

# 多壳层 FeSiAl@SiO<sub>2</sub>@C 的制备与耐蚀电磁性能研究

郭 阳<sup>1</sup>, 张 丽<sup>2</sup>, 陆海鹏<sup>2</sup>, 邓龙江<sup>2</sup>

(1. 攀枝花学院 电气信息工程学院, 四川 攀枝花 617000)

(2. 电子科技大学 电子科学与工程学院 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心, 四川 成都 610054)

**摘 要:** 具有较高磁导率和饱和磁化强度 FeSiAl 合金 (FSA) 粉末在微波吸收材料中占据重要地位, 但较差的抗盐雾腐蚀性能限制其在极端环境 (海洋和湿热等) 中的进一步应用。为此, 采用 Stöber 工艺和催化化学气相沉积技术依次在 FSA 表面原位沉积 SiO<sub>2</sub> 和碳层而获得了多壳层 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 复合结构, 并研究其耐蚀电磁性能。结果表明, SiO<sub>2</sub> 层和碳层均匀地包覆于 FSA 表面, 并与基体紧密结合, SiO<sub>2</sub> 层厚度约为 100 nm, 碳层厚度约为 5 nm。SiO<sub>2</sub>@C 多壳层结构将 FSA 的腐蚀速率从  $2.66 \times 10^{-12}$  m/s 降低至  $1.52 \times 10^{-12}$  m/s, 显著提升了 FSA 的抗盐雾腐蚀性能。当匹配厚度为 3 mm 时, FSA@SiO<sub>2</sub>@C 复合结构的吸收性能相较于 FSA 明显提升, 吸收带宽从 4.2 GHz 拓宽到 5.84 GHz, RL<sub>min</sub> 为 -21.65 dB (7.41 GHz), 小于纯 FSA 的 -19.03 dB (5.93 GHz)。多壳层复合结构可显著提升 FSA 的耐蚀和微波吸收性能, 为抗腐蚀、高效吸波多功能磁性金属吸波材料提供了一条可行的设计思路。

**关键词:** FeSiAl 合金粉末; 多壳层结构; 耐蚀性; 电磁性能

中图分类号: TM25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2280-08

电子信息技术的飞速发展给人类的居住环境引入了大量的电磁污染和电磁干扰<sup>[1-3]</sup>。电磁吸波材料可以有效解决这一难题, 因而成为广大研究者追捧对象<sup>[4-6]</sup>。近几十年来, 调节微波吸收材料的组成和微结构一直是提高吸收体有效吸收带宽和反射损耗值的研究重点<sup>[7-9]</sup>。然而, 在实际应用中, 复杂极端 (如高温、海洋、湿热等) 的服役环境的对吸波材料的适应性提出了更高的要求<sup>[10]</sup>。在海洋环境中, 磁性金属微波吸收材料腐蚀会引起涂层脱落, 进而导致舰载机、舰艇、潜艇等武器装备系统隐身性能失效<sup>[11, 12]</sup>。因此, 研究具有耐腐蚀、高效吸波的多功能磁性金属微波吸收材料是至关重要的。

石墨烯由于其高电导率、高热导率、高透光性以及分子或离子 (质子除外) 不可渗透性, 在抗腐蚀材料中受到极大的关注<sup>[13, 14]</sup>。Nguyen<sup>[15]</sup>等研究了 Ni@管状石墨烯在酸性、碱性以及含氯中性电解质溶液中的耐腐蚀性能, 发现石墨烯可显著减缓镍线的腐蚀速率。Prasai 等<sup>[16]</sup>发现在硫酸钠溶液中石墨烯膜覆盖的铜的腐蚀速率比裸铜低 7 倍, 4 层石墨烯薄膜覆盖的镍在硫酸钠溶液中的腐蚀速率比裸

镍低 4 倍。尽管如此, 高电导率石墨烯与磁性吸收剂复合时会产生较高的介电常数, 导致较差的阻抗匹配。为充分利用碳材料对腐蚀介质抗渗透性能, 通过催化化学气相沉积技术 (catalytic chemical vapor deposition, CCVD) 技术在吸收剂表面引入无定形碳层替代石墨烯, 高电阻的无定形碳层可降低磁性金属的介电常数, 实现吸收材料与自由空间良好的阻抗匹配<sup>[17]</sup>。但是, 采用 CCVD 技术直接修饰 FSA 时, FSA 表面会产生碳纳米管 (CNTs), 对入射电磁波全反射<sup>[18]</sup>。故在 FSA 和碳层中间引入具有良好疏水性和阻隔性的 SiO<sub>2</sub> 层<sup>[19-21]</sup>, 既能避免碳纳米管的生成, 也增强 FSA 的抗腐蚀性能。

因此, 本研究以具有较高磁导率和饱和磁化强度的 FSA 为研究对象<sup>[22-24]</sup>, 采用 Stöber 工艺和 CCVD 技术依次在 FSA 表面原位沉积了 SiO<sub>2</sub> 和碳层, 制备了耐腐蚀、高效吸波多壳层 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 复合结构, 研究了该复合结构耐蚀电磁性能。多壳层复合设计思路可以为其它高效吸波、抗腐蚀多功能磁性金属吸波剂的设计提供借鉴和新思路。

收稿日期: 2021-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51972046)

作者简介: 郭 阳, 男, 1989 年生, 博士, 副教授, 攀枝花学院电气信息工程学院, 四川 攀枝花 617000, 电话: 0812-3373658, E-mail: guoyangchn@126.com

