

引用格式: 仲陆祎, 权斌, 车仁超, 等. 基于机器学习的羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料的优化设计[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 652–657.

ZHONG L Y, QUAN B, CHE R C, *et al.* Optimal Design of Microwave Absorbing Material of Carbonyl Iron/Ferroferric Oxide Composite via Machine Learning[J]. Materials China, 2024, 43(7): 652–657.

基于机器学习的羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料的优化设计

仲陆祎¹, 权斌², 车仁超², 陆文聪¹

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444)

(2. 复旦大学 先进材料实验室, 上海 200433)

摘要: 吸波材料多为复合材料, 在抵御电磁干扰和电磁辐射等方面发挥着重要作用, 其磁导率与材料对磁能的储存和消耗以及材料的阻抗匹配有关。以羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料为研究对象, 6 个球磨工艺参数为特征变量, 分别运用随机森林回归 (random forest regression, RFR) 算法和支持向量回归 (support vector regression, SVR) 算法, 构建了磁导率实部积分值和虚部积分值的机器学习模型。通过两步高通量筛选, 设计了 3 个兼顾磁导率实部积分值和虚部积分值的虚拟样本, 并对其中一个样本进行了实验验证。结果表明, 磁导率实部积分值和虚部积分值的相对预测误差分别为 3.14% 和 -6.56%。该研究方法能够挖掘工艺参数和材料吸波性能之间的关系, 加快新材料的研发, 为运用机器学习优化设计吸波材料提供了思路。

关键词: 吸波材料; 磁导率实部积分值; 磁导率虚部积分值; 机器学习; 高通量筛选

中图分类号: TP181; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)07-0652-06

Optimal Design of Microwave Absorbing Material of Carbonyl Iron/Ferroferric Oxide Composite via Machine Learning

ZHONG Luyi¹, QUAN Bin², CHE Renchao², LU Wencong¹

(1. Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Microwave absorbing materials are mostly composite materials, which play an important role in resisting electromagnetic interference and electromagnetic radiation. Their permeability is related to the storage and consumption of magnetic energy, as well as the impedance matching of the materials. In this work, microwave absorbing material of carbonyl iron/ferroferric oxide composite is taken as the research object, the machine learning models of the integral value of the real part of permeability ($\int \mu'$) and the integral value of the imaginary part of permeability ($\int \mu''$) are constructed by using random forest regression (RFR) algorithm and support vector regression (SVR) algorithm respectively, with six ball milling process parameters as feature variables. Three virtual samples are designed by two-step high-throughput screening, considering both $\int \mu'$ and $\int \mu''$, and the experimental verification is carried out. The results show that the relative prediction error of $\int \mu'$ is 3.14%, and the relative prediction error of $\int \mu''$ is -6.56%. Therefore, this research method can be used to explore the relationship between process parameters and absorbing properties of microwave absorbing materials, providing new ideas for the optimal design of microwave absorbing materials by using machine learning.

收稿日期: 2022-09-28 修回日期: 2023-01-19

基金项目: 之江实验室科研攻关项目 (2021PE0AC02)

第一作者: 仲陆祎, 男, 1999 年生, 硕士研究生

通讯作者: 车仁超, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师,

Email: rcche@fudan.edu.cn

陆文聪, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wclu@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209040

Key words: microwave absorbing material; the integral value of the real part of permeability; the integral value of the imaginary part of permeability; machine learning; high-throughput screening

