

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.020

导电粒子掺杂纳米纤维复合膜的电磁特性及吸波预测

葛贝贝¹, 李亮^{1,2}, 高苏微¹, 王慧萍¹, 朱书月¹, 刘让同^{1,2}

(1. 中原工学院, 郑州 451191; 2. 先进纺织装备技术省部共建协同创新中心, 郑州 451191)

摘要: 选用氧化锌、石墨烯和铜粉等导电粒子作为电磁介质, 采用“静电纺丝+喷雾法”制备导电粒子掺杂聚乳酸纳米纤维复合膜, 对复合膜的结构和电磁特性进行表征, 并研究导电粒子种类及其含量、膜材厚度对复合膜电磁参数的影响, 进而预测膜的吸波性能。结果表明, 导电粒子掺杂复合膜的电磁参数特征与导电粒子含量有关, 导电粒子质量分数增加, 膜材的介电常数实部和虚部明显表现出增大的趋势, 石墨烯掺杂复合膜具有较大的介电参数, 介电损耗远大于磁损耗, 石墨烯质量分数为25%的复合膜在膜材厚度为10.0 mm时的反射损耗为-27.51 dB。掺杂膜材厚度增加, 同质量分数下反射损耗的峰值逐渐从高频向低频移动, 复合膜倾向于选择吸收波长更长、频率更低的电磁波; 导电粒子含量增加, 最小反射损耗值逐渐减小, 较多的导电粒子能够形成较完整的导电网络, 极化能力和介电损耗增强, 电磁损耗增加。反射损耗值和吸收带宽与导电粒子含量和膜材厚度有关, 可通过调节导电粒子含量和膜材的厚度来调控膜材料的电磁吸收性能。

关键词: 导电粒子; 电磁特性; 吸波性能; 纳米纤维复合膜; 静电纺丝; 石墨烯

中图分类号: TQ340.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0133-10

Electromagnetic characteristics and wave absorption performance prediction of nanofiber composite films doped by conductive particles

GE Beibei¹, LI Liang^{1,2}, GAO Suwei¹, WANG Huiping¹, ZHU Shuyue¹, LIU Rangtong^{1,2}

(1. Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China;

2. Collaborative Innovation Center of Advanced Textile Equipment, Zhengzhou 451191, China)

Abstract : Conductive particles such as zinc oxide, graphene and copper powder were selected as electromagnetic media, and polylactic acid nanofiber composite films doped by conductive particles were prepared by “electrospinning + spray method”. The structure and electromagnetic characteristics of the composite films were characterized, and the effects of conductive particle types and contents, and the film thickness on electromagnetic parameters of the composite films were studied, so as to predict their wave absorption performances. The results show that the electromagnetic parameter characteristics of the films doped with conductive particles are related to the contents of conductive particles. As the mass fraction of conductive particle increases, the dielectric constant real part and imaginary part of the film show a clear increasing trend. The graphene doped film has large dielectric parameters, and the dielectric loss is much larger than the magnetic loss. The graphene doped film with 25 wt% graphene has a reflection loss of -27.51 dB at the film thickness of 10.0 mm. With the increase of the thickness of the doped film, the peak value of reflection loss gradually moves from high frequency to low frequency at the same mass fraction, and the film tends to choose the electromagnetic wave with longer absorption wavelength and lower frequency. With the increase of conductive particle content, reflection loss value decreases gradually, more conductive particles can form a more complete conductive network, polarization ability and dielectric loss are enhanced, and electromagnetic loss is increased. Reflection loss value and absorption bandwidth are related to the content of conductive particle and film thickness, and the electromagnetic absorption performance of the film material can be regulated by adjusting the content of conductive particles and the thickness of the doped film.

Keywords : conductive particle ; electromagnetic characteristic ; wave absorption performance ; nanofiber composite film ; electrospinning ; graphene

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0309100), 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(242102320262), 中原工学院研究生科研创新项目(YKY2023ZK22)

通信作者: 刘让同, 教授, 博士, 主要研究方向为特种防护服装与功能性面料

收稿日期: 2024-07-12

引用格式: 葛贝贝, 李亮, 高苏微, 等. 导电粒子掺杂纳米纤维复合膜的电磁特性及吸波预测[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 133-142.

GE Beibei, LI Liang, GAO Suwei, et al. Electromagnetic characteristics and wave absorption performance prediction of nanofiber composite films doped by conductive particles[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 133-142.

随着科学技术的迅速发展,民用、航空航天、军事等领域对电磁材料的需求越来越大^[1],尤其是对电磁污染^[2]和军用设备信号干扰^[3]等方面的防护应用越来越多,对材料的电磁屏蔽和吸波性能提出了特殊要求,为此研究者进行了很多相关探索。传统电磁屏蔽与吸波材料,有Al, Cu, Fe等^[4-6]金属及其氧化物,这些材料具有优异的导电性和力学性能,但是存在密度高、柔韧性差、加工难度大、在潮湿环境下可能被氧化或腐蚀等缺陷。为开发便携耐久、轻质高效的吸波材料,选择用纺织品通过后整理方式对吸波材料进行负载可以解决应用问题,但由此制备的电磁材料存在明显的耐久性差等缺陷,而静电纺丝技术能够将金属及其氧化物掺入到纺丝液中,使金属及其氧化物嵌入纤维或膜材内部而不易脱落,从而明显改善耐久性,因此制备具有柔软、质轻、耐久性强等优点的纳米纤维^[7-8]成为一种选择。