## 1 实验

首先,将 70 mL 水、280 mL 乙醇和 6 mL 氨水依次倒入烧杯中 30 °C 下搅拌 10 min,待均匀混合后加入 6 g FSA 粉末继续搅拌 10 min。随后,向混合溶液中逐滴加入 1 mL 正硅酸乙酯(28%,质量分数),持续搅拌反应 8 h。将借助磁性分离获得沉淀物过滤洗涤,并在 60 °C 下真空干燥 24 h,即得 FSA@SiO<sub>2</sub>。最后,将 3 g FSA@SiO<sub>2</sub> 粉末平铺到石英舟中,放置于 CVD 旋转管式炉内。在 Ar 的保护气氛下以 5 °C/min 升温至 400 °C 后,以 15 mL/min 的流速引入乙炔气体反应 30 min,即得 FSA@SiO<sub>2</sub>@C。

通过 JEOL 7600F 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌,工作电压 15 kV。使用了配备能谱仪的 TEM 及 HRTEM (FEI Talos F200X) 观察样品形貌并利用 EDS 测成分,工作电压为 200 kV。通过 XRD-7000 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的相组成,辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ),扫描速率为 2 °/min。在 VG EscaLab 220i 光谱仪上使用标准 Al K $\alpha$  X 射线(1486.7 eV)记录样品的 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 Raman 光谱是采用法国 HORIBA 的 Raman 系统记录的,激光器波长为 532 nm。

将样品、聚偏氟乙烯、炭黑按照质量比 8:1:1 混合均匀后,加入少量 N-甲基吡咯烷酮制成浆料。通过刮涂将浆料均匀的涂覆于铜箔上,待其干燥后通过压片机裁剪为直径为 1.8 cm 的工作电极。样品的电化学参数由三电极系统测试,负载有样品的铜箔为工作电极,铂片为对电极,甘汞为参比电极(Ag/AgCl)。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试频率为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz,信号幅度为 10 mV。动电位极化曲线测试范围为 -1.2~0 V,扫描速度为 1 mV/s。

通过将样品与石蜡按质量比 4:1 均匀混合后,将其压成同心环(内径 3 mm,外径 7 mm)。采用同轴线法借助 5230A 型矢量网络分析仪测量样品在 0.5~18 GHz 的电磁参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多壳层 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的微观结构及化学成分

图 1 分别为 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的表面微观形貌。商业化的 FSA 粉末表面较为光滑,存在少量的裂纹或者凹凸,如图 1a、1b 所示。以正硅酸乙酯为前驱体,采用 Stöber 工艺处理 FSA 后,FSA 表面光滑程度进一步提高,无明显裂纹被观测到。这可能是因为正硅酸乙酯水解产生的 SiO<sub>2</sub> 纳米微粒填

充了粉末表面凹凸,如图 1c、1d 所示。进一步,采用 CCVD 技术对 FSA@SiO<sub>2</sub> 粉末进行高温碳包覆处理后,粉末表面出现明显的颗粒,如图 1e、1f 所示。颗粒均匀地分布于粉末的表面,粒径小于 200 nm。

对 FSA@SiO<sub>2</sub> 进行 TEM 分析表明,FSA 表面 SiO<sub>2</sub> 层厚度约为 100 nm,且 SiO<sub>2</sub> 层均匀包覆于 FSA 表面,如图 2a 所示。通过对 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 进行 HRTEM 测试发现,FSA@SiO<sub>2</sub>@C 表面碳层为絮状结构,呈现无定形态,厚度约为 5 nm,如图 2b 所示。此外,无定形碳层与 SiO<sub>2</sub> 层之间无明显界面,这说明无定形碳层较好地依附于 SiO<sub>2</sub> 层表面。为进一步分析样品表面成分,对 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 边缘进行 EDS 元素面扫描分析,相关元素分布状态如图 2c 所示。由此可见,FSA@SiO<sub>2</sub>@C 边缘主要包含 Si、O 和 C 元素。图 2d、2e、2f 分别为 Si、O 和 C 元素的分布状态,依次对应于图 2c,再次证明了 SiO<sub>2</sub> 和碳层的存在。

FSA 粉末的粒径分布如图 3a 所示,FSA 粉末  $D_{50}$  约为 10.6  $\mu\text{m}$ 。图 3b 为 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 XRD 图谱,其衍射峰均对应于 FSA。位于 31.24°、44.76°、65.17° 和 83.54°,分别对应于 FSA 的 (200)、(220)、(400) 和 (422) 面(JCPDS# 45-1205)。Raman 谱图表明 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 中碳的 D 峰和 G 峰的存在,确定了 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 表面碳层的存在,如图 3c 所示。 $I_D$  代表无定形碳, $I_G$  代表有序碳,二者比值表示碳的石墨化程度。 $I_D/I_G$  比值为 1.06,大于 1,表示无定形碳层中晶格缺陷较多。

为进一步揭示样品表面物相化学信息,借助 X 射线光电子能谱技术研究了 FSA 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C,如图 3d~3f 所示。从 FSA 的 Si 2p 高分辨 XPS 谱图发现,位于 101.87 和 99.23 eV 的峰对应于和 Si-O 键和 Si 单质,这说明 FSA 表面含有因 Si 元素被轻微氧化而产生 SiO<sub>2</sub>。从 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 Si 2p 高分辨 XPS 谱图中可以看出,位于 104.1、103.5、103.1 和 102.7 eV 的峰均可归结于 Si-O 键,分别对应于 SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>(1<x<2)、SiO<sub>x</sub>(1<x<2) 和 SiO<sup>[25]</sup>。结合能差异的主要原因在于 Si-O 键角度的差异性。从 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的高分辨率 C 1s 光谱可以看出,284.8、284.5 和 284.1 eV 可分别归结于 C=C、C-C、C-C 键<sup>[26]</sup>,这再次证明了碳层的存在。

