 400 mL 乙醇混合。向上述混合液加入 15 mL 氨水(28 wt%),超声处理 10 min 后,在室温下机械搅拌,缓慢加入 0.5 mL 正硅酸乙酯,反应 12 小时后,磁分离收集所得产物,然后用去离子水和乙醇洗涤几次,并在 60°C 的真空烘箱中干燥 12 h。

3) 采用原位聚合和高温碳化的方法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 纳米粒子。将 0.1 g 步骤(2)中干燥后的样品分散在 40 mL 的 PVP 水溶液(5 wt%)中,搅拌 24 小时后磁分离,将分离的产物分散于 60 mL 去离子水中,并加热至 60°C,分别注入 5 mL 间苯二酚溶液(20 g/L), 140 μL 甲醛溶液(37 wt%)和 200 μL 氨水(28 wt%),反应 2 h。然后磁分离收集 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ 样品,用水和乙醇各超声清洗 2 次后置于 60°C 真空烘箱中干燥 12 h。将干燥后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ 样品置于水平管式炉中,在 400°C 条件下通氮气煅烧 2 h,获得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 样品。

2.3. FDTD 计算

时域有限差分法(FDTD)被广泛用于计算不同类型的电磁学和光谱学问题[27] [28] [29]。本文对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 的消光计算借助了 Lumerical FDTD 的可视化模拟软件。模拟计算中边界条件设定为 PML 完全匹配层边界,假定边界波阻抗与相邻介质的波阻抗完全匹配,入射波能够无反射地穿过分界面。光源设定为 1~14 μm 全散射场平面波。具体的模拟步骤如下:

根据计算粒子尺寸,设定计算区域,为保证计算精度,计算域边界尺寸需大于最大入射波长的 1/2;利用 mesh order 设定粒子结构与尺寸;确定 Yee 元胞剖分尺寸 0.025 μm ;设定输出检测监视器,检测粒子周围的散射波功率流密度和入射波功率流密度;开始迭代计算;根据光散射理论[30],计算消光效率 Q_{ext} 、散射效率 Q_{sca} 和吸收效率 Q_{abs} ,即:

$$Q_{ext} = \left[\frac{2}{x^2} \right] \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1)$$

$$Q_{sca} = \left[\frac{2}{x^2} \right] \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right) \quad (2)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \quad (3)$$

其中, a_n 和 b_n 为散射系数, $x = 2\pi r/\lambda$ 为粒子的尺寸参数, r 为核壳粒子外半径, λ 为入射平面电磁波波长。

3. 结果与讨论

3.1. 成分与形貌结构分析

傅里叶红外光谱分析(FTIR)通常用于有机组分的分析,但是 SiO_2 和 Fe_3O_4 均在红外波段有特征吸收峰,借助 FTIR 可以获知并确认材料的组分。如图 1, 曲线 a, b 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ 粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 粒子的红外吸收光谱。可以看出二者在 1082 cm^{-1} 处 Si-O 键的伸缩振动峰和 572 cm^{-1} 处 Fe_3O_4 晶格振动峰均很显著,而高温碳化后两者的光谱也具有较为明显的区别,曲线 b 已经没有了曲线 a 在 $650\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 处的苯环 C-H 面外弯曲振动区的峰值,以及 1220 cm^{-1} 附近的苯酚基和 1630 cm^{-1} 附近羟基的特征峰,表明高温碳化反应比较完全。

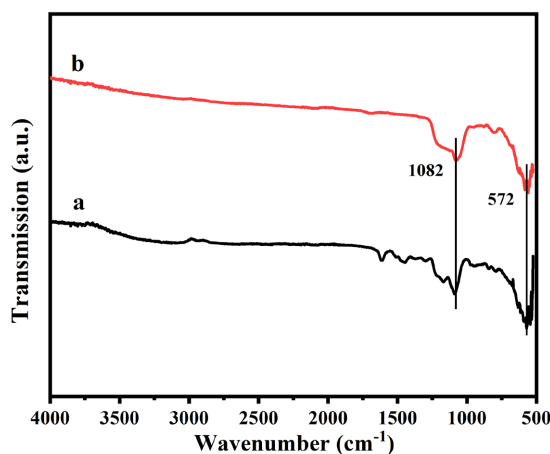


Figure 1. The FTIR spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ (curve a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ (curve b) nanoparticles