负载的吸波材料的电磁特性对电磁吸波有显著影响。氧化锌(ZnO)的能带隙和激子束缚能较大,在光学、光催化、电子学和传感中有着广泛的应用,由于其具有质轻、成本低、有较强的介电损耗特点,可作为理想的微波吸收材料^[9]。陈丹等^[10]探讨了纺丝液浓度对电纺制备的ZnO纳米纤维吸波性能的影响,当纺丝液浓度为8%时,ZnO纳米纤维直径较细、粗细均匀、表面光滑、珠结较少,介电常数达到最高值,介电常数实部(ϵ')为15.4~20.8,虚部(ϵ'')为3.6~4.7。在70% ZnO纳米纤维/石蜡样品的厚度为1.3 mm时,反射损耗低于-5 dB的吸收带宽达到5.4 GHz (12.6~18 GHz),最小反射损耗为-16.6 dB。石墨烯(Gr)是使用较高的碳基类材料,具有优异的电导率,能够在纤维膜中形成有效的导电通路。刘元军等^[11]探讨了粒子种类对材料电磁性能的影响,在0.01~3.00 GHz范围内,以Gr为功能粒子材料的介电常数最大,电磁性能最好。Zhang等^[12]将碱化处理的静电纺聚丙烯腈(PAN)纤维和氧化石墨烯(GO)混合并进行热处理,得到GO-碳纳米纤维复合膜(GCFs),其电磁屏蔽效能达55.00~57.00 dB,且经过1 000多次反复折叠,薄膜仍表现出优异的结构完整性和柔韧性。铜(Cu)粉作为金属填料,具有优异的导电性和较低的电阻率,其中的自由电子能够促进电子的迁移,进而提高导电性能。Wu等^[13]通过静电纺丝和随后的碳化-硫化工艺制备出金属有机骨架化合物(MOF)衍生的分层 $\text{Cu}_3\text{S}_2/\text{C}$ 纳米复合纤

维。优化后的复合光纤($\text{Cu}_3\text{S}_2/\text{C}-40$)在HKUST-1(Cu基MOF)的低质量分数(20%)下表现出优异的电磁波吸收性能:最小反射损耗值达到-69.6 dB,最大有效吸收带宽达到5.81 GHz,而厚度仅为1.83 mm。

在使用某种单一材料改变吸波性能时,会有局限性,往往需要结合结构变化以提高吸波水平。Gu等^[14]采用静电纺丝和碳化工艺制备了ZnO/C多孔纳米纤维,900 °C时煅烧的纳米纤维在频率16.2 GHz和厚度1.5 mm时,最小反射损耗为-22.89 dB,有效吸收带宽可达5.64 GHz,通过多孔碳纤维新型设计,揭示了微观结构对电磁参数和吸收性能的影响。Li等^[15]采用静电纺丝法将普通1D碳纤维(CF)和2D石墨烯(GN)组装成“CF-GN-CF”异质结构的填料,随着复合填料CF-GN-CF含量的增加,复合填料CF-GN-C相较于CF的介电常数实部和虚部均增大,在填料质量分数为10%,厚度为4.0 mm和5.0 mm时,有效吸收带宽分别为6.00~8.00 GHz和8.00~10.00 GHz,可以通过增加材料厚度或含量来提高电磁参数进而提高吸波性能。程磊等^[16]通过静电纺丝法制备纳米纤维膜并放于马弗炉中煅烧形成纤维网络状ZnO,研究结果表明,在电磁吸收性能上与棒状结构相比,纤维网络状ZnO具有更强的电磁波吸收能力,测得其与石蜡的混合物(质量比为3:1)的微波衰减最大值达-28 dB,-10 dB以下的频宽跨度达7 GHz。

综上所述,目前对于吸波材料的研究主要集中于以下3方面:基于耐久性和柔性考虑的电磁吸波材料制备、材料的电磁特性对吸波性能影响、材料结构(如厚度)对吸波效能影响,但对如何调控电磁吸波介质种类、含量、材料结构等要素以实现吸波性能调控的研究相对较少。基于此,笔者以ZnO, Gr, Cu粉为导电粒子(吸波介质),利用“静电纺丝+喷雾法”制备导电粒子掺杂的纳米纤维复合膜,探索不同导电粒子种类和含量下复合膜的电磁参数变化,研究所制复合膜的微观形貌、热稳定性和电磁性能,进而预测由不同种类及含量的导电粒子所构建不同厚度膜材的吸波性能,为制备匹配的吸波材料提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸(PLA)颗粒、纳米ZnO [(30±10) nm]、Cu

粉(99.8%, 74 μm)、Gr (2 μm):上海麦克林生化科技有限公司;

丙酮、三氯甲烷、无水乙醇:天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

场发射扫描电子显微镜(SEM): Gemini SEM 360, 德国蔡司公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Bruker TENSOR37, 德国布鲁克光谱仪器有限公司;

静电纺丝装置: HZ-SF-02, 青岛诺康环保科技有限公司;

热重(TG)分析仪: STA-449-F5 Jupiter, 德国耐驰有限公司;

矢量网络分析仪: AV3672B, 中国电子科技集团公司第四十一研究所;

材料电磁参数测试软件: Ceyear, 中电科思仪科技股份有限公司。

1.3 纳米纤维复合膜制备

纺丝液和喷液制备: 称取3份干燥后2.0 g的PLA颗粒, 分别溶解于质量比为8:1的氯仿和丙酮的36 g混合溶剂中, 再分别加入2.0 g干燥的ZnO, Gr, Cu粉, 在40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 磁力搅拌8 h, 制备出导电粒子质量分数为5%的纺丝液(5%纺丝液)。在保持PLA与溶剂质量比不变的情况下加入一定量的ZnO, Gr, Cu粉, 分别制备导电粒子质量分数为15%和25%的喷液。

吸波纳米纤维复合膜制备: 将5%纺丝液注入到注射器中, 在室温条件下进行静电纺膜, 纺丝电压19 kV, 收集距离15 cm, 纺丝速度2 mL/h, 收集时间10 h。纺丝液浓度太高时纺丝困难, 所以用“边喷边纺”的方式实现导电粒子的高负载量, 这样仍能保持静电纺丝膜的特点。保持基本纺膜参数不变, 用5%纺丝液纺丝, 同时使用高压喷枪同步均匀喷涂喷液, 对膜材进行加厚, 制备导电粒子质量分数为15%和25%的纳米纤维膜, 最终形成的膜的不同导电粒子含量通过配制的纺丝液和喷液的使用量来调控, 纺膜厚度用收集时间控制, 本实验控制时间为5 h, 以保证膜材厚度基本一致。将收集到的纳米纤维膜从滚筒上取下, 放入烘箱中干燥4 h, 分别制备出掺杂导电粒子的纳米纤维复合膜ZnO(x)/PLA, Gr(x)/PLA, Cu(x)/PLA, 其中x代表导电粒子的质量分数, 取值为5, 15, 25。

1.4 测试与表征

FTIR分析: 通过溴化钾压片法制备待测样品, 采用FTIR仪表征掺杂导电粒子前后纳米纤维复合膜的结构变化, 扫描波数范围为4 000~400 cm^{-1} 。

