

不同结构磁性四氧化三铁纳米材料的 介电特性和微波吸收性能

王殿杰, 侯志灵

(北京化工大学 数理学院, 北京 100029)

摘 要: **目的** 研究不同的纳米结构对 Fe_3O_4 纳米材料微波吸收性能的影响。**方法** 采用水热法和高温碳热还原法, 获得了纳米纺锤体、纳米管和开口空心球结构的三种磁性 Fe_3O_4 纳米材料, 采用 XRD、SEM 和矢量网络分析仪研究了其物相、形貌和电磁特性。**结果** 在这三种结构纳米 Fe_3O_4 材料中, 空心球结构具有最小的介电常数和最高的波阻抗匹配系数, 其磁损耗表现出双共振特性, 且在 7.5~14.3 GHz 范围内, Fe_3O_4 开口空心球的衰减系数明显高于另外两种结构的 Fe_3O_4 纳米材料, 有利于拓宽材料的微波吸收带宽。在 1.8~3.0 mm 厚度范围内, Fe_3O_4 开口空心球的反射损耗带宽均大于其他两种结构, 在 2.2 mm 厚度下达到了 5.0 GHz 的有效吸收带宽 (90% 吸收), 覆盖的频率范围为 7.3~12.3 GHz。**结论** Fe_3O_4 开口空心球由于特殊的结构而产生的双磁共振特性, 增强了材料的微波衰减能力和阻抗匹配特性, 其微波吸收能力明显优于纳米纺锤体和纳米管。经过超结构设计, 可以实现宽带微波吸收。

关键词: 四氧化三铁; 阻抗匹配; 介电特性; 微波吸收; 宽带吸收

中图分类号: O441.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)02-0061-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.007

Dielectric Properties and Microwave Absorption Properties of Magnetic Ferroferric Oxide Nanocomposites with Different Structures

WANG Dian-jie, HOU Zhi-ling

(School of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effects of different nano-structures on the microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanomaterials. The magnetic Fe_3O_4 nanomaterials with the morphologies of nanospindles, nanotubes and opened-hollow spheres were obtained by hydrothermal method and carbothermal reduction method. The phase, morphology and electromagnetic properties of the materials were tested by XRD, SEM and vector network analyzer. Among the Fe_3O_4 composites with three

收稿日期: 2019-08-03; 修订日期: 2019-12-27

Received: 2019-08-03; Revised: 2019-12-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51132002); 北京化工大学学科建设基金 (XK1702)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51132002), BUCT Fund for Disciplines Construction (XK1702)

作者简介: 王殿杰 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为吸波材料。

Biography: WANG Dian-jie (1994—), Male, Master, Research focus: absorbing materials.

通讯作者: 侯志灵 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米吸波复合材料、多铁性纳米材料和高介电常数材料。邮箱: houzl@mail.buct.edu.cn

Corresponding author: HOU Zhi-ling (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: nano-absorbent composites, multiferroic nanomaterials and high dielectric constant materials. E-mail: houzl@mail.buct.edu.cn

引文格式: 王殿杰, 侯志灵. 不同结构磁性四氧化三铁纳米材料的介电特性和微波吸收性能[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 61-67.

WANG Dian-jie, HOU Zhi-ling. Dielectric properties and microwave absorption properties of magnetic ferroferric oxide nanocomposites with different structures[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 61-67.

morphologies, opened-hollow spheres exhibited the smallest dielectric constant and the highest impedance matching coefficient, and its magnetic loss exhibited two resonance peaks, and the attenuation coefficient of the Fe_3O_4 opened-hollow spheres was significantly higher than the other two Fe_3O_4 nanomaterials in the frequency range of 7.5~14.3 GHz, which were beneficial for widening the microwave absorption bandwidth. The reflection loss bandwidth of the Fe_3O_4 opened-hollow spheres was larger than the other two structures in the thickness range of 1.8~3.0 mm, achieving a qualified absorption bandwidth of 5.0 GHz (90% absorption) covering from 7.3 to 12.3 GHz at the thickness of 2.2 mm. The double magnetic resonances of the Fe_3O_4 opened-hollow spheres enhance the microwave attenuation and impedance matching characteristics of the material. The microwave absorption capacity of the opened-hollow spheres is significantly better than nanospindles and nanotubes. Through the design of superstructure, the microwave absorption by bandwidth can be realized.

