

钴/碳纳米纤维复合材料的制备及吸波性能研究

魏武超, 梁亮亮, 张子强, 刘庆雷

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 现代电子产业的不断发展, 对吸波材料提出了“薄、宽、轻、强”的综合要求。开发出一种轻质高效、制备工艺简单、成本低廉的新型复合碳基吸波材料具有重要的理论意义和应用价值。以来源丰富的可再生资源——细菌纤维素(BC)为碳源, 利用其表面丰富的含氧官能团吸附 Co^{2+} , 再经冷冻干燥与一步碳热还原制备出钴/碳纳米纤维复合材料。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)、X射线光电子能谱仪(XPS)、振动样品磁强计(VSM)和矢量网络分析仪(VNA)等对钴/碳纳米纤维复合材料的微观结构、物相成份、磁性能和电磁参数进行表征, 并通过反射率计算对其微波吸收性能进行研究。研究表明, 当碳化温度为 700 °C 时, 该纳米纤维复合材料与石蜡混合物在低负载(质量分数为 ~3%)、薄厚度(4.5 mm)下的反射损耗为 -43.6 dB。

关键词: 细菌纤维素; 碳纳米纤维; 金属 Co 纳米粒子; 碳热还原; 吸波性能

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)06-0432-09

Preparation of Co/Carbon Nanofiber Composites and Study on Their Microwave Absorption Properties

WEI Wuchao, LIANG Liangliang, ZHANG Ziqiang, LIU Qinglei

(The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: With the development of electronics industry, microwave absorbing materials with comprehensive characters of being “thin, wide, light and strong” are highly expected. It is theoretically and practically important to develop a new type of carbon-based absorbing composite material with light weight, high efficiency, simple preparation process and low cost. Here, as a naturally rich and renewable resource, bacterial cellulose (BC), whose surface is rich in oxygen-containing groups for capturing Co^{2+} , is used as a carbon precursor to prepare Co/carbon nanofiber composite by freeze-drying and one-step carbothermal reduction. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD), Raman spectroscopy (Raman), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), vibration sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer (VNA) etc. are used to characterize the microstructure, phase composition, magnetic properties and electromagnetic parameters of the Co/carbon nanofiber composites, and the reflection loss is calculated to study the microwave absorption performance. At the carbonization temperature of 700 °C, the Co/C/paraffin sample with a thickness of 4.5 mm and a low mass loading of ~3% has a minimum reflection loss of -43.6 dB.

Key words: bacterial cellulose; carbon nanofiber; Co nanoparticle; carbothermal reduction; microwave absorption

1 前言

近年来, 通信工业的蓬勃发展和各种电子设备的普及在给人民生活提供极大便利的同时, 也造成了越发凸显的电磁污染问题。设计和制备高效吸波材料成为保护人体健康、保证电子设备正常运转的关键^[1, 2]。生物质是一种来源丰富的可再生资源, 以生物质残余物为原料制备碳基吸收体被认为是解决电磁污染问题的一种经济环保、切实可行的方法。对此, 研究者提出直接碳化法^[3]、碳活化法^[4]和模板法^[5, 6]等多种方法制备生物质衍生碳吸波材料。然而, 碳材料本身单一的介电损耗机

收稿日期: 2020-01-12 修回日期: 2020-02-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51672175, 51772187, 51271116); 上海市科委基础研究项目(18JC1410500, 17ZR1441400, 17520710600); 国家国际科技合作专项(2017YFE0113000)

第一作者: 魏武超, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘庆雷, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: liuqinglei@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202001010

制使其阻抗匹配较差、吸收频带不宽。引入磁性组分可使碳材料在提高磁损耗的同时改善其阻抗匹配, 是一种提高碳材料吸波性能的有效策略。Fang 等^[7]使用稻壳作为前驱体制备了稻壳衍生的多孔碳(RHPC), 并将 Fe 和 Co 磁性纳米颗粒嵌入 RHPC 基体中以提高其吸波性能。Meng 等^[8]通过高温碳化法制备出性能优异的多孔炭/ Fe_3O_4 复合吸波材料, 在厚度为 3.4 mm 下, 其最小反射损耗值可达 -45 dB。Li 等^[9]以低成本的天然棉花作为碳源, 通过浸渍和热还原碳化两步法制备了 Co/C 纤维复合吸波材料, 实现了 Ku 波段的全谱吸收。

细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)是由细菌发酵产生的一种天然高分子材料, 纤维素含量可达 95%(质量分数, 下同)以上^[10], 具有精细的三维网状结构, 通过在惰性气体氛围中热解可转变为具有互联导电网络的碳纳米纤维(CNF)。Dai 等^[11]认为, 区别于碳纳米管和普通碳纤维, BC 衍生的 CNF 基复合材料可通过改善互联导电网络获得优异的介电损耗性能。已有一些研究者通过向 CNF 中引入 CoFe_2O_4 ^[12] 和 Fe_3O_4 ^[13-15] 磁性微粒制备出了宽频带、多重损耗的电-磁耦合复合吸波材料。据调查, 目前少有将 BC 衍生 CNF 与磁性金属微粒复合的相关报道。本研究基于 BC 表面化学官能团吸附 Co^{2+} 的特性, 通过冷冻干燥和惰性气氛下的一步高温碳热还原的方法, 将高价 Co^{2+} 转变为零价 Co 纳米金属微粒, 成功制备出 Co/C 纳米纤维复合吸波材料。

2 实验

2.1 实验试剂

氢氧化钠(NaOH, 97%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司); 乙酸(CH_3COOH , 试剂级, 上海阿达玛斯试剂有限公司); 六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析级, 上海麦克林生化科技有限公司); 细菌纤维素(BC, 海南亿德食品有限公司); 去离子水为实验室自制。