形貌表征: 将制成的纳米纤维复合膜裁剪成1 $\text{cm} \times 1 \text{ cm}$ 大小, 用SEM观察纳米纤维薄膜的形貌。

热稳定性能测试: 采用TG分析仪测量复合膜的热稳定性, 样品质量10 mg, 测试气氛为氮气, 氮气流速50 mL/min, 保护气体流速20 mL/min, 升温速率20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为35~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

电磁参数测试: 采用矢量网络分析仪及材料电磁参数测试软件, 测试2~18 GHz频率范围内不同导电粒子种类及含量的膜样品的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 纳米纤维复合膜的FTIR分析

图1为纯PLA及ZnO(5)/PLA, Gr(5)/PLA和Cu(5)/PLA纳米纤维复合膜的FTIR谱图。由图1看出, 在纯PLA的谱图中, 在3 500~3 725 cm^{-1} 处存在O—H的伸缩振动峰, 由于PLA中O—H键只出现在分子链末端, 所以整个伸缩振动峰较为平缓, 而在3 002 cm^{-1} 和2 944 cm^{-1} 处对应—CH₃不对称伸缩振动峰, 1 762 cm^{-1} 处有一个强的C=O键特征吸收峰, 1 459 cm^{-1} 处对应于C—H的变形振动峰, 1 368 cm^{-1} 处可能对应于C—C键的弯曲振动峰, 1 093 cm^{-1} 处为C—O—C的伸缩振动峰。

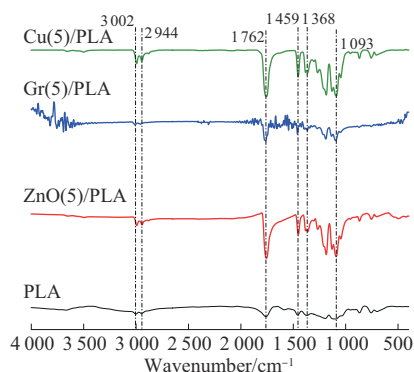


图1 纯PLA及掺杂不同导电粒子纳米纤维复合膜的FTIR谱图
Fig. 1 FTIR spectra of pure PLA and nanofiber composite films doped by different conductive particles

添加导电粒子后, 部分吸收峰有偏移变化且有新的振动吸收峰: 在ZnO(5)/PLA谱图中, 500~600 cm^{-1} 范围内对应Zn—O的弯曲振动; 在Gr(5)/PLA谱图中, 3 500~3 700 cm^{-1} 有类似Gr的宽谱, 故而证明Gr的存在; 在Cu(5)/PLA谱图中, 500~900 cm^{-1} 范围内的几个峰归属于C—O中的O结合Cu离子形

成Cu—O的振动而引起的。这些变化说明导电粒子和PLA之间有一定的相互作用且导电粒子的加入可能引起PLA内部化学结构的改变。

2.2 纳米纤维复合膜的形貌分析

图2为掺杂不同导电粒子纳米纤维复合膜的SEM照片及直径分布。从图2可以看出膜中纳米纤维上存在孔隙结构,它是由聚合物PLA、溶剂氯仿、非溶剂丙酮组成的溶液体系中组成成分的差异性挥发速率所引起,在静电纺丝过程中非溶剂丙酮体系的快速挥发导致射流表面温度迅速降低,空气与水汽冷凝成小水珠,水珠挥发后在纤维表面留下小

坑状孔洞;大部分导电粒子能够很好地分散在纺丝液中进而纺制形成纳米纤维,使膜材表面成形良好;不同掺杂粒子使所制纤维的平均直径有差异,ZnO(5)/PLA, Gr(5)/PLA, Cu(5)/PLA的平均直径分别为298, 201, 258 nm,其中掺杂Gr的平均直径最小。可能原因是在纺丝过程中,纺丝液会在电场力的作用下分裂成不同尺寸的流线体,纺丝液中由于Gr的加入提高了电导率、降低了溶液黏度和表面张力,使喷射纺丝液在形成纤维过程中增强了电场力对液滴的拉伸力,使得掺杂Gr时相较于ZnO和Cu能得到更细的纤维。