KEY WORDS: Fe_3O_4 ; impedance matching; dielectric property; microwave absorption; broadband absorption

随着现代通信技术的发展,电磁波在无线设备中的广泛使用导致了越来越严重的电磁干扰和电磁污染问题^[1-5]。因此电磁波的吸收和屏蔽在人体防护、信息安全以及电子对抗方面尤为重要^[6-8]。特别是多频段雷达技术和器件集成化的发展和应用,对于轻薄宽频带电磁波吸收材料的需求更显迫切^[9]。磁性纳米材料由于其较高的磁导率,更易于达成与空气之间的阻抗匹配,对降低吸波材料涂层的厚度和拓宽吸波带宽有积极作用,已经成为在雷达波段实现电磁波吸收的首选材料。

吸波涂层与空气之间的阻抗匹配是实现高性能微波吸收的先决条件。为了提高阻抗匹配特性,进而在宽频带宽下获得更大的反射损耗,多种结构的纳米材料(如纳米球、纳米线、纳米片和纳米管等)被广泛研究^[10-14]。例如南京航空航天大学姬广斌课题组^[15]制备的一维 FeNi/C 纳米纤维,由于良好的导电网络结构,在 1.8 mm 的涂层厚度下,可以实现 4 GHz 的吸收带宽。北京理工大学曹茂盛课题组^[16]合成的 $\text{D-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片可以在 2.5 mm 厚度下,实现 3.6 GHz 的有效带宽。空心结构的纳米材料(如纳米空心球、纳米管和纳米环^[17])由于其密度低、比表面积大以及潜在的电磁波多重散射,在调节电磁性能方面具有明显的优势。例如北航王广胜课题组^[18]报道了 Co_{1-x}S 空心纳米球在 2.5 mm 厚度下实现了 5.6 GHz 的带宽。复旦大学车仁超课题组^[19]利用多壁碳纳米管包裹中空结构的 ZnSnO_3 ,由于极化、传导损耗和特殊空心结构的协同效应,在 1.6 mm 厚度下可以实现 3.9 GHz 吸收带宽。本课题组^[10]制备的 Fe_3O_4 纳米管在雷达波段呈现出更高的自然共振频率和磁损耗,有效吸收带宽可达 2.75 GHz。然而,哪种结构吸波性能最佳,目前仍没有定论。因此,研究不同结构磁性纳米材料的微波吸收性能具有重要意义。

本文通过水热法和碳热还原法合成了纳米纺锤体、纳米管和开口空心球结构的 Fe_3O_4 材料,以研究微观结构对纳米材料微波吸收性能的影响。实验发现,开口空心球结构由于其特殊结构引起的双磁共振现象,具有良好的阻抗匹配特性和微波衰减能力,能

显著提升材料的吸波性能。因此在此基础上,根据 Fe_3O_4 开口空心球的电磁参数,设计了一种双层结构的宽频吸波体。

1 实验

1.1 Fe_2O_3 纳米材料的制备

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用水热法合成纳米 Fe_2O_3 材料。在剧烈搅拌下,将 1.311 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.03 g 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混入 70 mL 去离子水中。然后通过超声波震荡,将混合溶液均匀分散约 10 min。将混合溶液放入密封的 100 mL Teflon 不锈钢反应釜中,在 240 °C 下进行 5 h 水热反应。待反应釜的温度降至室温,倒掉上层清液,先用去离子水将沉淀物洗涤四次,再用无水乙醇洗涤一次,然后在 65 °C 下干燥 4 h,得到 Fe_2O_3 开口空心球。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分别为 0.437 g 和 0.01 g,水热反应时间变为 2 h 时,可以得到 Fe_2O_3 纳米纺锤体。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的质量分别为 0.437 g 和 0.01 g,水热反应时间变为 12 h 时,可以得到 Fe_2O_3 纳米管。

1.2 磁性 Fe_3O_4 纳米材料的制备

通过高温碳热还原法制备 Fe_3O_4 纳米材料。将不同结构的纳米 Fe_2O_3 材料分别和活性炭混合,然后在 N_2 气氛下,将混合物在 480 °C 管式炉中加热 4 h,获得黑色粉末(活性炭和 Fe_3O_4 纳米材料的混合物)。将黑色粉末转移至烧杯中,在烧杯旁边放一个强力磁铁,先用去离子水多次洗涤,以去除其中剩余的活性炭,再用无水乙醇洗涤三次,然后在 65 °C 环境下干燥一段时间,获得 Fe_3O_4 纳米纺锤体、纳米管和开口空心球。