图 1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ (曲线 a) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ (曲线 b) 的 FTIR 光谱图

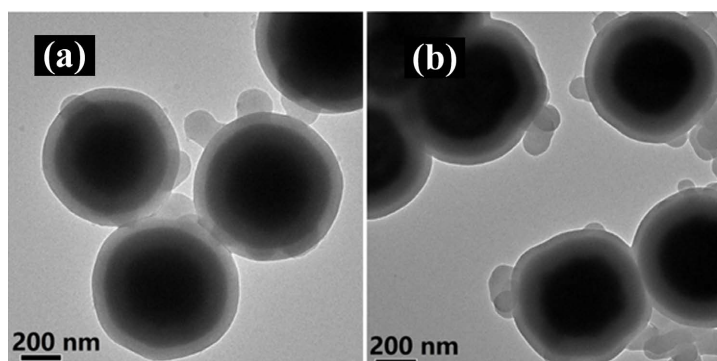


Figure 2. TEM images of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$

图 2. (a), (b) 分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{PF}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 的 TEM 图

图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PF}$ 样品和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 样品的 TEM 图。可以看出, 两者均具有明显的三层核壳结构。最内层的 Fe_3O_4 核呈深黑色, 直径为 400~500 nm, SiO_2 内层呈深灰色, 厚度为 90~120 nm。从图 2(a)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PF}$ 粒子最外层的酚醛树脂(PF)均匀完整, 仅在表面有少量的自成核现象。这是由于反应物间苯二酚与甲醛均具有很好的水溶性, 但反应产物酚醛树脂为高分子有机材料, 其亲水性并不佳, 因此在亲水性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 粒子表面进行包覆时, 采用了同为高分子有机物的 PVP 对粒子进行表面改性, 使反应中生成的 PF 能够在粒子表面均匀附着, 避免制备的 PF 在粒子表面和溶液中独立成核, 其过程如图 3 所示。图 2(b)为高温热解后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 粒子的 TEM 图, 碳层的厚度约为 55 nm。对比图 2(a)和图 2(b)可以发现, PF 层在碳化过程中略有收缩, 这是由于高温碳化过程中 PF 脱水塌缩造成的。

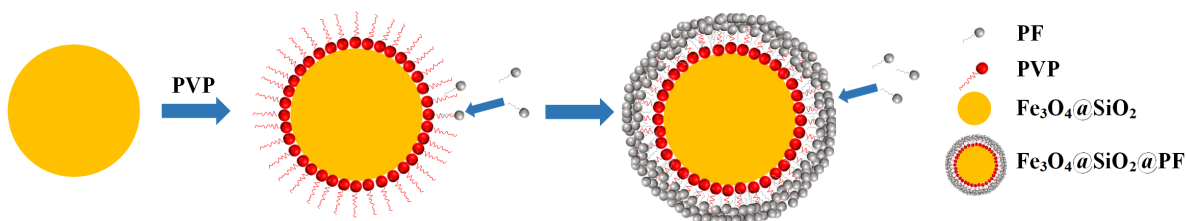


Figure 3. Schematic of the process for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ coated by PF after the PVP functionalization

图 3. PVP 改性后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 包覆 PF 的示意图

3.2. 微波吸收特性

材料的微波吸收性能与其主要电磁参数即相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon'_r - j\epsilon''_r$)和相对复磁导率($\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r$)密切相关, 与光频段相类似, 微波频段材料的复介电常数和复磁导率的实部代表了材料对与电能和磁能的存储能力, 而虚部则代表了对于电能和磁能的损耗性能。在本研究中, 核壳粒子由磁性的 Fe_3O_4 核、非磁性的 SiO_2 内层和 C 层组成。 Fe_3O_4 具有磁损耗和介电损耗特性, 而碳是微波应用中典型的介电损耗材料。通过核壳结构的构建, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米粒子有望展现出优异的电磁吸收性能。