### 2.2 多壳层 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的电化学性能

EIS 测试是评估样品状态和耐腐蚀性的一种重要手段<sup>[27]</sup>。为了表征 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的电化学性能,EIS 技术被用于测定样品在 5%NaCl 水溶液中的腐蚀行为。FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的阻抗谱(Nyquist 图)如图 4a 所示。不同样品的

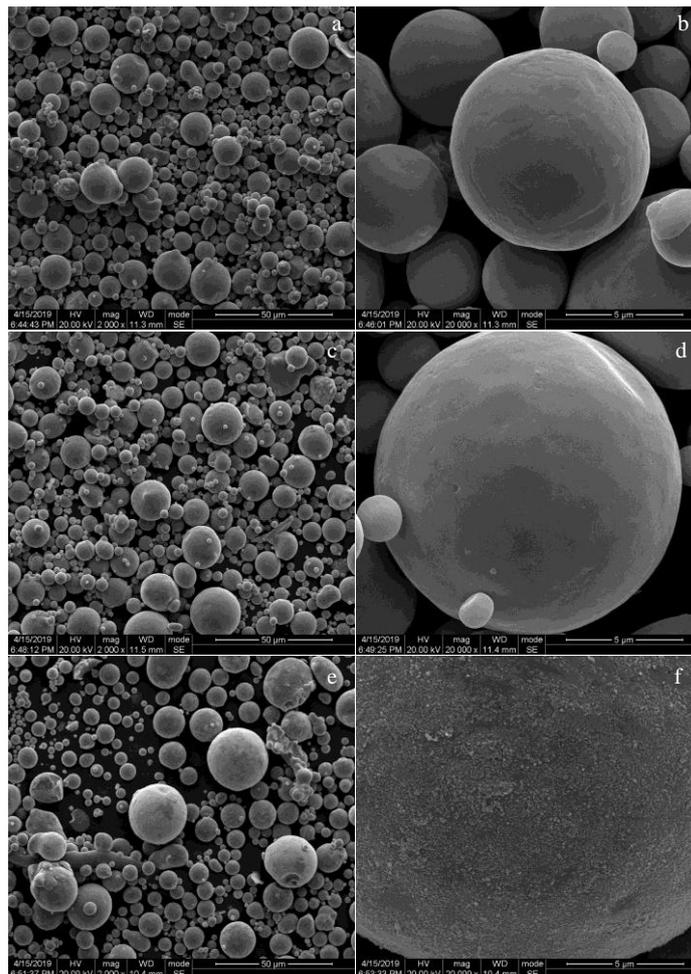


图 1 样品表面的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of samples: (a, b) FSA, (c, d) FSA@SiO<sub>2</sub>, and (e, f) FSA@SiO<sub>2</sub>@C

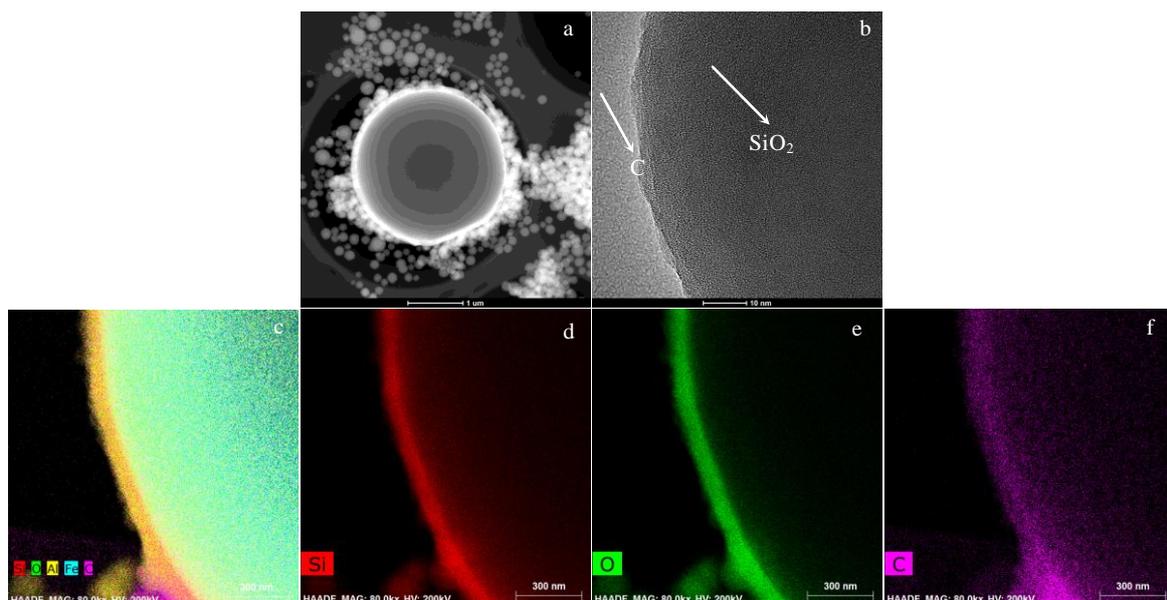


图 2 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 TEM 照片及 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 EDS 元素面分布

Fig.2 TEM images (a, b) and corresponding EDS element mappings (c~f) of FSA@SiO<sub>2</sub>@C