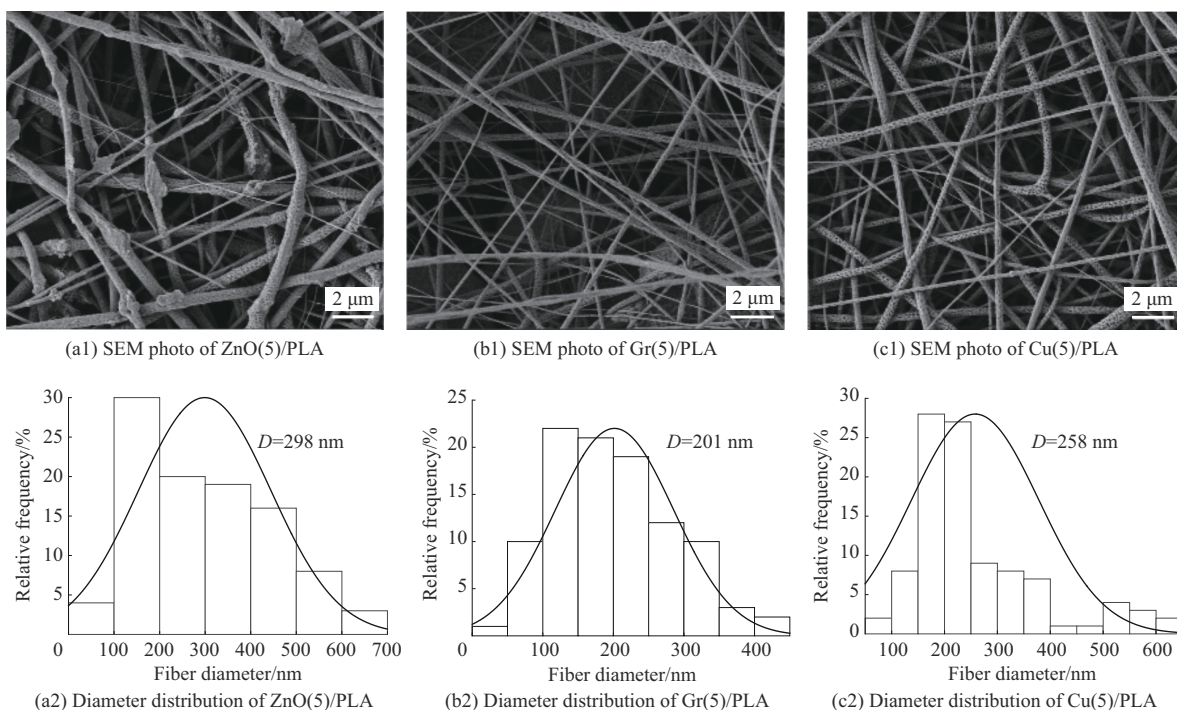


图2 ZnO(5)/PLA, Gr(5)/PLA 和 Cu(5)/PLA 复合膜的SEM照片和直径分布

Fig. 2 SEM photos and diameter distribution of ZnO(5)/PLA, Gr(5)/PLA 和 Cu(5)/PLA composite films

2.3 纳米纤维复合膜的热稳定性分析

图3为纯PLA以及掺杂不同导电粒子纳米纤维复合膜在氮气环境下的TG和DTG曲线。由图3可知,纯PLA纳米纤维膜在热降解过程中展现出3个明显热分解阶段:在初始的35.0~325.6℃阶段,样品失重平缓,主要脱去样品中的水分;在325.6~386.5℃阶段,PLA受热使其内部存在的许多羟基、甲基和羧基等分子链段形成的化学键断裂,最终生成对环境无害的CO₂和H₂O^[17];在386.5~800℃阶段,纯PLA继续失重,最终降解形成残炭,形成1.9%的固态残留,即残炭率为1.9%。

ZnO(5)/PLA复合膜呈现出3个热分解阶段:在35.0~236.1℃阶段,样品受热脱去自由水和结合水;

在236.1~294.9℃阶段,ZnO(5)/PLA复合膜的热失重情况主要受PLA的影响,但其降解温度大大低于纯PLA膜的降解温度,这与纳米ZnO粒子在高温下诱导ZnO界面周围碳链的氧化分解有关,扰乱了PLA分子的键位结构,纳米ZnO加速膜材降解,使ZnO(5)/PLA膜比纯PLA膜更易降解;在294.9~800℃阶段,ZnO(5)/PLA复合膜继续降解,最终在800℃剩余32.6%的固态残留物,高于纯PLA膜的固体残留率,这实际是ZnO的残留。

Gr(5)/PLA复合膜在氮气氛围中呈现3个热分解阶段:在35~298.8℃阶段,样品受热脱去自由水和结合水;在298.8~362.3℃阶段,Gr(5)/PLA复合膜与PLA的热失重历程高度相似,除了PLA链段的

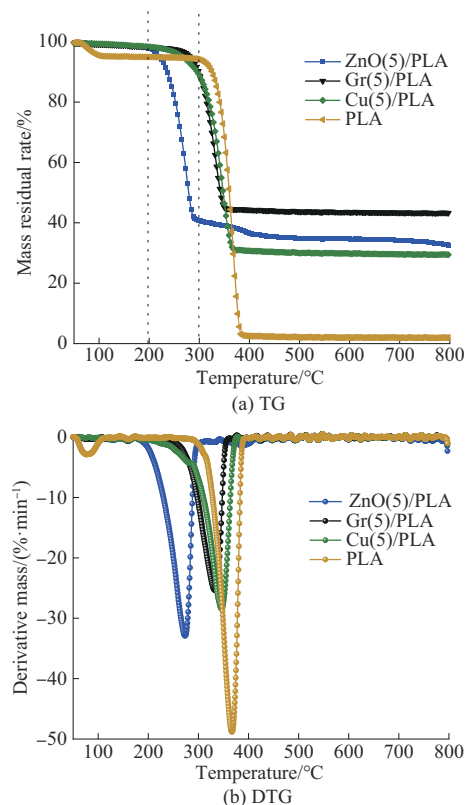


图3 纯PLA及含不同导电粒子纳米纤维复合膜的TG与DTG曲线
Fig. 3 TG and DTG curves of pure PLA and nanofiber composite films with different conductive particles

失重外还有Gr的键位和官能团的释放,其原因在于,Gr的片层结构能够有效阻止PLA大分子链段运动,减少热分解过程中所需的能量消耗,此外,Gr还具有出色的气阻效应,阻止PLA降解气体的扩散和释放,从而提高降解效率;在362.3~800 °C阶段,Gr(5)/PLA复合膜继续降解,最终在800 °C下Gr(5)/PLA复合膜具有比PLA膜更高的残炭率43.3%,该数据说明Gr的加入使PLA热分解时向碳化结构转变,固体残留提高。

Cu(5)/PLA复合膜呈现出3个热分解阶段:在35~295.9 °C阶段,主要是由于纤维膜受热水分蒸发引起的;在295.9~367.9 °C阶段,Cu(5)/PLA复合膜与ZnO(5)/PLA复合膜的降解历程类似;在367.9~800 °C阶段,Cu(5)/PLA复合膜继续降解,最终在800 °C剩余29.4%的固态残留物,高于纯PLA膜的1.9%。

2.4 不同导电粒子含量的纳米纤维复合膜电磁参数特征分析

电磁波的吸收具有路径依赖性,这与电磁介质不同的存在方式所表现出变化的电磁特性有关。在静电纺纳米纤维膜中,导电粒子需以一种相对均

匀的形式存在,否则纺丝流程无法进行。事实上电磁吸收能力与导电粒子的含量密切关联,为此对不同导电粒子含量的纳米纤维复合膜电磁参数进行测试。

2.4.1 介电常数与介电损耗

图4为不同导电粒子含量的纳米纤维复合膜介电性能随频率的变化曲线。根据自由电子理论,高的复介电常数通常源于高的电导率,复介电常数实部(ϵ')的增大表示复合纤维膜介电储能能力增加,而复介电常数虚部(ϵ'')的增加则与介电损耗增强有关。从图4a1、图4a2、图4b1、图4b2、图4c1、图4c2中可以看出,当导电粒子质量分数从5%增加至25%时,ZnO/PLA膜材的 ϵ' (2 GHz)从2.27增加至2.41, ϵ'' (2 GHz)为0.01~0.03,Gr/PLA膜材的 ϵ' (2 GHz)从2.91增加至6.69, ϵ'' (2 GHz)为0.07~0.94,而Cu/PLA的 ϵ' (2 GHz)从2.31增加至2.81, ϵ'' (2 GHz)为0.01~0.02。3种掺杂膜的 ϵ' 和 ϵ'' 均随掺杂导电粒子质量分数的增加而增加,当掺杂的导电粒子质量分数达到25%时,几乎所有掺杂膜的 ϵ' 和 ϵ'' 值达到最大,这与较多的导电粒子可能形成更为完整的导电网络有关,能够形成高导电损耗;无论是 ϵ' 还是 ϵ'' 都是Gr/PLA膜材的最大,可见3种掺杂膜中,Gr/PLA膜材的介电储能能力和介电损耗均比较明显,这是与Gr的导电能力直接相关的。