图 4 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 核壳粒子在 1~18 GHz 电磁参数。测试样品厚度为 2 mm, 样品粉末和蜡复合材料比为 60%。如图 4(a)所示, 由于高频频散效应, 复介电常数的实部(ϵ'_r)随着频率的增加呈波动下降趋势。此外, 图 4(b)显示复介电常数的虚部(ϵ''_r)从 1 GHz 时的 4.19 下降到 6 GHz 时的 2.7, 在 6~12 GHz 之间出现较小的波动, 之后在 12~18 GHz 范围内逐渐增加。从图 4(c)可以看出, 随着频率的增加, 复磁导率的实部(μ'_r)从最大值下降到 1.0 附近。图 4(d)显示, 虚部(μ''_r)在 1~18 GHz 频带内都很低, 在 4 GHz 附近具有最大值。

根据传输线理论, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 的反射损耗($R(\text{dB})$)可由以下公式计算[31],

$$R(\text{dB}) = 20\pi \lg |Z_{in} - 1/Z_{in} + 1| \quad (4)$$

$$Z_{in} = (\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh \left[j(2\pi fd/c)(\mu_r\epsilon_r)^{1/2} \right] \quad (5)$$

其中, Z_{in} 表示以金属为背衬时, 微波吸收层的归一化输入阻抗。 c 是电磁波在真空中的速度, f 代表电磁波的频率, d 是指吸收体样品的厚度, 为 2 mm。

在 1~18 GHz 的频率范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合材料的反射损耗如图 5 所示。可以看出, 反射损耗在 12~16 GHz 范围内低于 -10 dB, 在 13 GHz 处具有最小值 -21 dB, 表明核壳粒子在高频区域具有良好的电磁吸收性能。由于铁氧体的高磁损耗和碳的高介电损耗特性, 二者协同作用导致相比于纯材料, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 具有优异的电磁吸收性能[11] [16]。

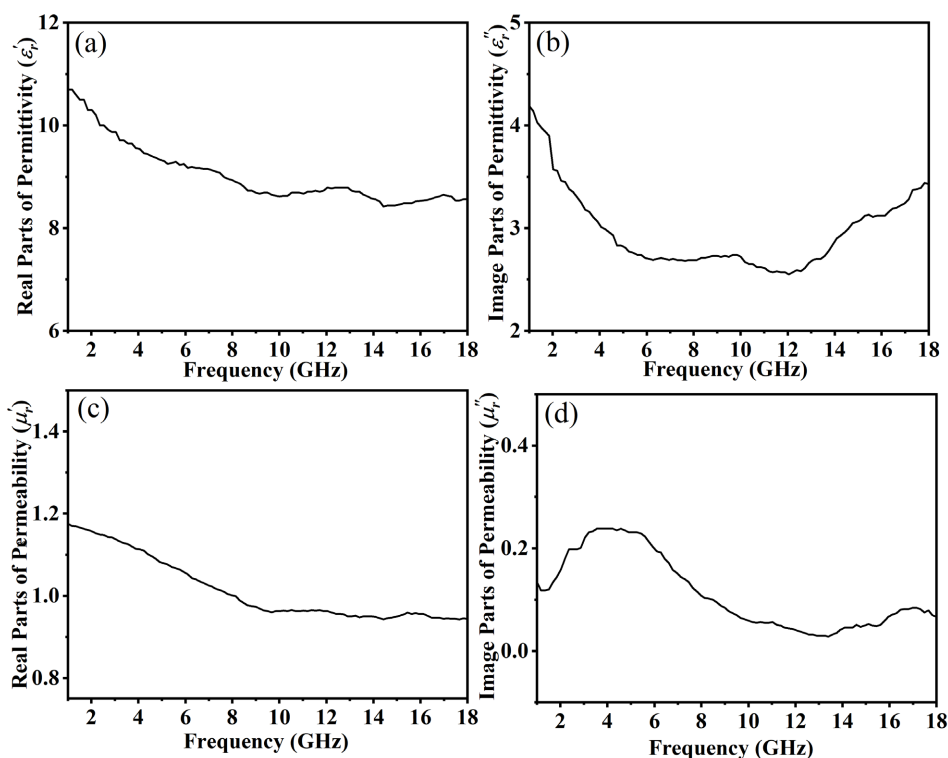


Figure 4. Frequency dependence of the (a) real part ϵ_r' and (b) imaginary part ϵ_r'' of the complex permittivity, the (c) real part μ_r' and (d) imaginary part μ_r'' of the complex permeability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$