1 前言

随着无线电通信技术的飞速发展和 5G 时代的来临,人们对吸波材料的需求也日益增加。吸波材料不仅可以用于民用领域,消除手机等电子产品产生的电磁污染;在武器装备的隐身技术中也发挥了重要作用,可以有效屏蔽雷达信号^[1-4]。羰基铁具有中等导电性、高饱和磁化强度和高温居里温度,是一种有效的微波吸收材料^[5]。Wang 等运用超声分散的方法,制备了石墨烯/片状羰基铁/聚氨酯泡沫复合吸波材料,该材料在厚度为 1.7 mm、石墨烯和羰基铁的质量分数分别为 1.5% 和 70% 时,最小反射损耗可以达到 -26.6 dB,有效吸收频带宽度可达到 8.1 GHz,具有出色的吸波性能^[6]。同为铁基材料重要成分的四氧化三铁因其优异的磁性能和便宜的价格,也是一种被大量使用的吸波材料^[7]。Yin 等采用共水热合成和沉淀法研制了 ZnO/Fe₃O₄/石墨烯复合材料,该材料可以用作 L 波段的有效微波吸收剂^[8]。由于目前广泛研究的吸波材料多为复合材料,且影响材料吸波性能的因素众多,包括粒径、比表面积、物相、形貌等材料结构因素,合成方法的类型、反应温度、溶剂种类及 pH 值等工艺条件,以及复合材料中各组分的含量配比等,因此研究者在设计材料时面临着高维复杂的特征空间^[9, 10]。除此之外,由于吸波材料应用场景的不断扩大,单纯吸收强的吸波材料已不能满足人们的需求,吸波材料还需兼顾吸收频带宽、质量轻、耐热耐腐蚀性好、厚度薄等多种目标性能^[11]。而传统的实验试错方法因过分依赖研究者的经验,且繁琐、耗时耗力,显然已不能满足吸波材料高效设计的需求。

自“材料基因组计划”提出以来,运用材料数据和机器学习算法来加速发现和设计新材料已经受到研究者越来越多的青睐^[12]。Dong 等通过建立极限树回归机器学习模型,加速设计低温 NH₃ 选择性催化还原的多相催化剂,挖掘催化剂结构、成分特征和实验参数与催化剂性能之间的关系,建立的机器学习模型所推荐的 Mn-Ce-Co 催化剂在较宽的温度范围内 NO 转化率高达 80%^[13]。Weng 等运用符号回归设计了一个简单的描述符,进而加速发现了一系列具有更高析氧反应活性的新型氧化物钙钛矿催化剂^[14]。

与传统实验方法相比,机器学习可以有效减少人力、物力、财力,并充分利用已有的材料数据资源。目前,已有学者提出未来有必要建立吸波材料数据库并用以构建机器学习模型,运用机器学习模型来高效筛选和设计性能优异的吸波材料将是未来的一大研究趋势^[1, 15]。然而,当下该方面的具体尝试较少。本研究以球磨法制备

的羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料为研究对象,建立机器学习模型来挖掘球磨工艺参数与羰基铁/四氧化三铁复合材料吸波性能之间的关系,进而为运用机器学习优化设计吸波材料提供思路。

2 实验方法

2.1 数据集与数据预处理

本研究所收集的 43 个羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料的数据均来自复旦大学车仁超教授课题组的实验数据。考虑到球磨法具有简单、高效的特点,且在实际工业流程中被广泛用于大批量的生产^[16],因此本研究的 43 个样本均由球磨法制备,并将羰基铁和四氧化三铁的质量比(A:B, A 代表羰基铁, B 代表四氧化三铁)、球磨时间(milling time, MT)、球磨转速(milling speed, MS)、羰基铁形貌(carbonyl iron morphology, CIM)、球磨溶剂(milling solvent, MSOL)、球料比(ball to powder weight ratio, BTPWR)这 6 个球磨工艺参数作为机器学习建模的特征描述符。A:B、MT、MS、BTPWR 均为连续的数值特征,可直接用于机器学习建模;而 CIM 和 MSOL 为类别特征,各有 4 类,可用指示变量编码(见表 1),从而实现将类别特征转化为数值特征。为了使各特征变量处于同一数量级,建模前对 6 个特征变量均进行了归一化处理。所采用的归一化方法如式(1)所示:

$$y_i = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (1)$$

其中,对某一个特征变量而言, y_i 和 x_i 分别代表了第 i 个样本的该特征变量归一化之后和未归一化之前的数值, x_{\min} 和 x_{\max} 分别代表了该特征变量在所有样本中的最小值和最大值。采用此归一化方法,可以使各特征变量数值均位于 0 到 1 之间,消除因数量级不同造成的不同特征变量对模型贡献不同的影响。

表 1 羰基铁形貌和球磨溶剂的类别及编码

Table 1 Types and codes of carbonyl iron morphology and milling solvents

| Carbonyl iron morphology | Code | Milling solvent | Code |
|-----------------------------|------|---------------------------------|------|
| Catenulate carbonyl iron(a) | 1 | Deionized water(c) | 1 |
| Spherical carbonyl iron(b) | 2 | Absolute alcohol(d) | 2 |
| $m(a):m(b)=2:1$ | 3 | Deionized water, 0.1 g SHMP | 3 |
| $m(a):m(b)=1:2$ | 4 | $V(c):V(d)=1:1$, 0.1 g SHMP | 4 |