图4a3、图4b3、图4c3显示了不同含量导电粒子掺杂膜的介电损耗角正切($\tan \delta_e$)随频率的变化趋势。根据德拜理论, $\tan \delta_e$ 与界面极化和偶极极化有关,从图中可以看出,ZnO/PLA膜材的 $\tan \delta_e$ 值在-0.01~0.04范围内,而Gr/PLA膜材的 $\tan \delta_e$ 范围区间从0.02至0.21,Cu/PLA的 $\tan \delta_e$ 值在-0.02~0.04范围内, $\tan \delta_e$ 值存在Gr/PLA>Cu/PLA≈ZnO/PLA关系,显然Gr/PLA膜材的介电损耗最大。随着导电粒子含量增加,对应掺杂膜的 $\tan \delta_e$ 值总体增加,从而导致试样的介电损耗能力增强,其中Gr产生的介电损耗比其他两种都大,这显然与Gr内部存在的电子、离子和固有偶极子有关,有可能使电子偶极极化弛豫增强。

2.4.2 磁导率与磁损耗

图5为不同导电粒子含量的纳米纤维复合膜的复磁导率实部(μ')与复磁导率虚部(μ'')随频率的变化曲线。从图5a1、图5a2、图5b1、图5b2、图5c1、图5c2可见,当导电粒子质量分数为5%~25%时,ZnO/

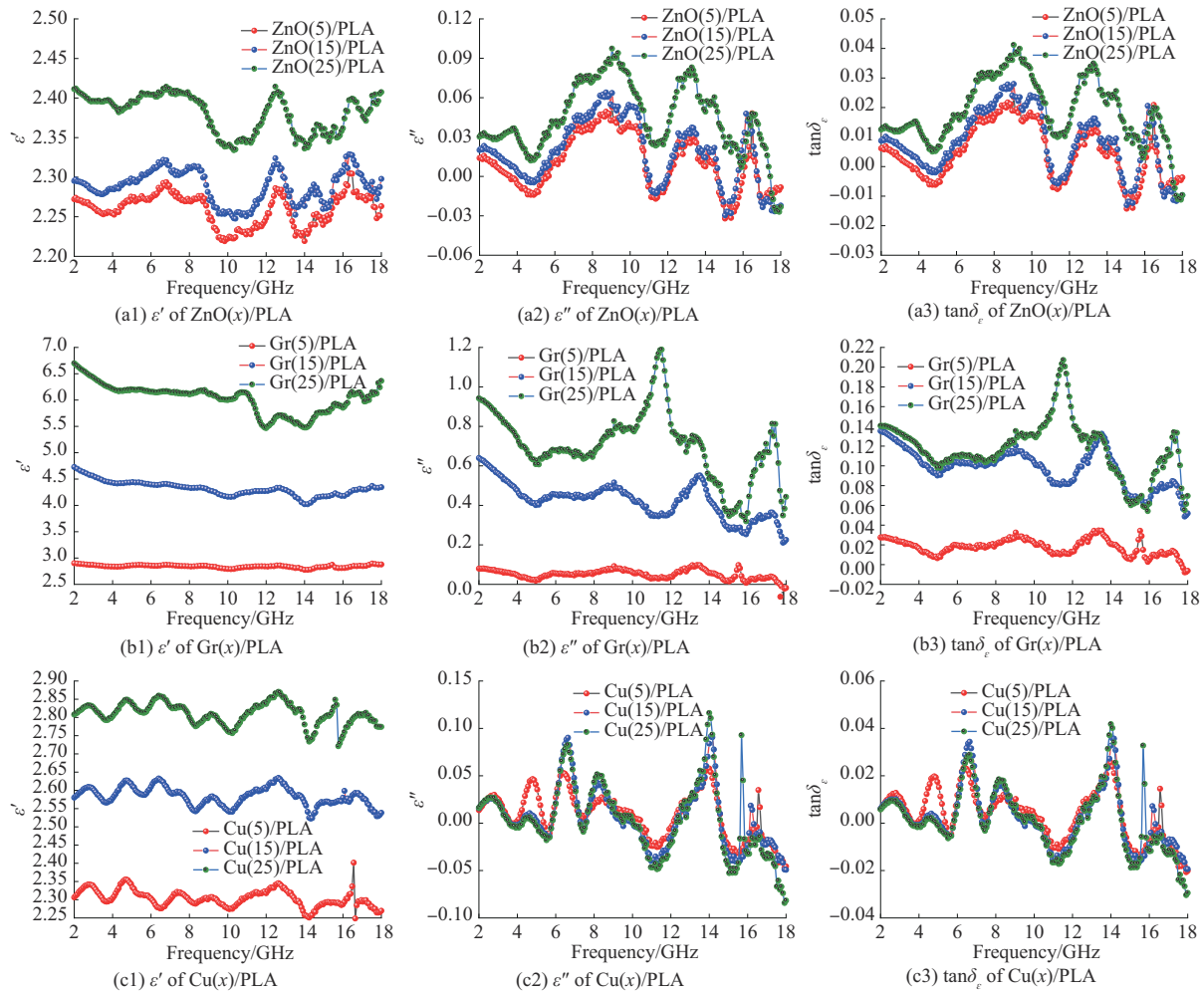


图4 不同ZnO,Gr,Cu导电粒子含量的纳米纤维复合膜在不同频率下的复介电常数实部(ϵ')、复介电常数虚部(ϵ'')和介电损耗角正切($\tan \delta_e$)