2.2 实验仪器

电子天平(FA1004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司); 恒温磁力搅拌器(DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司); 超声波清洗机(SB-5200 DTDN, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 冷冻干燥机(SCEITZ-10N, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 真空管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司); 自动双重纯水蒸馏器(SZ-93A, 上海亚荣生化仪器厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 细菌纤维素的预处理

先将大块 BC 原料剪成约 5 cm×3 cm 的小片, 依次投入到一定浓度的 NaOH 溶液和 CH_3COOH 溶液中, 分别在 100 °C 水浴温度下保温 24 h, 以清除原料中的少量杂

质, 酸碱处理过后的 BC 用大量蒸馏水清洗至中性, 至此完成纯化。经过预处理的 BC 保存备用。

2.3.2 钴/碳纳米纤维复合材料的制备

将预处理之后的 BC 投入到 0.02 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 室温下浸泡 48 h, 使 BC 充分吸附溶液中的 Co^{2+} , 取出得到的 Co^{2+} /BC 水凝胶。之后将 Co^{2+} /BC 水凝胶在液氮中预冻(-196 °C)后放入冷冻干燥机(-50 °C, 1 Pa)中, 72 h 后取出。最终在管式炉中流动氮气气氛下完成 Co^{2+} /BC 水凝胶的碳化, 管式炉由室温升温至 500 °C, 升温速率为 2 °C/min, 并在 500 °C 保温 2 h; 500 °C 到设定碳化温度的升温速率为 5 °C/min, 在设定碳化温度下保温 2 h 后随炉冷却, 碳化温度梯度设置为 600, 700, 800 和 900 °C, 上述不同碳化温度下得到的钴/碳纳米纤维(Co/CNF)复合材料分别标记为 Co/CNF-600, Co/CNF-700, Co/CNF-800 和 Co/CNF-900。

2.3.3 吸波测试样品的制备

图 1 为 Co/CNF 复合材料的宏观照片, 经测量, 该复合材料密度约为 7.1 mg/cm³。取小块 Co/CNF 复合材料样品直接浸没到熔融的石蜡中, 使之吸附至饱和后取出, 待样品冷却凝固后, 分别称量样品吸附石蜡前后的质量, 得出待测试样中 Co/CNF 吸波剂的质量分数为 (3±0.20)%。使用特制模具将其制成内径约为 3.04 mm, 外径约为 7.00 mm, 厚度约为 3.00 mm 的同轴环, 以供电磁参数测试。



图 1 钴/碳纳米纤维复合材料照片

Fig. 1 Image of Co/CNF composite

表 1 不同碳化温度下试样吸附石蜡前后质量及吸附石蜡后质量分数

Table 1 Mass and mass fraction of samples with different carbonization temperatures before and after adsorption of paraffin

Samples	Before/mg	After/mg	Mass fraction/%
Co/CNF-600	11.77	378.03	3.20
Co/CNF-700	11.11	359.83	3.09
Co/CNF-800	9.62	315.30	3.05
Co/CNF-900	10.33	345.68	2.99

2.4 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 捷克 TESCAN 公司, MIRA3) 与透射电子显微镜 (TEM, JEOL, JEM-2100F, 加速电压为 200 kV) 对样品的微观形貌进行观察; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker AXS, D8-Discover, Cu K α 靶, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$) 对样品的晶相结构进行分析; 采用显微共焦拉曼光谱仪 (英国 Renishaw 公司, inVia Qontor, 拉曼位移范围为 $1000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) 对样品的激光拉曼图谱进行采集。采用综合物性测量系统 (美国 Quantum Design 公司, PPMS-9T (EC-II)) 上安装的振动样品磁强计 (VSM) 在室温下测试样品的磁性能; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, K-Alpha) 研究样品表面的化学元素组成以及化学结合状态; 采用矢量网络分析仪 (Agilent, N5224A) 对样品在 $2.00 \sim 18.00 \text{ GHz}$ 频率范围内的电磁参数进行测试, 测试方法为同轴法, 计算材料的吸波性能并探究其吸波机理。

3 结果与分析

3.1 微观形貌表征

图 2a~2d 依次为碳化温度为 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 时 Co/CNF 复合材料的 SEM 照片, 图 2e~2h 分别为相对应的 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 碳化温度下 Co/CNF 复合材料的 TEM 照片。在各个碳化温度下, 复合材料中的 CNF 均保持着三维互联的网状结构, 且直径均为 $20 \sim 50 \text{ nm}$, 说明碳化温度对 CNF 形貌的影响不明显。碳化温度为 600°C 时, 在 Co/CNF 复合材料的 SEM 照片中 CNF 表面观察不到 Co 纳米颗粒, 但在其对应的 TEM 照片中可以观察到 CNF 表面实际已有弥散分布的 Co 纳米颗粒生成; 随着碳化温度升高到 700°C , 在 Co/CNF 复合材料的 SEM 照片中可以观察到 Co 纳米颗粒开始在 CNF 表面零星出现; 至碳化温度上升至 800 和 900°C 时, 已有大量 Co 纳米颗粒均匀分布在 CNF 基体上。对比不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的照片还可发现, 在更高碳化温度下形成的 Co 纳米颗粒尺寸更大, 这可能是因为 Co 纳米颗粒在 CNF 表面形核、长大的过程中, 高温会促进相邻颗粒融合, 进而使得颗粒体积进一步增大。

3.2 物相组成分析

通过 XRD 分析不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的晶相。如图 3 所示, 位于 44.2° , 51.9° 和 76.0° 处的特征衍射峰对应于 $\beta\text{-Co}$ (JCPDS # 15-0806) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面^[16], 说明 Co^{2+} 成功地被还原为零价金属。另外, 随着碳化温度由 600 升高到 900°C , Co 的衍射峰强度逐渐增强, 表明随碳化温度升高, Co 单质纳米颗粒尺寸变大、结晶度变高, 这与 SEM 和 TEM 微观形貌观察