1.3 结构和性能表征

通过 X 射线衍射仪(XRD)对材料的物相进行分析。通过扫描电子显微镜(SEM)研究纳米颗粒的形态。将材料与石蜡以 8 : 2 的质量比混合,并制成

外径为 7 mm、内径为 3.04 mm 的环。利用矢量网络分析仪 (Keysight E5071C) 在 2~18 GHz 的频率范围内测试样品的电磁参数。

2 结果和讨论

2.1 材料的物相和微观形貌

图 1 是 Fe_2O_3 材料和磁性 Fe_3O_4 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。所有水热法获得的前体样品的衍射峰都符合标准 PDF 卡片 (JCPDS No. 24-0072), 是典型的斜方六面体晶格结构, 晶格常数为 $a=0.5032$ nm 和 $c=1.3762$ nm, 如图 1a 所示, 说明所有前体样品均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料。图 1b 是通过高温碳热还原法获得的样品的 XRD 图谱, 可以看出, 还原后所有样品都具有面心立方晶格结构, 符合空间群 $\text{Fd-}3\text{m}$, 匹配标准 PDF 卡片 (JCPDS No. 89-0691), 所有样品均为 Fe_3O_4 材料。

图 2 显示了高温碳热还原后制备的不同结构纳米 Fe_3O_4 材料的微观形貌。图 2a 展示的 Fe_3O_4 纳米材料具有纺锤体状结构, 平均长度为 400 nm, 平均直径为 100 nm。图 2b 展示的材料为 Fe_3O_4 纳米管, 其平均长度为 400 nm, 外直径约为 250 nm, 壁厚约为 40 nm。图 2c 所示的 Fe_3O_4 材料具有开口空心球结构, 平均直径为 500 nm, 球壳厚度约为 50 nm, 球壳上小孔的平均直径为 200 nm。

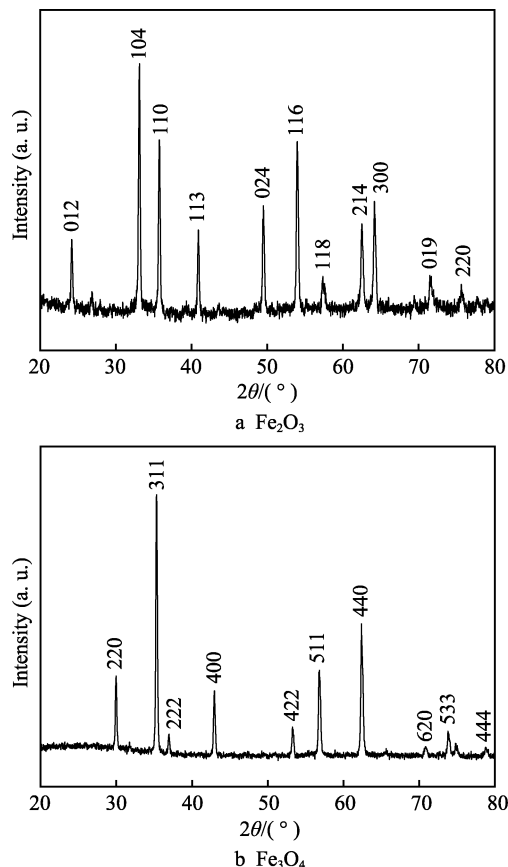


图 1 水热产物和还原后试样的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD of hydrothermal products and reduced samples

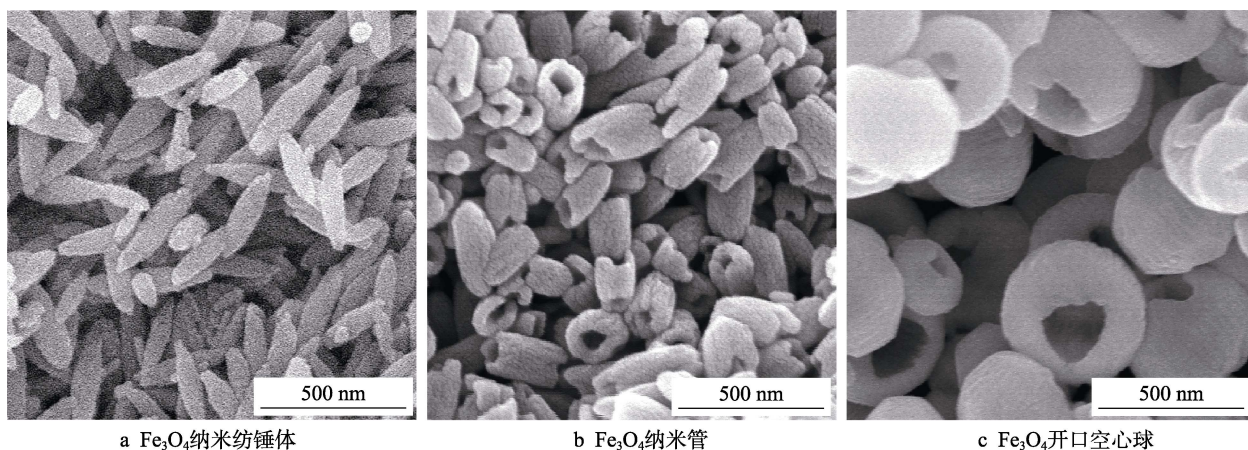


图 2 Fe_3O_4 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a) Fe_3O_4 nanospindles, (b) nanotubes and (c) opened-hollow spheres