Fig. 4 Complex dielectric constant real part (ϵ'), imaginary part (ϵ'') and tangent of dielectric loss angle ($\tan \delta_e$) of nanofiber composite films with different contents of ZnO, Gr and Cu conductive particles at different frequencies

PLA膜的 μ' 大致在0.87~1.08范围内, μ'' 由-0.05升至0.18,Gr/PLA膜的 μ' 大致在0.89~1.05范围内, μ'' 在-0.07~0.07范围内,Cu/PLA膜的 μ' 大致在0.93~1.02范围内, μ'' 在-0.04~0.03范围内。低频率下,3种掺杂膜的 μ' 和 μ'' 均随掺杂导电粒子质量分数的增加而有增加的趋势,当导电粒子质量分数达到25%时,低频率下所有掺杂膜的 μ' 和 μ'' 值达到最大。但总体来说复合膜的 μ' 在1附近浮动, μ'' 在0附近浮动,说明材料偏介电属性, μ' 和 μ'' 差别不大,随频率的变化最终基本趋于一致,在部分频率区 μ'' 出现负值,这与磁场能和电场能之间的转化有关。根据麦克斯韦方程,交变电场感应出反向感应磁场,如果感应磁场比原始磁场强,则磁能将从样品中辐射出来或转化为电能,因此,在出现 μ'' 负值的频率处表明磁场能从纳米纤维复合膜中辐射出来。与 ϵ'' 类似, μ'' 亦出现多个波峰,这源于自然共振、交换共振

以及涡流损耗等磁损耗机制^[18]。

由图5a3、图5b3、图5c3看出,随着导电粒子含量的增加,复合膜的磁损耗角正切($\tan \delta_\mu$)值略有波动,总体没有明显的磁损耗,这与 μ'' 在0附近浮动密切相关。对比 $\tan \delta_e$ 和 $\tan \delta_\mu$ 可以看出,在2.00~18.00 GHz范围内,掺杂Gr导电粒子的膜的介电损耗大于磁损耗,可见掺杂Gr导电粒子复合膜的电磁损耗以介电损耗为主,其中导电损耗、界面极化和偶极子极化占主导作用。

2.5 吸波性能预测

吸波性能预测可以为方案制订提供切实可行的科学依据,当实验成本较大时,也可以通过预测提供方案选择的参考。制备出的掺杂纳米纤维复合膜表现出一定的电磁特性,鉴于实验室静电纺丝方法制样尺寸的限制,这里选择预测方式对膜的吸波性能展开研究。通过计算不同厚度下膜材的吸

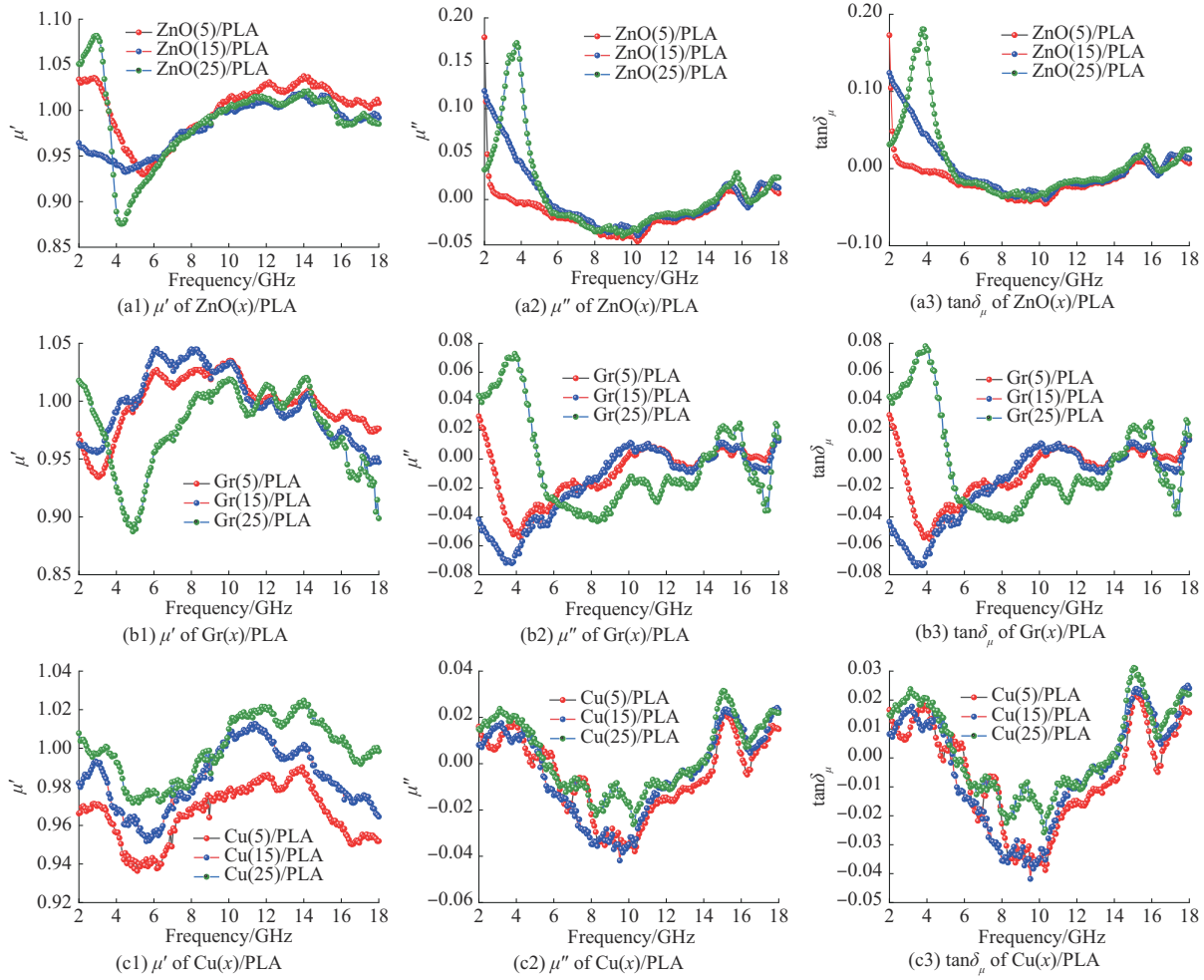


图5 不同ZnO,Gr,Cu导电粒子含量的纳米纤维复合膜在不同频率下的复磁导率实部(μ')、复磁导率虚部(μ'')和磁损耗角正切($\tan \delta_\mu$)