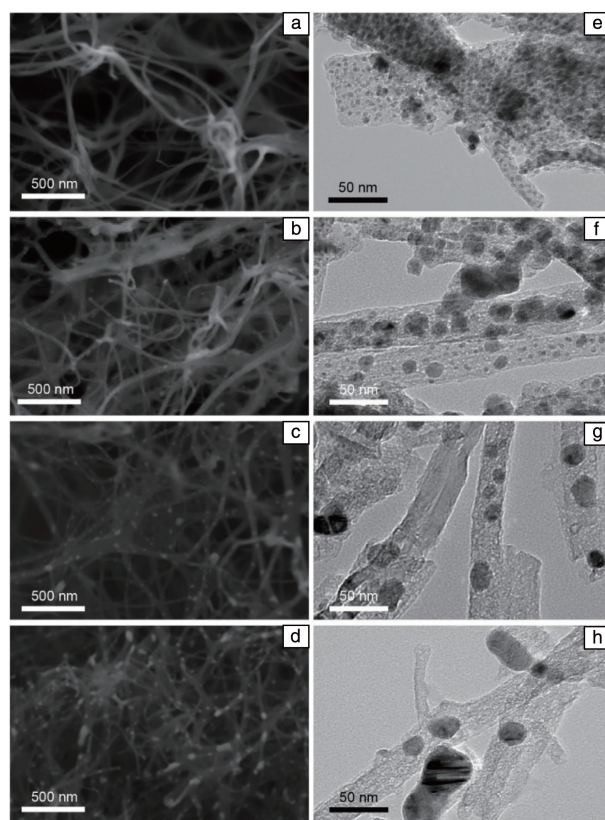


图 2 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的微观形貌: (a~d) Co/CNF-600、Co/CNF-700、Co/CNF-800 和 Co/CNF-900 的 SEM 照片; (e~h) Co/CNF-600、Co/CNF-700、Co/CNF-800 和 Co/CNF-900 的 TEM 照片

Fig. 2 Micromorphologies of Co/CNF composites with different carbonization temperatures: (a~d) SEM images of Co/CNF-600, Co/CNF-700, Co/CNF-800 and Co/CNF-900, respectively; (e~h) TEM images of Co/CNF-600, Co/CNF-700, Co/CNF-800 and Co/CNF-900, respectively

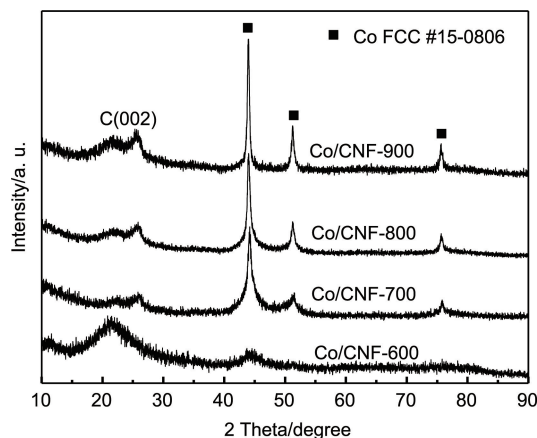


图 3 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

的结果相符。而 21° 附近出现的宽衍射峰来自于无定形碳, 随着碳化温度的提高, 无定形碳进入芳构化阶段, 同时金属 Co 纳米粒子对石墨化反应的催化作用^[17], 使碳层有序度提高, 在 26.3° 出现的尖峰对应于石墨化碳的 (002) 晶面^[18]。

拉曼光谱可以进一步表征 Co/CNF 复合材料中 CNF 在各个温度下的石墨化程度。如图 4 所示, 位于 1345 cm^{-1} 和 1579 cm^{-1} 处的 2 个峰分别对应于碳材料的典型特征峰 D 峰和 G 峰; 位于 2692 cm^{-1} 处的衍射峰对应于 2D 峰。一般认为, D 峰是石墨中的无序振动峰, 是由晶格振动离开布里渊区中心引起的; G 峰是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的; G' 峰, 也被称为 2D 峰, 位于谱图约 2700 cm^{-1} 处, 是双声子共振二阶拉曼峰, 2D 峰的出现表明大片石墨烯状碳面的生成。D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 代表石墨化程度, 其比值越低, 碳材料的石墨化程度越高^[19]。经计算可知, 碳化温度由 600 升高到 900°C 时, 复合材料的 I_D/I_G 由 1.42 下降到 1.21 , 证明 Co 纳米颗粒具有催化石墨化的作用, CNF 的石墨化程度随着碳化温度的升高而升高。即使碳化温度升高至 900°C , 该复合材料 I_D/I_G 仍然大于 1 , 表明在这些碳化温度下, CNF 均以无定形碳为主(表 2)。