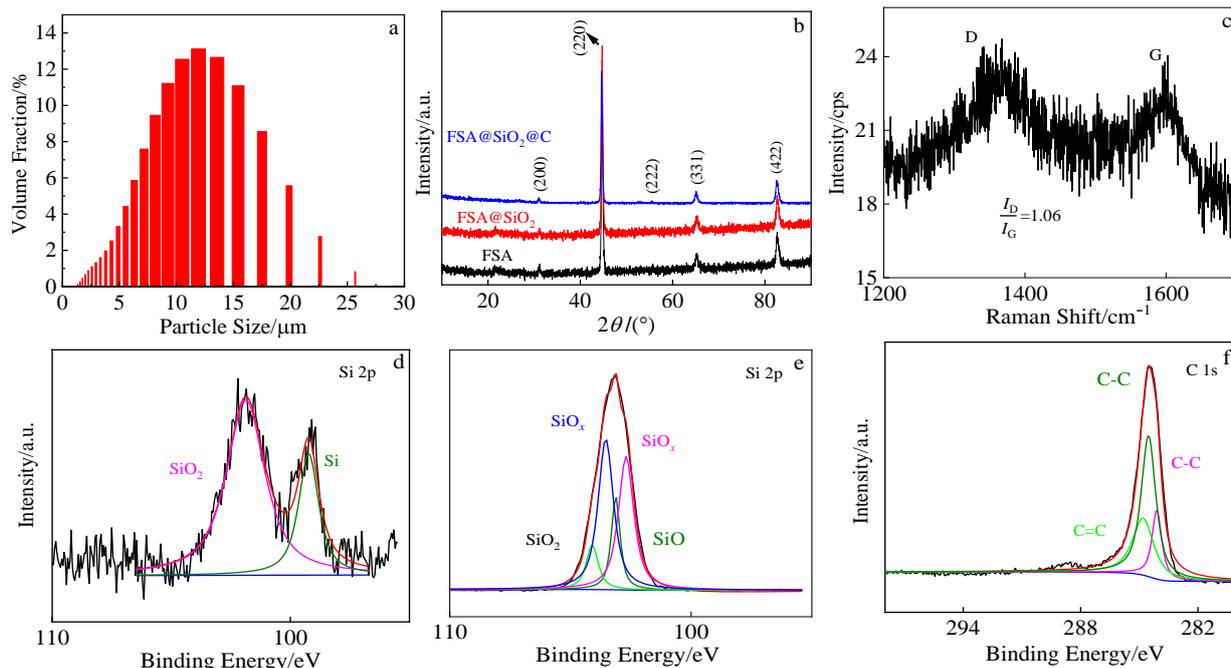


图 3 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub>和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 粒径和物相分析

Fig.3 Particle size distribution of FSA (a); XRD patterns of FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> and FSA@SiO<sub>2</sub>@C (b); Raman spectrum of FSA@SiO<sub>2</sub>@C (c); high-resolution XPS spectra of Si 2p in FSA (d); high-resolution XPS spectra of Si 2p (e), C 1s (f) in FSA@SiO<sub>2</sub>@C

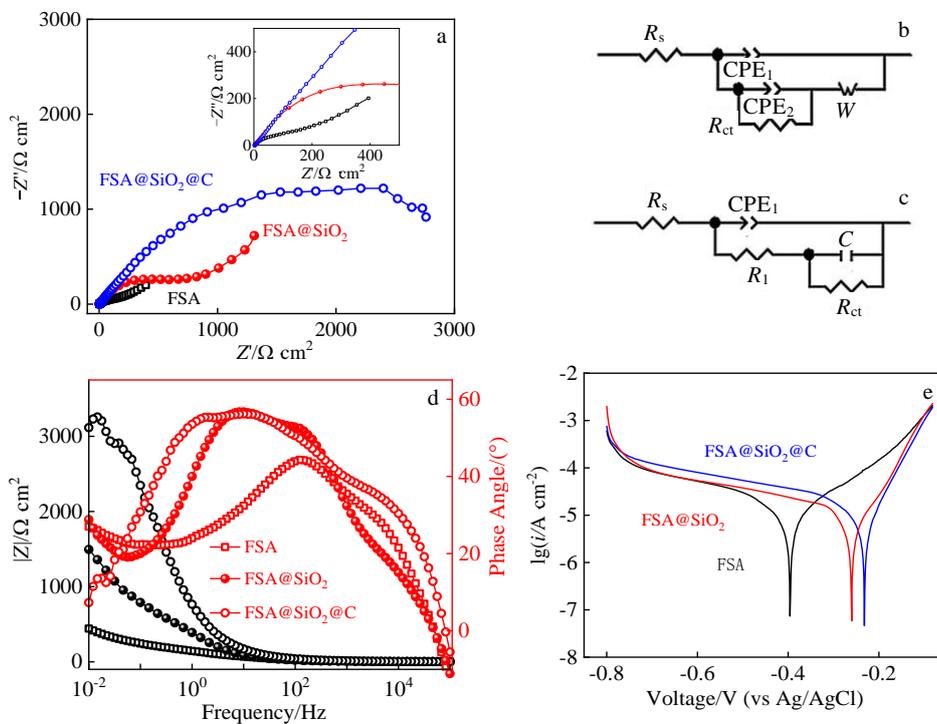


图 4 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub>和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的电化学性能

Fig.4 Electrochemical properties of FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> and FSA@SiO<sub>2</sub>@C: (a) Nyquist diagram; equivalent circuit model for Nyquist diagram of FSA and FSA@SiO<sub>2</sub> (b) and FSA@SiO<sub>2</sub>@C (c); (d) Bode diagram; (e) Tafel curves

Nyquist 图对应的等效电路图, 如图 4b、4c 所示<sup>[28]</sup>, 相关的等效电路模型参数如表 1 和表 2 所示, 其中 Chi-square 为拟合标准差。

