

Co 含量对轻质微波吸收剂 C/Co 纳米纤维 吸波性能的影响

张雪珂¹, 向 军¹, 吴志鹏¹, 刘 敏¹, 沈湘黔²

(1. 江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003; 2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 采用静电纺丝法结合热处理制备了一种可应用于 2~18 GHz 频段的高性能轻质微波吸收剂 C/Co 纳米纤维, 详细研究了金属 Co 含量对纳米纤维的电磁特性及微波吸收性能的影响。相对于纯碳纳米纤维, C/Co 纳米纤维的微波吸收性能得到显著加强, 其主要吸波机制仍是介电损耗。随着 Co 含量的增加, C/Co 纳米纤维的电磁衰减能力逐渐下降, 而微波吸收却先增强后减弱, 含 37.8wt% Co 的 C/Co-5 纳米纤维因金属 Co 粒子和纳米碳纤维的良好结合与协同效应, 以及纤维中特殊的 Co 粒子@石墨核壳结构所带来的良好阻抗匹配与足够高的电磁衰减能力而表现出最好的吸波性能。模拟计算结果表明, 涂层厚度在 1.1~5.0 mm 间变化时, 填充 5wt% C/Co-5 纳米纤维的硅胶吸波涂层的反射损耗(RL)值超过-20 dB 的频率范围在 3.2~18 GHz, 最小 RL 值达到-78.8 dB, 其中当涂层厚度仅为 1.5 mm 时, RL 值低于-20 dB 的吸收带宽可达 6.0 GHz (12~18 GHz)。C/Co 纳米纤维优异的微波吸收性能表明, 这些磁性碳杂化纳米纤维有望成为一种极具应用前景的新型吸波材料。

关 键 词: C/Co 纳米纤维; 微波吸收; 轻质; 静电纺丝

中图分类号: TM25 文献标识码: A

Co Content on Absorption Property of C/Co Nanofibers as a Lightweight Microwave Absorber

ZHANG Xue-Ke¹, XIANG Jun¹, WU Zhi-Peng¹, LIU Min¹, SHEN Xiang-Qian²

(1. School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: C/Co nanofibers (NFs) as a high-performance lightweight microwave absorber in the 2–18 GHz band were fabricated by a facile electrospinning process combined with subsequent heat treatment. The effects of Co content on the electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of C/Co NFs were investigated. The microwave absorption performance of C/Co NFs is significantly enhanced as compared to that of pure carbon nanofibers (CNFs) and the primary microwave absorption mechanism is ascribed to the dielectric loss. With increase of Co content, the electromagnetic attenuation capability of C/Co NFs monotonically decreases, while their microwave absorbing ability firstly rises and then drops. The C/Co-5 NFs sample with 37.8wt% Co exhibits the best performance for microwave absorption due to a good impedance matching and sufficiently high electromagnetic attenuation capability, which result from proper combination and synergistic effect between Co particles and CNFs, as well as the particular Co particle@graphite core-shell structure in the NFs. The simulation results show that a re-

收稿日期: 2017-02-07; 收到修改稿日期: 2017-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51474113) National Natural Science Foundation of China (51474113)

作者简介: 张雪珂(1993–), 女, 硕士研究生. E-mail: 15093322491@163.com

通讯作者: 向 军, 教授. E-mail: jxiang@just.edu.cn

flection loss (RL) exceeding -20 dB is obtained in a wide frequency range of 3.2–18 GHz for the silicone composite contained only 5wt% C/Co-5 NFs by choosing an appropriate layer thickness between 1.1 mm and 5.0 mm, and an optimal RL value of -78.8 dB is obtained at a layer thickness of 2.5 mm. More importantly, when the absorber thickness is as thin as 1.5 mm, the absorption bandwidth ($RL \leq -20$ dB) is up to about 6 GHz ranging from 12 GHz to 18 GHz, which covers the whole Ku-band. The excellent microwave absorption property together with lightweight and ultrathin thickness of C/Co NFs indicate that these magnetic carbon hybrid nanofibers can be used as a novel and promising microwave absorbing material.

Key words: C/Co nanofiber; microwave absorption; lightweight; electrospinning

近年来, GHz 频率电磁波电子设备的使用和无线通讯设备的广泛应用带来的电磁污染与干扰业已成为一个严重的社会问题,它不仅影响电子设备的正常工作,而且对人类健康产生有害作用^[1-6]。为了减少电磁污染,广大研究者一直探索研究能够作为微波吸收剂去吸收或屏蔽不需要的电磁波的各种材料与结构^[7-12]。众所周知,电磁波吸收性能主要受吸波材料的相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)所控制,介电常数与磁导率的平衡,即所谓电磁阻抗匹配,将有利于提高电磁波的衰减吸收^[13]。对于单一的磁损耗型或介电损耗型吸波材料,由于阻抗失配比较严重,一般难以获得较好的吸收性能。磁性与介电材料的复合是实现阻抗匹配的一种有效方法,同时通过两者对电磁波能的损耗协同效应有望获得优异的微波吸收性能^[13]。

一维或准一维纳米结构如纳米线、纳米纤维、纳米管和纳米棒等,以其独特的形状各向异性提供了不同于各向同性微粒的损耗机制,而在吸波材料方面展示出优势,已逐渐成为一种很有发展前途的新型吸波材料^[7,12-16]。微纳米碳纤维是一类应用较为广泛的炭材料,具有质轻、长径比大、强度高、介电和导电性能好、耐腐蚀、制造成本低等优点,作为吸波材料应用时却存在阻抗匹配差、吸收强度低和吸收带宽小等缺点^[17-18]。为了加强碳纤维的吸波性能,一般进行表面涂覆或内填充磁性纳米材料或结构,使之兼具磁损耗和介电损耗,从而改善其与自由空间的阻抗匹配特性^[19-22]。如 Zhang^[20]和 Wang^[22]等分别采用静电纺丝技术制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 C/Fe 纳米纤维,研究发现含 5% (质量分数,下同) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 或 50% C/Fe 纳米纤维的石蜡吸波涂层的最小反射损耗分别达到 -45 和 -44 dB,表现出显著加强的微波吸收性能。

铁磁金属 Co 具有优良的磁性能及电磁特性,如高居里温度、高饱和磁化强度、高磁导率等,被广泛应用于吸波材料中^[23-28]。但是对于 C/Co 纳米纤维电磁特性及微波吸收性能的研究却鲜有报道。在

前期研究的基础上^[29-30],本工作报道了一个在 2~18 GHz 频率范围内具有优异微波吸收性能的磁碳杂化材料 C/Co 纳米纤维,并探讨了 Co 含量对纳米纤维结构、形貌、静磁性能和微波电磁特性的影响。