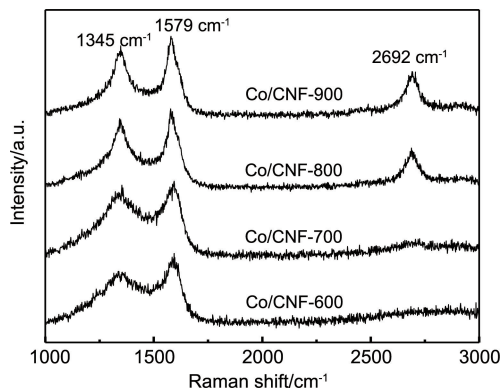


图 4 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的拉曼图谱

Fig. 4 Raman patterns of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

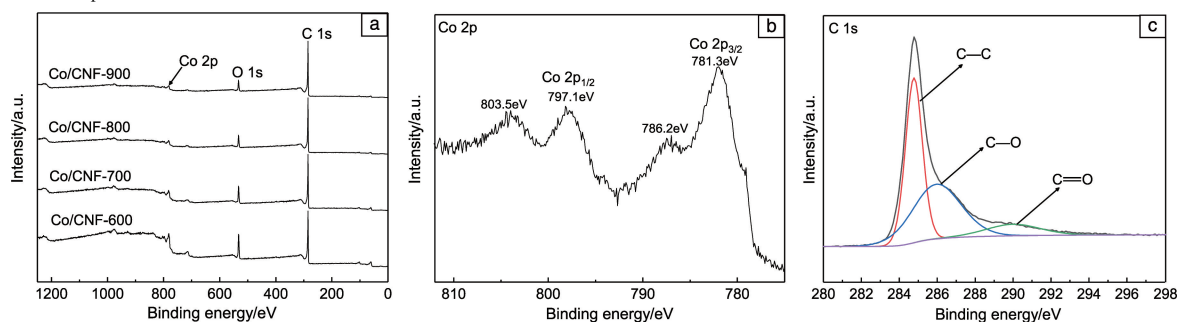


图 6 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的 XPS 全谱(a), Co/CNF-700 的 Co 2p(b)和 C 1s(c)高分辨图谱

Fig. 6 XPS spectra of cobalt/carbon nanofiber composites with different temperatures (a), high resolution spectrum of Co 2p (b) and C 1s (c) of the Co/CNF-700

表 2 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的 I_D/I_G

Table 2 The intensity ratio of D band and G band (I_D/I_G) values of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

Samples	Co/CNF-600	Co/CNF-700	Co/CNF-800	Co/CNF-900
I_D/I_G	1.42	1.35	1.29	1.21

图 5 为碳化温度为 900°C 的 Co/CNF 复合材料的 HR-TEM 照片, 晶面间距为 0.175 nm 的晶格条纹对应于 Co 的 (200) 晶面, 0.349 nm 的晶格条纹对应于石墨碳的 (002) 晶面, 其中石墨碳分布于 Co 纳米颗粒边缘, 这反映了 Co 纳米颗粒对非晶碳向石墨碳转变的催化作用^[18]。此外, 由图 5 可以看出, 石墨碳只占少数, 进一步说明了 Co/CNF 复合材料中的碳以无定形碳为主。

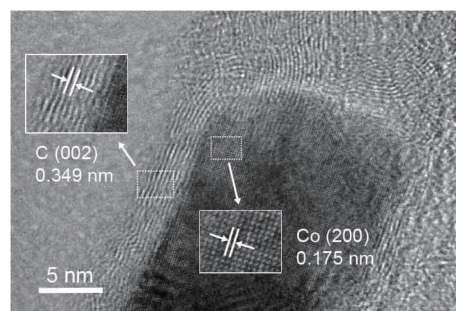


图 5 碳化温度为 900°C 的钴/碳纳米纤维复合材料的 HR-TEM 照片
Fig. 5 HR-TEM image of Co/CNF composites at 900°C carbonization temperature

通过 XPS 研究 Co/CNF 复合材料中的元素组成和化学状态。如图 6a 所示, 全谱图中显示出 C 1s、O 1s 和 Co 2p 峰, 其中 O 来自于样品表面吸收的少量水分以及 Co 的轻微氧化。由 Co 2p 的高分辨图谱可以看出(图 6b), 位于 781.3 和 797.1 eV 的 2 个强峰分别对应于 Co $2\text{p}_{3/2}$ 和 Co $2\text{p}_{1/2}$, 从而进一步确认了 Co 纳米粒子的形成。位于 786.2 和 803.5 eV 处的卫星峰归属于高价态的 Co^{2+} , 表明 Co 纳米粒子表面发生了轻微氧化^[16]。另外, 由图 6c

可知, C 有 3 种成键形态, 位于 284.7、286.3 和 290.1 eV 的峰分别对应于 C—C、C—O 和 C=O^[20], 其中在 284.7 eV 处的峰最强, 表明 Co/CNF 复合材料中的石墨化碳主要参与 sp² 键合^[16]。

3.3 磁性能检测

为了探究碳化温度对 Co/CNF 复合材料磁性能的影响, 进一步测定了不同碳化温度下合成的 Co/CNF 复合材料在室温下的磁滞回线。如图 7 所示, 在各个碳化温度下制备的 Co/CNF 复合材料均表现出典型的铁磁性^[9], 且随着碳化温度由 600 升高到 900 ℃, 饱和磁化强度 (M_s) 由 62.9 增加到 87.2 emu·g⁻¹ (表 3), 这可能是由于在较高温度下, 复合材料中有更多的磁性 Co 纳米微粒生成, 并且临近 Co 纳米微粒的相互融合使晶粒尺寸增大, 同时结晶度提高, 从而使得复合材料的 M_s 提高。低磁场强度下 Co/CNF 复合材料的矫顽力 (H_c) 总体呈上升趋势, 但 900 ℃ 碳化温度下的样品的矫顽力 H_c (318.4 Oe) 略低于 800 ℃ 碳化温度下的 H_c (398.7 Oe)。磁性能的提高一方面可以弥补 CNF 缺少的磁损耗能力, 一方面还可以改善其阻抗匹配, 从而提高 Co/CNF 复合材料的吸波能力。