在等效电路中,  $R_s$  是与离子运动相关的电解质电阻,  $R_{ct}$  为金属/电解质之间的电荷转移电阻, CPE (constant phase angle element) 为金属/电解质界面的常相位角元件, 以及由于电活性粒子向电极的扩散引起的 Warburg 阻抗 ( $W$ ) 是影响 FSA 电极腐蚀的重要参数。对于 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 而言, SiO<sub>2</sub>@C 双壳层对于电活性颗粒扩散阻力较大, 在其等效电路模型中添加一个由 SiO<sub>2</sub>@C 多壳层的介电电容  $C$  和电阻 ( $R_1$ ) 串联组成的元件作为附加元素, 如图 4c 所示。在表 1 和表 2 中,  $R_{ct}$  的值逐渐增大, 表明 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 相较于纯的 FSA 具有较高的电荷转移电阻。主要原因包含 2 个方面: 一是无定形碳层较差的亲水性; 二是 SiO<sub>2</sub> 层增加了离子传输电阻。较高的电荷转移电阻表明 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 具有较好的抗盐雾腐蚀性能。样品在 5%NaCl 水溶液中获得 Bode 图, 如图 4d 所示。在 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 Bode 图中, 在相同频率范围内, FSA@SiO<sub>2</sub>@C 相比于 FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA 具有更大的阻抗模|Z|和更高的相位角, 进一步说明 SiO<sub>2</sub>@C 层有助于提高 FSA 的耐腐蚀性。

为进一步评估样品的盐雾耐蚀性能, 对所有样品所制备的电极进行了动电位极化曲线测试。为了保持阳极和阴极反应之间的平衡或平衡阴极和阳极过程的反应速率, 先测量了室温下样品在 5%NaCl 溶液中浸泡 0~30 min 的开路电位。待动电位稳定后进行动电位极化曲线的测试。动电位极化曲线中电流密度 ( $i$ ) 的对数与电势 ( $E$ ) 的关系被称为 Tafel 曲线, 如图 4e 所示。通过对 Tafel 曲线进行分析可定量确定样品腐蚀速率。这主要是因为氧化还原过程的动力学由 Butler-Volmer 方程确定。根据 Butler-Volmer 方程, Tafel 斜率取决于由非均相电子转移速率确定的电荷

转移过电位。由 Tafel 曲线可以得到工作电极相关腐蚀参数: 一是腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ): 浸没在给定环境中的工作电极与具有稳定已知电极电位的标准参比电极之间的电位差; 二是腐蚀电流 ( $i_{corr}$ ) 为与  $E_{corr}$  相对应的工作电极中电流的动力学值。腐蚀速率由  $E_{corr}$ 、 $i_{corr}$  和其相关的衰减常数 (通过 Butler-Volmer 方程关联) 共同决定。FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的腐蚀动力学参数如表 3 所示。CR 为腐蚀速率,  $R_p$  为极化电阻。CR 和  $R_p$  值通过公式 (1) 和 (2) 计算获得, 公式 (1) 和 (2) 如下所示:

$$CR = \frac{i_{corr} K \cdot EW}{1.54\rho} \tag{1}$$

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{i_{corr} (\beta_a + \beta_c) \ln 10} \tag{2}$$

式中, 腐蚀速率常数 ( $K$ ) 为 3272 mm/a, 当量质量 ( $EW$ ) 为 17.0, 材料密度 ( $\rho$ ) 为 6.34 g cm<sup>-3</sup>,  $\beta_c$  和  $\beta_a$  分别为 Tafel 曲线强极化区阴极和阳极的斜率。在表 3 中, SiO<sub>2</sub>@C 壳层将 FSA 的腐蚀电位从 -0.40 V 正向移动到 -0.21 V, 腐蚀速率从 2.66×10<sup>-12</sup> m/s 降低到 1.52×10<sup>-12</sup> m/s (而 FSA@SiO<sub>2</sub> 的为 1.87×10<sup>-12</sup> m/s), 表明 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 相比于 FSA 具有更好的抗盐雾腐蚀性能, 这进一步证实了 SiO<sub>2</sub>@C 层对于 FSA 起到了很好的盐雾防护作用。

### 2.3 多壳层 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的电磁性能

图 5 展示了 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 和 20% (质量分数) 石蜡混合制备成的复合材料在 0.5~18 GHz 范围内的介电常数的实部 ( $\epsilon'$ ) 和虚部 ( $\epsilon''$ ) 以及磁导率的实部 ( $\mu'$ ) 和虚部 ( $\mu''$ )。所有样品均表现出良好的频散特性。FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的介电常数实部明显低于 FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> 的介电常数小于 FSA, 如图 5a 所示。这可能是因为无定形碳层和 SiO<sub>2</sub> 具有较低的电导率和较短的弛豫时间。此外, 所有样品的介电常数实部除了局部的上升, 整体呈现出

表 1 在 5%NaCl 溶液中 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 的拟合等效电路模型参数

Table 1 Fitted parameters of the equivalent circuit model of FSA and FSA@SiO<sub>2</sub> in 5%NaCl solution

Sample	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_1/\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$	$n_1$	$\text{CPE}_2/\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$W/\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{0.5}$	$n_2$	Chi-square
FSA	2.91	$6.37 \times 10^{-6}$	1	$1.50 \times 10^{-3}$	180.50	$1.33 \times 10^{-2}$	0.52	$4.53 \times 10^{-3}$
FSA@SiO <sub>2</sub>	3.22	$3.88 \times 10^{-6}$	1	$5.79 \times 10^{-4}$	590.10	$4.26 \times 10^{-3}$	0.77	$4.46 \times 10^{-3}$

表 2 在 5%NaCl 溶液中的 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的拟合等效电路模型参数

Table 2 Fitted parameters of the equivalent circuit model of FSA@SiO<sub>2</sub>@C in 5%NaCl solution

