

过渡金属及其氧化物复合结构的组成和形貌对电磁波吸收性能的影响

林媛

指导教师

江智渊

教授

谢兆雄

教授

郑兰荪

教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520120153494

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

过渡金属及其氧化物复合结构的组成和形貌对电磁波  
吸收性能的影响

Controlled Synthesis and their Electromagnetic Wave  
Absorption Performance of the Transition Metal and Metal  
oxides Composites

林媛

指导教师姓名: 江智渊 教授  
谢兆雄 教授  
郑兰荪 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2015 年 07 月

论文答辩日期: 2015 年 09 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

年 月



**Controlled Synthesis and their Electromagnetic Wave  
Absorption Performance of the Transition Metal and Metal  
oxides Composites**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Yuan Lin

Supervised by

Prof. Zhi-Yuan Jiang & Zhao-Xiong Xie & Lan-Sun Zheng

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

July, 2015

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

# 目 录

|   |           |
|---|-----------|
| 摘 要.....  | I         |
| Abstract.....   | III       |
| <b>第一章 绪论 .....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 复合吸波材料的研究意义 .....   | 1         |
| 1.2 吸波材料的研究现状 .....   | 1         |
| 1.3 电磁波理论 .....   | 7         |
| 1.4 吸波材料的基本原理 .....   | 9         |
| 1.5 本论文的选题背景与研究内容 .....   | 23        |
| 参考文献 .....  | 25        |
| <b>第二章 磁性金属 Co, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的结构和形貌对吸波性能的影响.....</b>                        | <b>29</b> |
| 2.1 前言.....   | 29        |
| 2.2 实验部分 .....  | 30        |
| 2.3 结果与讨论 .....   | 31        |
| 2.4 本章小结 .....  | 48        |
| 参考文献 .....  | 49        |
| <b>第三章 形貌对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/石墨烯体系的有效介电常数和磁导率的影响.....</b> | <b>51</b> |
| 3.1 前言.....   | 51        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2 实验部分 .....  | 52         |
| 3.3 结果与讨论 .....   | 53         |
| 3.4 本章小结 .....  | 66         |
| 参考文献 .....  | 67         |
| <b>第四章 (Ni,Co)<sub>x</sub>(Ni,Co)<sub>1-x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/石墨烯复合结构的合成和吸收性能</b><br>..... | <b>69</b>  |
| 4.1 前言.....   | 69         |
| 4.2 实验部分 .....  | 69         |
| 4.3 结果与讨论 .....   | 71         |
| 4.4 本章小结 .....  | 85         |
| 参考文献 .....  | 86         |
| <b>第五章 空心钴微米球的合成及吸波性能研究</b> .....   | <b>88</b>  |
| 5.1 前言.....   | 88         |
| 5.2 实验部分 .....  | 88         |
| 5.3 结果与讨论 .....   | 89         |
| 5.4 本章小结 .....  | 100        |
| 参考文献 .....  | 101        |
| <b>第六章 三维空心网状 CoFe 基复合材料的制备和吸波性能的研究</b> ....<br>.....   | <b>103</b> |
| 6.1 前言.....   | 103        |
| 6.2 实验部分 .....  | 104        |
| 6.3 结果与讨论 .....   | 105        |
| 6.4 本章小结 .....  | 117        |
| 参考文献 .....  | 118        |



|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第七章 总结与展望 .....      | 120 |
| 附录 在学期间发表的主要论文 ..... | 122 |
| 致谢.....              | 123 |