2.2 材料的电磁特性

图 3 是不同结构 Fe_3O_4 纳米材料的电磁参数频谱。图 3a 中, 所有结构的 Fe_3O_4 样品介电常数 ϵ' 均随频率的增加而出现轻微的波动性减小, 表现出了典型的 Debye 松弛特性。其中, 纳米纺锤体具有最大的介电常数, 开口空心球具有最小的介电常数。相较于纳米纺锤体和纳米管, 在相同频率时, 开口空心球材料具有最低的介电损耗 ϵ'' 。材料的这种介电行为可以由 Debye 方程 (式(1)、(2)) 表示^[20]:

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

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

式中: ω 、 ϵ_s 、 ϵ_{∞} 和 τ 分别是角频率、相对静态介电常数、相对光频介电常数和极化弛豫时间。通常材料的纳米尺寸越大, 其极化电子的弛豫时间就越长, 从而表现出更小的谐振频率。根据三种 Fe_3O_4 纳米材料的尺寸, 可知开口空心球的弛豫时间最长, 导致其在研究的雷达波段表现出最小的介电常数和介电损耗。

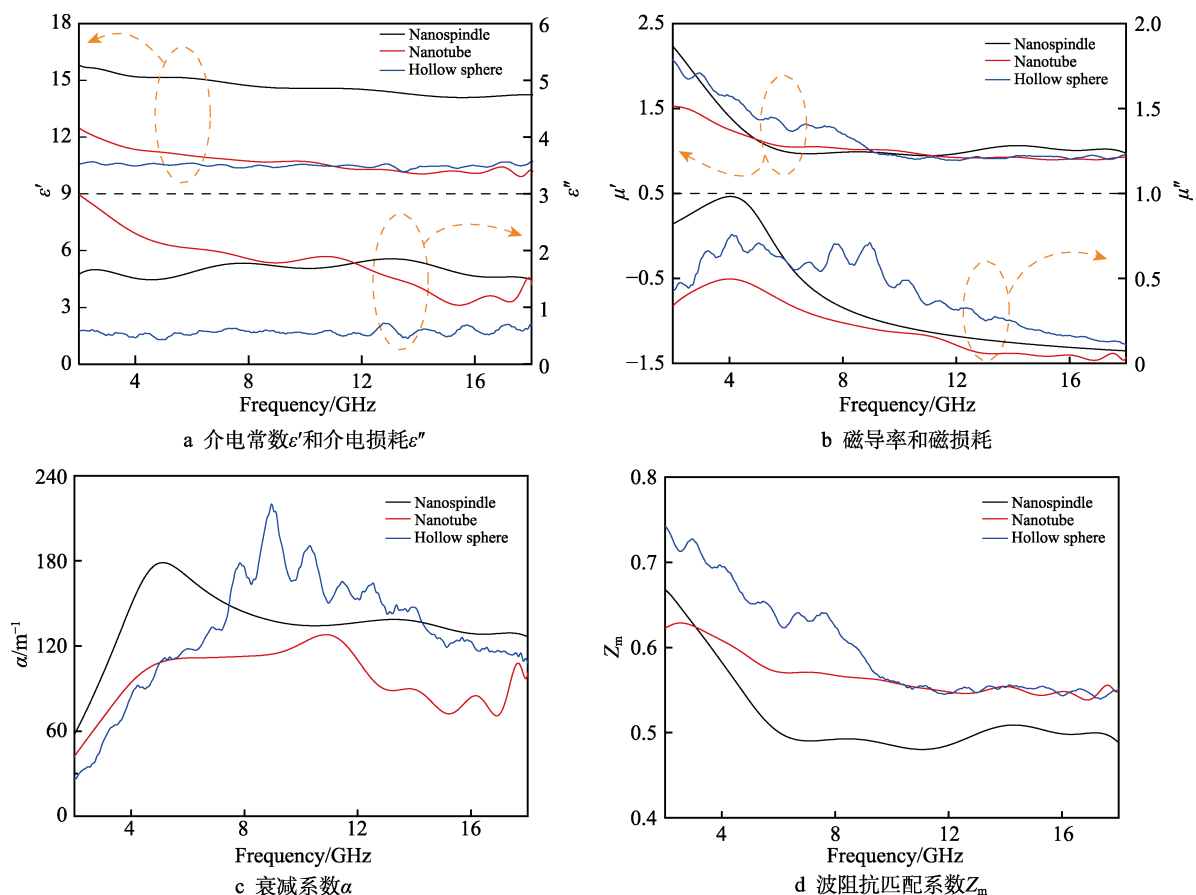
图3 不同结构的Fe₃O₄纳米材料的电磁特性频谱

Fig.3 Electromagnetic properties of Fe₃O₄ nanomaterials with different structures: a) dielectric constant ϵ' and dielectric loss ϵ'' ; b) magnetic permeability μ' and magnetic loss μ'' ; c) attenuation coefficient α ; d) wave impedance matching coefficient Z_m