图 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 复介电常数的(a) 实部 ϵ_r' 和(b) 虚部 ϵ_r'' 及复磁导率的(c) 实部 μ_r' 和(d) 虚部 μ_r'' 随频率的变化曲线

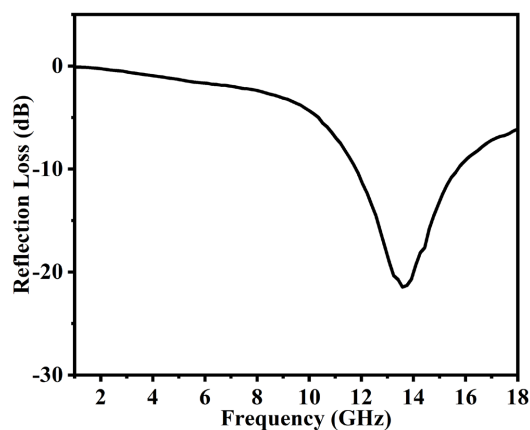


Figure 5. The microwave reflection loss of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ composites in 1~18 GHz

图 5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 在 1~18 GHz 内的反射损耗

3.3. 红外消光性能

为了研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 纳米粒子的红外消光性能, 利用 FDTD 方法计算了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{C}$ 纳米球形粒子在 1~14 μm 波长范围内的红外消光效率因子、吸收效率因子和散射效率因子。基于实验制备的

$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ 纳米粒子的结构和尺寸, 设定了模拟计算核壳粒子的尺寸。将 Fe_3O_4 核直径和 SiO_2 层厚度分别设定为 500 nm 和 50 nm, 则 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 的直径固定为 600 nm, 接近实验结果。根据实验制备样品 C 层的厚度约为 55 nm, 设定核壳粒子 C 层厚度为 30 nm, 45 nm 和 60 nm, 因此模拟计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ 的直径为 660 nm, 690 nm 和 720 nm。由于碳材料在红外波段具有优异的消光性能, 因此计算 700 nm 纯碳球的消光参数作为对照。电磁参数是波长的函数, 计算中所使用材料的复折射率数据引自文献[32]和数据库[33]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ 红外消光计算结果如图 6 所示, Q_{abs} 、 Q_{sca} 和 Q_{ext} 分别表示粒子的吸收效率、散射效率和消光效率, 其值与粒子几何截面的乘积即为粒子的吸收、散射和消光截面。从图 6(a)可以看出, 700 nm C 球的吸收效率曲线和散射效率曲线在 3 μm 附近有一个交点, 在交点之前, Q_{abs} 曲线在 Q_{sca} 曲线下方, 且有两个共振吸收峰和散射峰, 在交点之后, 情况恰好相反, 且两条曲线从第二个峰值开始, 随着波长增加到 14 μm , 吸收效率和散射效率由急剧减小到平缓减小。还可以发现, 随着波长增加, 在 8 μm 附近散射效率开始趋于 0, 而吸收效率在 14 μm 处为 0.1。表明在近红外波段(1~3 μm), 700 nm C 球的散射性能优于吸收性能, 两者对消光效率都有较大贡献, 在中远红外波段吸收性能优于散射性能, 并且在远红外波段(8~14 μm), 几乎没有红外散射, 同时红外吸收也很弱, 说明中远红外波段的消光能力主要取决于 C 球的红外吸收。这是因为在没有特征共振的情况下, 电磁波发生衍射绕过粒子的概率随着波长的增加而增加。