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Table of Contents

|   |            |
|---|------------|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....  | <b>I</b>   |
| <b>Abstract in English</b> .....  | <b>III</b> |
| <b>Chapter I Introduction</b> .....   | <b>1</b>   |
| 1.1 Importance of Microwave Absorption Materials.....   | 1          |
| 1.2 Current Research Interests .....  | 1          |
| 1.3 Mechanism of Electromagnetic Wave.....  | 7          |
| 1.4 The Microwave Absorption Theory .....   | 9          |
| 1.5 Background and Research Contents .....  | 23         |
| References .....  | 25         |
| <b>Chapter II The Structure and Morphology of Co, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites for their Absorption Properties</b> .....   | <b>29</b>  |
| 2.1 Introduction .....  | 29         |
| 2.2 Experimental Section.....   | 30         |
| 2.3 Results and Discussion.....   | 31         |
| 2.4 Conclusion .....  | 48         |
| References .....  | 49         |
| <b>Chapter III Morphology-dominant Effective Complex Permittivity and Permeability of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene Composites</b> ..... | <b>51</b>  |
| 3.1 Introduction.....   | 51         |
| 3.2 Experimental Section.....   | 52         |
| 3.3 Results and Discussion.....   | 53         |
| 3.4 Conclusion .....  | 66         |
| References .....  | 67         |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>Chapter IV Facile Synthesis and Enhanced Microwave Absorption Performance of (Ni,Co)@<math>(\text{Ni,Co})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4</math>/graphene Composites .....</b> | <b>69</b>  |
| 4.1 Introduction.....  | 69         |
| 4.2 Experimental Section.....  | 69         |
| 4.3 Results and Discussion.....  | 71         |
| 4.4 Conclusion .....   | 85         |
| References .....   | 86         |
| <b>Chapter V Synthesis and Microwave properties of Hollow Cactus-like Co Microshpere .....</b>   | <b>88</b>  |
| 5.1 Introduction.....  | 88         |
| 5.2 Experimental Section.....  | 88         |
| 5.3 Results and Discussion.....  | 89         |
| 5.4 Conclusion .....   | 100        |
| References .....   | 101        |
| <b>Chapter VI The Microwave Absorption Performance of Hollow CoFe-based Composites .....</b>   | <b>103</b> |
| 6.1 Introduction.....  | 103        |
| 6.2 Experimental Section.....  | 104        |
| 6.3 Results and Discussion.....  | 105        |
| 6.4 Conclusion .....   | 117        |
| References .....   | 118        |
| <b>Chapter VII Summary and Outlook.....</b>  | <b>120</b> |
| <b>Apperndix: List of Pubications.....</b>   | <b>122</b> |
| <b>Acknowledgments .....</b>   | <b>123</b> |

## 摘要

设计合成具有“质量轻，厚度薄，频率宽，吸收强”的吸波材料是相关领域的研究热点。许多材料具有较好的微波吸收性能，但单一的微波吸波材料往往只能在较窄的频率范围内有强吸收。而纳米复合物、异质结构等复合体系在保留不同组分固有性质的同时还可能有利于满足微波阻抗匹配的条件。增加的界面结构也有利于提升电荷极化和改善磁性，并影响复合体系的有效介电常数和磁导率，从而提升材料的微波吸收性能。因而本文以 Co 基纳米复合体系的构筑与性能研究为主线，制备了多种纳米复合材料，考察了化学组分、样品形貌等对复合材料的微波吸收性能的影响，主要内容如下：

1、形貌和组成对 Co、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸波性能的影响。以水热法制备片状、花状等多种形貌的 Co(OH)<sub>2</sub> 前驱物，通过不同的气氛煅烧获得系列 Co、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米结构，研究了组成与形貌对微波吸收性能的影响。三元混合物 Co/CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系的有效频带可以达到 7 GHz，其最大吸收可以达到 -61 dB。结果表明由片状结构构成的三维花状结构的体系有利于电磁波的进入，当金属钴颗粒存在于花状氧化物内部时，可以有效避免趋肤效应，提升材料的微波吸收性能。

2、形貌对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene 体系的介电常数和磁导率的影响。利用水热法合成四种形貌的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，它们的形貌分别是星状、海胆、花片状以及空心的六方片状结构。四种形貌的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品的电磁参数结果表明它们的介电常数差异大。将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和非磁性石墨烯复合，Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 带/石墨烯样品厚度为 1.5 mm 时，反射损失在 14.56 GHz 达到 -25.7 dB，频带宽度达到 6.5 GHz。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 片/石墨烯的样品厚度为 2.0 mm 时，在 8.88 GHz 达到 -18.3 dB。