Note: the total mass of carbonyl iron/ferroferric oxide composite is 20 g, the total volume of milling solvent is 150 mL, the additional mass of sodium hexametaphosphate (SHMP) is 0.1 g and its influence on the solvent volume is ignored

根据传输线理论,吸波材料的吸波性能与材料的电磁参数紧密相关。其中,磁导率实部(μ')代表了材料在外加磁场下产生磁化的程度,即对磁能的存储能力;磁导率虚部(μ'')代表了材料磁偶矩重新排列引起的对磁能的消耗能力^[17]。因此,提高磁导率可以提升材料对电磁波的磁损耗能力。同时,提高磁导率还可以使材料具有出色的阻抗匹配,减少电磁波在材料表面的反射^[18]。由于磁导率实部和磁导率虚部在不同频率的电磁波下有不同的数值,因此本研究采用“梯形法”对磁导率实部和虚部在 2~18 GHz 频段进行积分运算(该过程依靠 Python 实现),将得到的磁导率实部积分值($\int \mu'$)和虚部积分值($\int \mu''$)作为本研究机器学习模型优化的目标变量。

2.2 机器学习算法

本研究所使用的机器学习算法包含梯度提升回归 (gradient boosting regression, GBR)、随机森林回归 (random forest regression, RFR)、支持向量回归 (support vector regression, SVR, 采用径向基核函数)、决策树回归 (decision tree regression, DTR)、极限梯度提升 (extreme gradient boosting, XGBoost) 算法。通过评价上述 5 种机器学习算法的留一法交叉验证 (leave-one-out cross validation, LOOCV) 的结果来筛选 $\int \mu'$ 和 $\int \mu''$ 的最佳预测模型。

2.3 最佳投影模式识别

统计模式识别旨在解决多维空间的图像识别问题。通俗来讲,就是使不同类别的样本点分布在由多个特征维度组成的多维空间中,同类的样本点应该聚集在相近区域,不同类别的样本点则距离较远。采用统计模式识别方法可以将该多维空间转化为二维平面的投影图^[19]。而不同模

式识别方法得到的投影图的分类结果也不尽相同。因此,本研究利用最佳投影法^[20]来寻找分类结果最优的二维投影图。其原理是运用迭代的方法,计算了若干个统计模式识别投影(本研究采用了 Fisher 判别矢量、主成分分析、球形映照、偏最小二乘等)后,自动从各个隐含的投影平面上选出一个分类结果最优的投影图,即该投影图的优化区内包含的优类样本尽可能多,且劣类样本尽可能少。

2.4 计算流程和应用软件

图 1 为本研究从数据集构建到实验验证的基本流程。首先,对收集的 43 个羰基铁/三氧化二铁复合吸波材料的实验数据进行预处理,并分析了特征变量的相关性。接着,以 6 个球磨工艺参数为特征描述符,构建材料的磁导率实部积分值和虚部积分值的机器学习模型。然后,通过两步高通量筛选,结合建立的机器学习模型,设计性能优异的候选样本,并运用最佳投影模式识别方法定性分析机器学习模型的结果。最后,对设计的虚拟样本进行实验验证。

本研究的模型建立和模型选择由 Python 实现,高通量筛选和最佳投影模式识别则利用本实验室自主开发的 HyperMiner 数据挖掘软件实现。

3 结果与讨论

3.1 特征分析

本研究计算了 6 个特征变量之间的皮尔逊相关系数,如图 2 所示。结果表明,任意两个特征变量之间的皮尔逊相关系数的绝对值均小于 0.7,因此特征变量之间不存在共线性现象。