图 3b 是不同结构 Fe₃O₄ 材料的磁导率 μ' 和磁损耗 μ'' 频谱。磁性材料普遍存在 Snoek 极限, 因而所有样品的磁导率都随着频率的增加而明显减小。三种不同结构的 Fe₃O₄ 纳米材料的磁损耗在 4~4.5 GHz 范围内都存在一个明显的自然共振峰。此外, Fe₃O₄ 开口空心球在 8.8 GHz 频率处还存在另一个由交换共振引起的磁损耗峰^[21], 导致了其在 6 GHz 以上表现出更高的磁损耗, 这种磁损耗的双共振行为对于提高其微波吸收能力有积极作用。与其他 Fe₃O₄ 材料的磁损耗共振峰频率进行比较 (如表 1 所示), 本工作合成的 Fe₃O₄ 开口空心球具有明显的共振频率高和独特的双磁共振特性, 这对于拓宽材料的微波吸收带宽有重要意义。

材料的微波吸收性能由波阻抗匹配特性和衰减系数决定。其中电磁波衰减系数 α 是决定材料对电磁波能量衰减能力的一个关键因素, 由公式(3)表示^[9]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2} \quad (3)$$

式中: c 是真空中光速, f 是测量频率。图 3c 是不同结构的 Fe₃O₄ 纳米材料对电磁波的衰减系数频

表 1 不同 Fe₃O₄ 材料的磁共振频率Tab.1 Magnetic resonance frequency of different Fe₃O₄ materials

Sample material	Concentration /%	Formant frequency/GHz	Reference
Fe ₃ O ₄ opened-hollow spheres	80	4.3/8.8	—
Fe ₃ O ₄ nanospindle	80	4.4	—
Fe ₃ O ₄ nanotubes	80	4.0	—
Fe ₃ O ₄ stratified branch	70	4.0	[22]
Fe ₃ O ₄ porous nanospheres	80	3.5	[23]
Fe ₃ O ₄ empty particle	70	3.4	[24]
Fe ₃ O ₄ nanocrystalline	60	4.0	[25]
Fe ₃ O ₄ nanospheres	75	1.8	[26]
Fe ₃ O ₄ nanowires	50	3.3	[27]
Fe ₃ O ₄ nanoparticles	70	3.3	[28]

谱。从图中可以看出, 得益于双磁共振特性, 开口空心球的衰减系数 α 在 7.5~14.3 GHz 范围内明显高于

另外两种结构的 Fe_3O_4 纳米材料, 这表明其在该频率范围内具有优良的微波衰减能力, 可能表现出优异的微波吸收性能。微波吸收材料和空气之间的波阻抗匹配特性可以通过波阻抗匹配系数 Z_m 确定, 其可以表示为^[20]:

$$Z_m = \frac{2\text{Re}[\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}]}{|\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}|^2 + 1} \quad (4)$$

式中: $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 和 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 分别是复介电常数和复磁导率, $\text{Re}[x]$ 表示对复数 x 取实部。当 $Z_m=1$ 时, 材料和空气可以实现理想的阻抗匹配。如图 3d 所示, 开口空心球的 Z_m 在测量频率范围内普遍高于另外两种结构的 Fe_3O_4 纳米材料, 表明 Fe_3O_4 开口空心球材料可以与空气实现更好的阻抗匹配, 进而会表现出高效的微波吸收能力。

2.3 材料的微波吸收性能

微波吸收材料的反射损耗 (RL) 可以由相对复

介电常数和复磁导率根据公式(5)、(6)计算^[29]:

$$\text{RL} = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (5)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2f\pi d}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right) \quad (6)$$

式中: Z_{in} 是相对输入特性阻抗, d 是吸波材料涂层的厚度。图 4 是 Fe_3O_4 纳米纺锤体、纳米管和开口空心球在不同厚度下的反射损耗频谱。与另外两种结构相比, 在 1.8~3.0 mm 厚度下, Fe_3O_4 开口空心球具有更宽的有效吸收带宽 ($\text{RL} < -10$ dB), 这表明由独特的空心球结构引起的磁损耗双峰谐振和更优良的阻抗匹配特性, 导致了更强的微波衰减能力, 对于实现宽带微波吸收性能有积极影响。 Fe_3O_4 开口空心球材料在 2.2 mm 厚度时表现出的最大吸收带宽为 5.0 GHz, 覆盖的频率范围为 7.3~12.3 GHz。这表明空心球结构材料在实现高性能微波吸收方面具有明显优势。