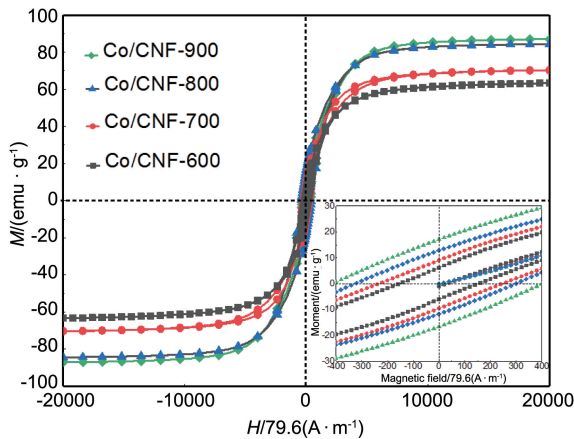


图 7 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的磁滞回线

Fig. 7 Hysteresis loops of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

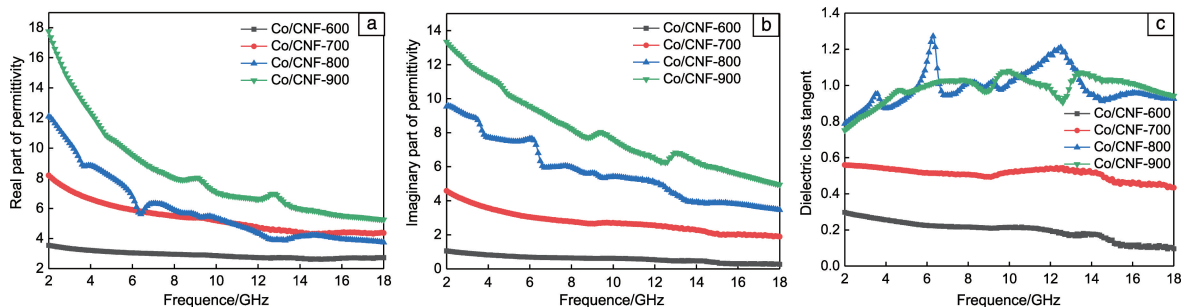


图 8 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的电磁参数: (a) 复介电常数实部, (b) 复介电常数虚部, (c) 介电损耗

Fig. 8 The electromagnetic parameters of Co/CNF composites with different carbonization temperatures: (a) real part of permittivity, (b) imaginary part of permittivity, (c) dielectric loss tangent

表 3 不同碳化温度下钴/碳纳米纤维复合材料的磁参数

Table 3 The magnetic parameters of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

Samples	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	$H_c / (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$
Co/CNF-600	62.9	161.2
Co/CNF-700	70.1	241.3
Co/CNF-800	84.0	398.7
Co/CNF-900	87.2	318.4

3.4 吸波性能检测

一般来说, 材料的吸波性能高度依赖于其复介电常数和复磁导率。根据传输线理论^[21], 材料复介电常数和复磁导率的实部分别代表其对电场和磁场能量的存储能力, 虚部分别代表其对电场和磁场能量的损耗能力。图 8 为不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的复介电常数。由图 8a 可以看出, 随着碳化温度从 600 升高到 900 ℃, 该复合材料复介电常数的实部总体呈上升趋势, 其中 Co/CNF-800 样品在 2~8 GHz 范围内复介电常数实部显著高于 Co/CNF-700 样品, 但在 8~18 GHz 范围内复介电常数实部接近甚至部分略低于 Co/CNF-700 样品。图 8b 表明该复合材料复介电常数的虚部随样品碳化温度升高而升高, 与图 8c 中介电损耗的变化趋势类似, 但 800 和 900 ℃ 碳化温度下该复合材料的介电损耗相差不大。

根据电磁理论, 吸波材料的介电损耗能力包括电导损耗、极化损耗和介电弛豫。拉曼光谱结果表明, 碳化温度的提高使得 CNF 的石墨化程度提高, 进而导致材料导电性的提高, 复介电常数也随之变大。极化损耗可分为离子极化、电子极化、偶极取向极化和界面极化。离子极化和电子极化通常发生在频率更高的区域, 因而不考虑; 碳化温度在 700 ℃ 以上的样品具有典型的频散特性, 这种现象与偶极取向极化引起的电磁能量损耗有关^[16], Co/CNF-600 的复介电常数的虚部几乎保持恒定, 说明其偶极取向极化不充分; 界面极化在所有碳化温度下制备的 Co/CNF 复合材料样品中都存在, 这是因为该

复合体系中存在多种界面, 例如 Co 纳米粒子/石墨层界面、非晶碳骨架/石墨层界面等。

对于介电损耗而言, 德拜弛豫起着非常重要的作用。根据德拜理论^[22], ε' 和 ε'' 遵循以下方程式:

$$(\varepsilon' - \varepsilon_{\infty})^2 + \varepsilon''^2 = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})^2 \quad (1)$$

式中, ε' 为复介电常数实部, ε'' 为复介电常数虚部, ε_s 为静态介电常数, ε_{∞} 为光频介电常数。图 9 为不同碳化温度的 Co/CNF 复合材料中介电弛豫分析结果, 其中, 每一个半圆称为 1 个 Cole-Cole 半圆, 代表 1 个德拜弛豫过程。由图可知, 不同碳化温度下的 Co/CNF 复合材料均存在 3~4 个 Cole-Cole 半圆, 表明在外加电磁场的作用下, 该复合材料内部存在多个极化弛豫过程。多重弛豫来源于复合材料中 Co 纳米微粒与 CNF 基质之间的界

面弛豫和以 CNF 缺陷为极化中心电荷极化弛豫和偶极子弛豫。

除了介电损耗, 磁损耗也是影响材料微波吸收性能的一个重要因素。图 10 为不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的复磁导率和磁损耗, 可以看到该复合材料复磁导率和磁损耗的变化范围远远小于其复介电常数。600~800 °C 碳化温度下样品的复磁导率和磁损耗的值相差不大, 900 °C 碳化温度下样品的复磁导率和磁损耗变化曲线中可以明显观察到一些共振峰。

磁损耗主要来源于磁滞损耗、畴壁共振、涡流损耗和自然铁磁共振。在弱磁场下磁滞损耗可以忽略, 而畴壁共振一般发生在 MHz 频率范围, 因而不考虑^[23]。对于涡流损耗, 可以用涡流损耗方程加以判断, 若磁损