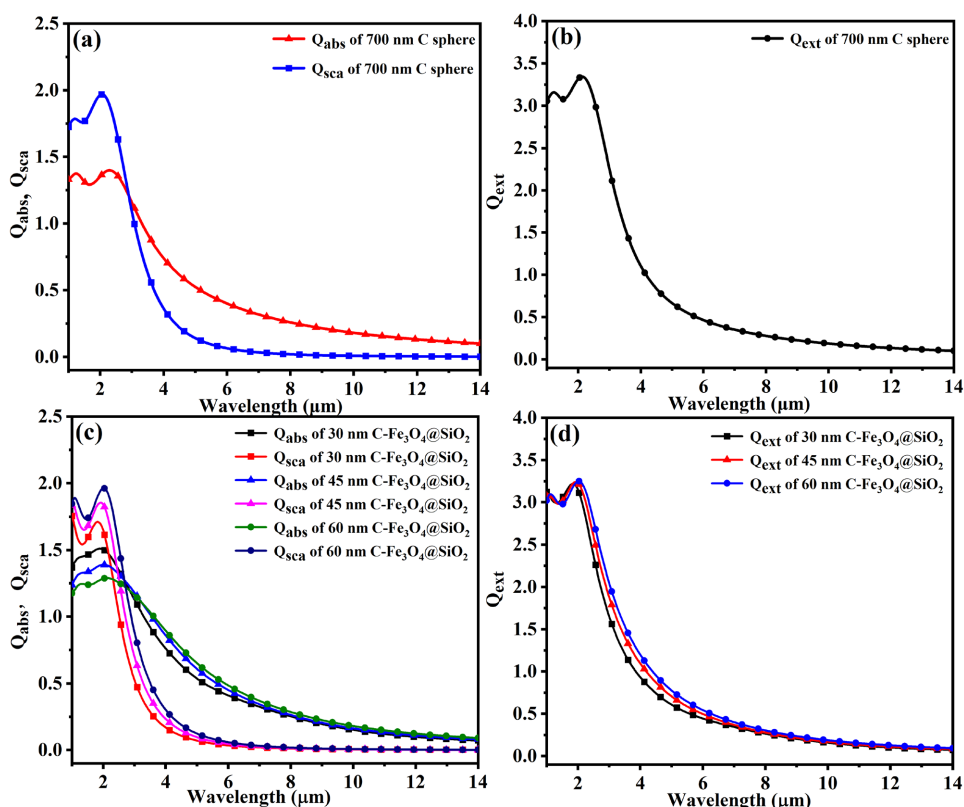


Figure 6. Absorption, scattering and extinction efficiency factor curves in 1~14 μm wavelength of (a), (b) 700 nm diameter carbon microspheres and (c), (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ nanoparticles with a 600 nm $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ coated by 30 nm, 45 nm and 60 nm C layers

图 6. 1~14 μm 波长范围内的吸收, 散射和消光效率: (a), (b) 700 nm 碳球; (c), (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ 直径为 600 nm, C 层厚度为 30 nm, 45 nm 和 60 nm 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@C$ 粒子

观察图 6(c)发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 的散射效率和吸收效率曲线的变化趋势与图 6(a)曲线非常相似。随着 C 壳厚度的增加, Q_{sca} 曲线在 1~14 μm 波长范围内向上移动, 峰值从 1.7 增加至 2.0, 且发生红移, 表明粒径的增加有利于提高粒子的散射性能, 在中低红外频段较为明显; 而 Q_{abs} 曲线两两相交, 在交点之前, 吸收效率随着 C 壳厚度的增加而下降, 峰值从 1.5 降至 1.3 且略微蓝移, 在交点之后至 14 μm 波长范围内, 随着 C 壳厚度的增加, Q_{abs} 曲线反而上移。表明 C 层厚度(30~60 nm)对不同光谱范围的红外吸收有不同甚至相反的贡献, 反映了材料结构尺寸对电磁波响应影响的复杂性。在 8~14 μm 范围内, 不同 C 层厚度的 Q_{sca} 和 Q_{abs} 曲线几乎重合, 这表明随着 C 层厚度增加(30~60 nm)对远红外光谱的消光效率贡献很小。

此外, 从图 6(d)可以看出, 随着 C 层厚度的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 核壳粒子的消光效率变化不明显, 尤其在峰值出现的波段, C 层厚度的改变引起散射和吸收对消光效率的竞争贡献。并且比较图 6(b)和图 6(d), 发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 的消光效率随着 C 层厚度的增加, 越来越接近纯 C 微球的消光曲线, 当 C 层厚度仅为 30 nm 时, 消光性能就已十分接近 700 nm 纯 C 微球。

因此, 从仿真计算的结果可以推测实验制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 粒子与同尺寸碳微球具有相近的红外消光性能。