1 实验方法

1.1 试剂

乙酰丙酮钴(纯度 98%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;聚丙烯腈(PAN),平均分子量 150000,购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;硅胶(Sylgard 184, 双组分,含固化剂),美国道康宁公司。

1.2 C/Co 纳米纤维的制备

分别称取 0.7 g PAN 倒入盛有 9.1、8.8 或 8.5 g DMF 的三个小锥形瓶中,将锥形瓶放入水浴锅中在 50℃ 加热搅拌约 2 h 至 PAN 完全溶解,然后分别向各 PAN/DMF 溶液中加入 0.2、0.5 或 0.8 g 乙酰丙酮钴,在室温下继续磁力搅拌约 12 h 制得 PAN 含量为 7%、盐含量分别为 2%、5% 或 8% 的纺丝溶液。将所得纺丝溶液通过自制的静电纺丝装置,在电压 15 kV、接收距离 20 cm 和溶液推进速度 0.4 mL/h 的条件下,电纺制成相应的 PAN/乙酰丙酮钴前驱体纤维。收集到的前驱体纤维经充分干燥后放入程控箱式电炉内,在空气气氛中以 2℃/min 的速率由室温加热到 240℃ 并保温 3 h,然后将稳定化处理过的纤维再放入程控管式电炉中,通入高纯氩气,以 5℃/min 的速率由室温升温至 1000℃ 进行碳化处理,保温 1 h 后在氩气保护下随炉自然冷却至室温得到 Co/C 纳米纤维。根据纺丝溶液中 Co 盐的含量,将目标产物分别记为 C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8。为了比较,采用相同的合成路线制备了纯碳纳米纤维(CNFs)。

1.3 表征方法

利用日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪

(XRD)进行物相分析, Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。采用日本电子 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察复合纳米纤维的表面形貌及微观结构。使用南京南大仪器有限公司 HH-20 型振动样品磁强计(VSM)测量各样品的室温磁滞回线, 施加的外磁场为 1.5 T。采用英国雷尼绍 inVia Reflex 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman)测定 C/Co 纳米纤维的拉曼光谱, 激光波长为 514.5 nm。使用日本岛津 DTG-60H 型热重-差热同步热分析仪(TG-DTA)研究纳米纤维的组成, 基于 TG 结果, 根据文献[30]所述方法及公式可计算得到 C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 样品中金属 Co 的含量分别约为 13.1%、37.8% 和 49.7%。将所得纳米纤维与硅胶及固化剂均匀混合在一起, 其中纤维的含量为 5%, 然后装填到特制的不锈钢模具中, 放入真空烘箱中在 100°C 固化约 2 h 制成外径 7.0 mm、内径 3.0 mm、厚 2.0 mm 的环状试样。使用同轴线传输/反射法在美国安捷伦 E5071C 型矢量网络分析仪(VNA)上测量复合试样在 2~18 GHz 频率范围内的相对复介电常数和复磁导率。根据测得的电磁参数, 利用传输线理论计算各纳米纤维吸波涂层的理论反射损耗值, 评估分析其微波吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 纳米纤维的结构和形貌

图 1 为 CNFs 及 C/Co 纳米纤维的 XRD 图谱, 由图可见, 对于 CNFs, XRD 图谱仅在 $2\theta=24.5^\circ$ 和 43° 附近出现两个宽的弥散峰, 说明其中的碳基本上是无定型结构。对于各 C/Co 纳米纤维, 除 C/Co-2 仍存在明显的无定型碳弥散峰外, 其余两个样品在

$2\theta=26^\circ$ 附近均可观察到一个较小的属于六方石墨(002)晶面(PDF 41-1487)的衍射峰, 这意味着纳米纤维中部分无定型碳转变成了石墨碳, 但该峰的低强度和宽化则又反映出所生成的石墨碳只在层面有序, 呈乱层堆叠, 尚未形成三维有序结构。此外, 所有样品均在 $2\theta=44.2^\circ$ 、 51.5° 和 75.8° 处出现了 3 个清晰尖锐的衍射峰, 与标准图谱比较可知, 它们分别归属于面心立方结构金属 Co (PDF 15-0806)的(111)、(200)和(220)晶面^[4]。金属 Co 的生成主要来源于碳在高温下的还原作用, 在碳化处理过程中乙酰丙酮钴先分解成氧化钴, 然后 PAN 分解形成的碳在高温下将氧化钴还原成金属钴, 即 $\text{CoO} + \text{C} \rightarrow \text{Co} + \text{CO}(\text{g})$ 。同时 Co 以其良好的催化石墨化效应也将有利于粒子周围无定型碳向石墨化碳的转变^[30], 提高复合纳米纤维的石墨化程度。随着 Co 含量的增加, 样品相应衍射峰的强度逐渐升高, 而且峰形也变得更加尖锐, 这说明其晶粒及颗粒尺寸在逐渐增大, 晶格发育更为完整。根据主峰(111)晶面的衍射数据, 利用 Debye-Scherrer 公式估算出 C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 纳米纤维中 Co 的平均晶粒尺寸分别为 18、32 和 34 nm。为了进一步考察纳米纤维中碳的结构, 对所有样品进行了 Raman 光谱分析, 结果如图 2 所示。从图 2 可知, 所有样品都在 1340 和 1580 cm^{-1} 附近出现了两个明显的宽峰, 分别对应于无定型碳(D 带)和石墨碳(G 带), G 带的出现说明复合纳米纤维确实发生了一定程度的石墨化。D 带与 G 带的强度比可以作为材料石墨化程度的判据, 该比值越小则表明材料的石墨化程度越高^[30]。对于 C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8, 其值分别为 0.996、0.934 和 0.879, 可见随 Co 含量的增加, 相应纳米纤维中碳的石墨化程度有所提高。

图 3(a)~(d)分别为 CNFs 和各 C/Co 纳米纤维的 SEM 照片, 由图可见, 经高温碳化处理所得各产物

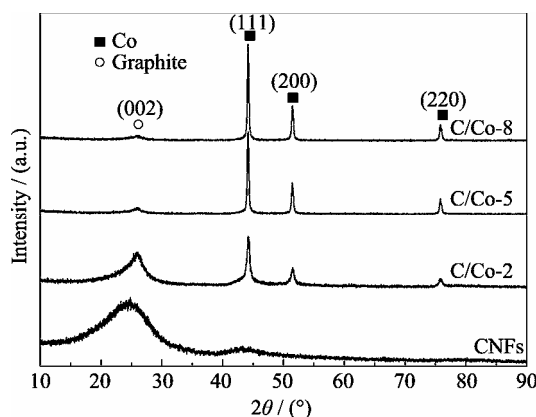


图 1 CNFs 和 C/Co 纳米纤维的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CNFs and C/Co NFs