Fig. 5 Complex permeability real part (μ'), imaginary part (μ'') and tangent of magnetic loss angle ($\tan \delta_\mu$) of nanofiber composite films with different contents of ZnO, Gr and Cu conductive particles at different frequencies

波效果和反射损耗,对制得的复合膜在吸波领域的应用进行预测。其表达式见式(1)。

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\epsilon_r| |\mu_r|}} \quad (n = 1, 3, 5, \dots) \quad (1)$$

式中: t_m 为厚度; f_m 为该厚度下对应的频率; λ 为电磁波的波长; ϵ_r 为复介电常数; μ_r 为复磁导率; n 为谐振腔中的模式数; c 为真空中光速。

吸波能力一般用反射损耗来评估,通过式(2)和式(3)进行计算^[19]。

$$L_R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r})} \quad (3)$$

式中: L_R 为反射损耗; Z_0 为自由空间的本征波阻抗; Z_{in} 是自由空间/吸波体的输入波阻抗; f 为电磁波的频率; d 为吸波材料的厚度。

为了进一步分析纳米纤维复合膜的电磁波吸收性能,利用测试的电磁参数通过公式(2)和公式(3)计算 ZnO, Gr, Cu 导电粒子不同含量时复合膜在 2.0~18.00 GHz 和不同厚度下的反射损耗随电磁波频率的变化关系,结果如图6和图7所示。

根据传输线理论计算方法计算反射损耗,一般认为当反射损耗小于或等于-10.00 dB时材料吸收了90%的入射电磁波能量,称为有效吸收,其对应频率范围为有效吸收带宽。由图6可见,随着厚度的增加,基于 ZnO, Gr, Cu 3种导电粒子,其质量分数变化和掺杂膜材厚度变化都会引起吸收峰频率和反射损耗发生改变。从图6a1、图6b1和图6c1可知,当导电粒子质量分数为5%时,随着厚度从2 mm增至10 mm,掺杂 ZnO, Gr, Cu 导电粒子膜材的吸收峰(图中浅绿色背景处,下同)分别由17.36 GHz移动至16.48 GHz, 15.52 GHz移动至13.36 GHz,

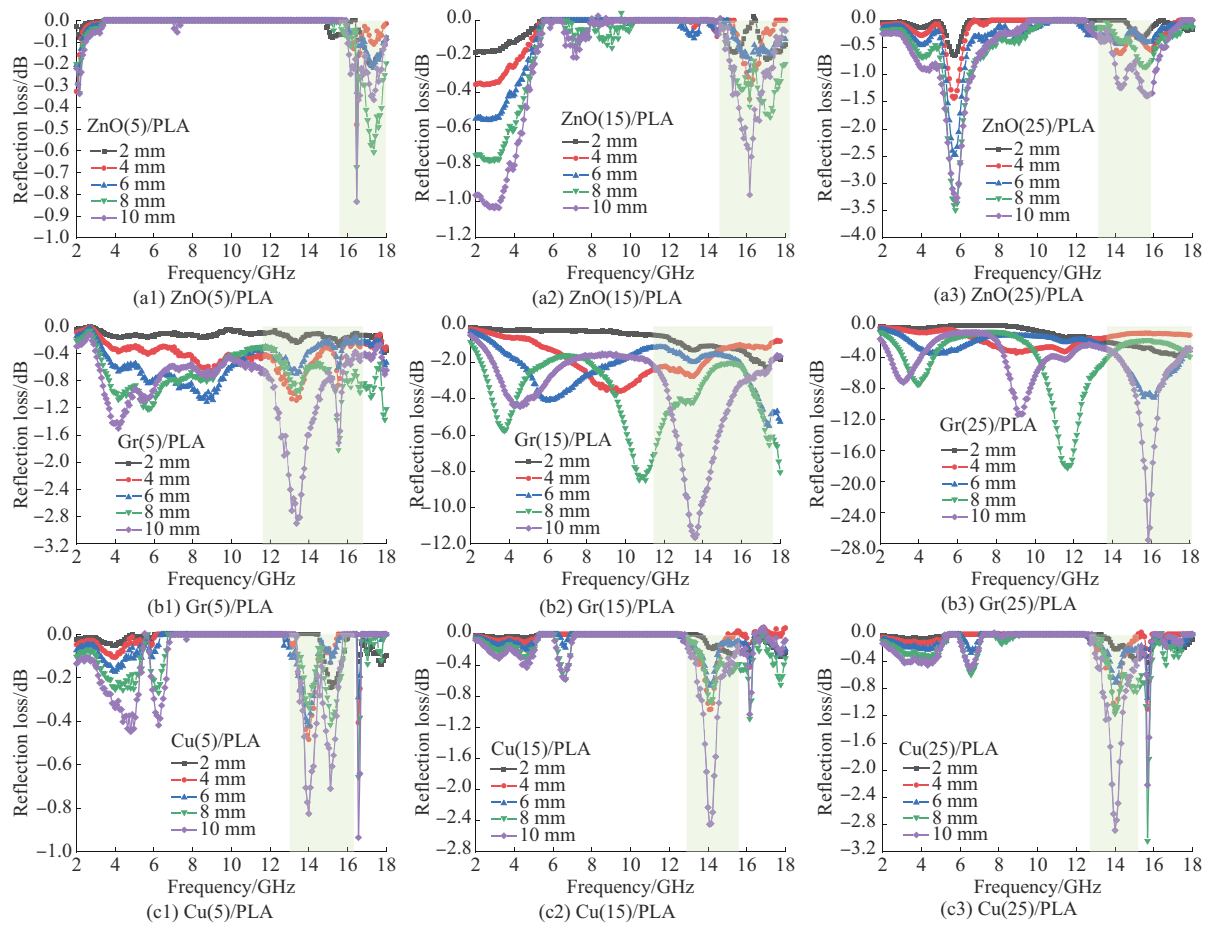


图6 不同ZnO,Gr,Cu导电粒子含量的纳米纤维复合膜在不同厚度下的反射损耗

Fig. 6 Reflection loss of nanofiber composite films with different contents of ZnO, Gr and Cu conductive particles at different thickness