3、链状结构的组成对电磁波吸波性能的影响。采用溶剂热和空气氧化部分金属的方法合成 (Ni,Co)@Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, (Ni,Fe)@Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, (Co,Fe)@Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 和 (Ni,Co)@(Ni,Co)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 等系列金属@金属氧化物的核壳链状结构。测试表明，(Ni,Co)@(Ni,Co)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 核壳链状结构的微波吸收性能高于其他三种链状结构。同时通过与少量石墨烯的混合，得到的 (Ni,Co)@(Ni,Co)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/graphene 复合体系的微波吸收性能得到进一步改善，其反射损失最小值是在 8.48 GHz，可以达

到-30.34 dB; 它的厚度是 2 mm 时, 有效吸收频宽约为 7 GHz (9.12-16.08 GHz)。

4、空心结构的表面形貌和组成对吸波频带宽度的影响。在乙醇溶剂中醋酸钴分解, 可以得到空心的钴微米球样品。钴微米球的粗糙表面可以改变电磁波的入射位点。由于表面的粗糙程度不同导致样品的最佳吸收峰的频率发生位移。除此之外, 使用凝胶-溶胶-煅烧法合成空心的 CoFe 合金和 FeCo/Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 复合体系。最佳的 FeCo/Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 复合样品的频带宽度可以达到 6.24 GHz, 当样品的厚度是 1.5 mm 时, 反射损失在 17.44 GHz 可以达到-32.67 dB。

关键词: 介电常数, 磁导率, 形貌, 电磁波吸收。

## Abstract

Designed fabrication of electromagnetic (EM) wave absorption materials in terms of light mass, thickness, wide range and strong absorption have been attracting attention in both commercial and military applications. Because pure as a absorption material is suffering from narrow bandwidth, much new researches have focused on constructing nanocomposites, heterostructures or hybrid nanostructure, which may become a desired material to meet the demand of impedance matching. Compared to pure, composites displayed improved EM absorption performance, which is due to the enhanced reflection and scattering in the interface. Herein, controlled structure and morphology of Co-based composites were employed as the EM absorber.

1、 The effect of structure and morphology of Co, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for their EM absorption properties. Co(OH)<sub>2</sub> microstructures with plates and flowers were synthesized via a hydrothermal process. After calcining in different atmosphere, Co, CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microstructures formed. The maximum reflection loss (RL<sub>max</sub>) value of flower-like Co/CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sample is -61 dB and the effective frequency range reaches 7 GHz. It suggests that these flower-like CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> structure can significantly enhance the performance of EM absorption of Co/ CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

2、 Dependency of effective permittivity and permeability on structure and morphology of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites. A series of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with various morphologies such as stars, urchins, plates and hollow structures were synthesized via a facile hydrothermal method and calcination in air, which could be easily achieved by adjusting the temperature and reaction time. The surface architecture plays an important role in improving the RL of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites (-25.7 dB at 14.56 GHz for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> urchins/graphene and -18.3 dB at 8.88 GHz for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> plates/graphene).

3、 The controlled chain structures for EM wave absorption property. A series of metal@metal oxides hybrid structures: (Ni,Co)@(Ni,Co)<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, Ni@Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>,

$\text{Co}@Co_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  and  $(\text{Ni},\text{Co})@\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , were synthesized via a solvothermal synthesis and partial oxidation process.  $(\text{Ni},\text{Co})@(\text{Ni},\text{Co})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  chains have best microwave absorption performances among these hybrid structures. For a composition of  $(\text{Ni},\text{Co})@(\text{Ni},\text{Co})_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{graphene}$ , the effective absorption frequency ( $\text{RL} < -10\text{dB}$ ) range can be achieved about 7 GHz and the strongest RL value is  $-30.34\text{ dB}$  at 8.48 GHz.

4、Design of surface architecture and hollow porous Co-based structure with enhanced microwave absorbing properties. The cobalt acetate is turned into Co microsphere in ethanol. The hierarchical architectures of Co microsphere provide more incident active site, which changed the frequency of  $\text{RL}_{\text{max}}$  value. Moreover, CoFe alloys and  $\text{FeCo}/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  composites were synthesized by sol-gel method combination of calcination. The effective frequency range of  $\text{FeCo}/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  composites can reach 6.24 GHz and their  $\text{RL}_{\text{max}}$  value is  $32.67\text{ dB}$  at 17.44 with the thickness of 1.5 mm.

**Keywords:** permittivity, permeability, morphology, microwave absorption properties.



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库