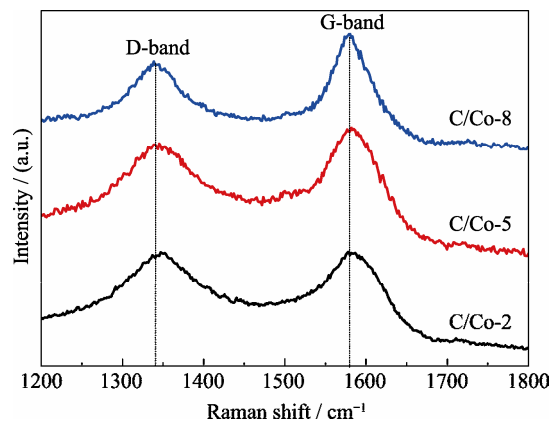


图 2 Co/C 纳米纤维的 Raman 光谱图
Fig. 2 Raman spectra of Co/C NFs

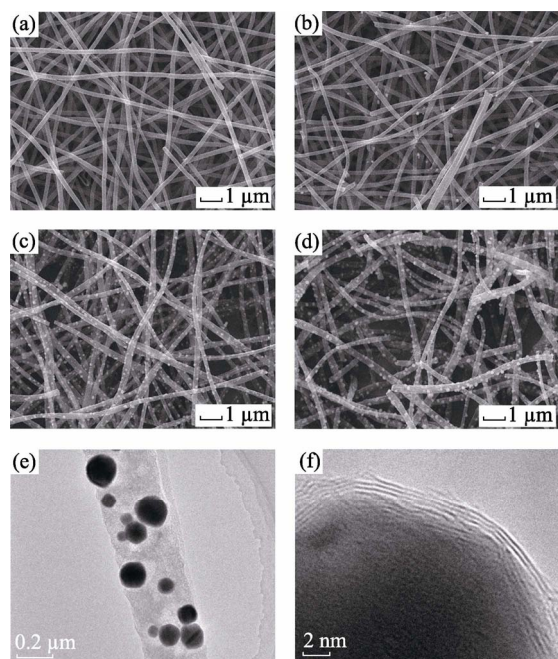


图3 纳米纤维的 SEM、TEM 及高分辨 TEM 照片
Fig. 3 SEM, TEM and HRTEM images of NFs
(a) CNFs; (b) C/Co-2; (c) C/Co-5; (d) C/Co-8; (e) TEM image of single C/Co-5 NFs; (f) HRTEM image of a Co particle embedded into the surface of C/Co-5 NFs

仍保持良好的纤维状形貌,且粗细较为均匀,Co 含量对纤维直径大小没有明显的影响,平均直径约在 190~220 nm 之间。但含 Co 的复合纳米纤维,表面出现了一些颗粒状突起,而且其数量随 Co 含量的增加而逐渐增多。同时伴随着这些突起的增多,纤维似乎变得有些疏松多孔,其连续性受到一定程度的破坏,更容易出现断裂。为进一步考察纳米纤维的微观结构以及 Co 粒子的特征及分布情况,图 3(e)和(f)分别给出了 C/Co-5 样品的 TEM 和高分辨 TEM 照片。从图中可以观察到形成的 Co 粒子大致呈球形,沿轴向较均匀地镶嵌在碳基纳米纤维中,其粒径分布较宽,约为 60~200 nm,远大于由 XRD 数据估算的平均晶粒尺寸(32 nm),说明大多数 Co 粒子应该是由 Co 晶粒构成的多晶聚集体。同时高分辨 TEM 照片显示,Co 粒子周围的碳确实发生了石墨化,整个粒子被数层有序石墨化碳层所包覆,微观上类似形成了一种 Co 粒子/石墨核壳纳米结构,SEM 照片中纤维表面所出现的那些颗粒状突起实际上就是这些石墨化碳层包覆的 Co 粒子。Co 粒子的较好分散及其所形成的特殊的核壳微观结构不仅有利于提高本身抗氧化及耐腐蚀能力^[5],而且能够在微纳尺度建立起一个良好的电磁匹配,从而有助于提升材料的微波吸收性能^[29]。

2.2 磁性能

图 4 给出了所制备的 C/Co 纳米纤维的室温磁

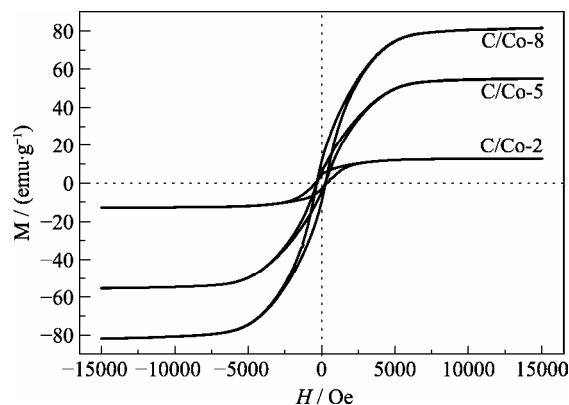


图4 C/Co 纳米纤维的室温磁滞回线
Fig. 4 Room-temperature hysteresis loops of C/Co NFs

滞回线,由图可知,各 C/Co 纳米纤维在室温下都表现出典型的铁磁特征,在 1.5 T 的外场下磁化强度均达到饱和。C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 的饱和磁化强度 M_s 分别为 12.8、55.3 和 81.7 emu/g,对应矫顽力 H_c 分别为 402.6、277.8 和 300.7 Oe。可见,随着 Co 含量的增加,样品的饱和磁化强度逐渐升高,而矫顽力大体呈下降趋势。 M_s 的升高主要是源于纳米纤维中铁磁性成分 Co 含量的增加,此外由于 Co 粒子的增大,其表面自旋无序原子等表面缺陷将减少,这也会在一定程度上引起 M_s 升高^[28]。对于磁性纳米材料及复合材料,矫顽力与其晶粒尺寸密切相关,面心立方结构 Co 的单畴临界尺寸约为 7 nm^[31],而本工作制得的纳米纤维中的金属 Co 不管是颗粒还是晶粒尺寸都远大于此值,呈多畴结构,磁化过程由晶界处畴壁钉扎理论决定,矫顽力的值与晶粒尺寸成反比。故纳米纤维的矫顽力将随 Co 粒子含量的增加(即其粒径的增大)而减小。