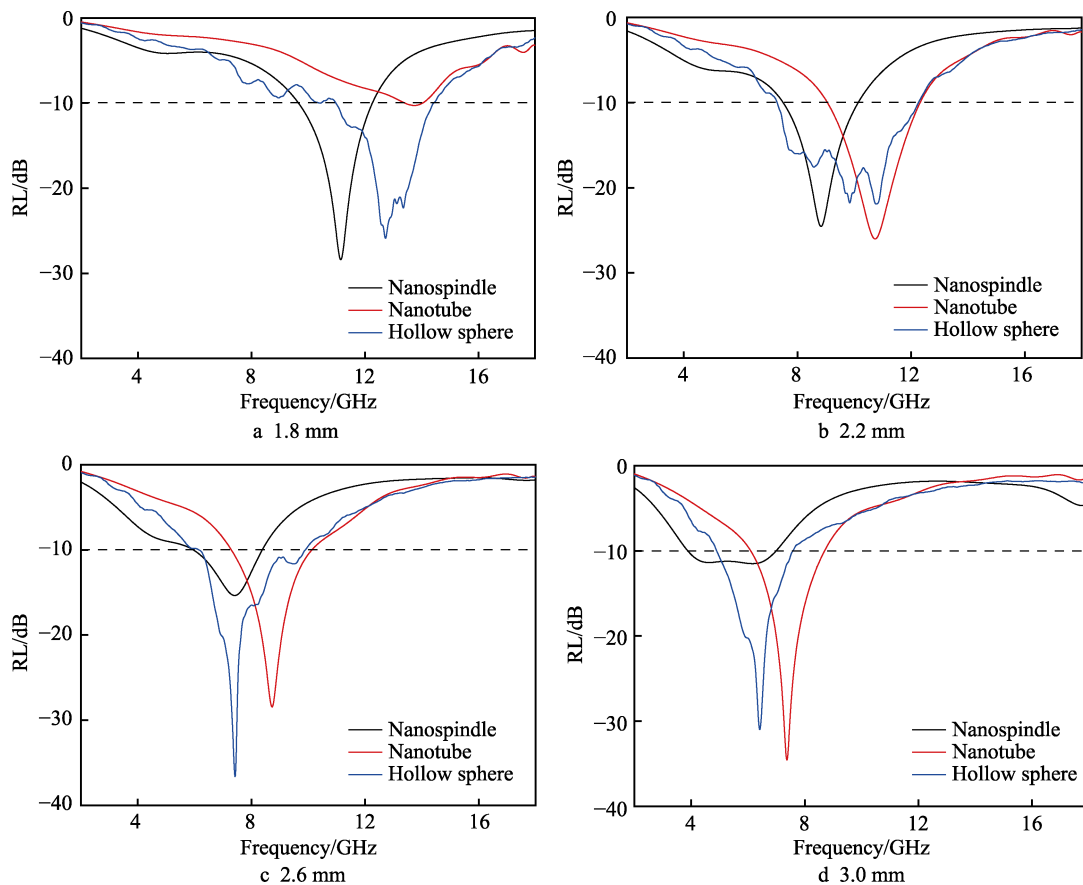


图 4 不同结构的 Fe_3O_4 纳米材料在不同厚度下的反射损耗频谱

Fig.4 Reflection loss spectrum of Fe_3O_4 nanomaterials with different structures at different thicknesses

基于 Fe_3O_4 开口空心球材料的电磁参数, 利用 CST STUDIO 软件仿真设计了一种能实现宽带微波吸收的双层结构, 该结构的第一层是厚度为 3 mm 的 Fe_3O_4 开口空心球材料涂层, 第二层是均匀分布着由 Fe_3O_4 开口空心球材料制成的直径为 16 mm、高度为 6 mm 的圆柱体, 任意相邻两个圆柱体中心之间的距

离为 20 mm。图 5a 是宽带微波吸收双层结构的反射损耗, 有效吸收带宽达到了 13.8 GHz, 覆盖了 2.9~16.6 GHz 和 17.9~18 GHz 的宽电磁波频率范围。分析该双层结构在各损耗峰频率处的磁场分布 (图 5b) 可知, 这种宽带微波吸收能力与不同厚度产生的多个共振有关, 在不同厚度下, 适当耦合四分之一波长谐振,