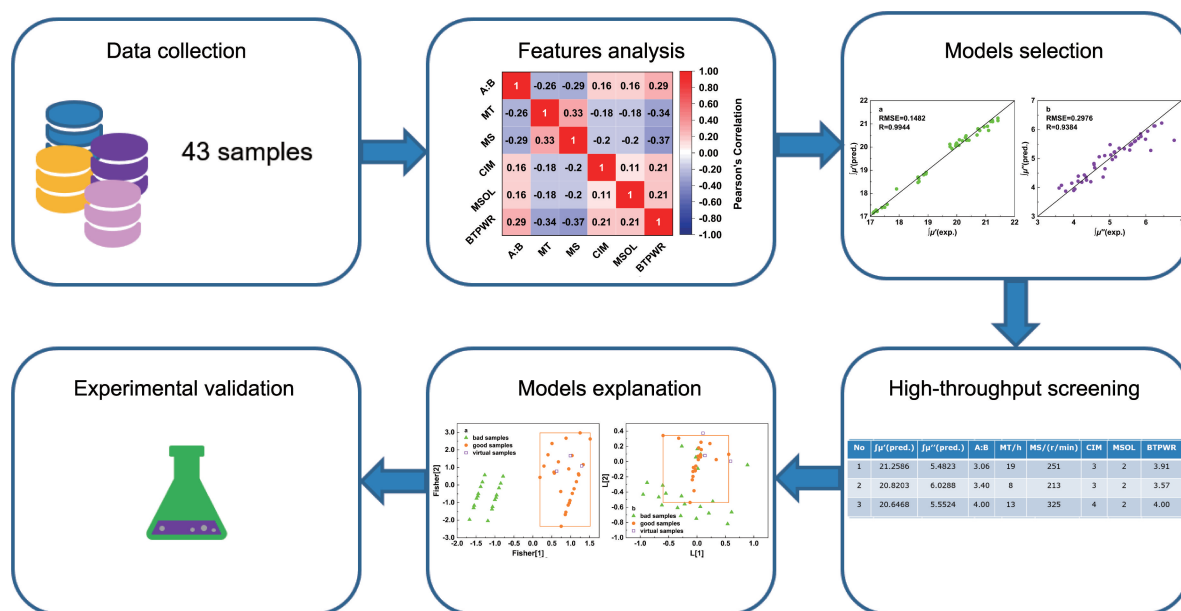


图 1 本研究中材料机器学习流程

Fig. 1 Workflow of material machine learning in this study

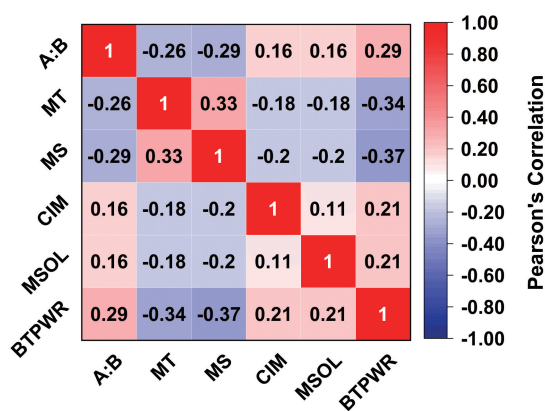


图2 特征变量间的皮尔逊相关系数热图

Fig. 2 Heat map of Pearson correlation coefficient among feature variables

3.2 模型选择

为了减少数据集划分对模型的影响,本研究将初始数据集以 4:1 的比例随机划分训练集与测试集 100 次,并将 LOOCV 的均方根误差 (root mean squared error, RMSE) 平均值和相关系数 (correlation coefficient, R) 平均值作为评估指标,以选择最优的回归模型。表 2 展示了 μ' 和 μ'' 的 GBR、RFR、SVR、DTR、XGBoost 模型 LOOCV 的 RMSE 平均值和 R 平均值。结果显示,对 μ' 来说, RFR 模型的 RMSE 平均值最小且 R 平均值最大 (RMSE=0.4382, R =0.9478), 表明 RFR 模型较好地拟合了球磨工艺参数和磁导率实部积分值的关系,并具有一定的稳定性,后期将选择应用 RFR 模型 (记为 μ' -RFR) 优化设计具有高磁导率实部积分值的虚拟样本。同样地,

针对 μ'' , 选取 SVR 模型 (记为 μ'' -SVR) 用于后续的应用, μ'' -SVR 的 LOOCV 的 RMSE 平均值为 0.5159, R 平均值为 0.7752。表 3 为模型 μ' -RFR 和 μ'' -SVR 在测试集上的 RMSE 平均值和 R 平均值,其中 R 平均值分别为 0.9417 和 0.8023, 表明模型具有较好的预报能力。另外,可以发现测试集结果与 LOOCV 结果相近,表明模型具有较好的泛化能力和鲁棒性。