2.3 电磁特性

相对复介电常数和复磁导率的实部和虚部分别代表材料对入射电磁波能量的储存与损耗能力,决定了材料的电磁损耗特性及吸波性能^[4]。图 5 所示为含 5% C/Co 纳米纤维的硅胶基吸波涂层在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数。从图 5(a)和(b)可以看出,Co 含量以及微波频率对样品的复介电参数均有明显的影响,在 2~18 GHz 内,C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 样品的复介电常数实部 ϵ' 分别在 13.9~23.8、11.0~16.7 和 12.9~14.3 之间变化,相应虚部 ϵ'' 分别位于 6.8~8.7、3.9~5.7 和 1.7~3.8 之间。随微波频率升高,3 个样品的复介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 都表现出相反的变化趋势, ϵ' 值总体减小,而 ϵ'' 值大体增加。此外,还可观察到 ϵ' 和 ϵ'' 曲线均出现一些小幅波动,该现象应该是样品中固有偶极子取向极化、Co 粒子核与石墨碳壳间的界面极化以及邻近 Co 粒子间的空间电荷极化等因素共同作用造成的。与纯

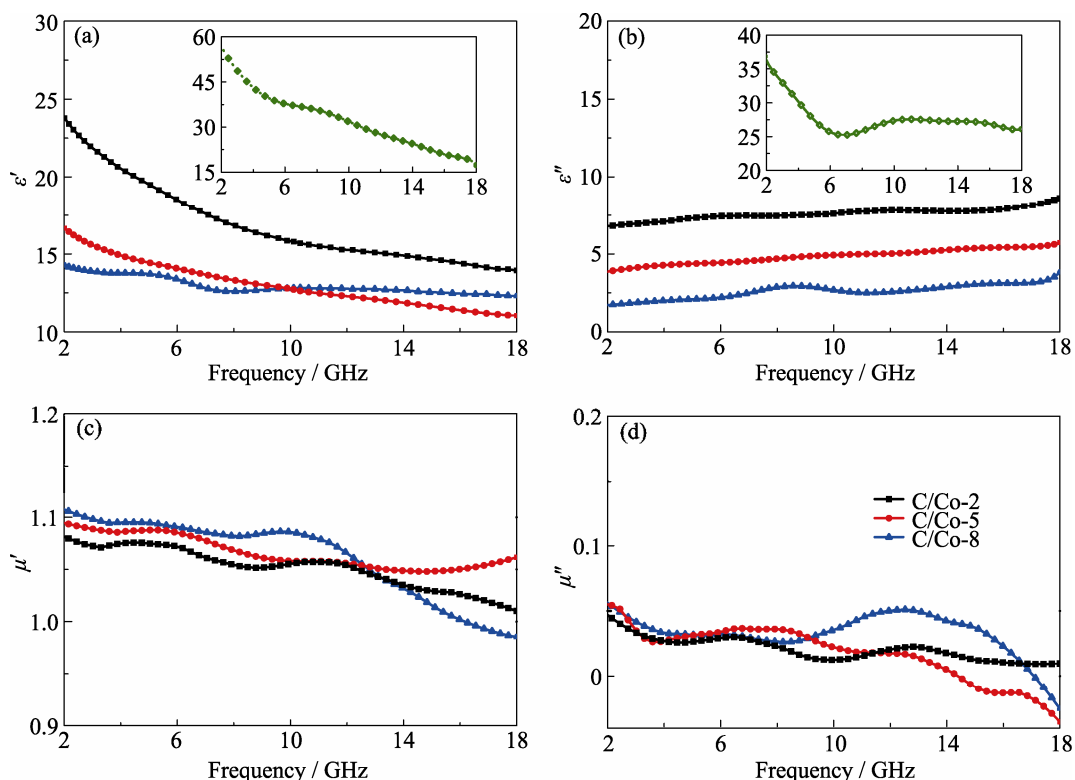


图 5 C/Co 纳米纤维-硅胶复合体电磁参数对频率的依赖关系

Fig. 5 Frequency dependences of the electromagnetic parameters for the C/Co NFs-silicone composite
Insets in (a) and (b) are the relative complex permittivity of the CNFs-silicone composite

碳纳米纤维(图 5 插图, $\epsilon' = 17.4 \sim 59.5$, $\epsilon'' = 26.1 \sim 37.2$)相比, Co 的引入引起 C/Co 纳米纤维复介电常数显著降低, 而且随着 Co 含量增加, ϵ' 和 ϵ'' 值基本上在整个测试频率范围内都在减小, 这有利于体系电磁参数的平衡及其与自由空间的阻抗匹配^[25]。复介电常数的下降一方面是由于金属 Co 的介电常数比碳材料低^[26]; 另一方面则是由于密度较大的 Co 粒子的嵌入使整个纳米纤维的密度增大, 结果在相同质量百分含量下纳米纤维在复合体中的占空比即体积百分比将变小, 影响导电网络的形成, 从而使整个复合体的电阻增大, 电导率下降。另外, 随 Co 粒子数量的增加, 纳米纤维中存在的各种缺陷也随之增多, 纤维本身的导电性也将变差。根据自由电子理论^[5]:

$$\epsilon'' \approx \sigma / (2\pi\epsilon_0 f) \quad (1)$$

式中, σ 为材料的电导率, ϵ_0 为真空介电常数, f 为电磁波的频率。由于样品的电导率下降, 故其介电常数将随着 Co 含量的升高而减小。此外, 占空比的降低将使 C/Co 纳米纤维与硅胶基质间的界面减少, 导致界面极化及相关松弛减弱, 这也会在一定程度上引起介电常数降低。

由图 5(c)和(d)可见, Co 含量对复磁导率的实部 μ' 和虚部 μ'' 没有明显的影响, 3 个样品大致表现出相似的频散特征, 而且它们的 μ' 和 μ'' 值总体上都比较