可以有效增加微波吸收带宽^[30]。在 3.3 GHz 的 B 区域和 7.4 GHz 的 A 区域,电磁能量衰减主要由 $\lambda/4$ 共振主导;在 11.4 GHz 的 B 区域,电磁能量衰减主要由 $3\lambda/4$

共振引起,在顶角处观察到明显的磁场强度,这表明边缘散射也会增强反射损耗;在 16.1 GHz 的 B 区域,电磁能量衰减是由电磁波散射和 $5\lambda/4$ 共振共同主导的。

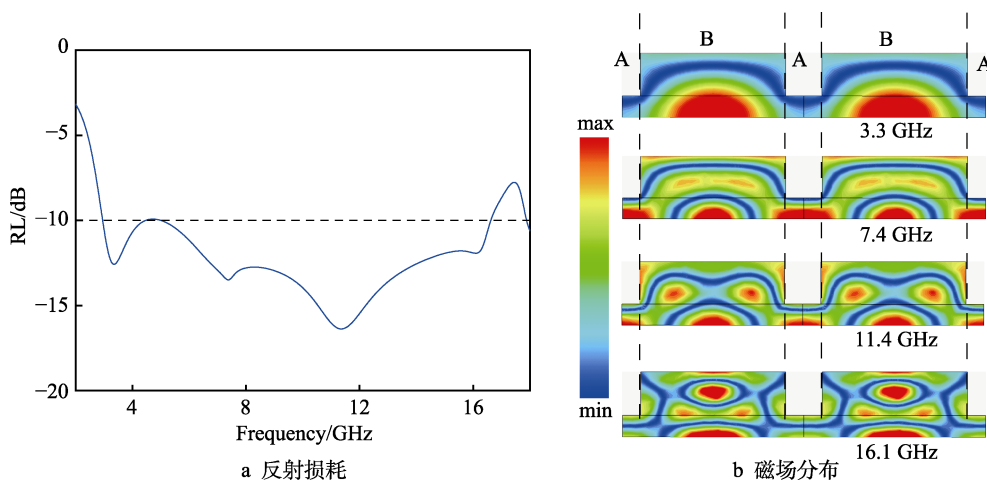


图 5 宽带微波吸收双层结构的反射损耗及磁场分布

Fig.5 Reflection loss (a) and magnetic field distribution (b) of bandwidth microwave absorption double layer structure

3 结论

本文通过简单的两步化学法合成了 Fe_3O_4 纳米纺锤体、纳米管和开口空心球材料,所有样品的微观形貌稳定,尺寸分布平衡。 Fe_3O_4 开口空心球由于其特殊的结构,导致磁损耗的双共振行为,在 4.5 GHz 和 8.8 GHz 频率处出现两个共振峰,提高了材料的微波衰减能力和与空气之间的阻抗匹配,有利于增强材料在雷达波段的微波吸收性能。 Fe_3O_4 开口空心球吸波材料涂层在 2.2 mm 厚度时,达到了 5.0 GHz 的有效吸收带宽,覆盖的频率范围是 7.3~12.3 GHz。经过双层结构超材料设计,可以将吸收带宽拓宽到 13.8 GHz。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. *Advanced materials*, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [2] 杨盛, 游文彬, 裴立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2018, 63(8): 712-724.
YANG Sheng, YOU Wen-bin, QIU Li-cheng, et al. Progress on microwave absorption materials with core-shell structure[J]. *Chinese science bulletin*, 2018, 63(8): 712-724.
- [3] QIN F, PENG H X, PRUNIER C, et al. Mechanical-electromagnetic coupling of microwire polymer composites at microwave frequencies[J]. *Applied physics letters*, 2010, 97(15): 153502.
- [4] ZHOU Q, YIN X, YE F, et al. A Novel two-layer periodic stepped structure for effective broadband radar electro-magnetic absorption[J]. *Materials & design*, 2017, 123: 46-53.
- [5] 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.
- [6] HE P, WANG X X, CAI Y Z, et al. Tailoring $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets to tune local conductive network as an environmentally friendly material for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 6080-6088.
- [7] 邓龙江, 周佩珩, 陆海鹏, 等. 多频谱隐身涂层材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(8): 449-462.
DENG Long-jiang, ZHOU Pei-heng, LU Hai-peng, et al. Research progress in multispectral stealth coating material[J]. *Materials China*, 2013, 32(8): 449-462.
- [8] YAN F, KANG J, ZHANG S, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption induced by void spaces in hollow nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(39): 18742-18748.
- [9] 侯志灵, 王殿杰, 何朋, 等. Fe_3O_4 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收[J]. *科学通报*, 2018, 63(34): 3667-3676.
HOU Zhi-ling, WANG Dian-jie, HE Peng, et al. Preparation of Fe_3O_4 nanospindle composites and high performance microwave absorption[J]. *Chinese science bulletin*, 2018, 63(34): 3667-3676.
- [10] HE P, HOU Z L, ZHANG K L, et al. Lightweight ferroferric oxide nanotubes with natural resonance property and design for broadband microwave absorption[J]. *Journal of materials science*, 2017, 52(13): 8258-8267.
- [11] LIU Q, CAO Q, BI H, et al. $\text{CoNi@SiO}_2@\text{TiO}_2$ and CoNi@Air@TiO_2 microspheres with strong wideband