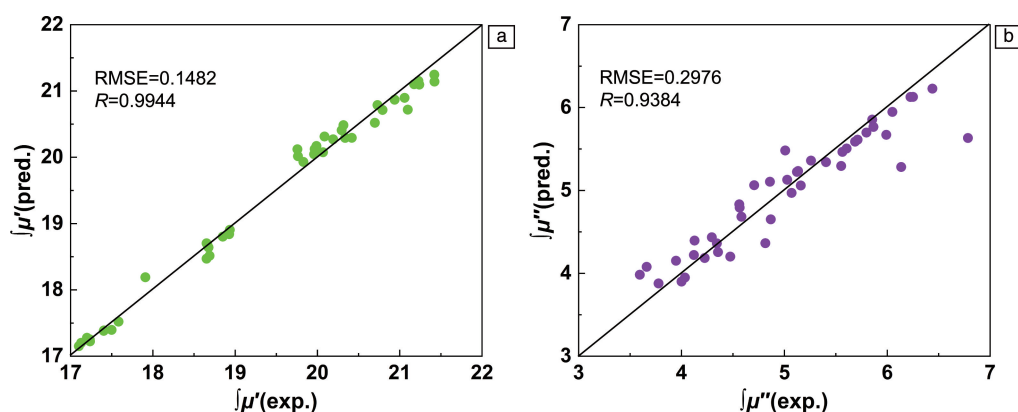
表2 不同机器学习算法的 LOOCV 的 RMSE 和 R 平均值Table 2 Average value of RMSE and R of LOOCV for different machine learning algorithms

| | μ' | | μ'' | |
|---------|--------|--------|---------|--------|
| | RMSE | R | RMSE | R |
| GBR | 0.4460 | 0.9458 | 0.6267 | 0.6751 |
| RFR | 0.4382 | 0.9478 | 0.5841 | 0.7041 |
| SVR | 0.6952 | 0.8772 | 0.5159 | 0.7752 |
| DTR | 0.5057 | 0.9320 | 0.7592 | 0.5866 |
| XGBoost | 0.4670 | 0.9414 | 0.6239 | 0.6811 |

表3 测试集的 RMSE 和 R 平均值Table 3 Average value of RMSE and R on testing set

| | RMSE | R |
|--------------|--------|--------|
| μ' -RFR | 0.4124 | 0.9417 |
| μ'' -SVR | 0.4925 | 0.8023 |

图 3 为模型 μ' -RFR 和 μ'' -SVR 在 43 组数据上的建模结果,可以看到各样本点基本上都分布在对角线附近,表明模型较好地拟合了特征变量和目标变量之间的关系。

图3 目标变量的预测值和实验值: (a) μ' -RFR, (b) μ'' -SVRFig. 3 Predicted value and experimental value of the target variable: (a) μ' -RFR, (b) μ'' -SVR

3.3 模型应用

将 43 个初始样本中磁导率实部积分值大于平均值 ($\mu'=19.4534$) 的样本定义为“优类样本”, 低于平均值的样本定义为“劣类样本”。然后利用 HyperMiner 软件生

成 1000 个虚拟样本, 即 1000 组球磨工艺参数, 其中 90% 的虚拟样本随机产生, 5% 的样本在优类样本中心产生, 5% 的样本在最优点附近产生。虚拟样本的 6 个特征变量的取值范围均与初始样本集中特征变量的取值范围

保持一致, 即 A : B、MT、MS、CIM、MSOL 和 BTPWR 的取值范围分别为 0.25~4.00、5~20 h、200~400 r/min、1~4、1~4 和 1.00~4.00。采用两步筛选的方法, 首先运用建立的 $\int \mu'$ -RFR 模型预报虚拟样本的磁导率实部积分值, 筛选得到 906 个磁导率实部积分预测值高于初始样本平均值 19.4534 的虚拟样本。然后, 运用建立的 $\int \mu''$ -

SVR 模型预报 906 个虚拟样本的磁导率虚部积分值, 筛选得到 681 个磁导率虚部积分预测值高于初始样本平均值($\int \mu''=5.0378$)的虚拟样本。最终, 综合考虑磁导率实部积分值和磁导率虚部积分值, 选取了 3 个虚拟样本作为推荐的候选样本, 如表 4 所示。