4. 结论

本文基于原位聚合法和高温碳化法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 复合纳米粒子。由于铁氧体的磁损耗与碳组分的介电损耗协同作用, 纳米粒子具备优异的微波和红外干扰性能。反射损耗在 12~16 GHz 范围内低于 -10 dB, 在 13 GHz 达到最小值 -21 dB。FDTD 计算表明所制备的纳米粒子红外消光性能与同尺寸纯碳微球几乎相同。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ 纳米粒子有望作为一种新型的红外干扰材料, 兼具微波干扰性能。

基金项目

国家自然科学基金(11672041)资助项目。

参考文献

- [1] Krone, U., Moller, K. and Shulz, E. (1997) Pyrotechnic Smoke Composition for Camouflage Purposes. US Patent No. US5656794A.
- [2] 关华. 抗红外/毫米波双模发烟剂技术研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学化工系, 2005.
- [3] Kamat, P.V. (2002) Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 7729-7744. <https://doi.org/10.1021/jp0209289>
- [4] Wang H., Daniel W.B., Peter N., and Naomi J.H. (2007) Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules. *Accounts of Chemical Research*, **40**, 53-62. <https://doi.org/10.1021/ar0401045>
- [5] Prodan, E., Radloff, C., Halas N.J. and Nordlander, P. (2003) A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science*, **302**, 419-422. <https://doi.org/10.1126/science.1089171>
- [6] Bober, K., Giles, R.H. and Waldman, J. (1997) Tailoring the Microwave Permittivity and Permeability of Composite Materials. *International Journal of Infrared & Millimeter Waves*, **18**, 101-123. <https://doi.org/10.1007/BF02677899>
- [7] Che, R.C., Peng, L., Duan, X., Chen, Q. and Liang, X. (2004) Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, **16**, 401-405. <https://doi.org/10.1002/adma.200306460>
- [8] Bond, T.C. and Bergstrom, R.W. (2006) Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*, **40**, 27-67. <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>
- [9] Pjesky, S.C. and Maghirang, R.G. (2011) Infrared Extinction Properties of Nanostructured and Conventional Particles. *Particulate Science and Technology*, **30**, 103-118. <https://doi.org/10.1080/02726351.2010.551801>
- [10] Duan, R., Cui, G.M., Zhu, Q.Z. and Li, B. (2017) The Radiation Property of Activated Carbon Particles in the Visible to Infrared Spectrum. *Solar Energy*, **157**, 667-671. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.028>