- microwave absorption[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(3): 486-490.
- [12] CAO M S, CAI Y Z, HE P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 359: 1265-1302.
- [13] LV H, ZHANG H, JI G, et al. Interface strategy to achieve tunable high frequency attenuation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(10): 6529-6538.
- [14] HOU Z L, ZHANG M, KONG L B, et al. Microwave permittivity and permeability experiments in high-loss dielectrics: Caution with implicit fabry-perot resonance for negative imaginary permeability[J]. *Applied physics letters*, 2013, 103(16): 162905.
- [15] LV J, LIANG X, JI G, et al. Structural and carbonized design of 1D FeNi/C nanofibers with conductive network to optimize electromagnetic parameters and absorption abilities[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(6): 7239-7249.
- [16] HE P, CAO M S, SHU J C, et al. Atomic layer tailoring titanium carbide MXene to tune transport and polarization for utilization of electromagnetic energy beyond solar and chemical energy[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11: 12535-12543.
- [17] TONG G, LIU Y, CUI T, et al. Tunable dielectric properties and excellent microwave absorbing properties of elliptical Fe₃O₄ nanorings[J]. *Applied physics letters*, 2016, 108(7): 072905.
- [18] ZHANG X J, ZHU J Q, YIN P G, et al. Tunable high-performance microwave absorption of Co_{1-x}S hollow spheres constructed by nanosheets within ultralow filler loading[J]. *Advanced functional materials*, 2018, 28(49): 1800761.
- [19] WANG L, LI X, LI Q, et al. Enhanced polarization from hollow cube-like ZnSnO₃ wrapped by multiwalled carbon nanotubes: As a lightweight and high-performance microwave absorber[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2018, 10(26): 22602-22610.
- [20] WANG D J, ZHANG J Y, HE P, et al. Size-modulated electromagnetic properties and highly efficient microwave absorption of magnetic iron oxide ceramic opened-hollow microspheres[J]. *Ceramics international*, 2019, 45(17): 23043-23049.
- [21] WEN F, YI H, QIAO L, et al. Analyses on double resonance behavior in microwave magnetic permeability of multiwalled carbon nanotube composites containing Ni catalyst[J]. *Applied physics letters*, 2008, 92(4): 042507.
- [22] SUN G, DONG B, CAO M, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe₃O₄, gamma-Fe₂O₃, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. *Chemistry of materials*, 2011, 23(6): 1587-1593.
- [23] QING X, YUE X, WANG B, et al. Facile synthesis of size-tunable, multilevel nanoporous Fe₃O₄ microspheres for application in electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 595(748): 131-137.
- [24] SUI M, SUN X, LOU H, et al. Synthesis of hollow Fe₃O₄ particles via one-step solvothermal approach for microwave absorption materials: effect of reactant concentration, reaction temperature and reaction time[J]. *Journal of materials science-materials in electronics*, 2018, 29(9): 7539-7550.
- [25] LIU Y, CUI T, WU T, et al. Excellent microwave-absorbing properties of elliptical Fe₃O₄ nanorings made by a rapid microwave-assisted hydrothermal approach[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(16): 165707.
- [26] JIA K, ZHAO R, ZHONG J, et al. Preparation and microwave absorption properties of loose nanoscale Fe₃O₄ spheres[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2010, 322(15): 2167-2171.
- [27] HAN R, LI W, PAN W, et al. 1D magnetic materials of Fe₃O₄ and Fe with high performance of microwave absorption fabricated by electrospinning method[J]. *Scientific reports*, 2014, 4: 7493.
- [28] LIANG Y, FAN F, MA M, et al. Size-dependent electromagnetic properties and the related simulations of Fe₃O₄ nanoparticles made by microwave-assisted thermal decomposition[J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2017, 530: 191-199.
- [29] LI Z J, HOU Z L, SONG W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO₃ nanostructures for broadened microwave absorption[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10415-10424.
- [30] ZHANG K L, HOU Z L, BI S, et al. Modeling for multi-resonant behavior of broadband metamaterial absorber with geometrical substrate[J]. *Chinese physics B*, 2017, 26(12): 127802.