$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_1/\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n}$	$n_1$	$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C/F \text{cm}^{-2}$	Chi-square
2.59	$3.39 \times 10^{-4}$	0.63	104.20	3981	$1.85 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-3}$

表 3 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的腐蚀动力学参数  
Table 3 Electrochemical parameters of FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> and FSA@SiO<sub>2</sub>@C

Sample	$E_{corr}/V(\text{vs. Ag/AgCl})$	$i_{corr}/\text{A cm}^{-2}$	$CR/\text{m s}^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$
FSA	-0.40	$1.47 \times 10^{-5}$	$2.66 \times 10^{-12}$	1775.46
FSA@SiO <sub>2</sub>	-0.22	$1.03 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-12}$	2170.04
FSA@SiO <sub>2</sub> @C	-0.21	$8.40 \times 10^{-6}$	$1.52 \times 10^{-12}$	2357.54

Note: CR is corrosion rate;  $R_p$  is polarization resistance

下降的趋势。FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 分别在 8~12 GHz 和 12~14 GHz 频率范围内有明显上升, 这可归结于样品的在微波频段内的自然共振。FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 样品的介电常数与微波频率范围内的德拜偶极弛豫过程紧密相关。当施加电磁场时, 复合材料的随机偶极子将改变其方向以平行于外部磁场, 从而导致偶极子弛豫极化。随着频率增加到临界点, 偶极子的重新排列的速度无法跟上外部电磁场变化的进程进而导致介电极化几乎没有贡献。因此, 介电响应随着频率的增加而逐渐减小。FSA@SiO<sub>2</sub>@C 介电常数虚部在 0.5~8 GHz 范围内高于 FSA, 这可能是由于丰富的界面极化导致, 如图 5b 所示。

通过对比 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的磁导率, 发现样品的磁导率实部没有明显的变化, 如图 5c 所示。但 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的磁导率虚部相较于 FSA 有一定程度的降低, 这可能由于 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 中 FSA 磁有效体积降低。在 12~14 GHz 频率范围内, FSA@SiO<sub>2</sub>@C 有一明显的共振峰, 这可能是由于在外交变磁场的作用下, 畴壁在移动时受到阻尼作用引起的畴壁自然共振。

为进一步分析 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的微波吸收能力, 采用传输线理论通过介电常数和磁导率计算了 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的 RL (reflection loss), 如图 6 所示。FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 粉末在吸收体厚度为 3 mm 时最小 RL 值分别为 -19.03 dB (5.93 GHz), -19.16 dB (6.71 GHz), -21.65 dB (7.41GHz), 如图 6a 所示。显而易见, FSA@SiO<sub>2</sub>@C 在同等厚度下比 FSA 具有更强的吸收损耗值。对比各个样品相同吸收厚度 (3.0 mm) 的吸收带宽, 发现 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 相较于 FSA 明显提升, 有效吸收带宽从 4.2 GHz 拓宽到 5.84 GHz, 这均直接证明了 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 有更大的微波吸收带宽。一般而言, 较强的反射损耗应考虑几个因素, 例如介电损耗、磁损耗、特征阻抗, 界面弛豫等。因此, FSA@SiO<sub>2</sub>@C 具有较强微波吸收性能主要原因如下:

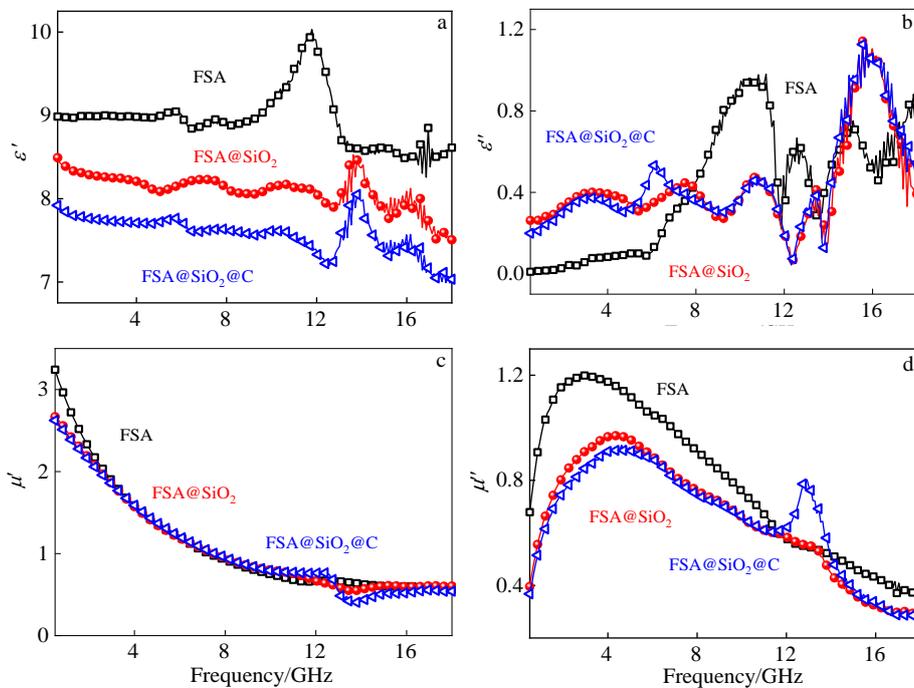


图 5 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的电磁参数

Fig.5 Frequency dependence of electromagnetic parameters of FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> and FSA@SiO<sub>2</sub>@C: (a) real part ( $\epsilon'$ ), (b) imaginary part ( $\epsilon''$ ) of complex permittivity; (c) real part ( $\mu'$ ), (d) imaginary part ( $\mu''$ ) of complex permeability