小, μ' 值在 1.0~1.1 之间, 而 μ'' 值在 0.05 以下, 且随频率升高均呈小幅波动下降趋势。对于本工作制备的 C/Co 纳米纤维吸波材料, 磁导率如此低以及各样品磁导率差别较小的原因, 可能是由于复合体中纤维填充量及磁性介质含量过低造成的。尽管各样品的 μ'' 值较小, 但仍可在相应 μ'' 曲线的低频和高频段观察到一个小而宽的磁共振峰。通常, 在微波范围磁损耗主要来自涡流损耗、自然共振和交换共振^[4-5]。如果磁损耗仅来源于涡流损耗, 那么 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值随频率的变化应保持为一个常数。图 6(a)显示各样品的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值随频率升高而总体呈一个下降趋势, 这意味着涡流损耗因 Co 粒子的粒径较小而被有效压制, 其磁损耗则主要来自于自然共振和交换共振。根据 Aharoni 的理论^[32], 交换共振的频率要高于自然共振, 于是在高频区 12.8 GHz 附近出现的共振峰应归属于交换共振, 在低频区 6.5 GHz 附近的共振峰则归属于自然共振。而利用公式 $2\pi f_r = \gamma H_a$ (γ 为退磁因子, H_a 为各向异性场)计算得到的面心立方结构金属 Co 的理论自然共振频率约为 1.5 GHz^[33], 明显低于实验测得的共振峰频率, 这应该是由纤维中 Co 粒子的表面效应和形状各向异性增强所致^[1]。此外, 对于 Co 含量相对较多的样品 C/Co-5 和 C/Co-8, μ'' 分别在高频区一定频率范围出现了负值, 负磁导率现象在其他一些 Co/C 纳米复合体系中也

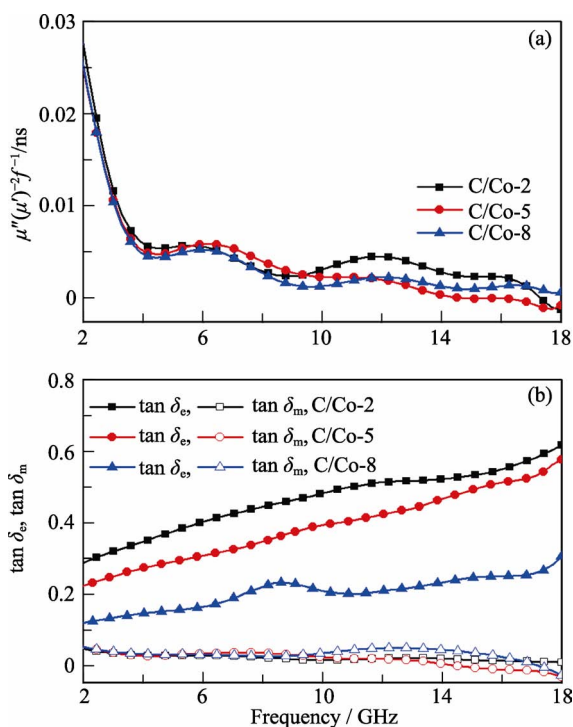


图 6 C/Co 纳米纤维-硅胶复合体的 $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 值(a)、磁损耗正切和介电损耗正切(b)随频率的变化

Fig. 6 Frequency dependences of the $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ values (a) and the magnetic loss tangent and dielectric loss tangent (b) for C/Co NFs-silicone composites

有报道^[1,8,10,25,28],一般认为这是由于磁场能从材料内辐射出来释放所致。

介电损耗和磁损耗是材料吸收电磁波的两种主要机制^[22]。为了研究 C/Co 复合纳米纤维在整个 2~18 GHz 内的损耗机制情况,图 6(b)给出了各样品在不同频率下的介电损耗正切($\tan\delta_e=\epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗正切($\tan\delta_m=\mu''/\mu'$)值,从图中可以看出,各样品的介电损耗正切和磁损耗正切随频率升高总体上分别呈上升和下降的趋势,与其相应的 ϵ'' 和 μ'' 值随频率的变化行为基本相似。且在整个测量频率范围内,各样品的介电损耗正切都远大于磁损耗正切,说明 C/Co 复合纳米纤维对电磁波的衰减吸收主要于介电损耗。介电损耗主要来自电子极化、离子极化、偶极极化和界面极化,在微波范围内由电子极化和离子极化引起的介电损耗相对较弱^[5]。因此,对于 C/Co 复合纳米纤维,其介电损耗应主要来自偶极极化和界面极化。

吸波材料是否能够有效快速衰减进入其内部的电磁波是其能否获得良好吸波性能的关键因素之一。衰减常数 α 决定了材料的衰减性能,可利用下面的公式进行计算^[4-5]:

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

图 7 给出了 CNFs 和 C/Co 纳米纤维在 2~18 GHz 范围内的衰减常数,从中可以看出,所有样品都表现出相似的变化趋势,随着频率升高近似呈线性增大。与纯碳纳米纤维相比,金属 Co 的引入显著降低了复合样品的衰减常数,而且随 Co 含量的增加,在整个测量频率范围内 α 值均在逐渐减小,与 ϵ'' 和 $\tan\delta_e$ 值随 Co 含量的变化趋势相同,这进一步表明 C/Co 纳米纤维的吸波机制主要是介电损耗。此外还发现,所制备的 C/Co 纳米纤维在硅胶基质中的含量仅 5% 时的衰减常数要大于含 60% 的 MWCNTs/Co^[33] 或 50% 的 Co/C 纳米粒子^[5] 的石蜡复合样品,这说明 C/Co 纳米纤维-硅胶复合材料能够在更轻更薄的情况下比后者表现出更好的微波衰减与吸收性能。

2.4 微波吸收性能

材料的微波吸收性能可用其反射损耗(RL)来评价,利用测得的相对复介电常数和复磁导率,根据传输线理论可计算入射电磁波的 RL 值。对于一个以理想导体为衬底的单层吸波体,当电磁波垂直入射到材料表面时,在给定频率和厚度下的 RL 值可通过下面公式进行计算^[5]:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh \left[j(2\pi f d/c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (3)$$

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

式中, Z_{in} 是吸波体的输入阻抗, μ_r 和 ϵ_r 分别是吸波涂层的相对复磁导率和复介电常数, d 为吸波体的厚度, f 是入射电磁波的频率, c 是光速。RL 值等于 -20 dB 对应于 99% 的微波吸收,故通常 RL 值超过 -20 dB 的材料才是真正具有实际应用价值的微波吸收材料^[34]。

为了考察 Co 含量对微波吸收性能的影响,图 8 给出了各纤维样品在 2~18 GHz 内的反射损耗曲线。由图 8 可见,随着涂层厚度的增加,所有样品的吸收峰均向低频方向移动,而且当厚度超过约 4.0 mm