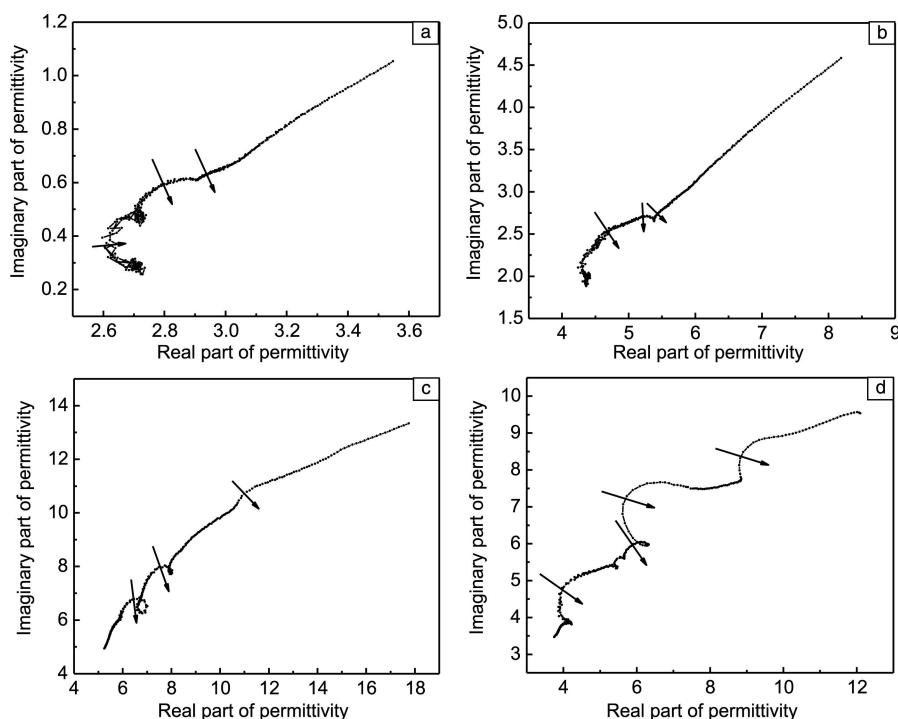


图 9 不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的 Cole-Cole 半圆: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

Fig 9 The Cole-Cole semicircle of Co/CNF composites with different carbonization temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

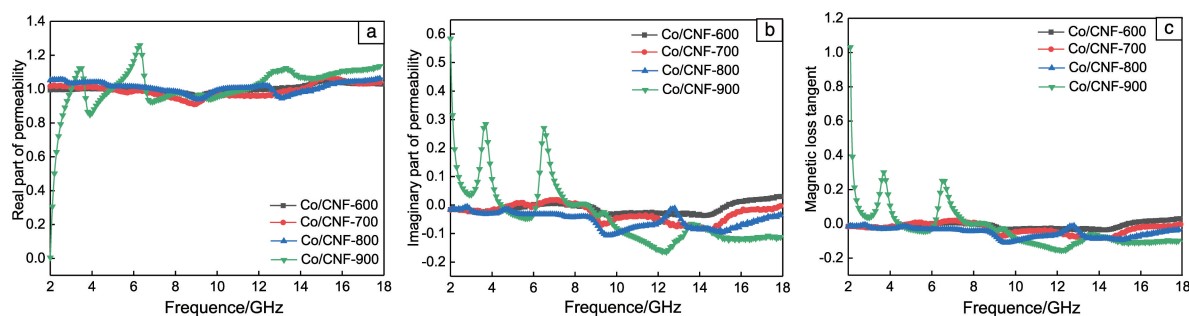


图 10 不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的电磁参数: (a) 复磁导率实部, (b) 复磁导率虚部, (c) 磁损耗

Fig. 10 The electromagnetic parameters of Co/CNF composites with different carbonization temperatures: (a) real part of permeability, (b) i-maginary part of permeability, (c) magnetic loss tangent

耗主要来源于涡流效应,则随着频率的增大,下述方程左侧的值将保持不变^[24]:

$$\mu''\mu'^{-2}f^{-1} = \frac{2}{3}\pi\mu_0\sigma d^2 \quad (2)$$

式中, μ'' 为复磁导率虚部, μ' 为复磁导率实部, f 为频率, μ_0 为真空磁导率, σ 为材料电导率, d 为样品厚度。如图 11 所示, $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$ 这一数值随频率的增加而出现波动,其中 Co/CNF-900 样品波动尤为剧烈,说明涡流效应对磁损耗的贡献可以忽略不计。因此,图 10 中的共振峰主要来自自由自然铁磁共振引起的铁磁谐振^[25]。

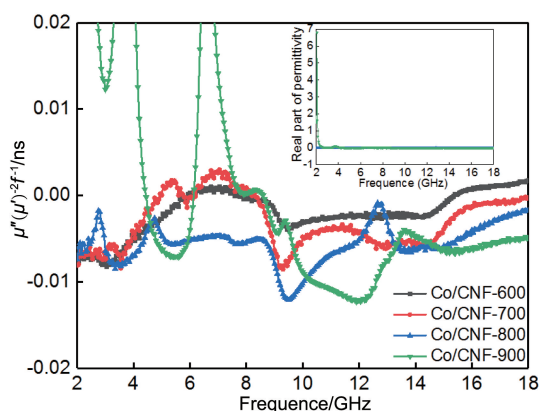


图 11 不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的 $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$ 曲线

Fig. 11 The $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$ curves of Co/CNF composites with different carbonization temperatures

根据广义传输线理论^[26],单层吸波材料的反射损耗 (reflection loss, RL) 表示反射电磁波能量与入射电磁波能量之比,被用来评价材料对电磁波的吸收性能,其值越小则材料吸波能力越强,可用公式表示为:

$$RL = 20\log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (3)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh j \left(\frac{2\pi}{c} \right) f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (4)$$