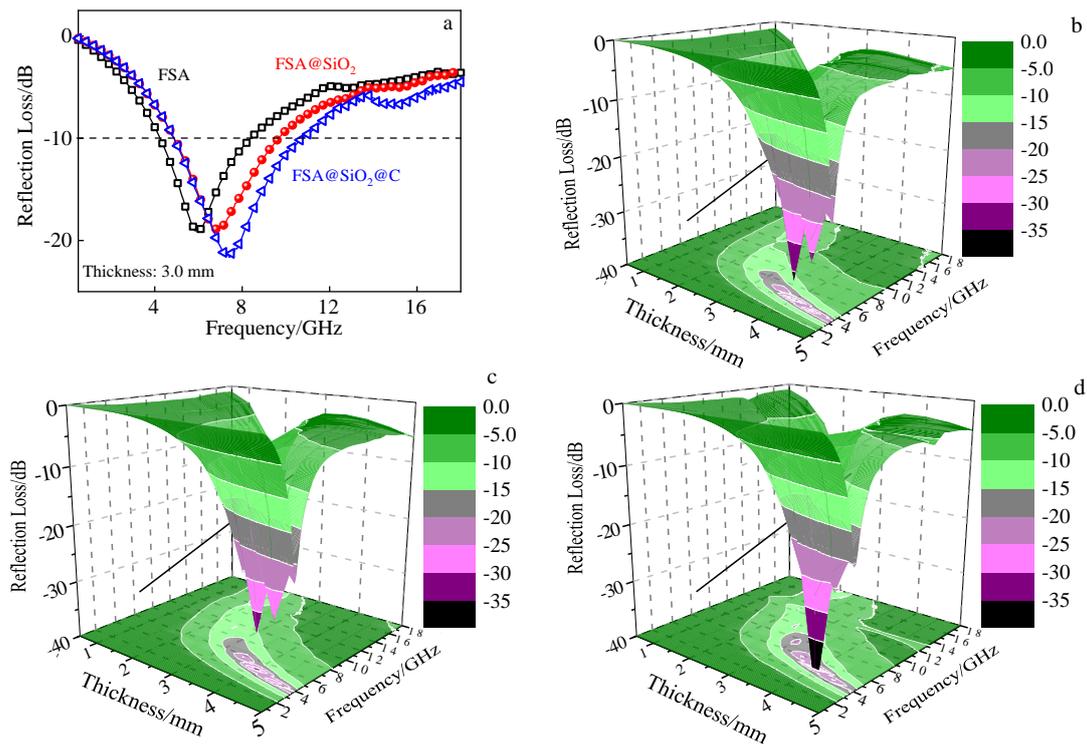


图 6 FSA、FSA@SiO<sub>2</sub> 和 FSA@SiO<sub>2</sub>@C 的微波吸收性能

Fig.6 RL(reflection loss) curves of the FSA, FSA@SiO<sub>2</sub> and FSA@SiO<sub>2</sub>@C in 0.5~18 GHz at a matching thickness of 3.0 mm (a); simulated three dimensional (3D) RL of FSA (b), FSA@SiO<sub>2</sub> (c) and FSA@SiO<sub>2</sub>@C (d)

(1) FSA粉末之间的强磁耦合产生的强磁损耗。磁性粉末的吸收能力本质上取决于磁损耗(如涡流损耗、磁共振等)。尽管SiO<sub>2</sub>和C不是磁性层,但磁力线可以穿过SiO<sub>2</sub>等非磁性壳,对于FSA的磁性能影响较小,可忽略不计。因此,FSA@SiO<sub>2</sub>@C粉末可在微波吸收体内构建一个三维磁性网络实现强磁损耗,进而有效地捕获入射电磁波,实现强微波吸收。

(2) FSA@SiO<sub>2</sub>@C复合结构磁-介电协同效应。在FSA@SiO<sub>2</sub>@C粉末组成的吸收体中,介电常数( $\epsilon''$ )的虚部主要来自于核@壳粉末与基体之间的界面极化、德拜偶极极化等。除了碳层和SiO<sub>2</sub>层的固有电偶极子极化外,各种类型的界面损耗,包括电荷累积、介电耗散、共振弛豫也可能对FSA@SiO<sub>2</sub>@C微波吸收产生一定的积极作用。FSA内核贡献的磁损耗与SiO<sub>2</sub>壳和无定形碳层的介电损耗的相互协同效应对增强FSA@SiO<sub>2</sub>@C微波吸收能力起着至关重要的作用。

(3) 多壳层FSA@SiO<sub>2</sub>@C复合结构引发的多重电磁波损耗机制。具有SiO<sub>2</sub>层和自组装的超薄碳层与被包围的FSA核心构成的多壳层复合结构,丰富了FSA@SiO<sub>2</sub>@C界面,丰富并增加了FSA@SiO<sub>2</sub>@C的界面极化机制,增强了介电损耗的能力。同时,多壳层结构增加电磁波的多重透射和反射机率,导致电磁波

在FSA@SiO<sub>2</sub>@C复合吸收体中的多次反射和多次损耗,进一步增强FSA@SiO<sub>2</sub>@C的微波损耗能力。

### 3 结 论

1) SiO<sub>2</sub>和碳层与FSA基体紧密结合且均匀分布, SiO<sub>2</sub>层厚度约为100 nm, 碳层厚度约为5 nm。

2) FSA、FSA@SiO<sub>2</sub>和FSA@SiO<sub>2</sub>@C的腐蚀速率依次为 $2.66 \times 10^{-12}$ 、 $1.87 \times 10^{-12}$ 和 $1.52 \times 10^{-12}$  m/s, 表明SiO<sub>2</sub>层和碳层有助于提升FSA的抗盐雾腐蚀能力。