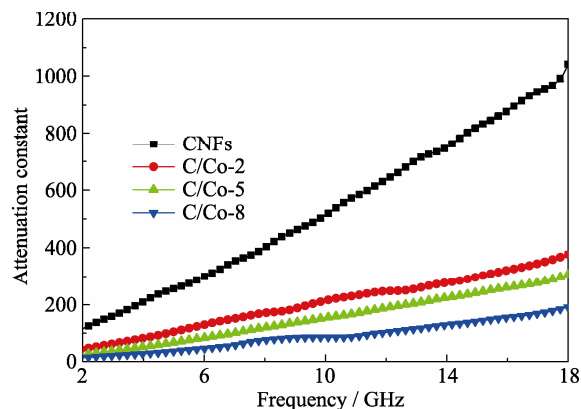


图 7 纳米纤维-硅胶复合体的衰减常数
Fig. 7 Attenuation constants of the NFs-silicone composites versus frequency

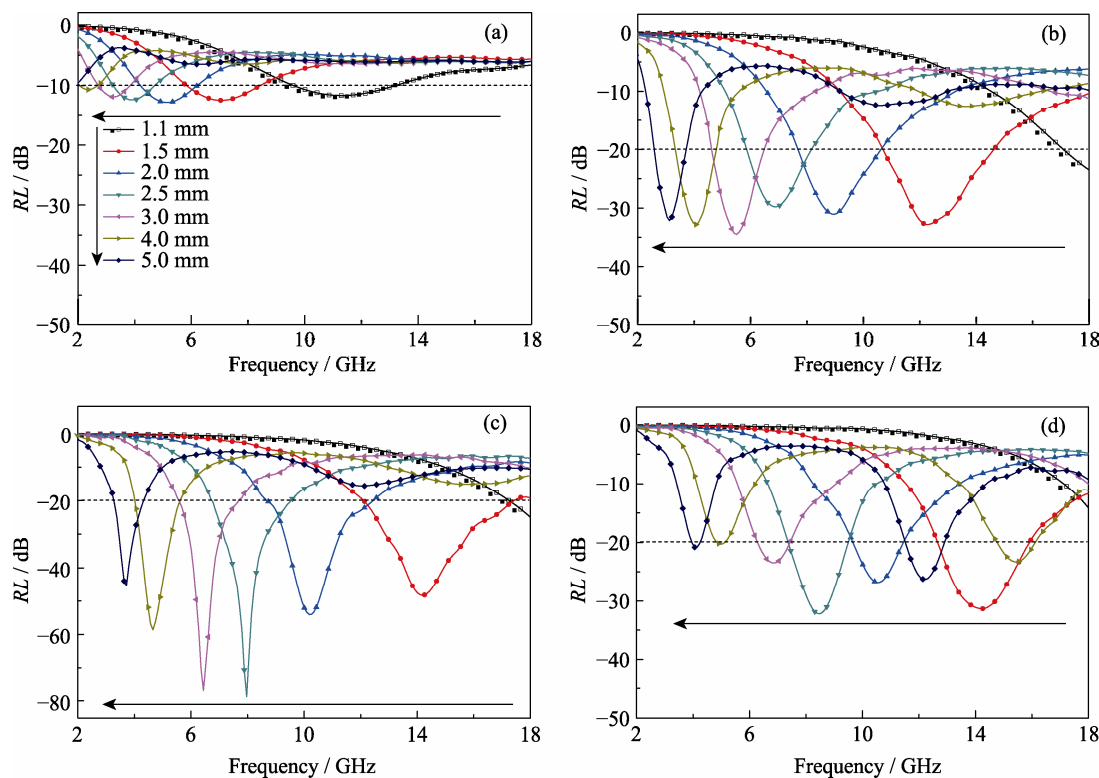


图 8 不同涂层厚度各纳米纤维-硅胶复合体的反射损耗曲线
Fig. 8 Reflection loss curves of the NFs-silicone composites with different coating thicknesses
(a) CNFs; (b) C/Co-2; (c) C/Co-5; (d) C/Co-8

时, 各 C/Co 纳米纤维吸波涂层还出现了第 2 个吸收峰, 这些均可以用 $1/4$ 波长匹配模型进行解释^[33]。对于 CNFs-硅胶复合样品(见图 8(a)), 在所考察的厚度范围内, 最小 RL 值仅为 -12.8 dB。而 C/Co 纳米纤维-硅胶复合体表现出显著加强的微波吸收性能, 基本上不同厚度涂层的最小 RL 值均超过 -20 dB(见图 8(b)~(d))。随着纳米纤维中 Co 含量的增加, 对电磁波的衰减吸收即吸收峰的强度总体呈现先增强后减弱的变化趋势, 同时相同厚度涂层的吸收峰位置均向高频方向移动, 这可能是由介电常数随 Co 含量增加而降低引起的。当厚度在 $1.1\sim 5.0$ mm 之间变化时, C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 样品的 RL 值在 -20 dB 以下的频率范围分别为 $2.6\sim 18.0$ 、 $3.2\sim 18.0$ 和 $4.0\sim 16.1$ GHz, 其有效吸收频带几乎覆盖整个 S 波段至 Ku 波段, 最小 RL 值分别达到 -34.5 、 -78.8 和 -32.2 dB, 对应匹配厚度各自为 3.0 、 2.5 和 2.5 mm。此外, 从图 8 还可观察到, 随着涂层厚度的增加, 各样品的吸收带宽大致都在逐渐减小。涂层厚度为 1.5 mm 时, C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 样品的有效吸收带宽($RL \leq -20$ dB)分别达到 3.9 GHz ($10.7\sim 14.6$ GHz)、 6.0 GHz ($12.0\sim 18.0$ GHz)和 3.3 GHz ($12.6\sim 15.9$ GHz)。从吸收强度及带宽来看, C/Co-5 总体上具有最好的微波吸收性能, Co 含量相对过高或过低均不利于对电磁波的吸收。表 1 比较了

C/Co-5 纳米纤维与近期报道的一些 Co/C 纳米复合材料^[11,4,5,8,10,25-27]的微波吸收性能, 可以看出, 本工作所制备的 C/Co-5 纳米纤维吸收剂在装载量仅为 5% 的情况下比其他 Co/C 纳米复合吸波材料拥有更强的吸波能力和相当或更宽的吸收频率范围, 这可能源于该材料同时具有较好的阻抗匹配和电磁衰减特性。