表 4 高通量筛选获得的虚拟样本
Table 4 Virtual samples from high-throughput screening

| No. | $\int \mu'$ (pred.) | $\int \mu''$ (pred.) | A : B | MT/h | MS/(r/min) | CIM | MSOL | BTPWR |
|-----|---------------------|----------------------|-------|------|------------|-----|------|-------|
| 1 | 21.2586 | 5.4823 | 3.06 | 19 | 251 | 3 | 2 | 3.91 |
| 2 | 20.8203 | 6.0288 | 3.40 | 8 | 213 | 3 | 2 | 3.57 |
| 3 | 20.6468 | 5.5524 | 4.00 | 13 | 325 | 4 | 2 | 4.00 |

3.4 模型解释

利用 HyperMiner 软件, 以 6 个球磨工艺参数为特征变量、磁导率实部积分值为目标变量, 经过最佳投影计算, 得到了如图 4a 所示的最佳模式识别投影图, 对应于 Fisher 投影图。样本优劣的划分仍以高于或低于 $\int \mu'$ 的平均值为标准。可以看到, 优类样本全部落在橙色矩形的优化区(优类样本分布的区域), 且优化区内优类样本占比 100%, 高于总样本中优类样本的占比(58%)。所设计的 3 个虚拟样本都落在了优化区内, 说明虚拟样本的 $\int \mu'$ 预测值较优。

同样地, 由图 4b 可知, 3 个虚拟样本也都在磁导率

虚部积分值最佳投影图中优类样本的附近, 说明虚拟样本的 $\int \mu''$ 预测值较优。

3.5 实验验证

为了验证模型的预测结果, 本研究按照设计的球磨工艺参数, 对 3 号虚拟样本进行了合成。其实验结果与预测结果如表 5 所示。 $\int \mu'$ 和 $\int \mu''$ 的预测值和实验结果都比较接近, 相对预测误差分别为 3.14%和-6.56%, 进一步表明模型 $\int \mu'$ -RFR 和 $\int \mu''$ -SVR 具有较好的预报能力, 可用于羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料复磁导率的优化设计。

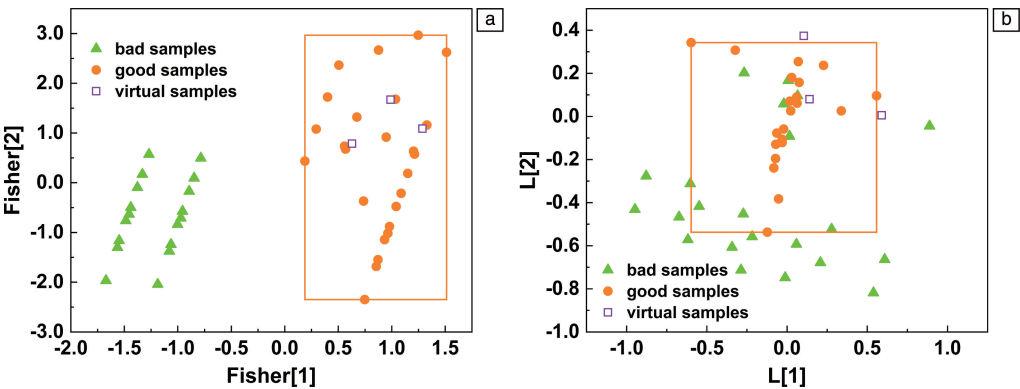


图 4 最佳模式识别投影图及虚拟样本投影点: (a) $\int \mu'$, (b) $\int \mu''$
Fig. 4 Optimal pattern recognition projection diagrams and projection points of virtual samples: (a) $\int \mu'$, (b) $\int \mu''$

表 5 虚拟样本的实验结果与预测结果
Table 5 Experimental results and predicted results of the virtual sample

| No. | $\int \mu'$ (pred.) | $\int \mu'$ (exp.) | δ (relative prediction error) | $\int \mu''$ (pred.) | $\int \mu''$ (exp.) | δ (relative prediction error) |
|-----|---------------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 3 | 20.6468 | 20.0173 | 3.14% | 5.5524 | 5.9419 | -6.56% |