其中, Z_{in} 表示入射波界面处的输入阻抗, μ_r 和 ϵ_r 分别为介质材料的复磁导率和复介电常数, f 为入射电磁波频率, d 为材料厚度, c 为光速。图 12 显示了不同碳化温度下具有特定厚度 (2.0 ~ 5.5 mm) 的 Co/CNF 复合材料在 2 ~ 18 GHz 下的吸波性能。由图 12a, 12c, 12e 和 12g 可知所有 Co/CNF 复合材料随着吸收体厚度的增加,吸收峰向低频区域移动,这一现象与四分之一波长匹配模型一致^[27]。Co/CNF-600 复合材料的 RL (图 12a) 在给定的厚度范围内不能达到 -10 dB,表明低石墨化程度的无定形碳和低结晶度的 Co 纳米颗粒降低了复合材料对入射电磁波的损耗能力。而对比图 12a ~ 12h 可知,具有最大复

介电常数和介电损耗正切值的 Co/CNF-900 并没有表现出最优的吸波性能。这是因为设计吸波材料除了要尽可能提高损耗能力之外,还要考虑阻抗匹配问题^[28]。只有在保证损耗能力的同时提高材料的阻抗匹配特性,电磁波才能不被反射而大量进入材料内部,并与吸波体发生相互作用而被转化为热能或其他形式的能量而衰减掉。吸波体复介电常数和复磁导率相差过大对其阻抗匹配有害,会导致入射电磁波在材料表面发生强反射而使材料吸波性能下降。

吸波体与自由空间的阻抗匹配值之比 ($|Z_{in}/Z_0|$) 越接近 1 时,电磁波越能有效进入吸波材料。在图 12b, 12d, 12f 和 12h 中不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料样品对应的阻抗匹配曲线中可以看出,对于 Co/CNF-600 样品,虽然在大多数厚度下都可以获得较好的阻抗匹配,但是其低的介电损耗并不能满足微波损耗的要求; Co/CNF-700 样品的介电损耗和磁损耗在满足阻抗匹配的同时对入射电磁波产生巨大的损耗,因此实现了最佳的吸波性能; Co/CNF-800 和 Co/CNF-900 样品由于复介电常数和复磁导率相差过大使得其阻抗失配,因而不能达到良好的吸波效果。由 RL 计算公式可知,当 $RL = -10$ dB 时,表示有 90% 的微波被吸收,对应的频带宽度定义为有效吸收带宽 (EAB)。对于实际应用的吸波材料,要求 EAB 在给定的厚度下尽可能大。当碳化温度为 700 °C 时, Co/CNF 复合材料具有明显的吸波特性,样品在厚度为 4.5 mm 时可获得优异的吸波性能 (-43.6 dB), EAB 为 3.30 GHz。当碳化温度高于 700 °C 时,所制备的复合材料吸波性能反而出现下降趋势,这是由于更高碳化温度下过高的复介电常数导致材料阻抗失配,不能使尽可能多的电磁波入射到材料内部。

综合以上分析, Co/CNF 复合材料的吸波机理可归纳如下: 三维网状结构的 CNF 基体使入射电磁波在材料内部多次反射、散射,有利于消耗电磁波能量; Co 纳米颗粒的引入,一方面赋予复合材料磁损耗能力,实现与 CNF 基体的电-磁耦合,另一方面改善材料阻抗匹配使更多电磁波进入材料内部,从而使材料有效吸收电磁波。

4 结 论

(1) 本研究以来源丰富的可再生生物质细菌纤维素为碳源,采用一步碳化还原法首次成功制备出钴/碳纳米纤维 (Co/CNF) 复合材料,700 °C 碳化温度下制备的 Co/CNF 复合材料 (Co/CNF-700) 同时具有良好的阻抗匹配和优异的损耗能力,因而吸波性能最佳。Co/CNF-700 与石蜡混合物在低负载量 (质量分数为 ~3%)、薄厚度 (4.5 mm) 条件下的反射损耗为 -43.6 dB。