从上述结果来看, 纯碳纳米纤维尽管具有最大的 α 值即最强的电磁衰减能力, 但却表现出最差的吸波效果。为了理解这一点则还需要考虑影响材料吸波性能的另外一个关键因素, 即与自由空间的阻抗匹配, 这是电磁波吸收的前提条件。阻抗匹配程度可用一个 delta 函数($\Delta = |\sinh^2(Kfd) - M|$, K 和 M 由吸波材料的相对复介常数和复磁导率决定)来进行评价^[4,28]。 Δ 值越小意味着吸波材料与自由空间的阻抗匹配越好, 即入射电磁波在材料表面处的反射越少。图 9 给出了 CNFs 和 C/Co 纳米纤维吸波涂层的 Δ 值分布图。从图 9(a)可见, 对于 CNFs 样品, Δ 值接近于 0, 即 $\Delta < 0.4$ 的蓝色及暗蓝色区域非常小, 说明在所考察的大部分频率范围内阻抗失配都比较严重, 使得入射电磁波在材料表面被大量反射而不能有效进入其内部, 因此微波吸收性能较差。而对于 C/Co 纳米纤维样品, Δ 值接近于 0 的区域明显大于纯碳纳米纤维, 在更宽的频率范围内, 其输入阻抗

表 1 本工作与近期报道的一些 Co/C 纳米复合材料的微波吸收性能

Table 1 Microwave absorption properties of some Co/C nanocomposites reported in recent researches and this work

Sample	Loading /wt%	Min <i>RL</i> values/dB	Frequency range (<i>RL</i> ≤ -20 dB, GHz) (Bandwidth, thickness)		Ref.
Co/CNTs	20	-60.4	4.6–18.0 (13.2 GHz, 1.0–5.0 mm)	14.1–15.9 (1.8 GHz, 1.81 mm)	[1]
Co@C Microspheres	70	-68.7	5.5–18.0 (12.5 GHz, 1.0–5.0 mm)	10.0–11.2 (1.1 GHz, 1.65 mm)	[4]
Co/C Nanoparticles	50	-43.4	6.0–18.0 (12.0 GHz, 1.0–4.0 mm)	10.8–18.0 (7.2 GHz, 2.3 mm)	[5]
Co/C Nanocomposites	60	-35.3	4.3–15.8 (11.5 GHz, 1.0–5.0 mm)	14.4–15.8 (1.4 GHz, 2.0 mm)	[8]
Co/CNT-Graphene	30	-65.6	4.2–18.0 (13.8 GHz, 1.0–5.0 mm)	13.4–15.9 (2.5 GHz, 1.9 mm)	[10]
Co/Porous carbon	30	-40.0	4.0–9.6 (5.6 GHz, 2.5–5.0 mm)	8.8–9.6 (0.8 GHz, 2.5 mm)	[25]
Co/Graphene	60	-47.5	3.3–12.4 (9.1 GHz, 2.0–5.0 mm)	10.9–12.4 (1.5 GHz, 2.0 mm)	[26]
Co@C Nanoparticles	40	-42.0	4.6–18.0 (13.4 GHz, 1.0–5.0 mm)	8.2–13.8 (5.6 GHz, 3.0 mm)	[27]
C/Co-5 NFs	5	-78.8	3.2–18.0 (14.8 GHz, 1.1–5.0 mm)	12.0–18.0 (6.0 GHz, 1.5 mm)	This work

更接近于自由空间的波阻抗, 则更多的入射电磁波能够有效进入到材料内部被衰减吸收。结合图 8 还可以发现, 反射损耗和 Δ 值随涂层厚度及频率的变化呈现出相同的趋势, 这充分表明 C/Co 纳米纤维吸波性能的显著加强应主要来自低的介电常数、金属 Co 纳米粒子与纳米碳纤维间的协调作用以及纤维中特殊的核壳微观结构所带来的电磁阻抗匹配特性的改善。

此外, 从图 9(b)~(d)还可观察到随金属 Co 含量的增加, Δ 值接近于 0 的区域在逐渐扩大, 表明相应复合样品与自由空间的阻抗匹配变得更好, 在考察频率范围内的电磁波更容易进入到样品内部被衰减吸收, 从而使得在 Co 含量相对较低时样品的微波吸收能随 Co 含量的增加而增强。但当 Co 含量进一步升高时, 由于样品如 C/Co-8 的电磁损耗及衰减能力大幅减弱, 使得进入到样品内部的电磁波不能被有效快速地衰减而从样品中部分透射出去, 致使吸波性能反而变差, 吸收强度下降, 吸收范围也有所变窄。因此, 我们认为在所有样品中 C/Co-5 纳米纤

维之所以具有最好的微波吸收性能主要归因于其具有一个良好的阻抗匹配和适当高的电磁衰减能力。

3 结论

利用静电纺丝技术制备了一种高性能的微波吸收剂, 即金属 Co 粒子镶嵌的纳米碳纤维, Co 粒子被石墨化碳层所包覆, 并沿纤维轴向均匀分散。金属 Co 粒子与纳米碳纤维的协同作用以及纤维中特殊的核壳微观结构改善了吸波材料与自由空间的电磁阻抗匹配, 使得金属 Co 的引入显著加强了纳米碳纤维的微波吸收性能。C/Co 纳米纤维对电磁波的吸收主要来自介电损耗, 随着纤维中 Co 含量的增加, 其电磁衰减能力逐渐降低, 微波吸收大体呈先增强后减弱的变化趋势, C/Co-5 纳米纤维因其较好的阻抗匹配与足够高的电磁衰减能力而拥有最好的吸波效果。模拟计算结果显示, 在吸收剂装载量仅为 5%, 厚度为 1.1~5.0 mm 时, C/Co-2、C/Co-5 和 C/Co-8 纳米纤维吸波涂层的 *RL* 值超过 -20 dB 的频率范围各自为 2.6~18、3.2~18 和 4.0~16.1 GHz, 几乎覆盖整个 S 波段至 Ku 波段, 最小 *RL* 值分别达到 -34.5、-78.8 和 -32.2 dB; 当涂层厚度仅为 1.5 mm 时, *RL* 值低于 -20 dB 的吸收带宽分别可达 3.9、6.0 和 3.3 GHz。所制备的 C/Co 纳米纤维吸波材料具有薄、轻、宽、强的优点, 在电磁波吸收与屏蔽领域极具应用前景。

参考文献:

[1] YIN Y C, LIU X F, WEI X J, *et al.* Porous CNFs/Co composite derived from zeolitic imidazolate framework: a lightweight, ultrathin, and highly efficient electromagnetic wave absorber. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(50): 34686–34698.
[2] ZHAO B, FAN B B, SHAO G, *et al.* Facile synthesis of novel heterostructure based on SnO₂ nanorods grown on submicron Ni walnut with tunable electromagnetic wave absorption capabilities.