4 结 论

本文以优化羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料的吸波性能为目标,以球磨工艺参数为特征变量,分别运用随机森林回归(random forest regression, RFR)算法和支持向量回归(support vector regression, SVR)算法,构建了材料磁导率实部积分值和虚部积分值的机器学习模型。随机划分训练集和测试集 100 次,两个模型留一法交叉验证(leave-one-out cross validation, LOOCV)的相关系数(correlation coefficient, R)平均值分别为 0.9478 和 0.7752,表明模型具有较好的稳定性。通过两步高通量筛选,设计了 3 个兼顾磁导率实部积分值和虚部积分值的虚拟样本,这 3 个虚拟样本均在最佳模式识别投影图中优类样本的附近。选择其中一个虚拟样本进行实验验证,结果表明磁导率实部积分值相对预测误差为 3.14%,磁导率虚部积分值相对预测误差为-6.56%,说明模型预测准确性较好。因此,本工作的研究方法可以有效挖掘工艺参数和复合吸波材料吸波性能之间的关系,加速多目标性能的吸波材料的设计,同时为运用机器学习优化设计吸波材料提供思路。

参考文献 References

- [1] LV H L, YANG Z H, PAN H G, *et al.* Process in Materials Science [J], 2022, 127: 1-74.
- [2] VERMA G, RAY K P. IETE Technical Review [J], 2022, 39(4): 756-774.
- [3] 王文豪, 王龙, 汪刘应, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2024, 53(3): 856-869.
WANG W H, WANG L, WANG L Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2024, 53(3): 856-869.
- [4] 曾强, 王荣超, 张小兰, 等. 江西化工 [J], 2021, 37(6): 100-103.
ZENG Q, WANG R C, ZHANG X L, *et al.* Jiangxi Chemical Industry [J], 2021, 37(6): 100-103.
- [5] SISTA K S, DWARAPUDI S, KUMAR D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 853: 1-25.
- [6] WANG S M, HUANG X G, ZHANG W L. Applied Physics A-Materials Science & Processing [J], 2021, 127(10): 1-11.
- [7] ADEBAYO L L, SOLEIMANI H, YAHYA N, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 46(2): 1249-1268.
- [8] YIN P F, ZHANG L M, LI N, *et al.* Materials Technology [J], 2018, 34(4): 224-231.
- [9] 高海涛, 王建江, 赵志宁, 等. 磁性材料及器件 [J], 2014, 45(1): 68-73.
GAO H T, WANG J J, ZHAO Z N, *et al.* Journal of Magnetic Materials and Devices [J], 2014, 45(1): 68-73.
- [10] 赵栋梁, 金奕含, 罗曦, 等. 吉林大学学报(理学版) [J], 2021, 59(2): 397-407.
ZHAO D L, JIN Y H, LUO X, *et al.* Journal of Jilin University (Science Edition) [J], 2021, 59(2): 397-407.
- [11] ELMAHAISHI M F, AZIS R S, ISMAIL I, *et al.* Journal of Materials Research and Technology [J], 2022, 20: 2188-2220.
- [12] XU P C, CHEN H M, LI M J, *et al.* Advanced Theory and Simulations [J], 2022, 5(5): 1-17.
- [13] DONG Y, ZHANG Y, RAN M C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2021, 9(42): 23850-23859.
- [14] WENG B C, SONG Z L, ZHU R L, *et al.* Nature Communications [J], 2020, 11(1): 1-8.
- [15] FERNANDO R P, SANTOS MARTIN L E, RAFAEL V T H, *et al.* Journal of Science: Advanced Materials and Devices [J], 2022, 7(3): 1-20.
- [16] JI P C, XIE G Z, XIE N Y, *et al.* Journal of Electronic Materials [J], 2019, 48(4): 2495-2500.
- [17] LIU J L, ZHANG L M, WU H J. Journal of Physics D: Applied Physics [J], 2021, 54(20): 1-37.
- [18] NARANG S B, PUBBY K. Journal of Magnetism and Magnetic Materials [J], 2021, 519: 1-58.
- [19] YANG C, REN C, JIA Y F, *et al.* Acta Material [J], 2021, 222: 1-10.
- [20] 徐潇, 卢凯亮, 蒋若宁, 等. 上海大学学报(自然科学版) [J], 2019, 25(1): 95-100.
XU X, LU K L, JIANG R N, *et al.* Journal of Shanghai University (Natural Science) [J], 2019, 25(1): 95-100.

(编辑 吴 锐)