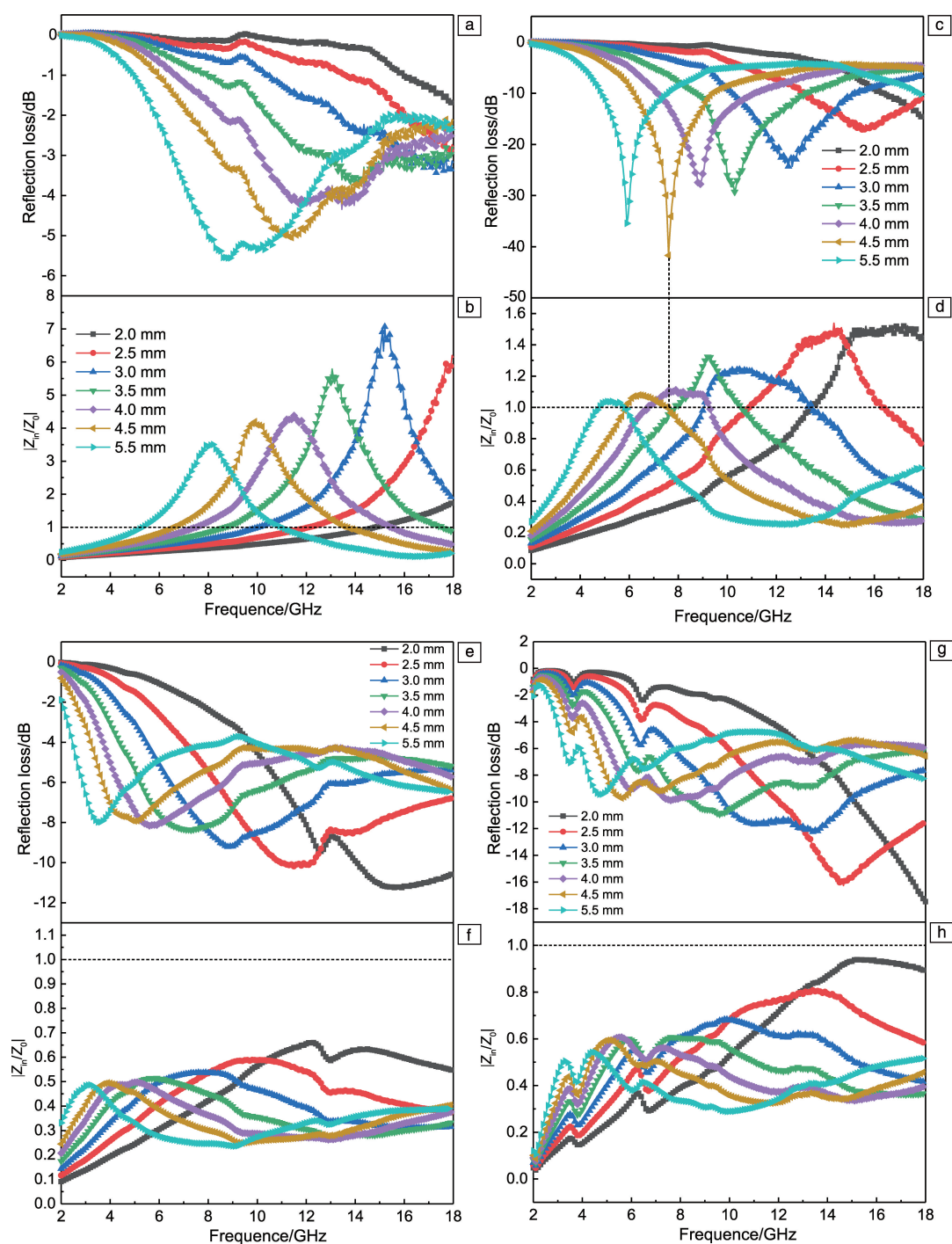


图 12 不同碳化温度下 Co/CNF 复合材料的反射损耗(a, c, e, g)和阻抗匹配曲线(b, d, f, h): (a, b) 600 °C, (c, d) 700 °C, (e, f) 800 °C, (g, h) 900 °C

Fig. 12 The reflection loss (a, c, e, g) and impedance matching value (b, d, f, h) curves versus frequency and thickness of Co/CNF composites with different carbonization temperatures: (a, b) 600 °C, (c, d) 700 °C, (e, f) 800 °C, (g, h) 900 °C

(2) 碳化温度升高时, 在 Co 金属的催化作用下, Co/CNF 复合材料石墨化程度加强, 电导率升高, 从而使其介电损耗增强。此外, Co 纳米颗粒尺寸随碳化温度的升高而变大, 结晶度也随之增加, 材料的磁性能和磁损

耗也相应增强。Co 纳米颗粒的引入克服了纯碳基材料单一介电损耗的缺陷并改善了材料阻抗匹配, 并与有利于消耗电磁波能量的三维网状结构碳纳米纤维基质复合, 最终获得了性能优异的 Co/CNF 复合吸波材料。

(3) 细菌纤维素独特的三维网状结构与表面化学性质为磁性金属/碳纳米纤维提供新的复合思路, 且其具有绿色、可再生的优势, 有望作为新型生物质碳源开发更多先进多功能碳基材料。

参考文献 References

- [1] LV H, LIANG X, JI G, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(18): 9776–9783.
- [2] WU N, LIU C, XU D, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(9): 12471–12480.
- [3] WU Z, TIAN K, HUANG T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(13): 11108–11115.
- [4] QIU X, WANG L, ZHU H, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 9(22): 7408–7418.
- [5] CAO J, ZHU C, AOKI Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(6): 7292–7303.
- [6] XIAO P W, ZHAO L, SUI Z Y, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2017, 253: 215–222.
- [7] FANG J, SHANG Y, CHEN Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2017, 5(19): 4695–4705.
- [8] MENG F, WEI W, CHEN X, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2016, 18(4): 2510–2516.
- [9] LI W, QI H, GUO F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 772: 760–769.
- [10] 李永. 细菌纤维素基功能材料的制备及性能研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2018.
- LI Y. Study on Preparation and Properties of Bacterial Cellulose-based Functional Materials[D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University, 2018.
- [11] DAI B, SHAO X, REN Y, *et al.* Materials Letters[J], 2012, 82: 188–190.
- [12] REN Y, LI S, DAI B, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 311: 1–4.
- [13] LIU Z, WAN Y, XIONG G, *et al.* Materials Express[J], 2015, 5(2): 113–120.
- [14] REN Y, DAI B, WANG G H, *et al.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology[J], 2015, 15(4): 2845–2849.
- [15] LUO H L, ZHANG Y, YANG Z W, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2017, 201: 130–138.
- [16] MENG X, DONG S. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 810: 151806.
- [17] DENG J, WANG Q, ZHOU Y, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(15): 9294–9302.
- [18] VIJ V, TIWARI J N, KIM K S. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2016, 8(25): 16045–16052.
- [19] QIANG R, DU Y, CHEN D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 681: 384–393.
- [20] DOLGOV A, LOPAEV D, LEE C, *et al.* Applied Surface Science [J], 2015, 353: 708–713.
- [21] FU C, HE D W, WANG Y S, *et al.* Synthetic Metals[J], 2019, 257: 116–187.
- [22] LIU P B, HUANG Y, SUN X. ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2013, 5(23): 12355–12360.
- [23] QIANG R, DU Y, ZHAO H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(25): 13426–13434.
- [24] LIU Q, CAO Q, ZHAO X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(7): 4233–4240.
- [25] YAN J, HUANG Y, ZHANG Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 785: 1206–1214.
- [26] TIAN C, DU Y, XU P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(36): 20090–20099.
- [27] LIANG X H, ZHANG X M, LIU W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2016, 4(28): 6816–6821.
- [28] WANG X, LI Q, SU Z, *et al.* Journal Alloys and Compounds[J], 2015, 643: 111–115.

(编辑 费蒙飞)