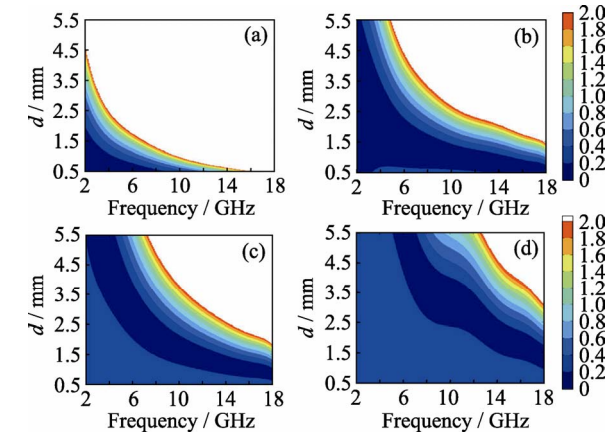


图 9 各纳米纤维-硅胶复合体的 Δ 值分布图
Fig. 9 Calculated Δ value maps of the NFs-silicone composites
(a) CNFs; (b) C/Co-2; (c) C/Co-5; (d) C/Co-8

- ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(33): 18815–18823.
- [3] WANG G Z, CAO Z, TANG S W, *et al.* Microwave absorption properties of carbon nanocoils coated with highly controlled magnetic materials by atomic layer deposition. *ACS Nano*, 2012, **6**(12): 11009–11017.
- [4] DING D, WANG Y, LI X D, *et al.* Rational design of core-shell Co@C microspheres for high-performance microwave absorption. *Carbon*, 2017, **111**: 722–732.
- [5] LIU T, XIE X B, PANG Y, *et al.* Co/C nanoparticles with low graphitization degree: a high performance microwave-absorbing materials. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**(8): 1727–1735.
- [6] CAO M S, YANG J, SONG W L, *et al.* Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**: 6949–6956.
- [7] CHE R C, PENG L M, DUAN X F, *et al.* Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(5): 401–405.
- [8] LÜ Y Y, WANG Y T, LI H L, *et al.* MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(24): 13604–13511.
- [9] JIANG J J, LI D, GENG D Y, *et al.* Microwave absorption properties of core double-shell FeCo/C/BaTiO₃ nanocomposites. *Nano-scale*, 2014, **6**: 3967–3971.
- [10] QI X S, HU Q, XU J L, *et al.* The synthesis and excellent electromagnetic radiation absorption properties of core/shell-structured Co/carbon nanotube-graphene nanocomposites. *RSC Adv.*, 2016, **6**: 11382–11387.
- [11] SHE W, BI H, WEN Z W, *et al.* Tunable microwave absorption frequency by aspect ratio of hollow polydopamine@ α -MnO₂ microspindles studied by electron holography. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**: 9782–9789.
- [12] YANG J, ZHANG J, LIANG C Y, *et al.* Ultrathin BaTiO₃ nanowires with high aspect ratio: a simple one-step hydrothermal synthesis and their strong microwave absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**: 7146–7151.
- [13] WANG Z, WU L, ZHOU J, *et al.* Magnetite nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes as a synergistic microwave absorber. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**: 5446–5452.
- [14] LIU J R, ITOH M, TERADA M, *et al.* Enhanced electromagnetic wave absorption properties of Fe nanowires in gigahertz range. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 093101.
- [15] XIANG J, CHU Y Q, ZHANG X H, *et al.* Magnetic and microwave absorption properties of electrospun Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **263**: 320–325.
- [16] ZHAN J, YAO Y L, ZHANG C F, *et al.* Synthesis and microwave absorbing properties of quasi one-dimensional mesoporous NiCo₂O₄ nanostructure. *J. Alloys Compd.*, 2014, **585**: 240–244.
- [17] ZHANG L F, ABOAGYE A, KELKAR A, *et al.* A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**(2): 463–480.
- [18] LI G, XIE T S, YANG S L, *et al.* Microwave absorption enhancement of porous carbon fibers compared with carbon nanofibers. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(16): 9196–9201.
- [19] LIU YUAN, LIU XIANG-XUAN, CHEN XIN, *et al.* Preparation by MOCVD and microwave absorbing properties of CF@Fe. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(12): 1328–1332.
- [20] ZHANG T, HUANG D Q, YANG Y, *et al.* Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Mater. Sci. Eng. B*, 2013, **178**(1): 1–9.
- [21] WANG L, HE F, WAN Y Z. Facile synthesis and electromagnetic wave absorption properties of magnetic carbon fiber coated with Fe-Co alloy by electroplating. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**: 4726–4730.
- [22] WANG T, WANG H D, CHI X, *et al.* Synthesis and microwave absorption properties of Fe-C nanofibers by electrospinning with disperse Fe nanoparticles parceled by carbon. *Carbon*, 2014, **74**: 312–318.
- [23] GU HAIXIA, XIE GUOZHI, WEI TIAN, *et al.* Research status of Co-based microwave absorption materials. *Chemical World*, 2016, **(3)**: 178–181.
- [24] ZHANG X J, LV G C, WANG G S, *et al.* High-performance microwave absorption of flexible nanocomposites based on flower-like Co superstructures and polyvinylidene fluoride. *RSC Adv.*, 2015, **5**: 55468–55473.
- [25] LIU Q L, ZHANG D, FAN T X. Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(1): 013110.
- [26] PAN G H, ZHU J, MA S L, *et al.* Enhancing the electromagnetic performance of Co through the phase-controlled synthesis of hexagonal and cubic Co nanocrystals grown on graphene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(23): 12716–12724.
- [27] ZHANG D F, XU F X, LIN J, *et al.* Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18 GHz frequency range. *Carbon*, 2014, **80**: 103–111.
- [28] QIANG R, DU Y C, CHEN D T, *et al.* Electromagnetic functionalized Co/C composites by *in situ* pyrolysis of metal-organic frameworks (ZIF-67). *J. Alloys Compd.*, 2016, **681**: 384–393.
- [29] XIANG J, LI J L, ZHANG X H, *et al.* Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nanoparticles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(40): 16905–16914.
- [30] XIANG J, ZHANG X H, YE Q, *et al.* Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption. *Mater. Res. Bull.*, 2014, **60**: 589–595.
- [31] LIU A H, SALABAS E L, SCHÜTH F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**(8): 1222–1244.
- [32] AHARONI A. Exchange resonance modes in a ferromagnetic sphere. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**: 7762–7764.
- [33] WEN F S, ZHANG F, LIU Z Y. Investigation on microwave absorption properties for multiwalled carbon nanotubes/Fe/Co/Ni nanopowders as lightweight absorbers. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**: 14025–14030.
- [34] LIU X G, GENG D Y, MENG H, *et al.* Microwave absorption properties of ZnO-coated iron nanocapsules. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 173117.