3) 当匹配厚度为3 mm时,FSA@SiO<sub>2</sub>@C复合结构的微波吸收能力相较于FSA明显提升,吸收带宽从4.2 GHz拓宽5.84 GHz, RL<sub>min</sub>为-21.65dB(7.41 GHz), 小于纯FSA的-19.03 dB(5.93 GHz)。多壳层复合结构设计思路可显著提升FSA的耐蚀和微波吸收性能,可为抗腐蚀、高效吸波多功能磁性金属吸波材料的制备提供借鉴。

#### 参考文献 References

[1] Green M, Chen X. *Journal of Materiomics*[J], 2019, 5(4): 503  
 [2] Jiang P, Liu Z J, Zhou J T et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2018, 31(2): 1

- [3] Song Xinhua(宋鑫华), Zhao Tiejun(赵铁军), Liu Zhenfeng(刘振锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2250
- [4] Wu N N, Hu Q, Wei R B *et al. Carbon*[J], 2021, 176: 88
- [5] Wang L, Li X, Shi X F *et al. Nanoscale*[J], 2021, 13(4): 2136
- [6] Liu Yuan(刘 渊), Shi Jinfeng(师金锋), Jia Ying(贾 瑛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 3997
- [7] Han C, Zhang M, Cao W Q *et al. Carbon*[J], 2021, 171: 953
- [8] Gawlińska-Nęcek K, Wlazło M, Socha R *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 14(4): 1038
- [9] Sun X X, Yang M L, Yang S *et al. Small*[J], 2019, 15(43): 1 902 974
- [10] Jian X, Tian W, Li J Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(17): 15 869
- [11] Cao Y H, Zheng D J, Luo J S *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 340
- [12] Zhang G, Wu L, Tang A *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 139: 370
- [13] Ding R, Li W H, Wang X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 1039
- [14] Chauhan D S, Quraishi M, Ansari K *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2020, 147: 105 741
- [15] Nguyen A T, Lai W C, To B *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9(27): 22 911
- [16] Prasai D, Tuberquia J C, Harl R R *et al. ACS Nano*[J], 2012, 6(2): 1102
- [17] Xu H L, Yin X W, Zhu M *et al. Carbon*[J], 2019, 142: 346
- [18] Zhang X Z, Guo Y, Ali R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154 079
- [19] Zhou C L, Tao M, Liu J *et al. ACS Applied Polymer Materials*[J], 2019, 1(3): 381
- [20] Ammar S, Ramesh K, Vengadaesvaran B *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 220: 417
- [21] Wu C Q, Liu Q, Chen R R *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(12): 11 106
- [22] Guo Y, Jian X, Zhang L *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 384: 123 371
- [23] Zhang X Z, Guo Y, Ali R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 828: 154 079
- [24] Wang Jianjiang(王建江), Cai Xudong(蔡旭东), Wen Jinhua(温晋华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(10): 3072
- [25] Alexander M R, Short R, Jones F *et al. Applied Surface Science*[J], 1999, 137(1-4): 179
- [26] Digaspere L, Scaparro A, Fanfoni M *et al. Carbon*[J], 2018, 134: 183
- [27] Alibakhshi E, Ghasemi E, Mahdavian M. *Corrosion Science*[J], 2013, 77: 222
- [28] Nguyen A T, Lai W C, To B D *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(27): 22 911

## Preparation of Multi-Shell FeSiAl@SiO<sub>2</sub>@C and Its Corrosion Resistance and Electromagnetic Properties

Guo Yang<sup>1</sup>, Zhang Li<sup>2</sup>, Lu Haipeng<sup>2</sup>, Deng Longjiang<sup>2</sup>

(1. School of Electrical and Information Engineering, University of Panzhuhua, Panzhuhua 617000, China)

(2. Nation Engineering Research Center of Electromagnetic Control Materials, School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** FSA powder is of crucial importance to microwave absorption material because of the higher magnetic permeability and saturation magnetization. However, poor resistance to salt spray corrosion limits its further application in extreme environment (marine and damp heat, etc.). Therefore, SiO<sub>2</sub> and carbon layers were in situ deposited on FSA surface by the Stöber process and catalytic chemical vapor deposition technology to form FSA@SiO<sub>2</sub>@C composite structure. Furthermore, the anti-corrosion electromagnetic properties of the composite were studied by network vector analyzer and electrochemical test. The results show that SiO<sub>2</sub> and carbon layers are uniformly coated on the surface of the FSA and tightly combined with it. The thickness of the SiO<sub>2</sub> is about 100 nm, and the thickness of the carbon is about 5 nm. The SiO<sub>2</sub>@C reduces the corrosion rate of FSA from 2.66×10<sup>-12</sup> m/s to 1.52×10<sup>-12</sup> m/s, which significantly improves the corrosion resistance of FSA in salt spray environment. When the matching thickness is 3 mm, the microwave absorption properties of FSA@SiO<sub>2</sub>@C is significantly improved compared with FSA. The absorption bandwidth is expanded from 4.2 GHz to 5.84 GHz, and the RL<sub>min</sub> reaches as low as -21.65 dB (7.41 GHz), which is less than -19.03 dB (5.93 GHz) of pure FSA. The multi-shell composite structure can significantly improve the corrosion resistance and microwave absorption performance of FSA, and provides a feasible design idea for the multi-functional magnetic metal microwave absorbing materials with anti-corrosion and high efficiency.

**Key words:** FSA; multi-shell structure; corrosion resistance; electromagnetic performance

Corresponding author: Lu Haipeng, Ph. D., Professor, Nation Engineering Research Center of Electromagnetic Control Materials, School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China, E-mail: luhaipeng@uestc.edu.cn