- [11] Jia, K., Rui, Z., Zhong, J. and Liu, X. (2010) Preparation and Microwave Absorption Properties of Loose Nanoscale Fe_3O_4 Spheres. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **322**, 2167-2171. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.003>
- [12] Li, S.C., Zhou, Z.N., Zhang, T.L., Jiang, G.T. and Su, R.Y. (2014) Synthesis and Characterization of Ag/ Fe_3O_4 Electromagnetic Shielding Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **358-359**, 27-31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.026>
- [13] Peng, Z.W., Hwang, J.Y. and Andriese, M. (2013) Microwave Power Absorption Characteristics of Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, **49**, 1163-1166. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2227775>
- [14] Zhou, G.M., Wang, D.W., Li, F., Zhang, L.L., Li, N., Wu, Z.S., Wen, L., Lu, G.Q. and Cheng, H.M. (2010) Graphene-Wrapped Fe_3O_4 Anode Material with Improved Reversible Capacity and Cyclic Stability for Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, **22**, 5306-5313. <https://doi.org/10.1021/cm101532x>
- [15] Wang, P., Gao, M.G., Pan, H.G., Zhang, J.L., Liang, C., Wang, J.H., Zhou, P. and Liu, Y.F. (2013) A Facile Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Composite with High Cycle Stability as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **239**, 466-474. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.073>
- [16] Du, Y.C., Liu, W.W., Qiang, R., Wang, Y., Han, X.J., Ma, J. and Xu, P. (2014) Shell Thickness-Dependent Microwave Absorption of Core-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 12997-13006. <https://doi.org/10.1021/am502910d>
- [17] Hou, Y.H., Yuan, H.L., Chen, H., Shen, J.H. and Li, L.C. (2017) Controlled Fabrication and Microwave Absorbing Mechanism of Hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Microspheres. *Science China Chemistry*, **60**, 740-747. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9001-5>
- [18] Huang, Y., Xing, W.J., Fan, J.L., Dai, J.X., Liu, Q., Hu, F. and Xu, G.L. (2020) Preparation and Microwave Absorption Properties of the Hollow $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ Composites with Core-Shell Structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **502**, 166543. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166543>
- [19] Xue, F.M., Yang, S.T., Jin, X.Y., Li, T.T., Wang, R.J., Liu, X.Y., Bai, Y.T., Chen, L.Y., Ming, Z. and Yang, H. (2016) One-Pot Modification of Fe_3O_4 to Prepare $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ Nanoparticles and Their Catalytic Activity in Fenton-Like Process for Dye Decolouration. *Micro. & Nano. Letters*, **11**, 675-679. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0179>
- [20] Liu, X.Y., Sun, C., Chen, L.Y., Yang, H., Ming, Z., Bai, Y.T., Feng, S.C. and Yang, S.T. (2018) Decoloration of Methylene Blue by Heterogeneous Fenton-Like Oxidation on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ Nanospheres in Neutral Environment. *Materials Chemistry and Physics*, **213**, 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.032>
- [21] Shi, Z.N., Xu, C., Lu, P., Fan, L., Liu, Y.N., Wang, Y.X., Liu, L. and Li, L. (2018) Preparation and the Adsorption Ability of Thiolated Magnetic Core-Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{C-SH}$ for Removing Hg^{2+} in Water Solution. *Materials Letters*, **225**, 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.098>
- [22] Maddah, B., Sabouri, A. and Hasanzadeh, M. (2017) Magnetic Solid-Phase Extraction of Oxadiazon and Profenofos from Environmental Water Using Magnetite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-C-18}$ Nanoparticles, *Journal of Polymers and the Environment*, **25**, 770-780. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0859-3>
- [23] Xie, H.J., Wu, Z.L., Wang, Z.Y., Lu, J.M., Li, Y.Z., Cao, Y.L. and Cheng, H. (2020) Facile Fabrication of Acid-Resistant and Hydrophobic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{C}$ Magnetic Particles for Valid Oil-Water Separation Application. *Surfaces and Interfaces*, **21**, Article ID: 10065. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100651>
- [24] Kaushik, A., Khan, R., Solanki, P.R., Pandey, P., Alam, J., Ahmad, S. and Malhotra, B.D. (2008) Iron Oxide Nanoparticles-Chitosan Composite Based Glucose Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, 676-683. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.06.032>
- [25] Chen, Y.P., Zhang, J.G., Wang, Z.X. and Zhou, Z.N. (2019) Solvothermal Synthesis of Size-Controlled Monodispersed Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Applied Sciences*, **9**, Article No. 5157. <https://doi.org/10.3390/app9235157>
- [26] Chen, Y.P., Li, S.C., Wei, X.B., Tang, R.Z. and Zhou, Z.N. (2018) Infrared Extinction and Microwave Absorption Properties of Hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ Nanospheres Synthesized via a Facile Seed-Mediated Growth Route. *Nanotechnology*, **29**, Article ID: 375703. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aace23>
- [27] Livesey, M., Stack, J.F., Costen, F., Nanri, T., Nakashima, N. and Fujino, S. (2012) Development of a CUDA Implementation of the 3D FDTD Method. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, **54**, 186-195. <https://doi.org/10.1109/MAP.2012.6348145>
- [28] Zhang, L.S., Zhao, F., Li, Z.P., Fang, Y. and Wang, P.J. (2016) Tailoring of Localized Surface Plasmon Resonances of Core-Shell Au@Ag Nanorods by Changing the Thickness of Ag Shell. *Plasmonics*, **11**, 1511-1517. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0204-7>
- [29] Chen, M.J., He, Y.R., Wang, X.Z. and Hu, Y.W. (2018) Complementary Enhanced Solar Thermal Conversion Performance of Core-Shell Nanoparticles. *Applied Energy*, **211**, 735-742. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.087>

- [30] Bohren, C.F. and Huffman, D.R. (1983) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, 99-103.
- [31] Chikazumi, S. (1997) *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press, Oxford, 68.
- [32] Schlegel, A., Alvarado, S. and Wachter, P. (1979) Optical Properties of Magnetite (Fe_3O_4). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **12**, 1157-1164. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/6/027>
- [33] Polyanskiy, M.N. (2016) Refractive Index Database. <https://refractiveindex.info>