15.12 GHz 移动至 14.00 GHz, 反射损耗分别为 -0.21 dB 和 -0.83 dB, -0.28 dB 和 -2.89 dB, -0.24 dB 和 -0.82 dB; 从图 6a2、图 6b2 和图 6c2 可知, 导电粒子质量分数为 15% 时, 随着厚度从 2 mm 增至 10 mm, 掺杂 ZnO, Gr, Cu 导电粒子膜材的吸收峰分别由 17.04 GHz 移动至 16.16 GHz, 17.28 GHz 移动至 13.60 GHz, 15.12 GHz 移动至 14.08 GHz, 反射损耗分别为 -0.21 dB 和 -0.96 dB, -2.32 dB 和 -11.66 dB, -0.26 dB 和 -2.45 dB; 而当导电粒子质量分数为 25% 时, 随着厚度从 2 mm 增至 10 mm, 从图 6a3、图 6b3 和图 6c3 可知, 对应掺杂膜的吸收峰分别由 15.44 GHz 移动至 14.32 GHz, 17.28 GHz 移动至 15.84 GHz, 15.68 GHz 移动至 14.00 GHz, 反射损耗分别为 -0.31 dB 和 -1.24 dB, -3.79 dB 和 -27.51 dB, -0.59 dB 和 -2.88 dB。由此可见, 随着掺杂膜材厚度的增加, 同一质量分数下的吸收峰逐渐由高频向低频移动, 反射损耗总体上减小, 吸波性能增强。其原因可能是膜材厚度增加导致电磁波在材料中的传播路径变长, 从而有更多的机会与材料中

的导电粒子相互作用, 增加了电磁波的衰减; 膜材厚度增加也可能会改善材料的阻抗匹配, 使得更多的入射电磁波能够进入材料内部而不是被反射, 有助于减小反射损耗, 从而提高材料的吸波性能。

图 7a、图 7b 和图 7c 显示膜厚度为 10.0 mm 时不同含量导电粒子掺杂膜的反射损耗。当导电粒子质量分数为 5%~25% 时, 掺杂 ZnO 和 Cu 膜材的吸收带宽窄, 吸收峰较浅, 吸波性能较弱, 而总体反射损耗大致呈现出随着导电粒子含量增加而减小的趋势, 在导电粒子质量分数为 5%, 15% 和 25% 时, 掺杂 Gr 膜材的最小反射损耗分别为 -2.89 , -11.66 , -27.51 dB, 显然, 随着 Gr 含量的增加, 反射损耗逐渐减小, 吸收峰逐渐变深, 甚至开始出现两个有效吸收带宽, 吸波性能逐渐增强。

在 3 种导电粒子中, 掺杂 ZnO 和 Cu 膜材在导电粒子质量分数 25% 以下的吸波性能都比较弱, 掺杂 Gr 膜材在导电粒子含量和膜材厚度适宜时表现出较好的吸波性能和带宽。总的来说, 掺杂膜材厚度增加, 同质量分数下反射损耗的峰值逐渐从高频向

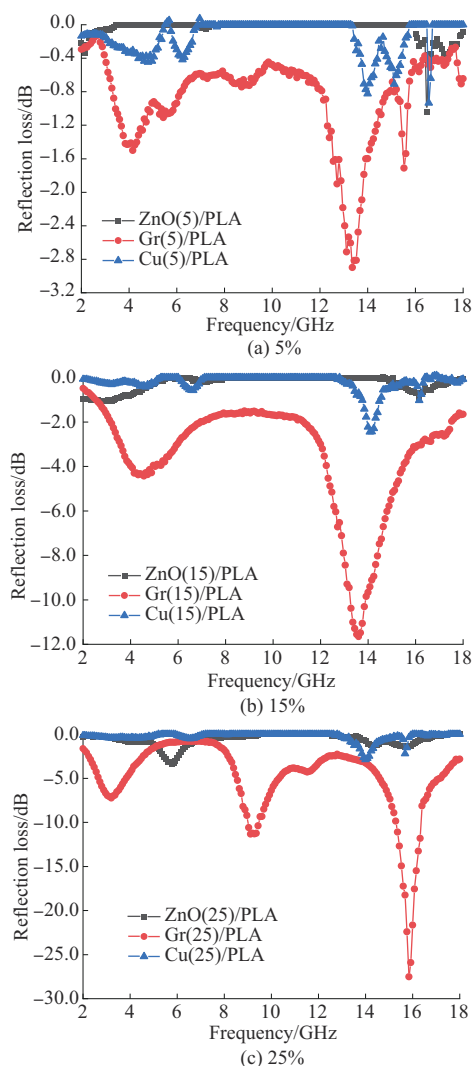


图7 10.0 mm厚度下不同ZnO,Gr,Cu导电粒子含量的纳米纤维复合膜的反射损耗

Fig. 7 Reflection loss of nanofiber composite film with different contents of ZnO, Gr and Cu conductive particles at a thickness of 10.0 mm

低频移动,倾向于吸收波长更长、频率更低的电磁波;导电粒子含量增加,最小反射损耗值逐渐减小。较多的导电粒子能够形成较完整的导电网络,在材料内部形成了更多的导电通路,这有助于电磁波在材料内部的传播和损耗,并通过自由电子的迁移和损耗等方式,使极化能力和介电损耗增强,进而损耗更多的电磁波。反射损耗值和吸收带宽与导电粒子含量和厚度有关,这意味着可以通过调节导电粒子含量和掺杂膜材的厚度来调控材料的电磁波吸收性能。

3 结论

(1)采用“静电纺丝+喷雾法”制备出掺杂导电粒子的纳米纤维复合膜,形成带有孔隙的掺杂纳米纤维,能够使导电粒子均匀分散,结构均匀。

(2)通过调控导电粒子含量可以调控材料的电磁参数,且随着导电粒子含量的增加,介电常数和低频率下的磁导率均随着导电粒子含量的增加而增加,介电损耗总体上得到加强,起主要作用的主要是界面极化、偶极子极化和导电损耗。3种导电粒子掺杂的复合膜中,无论是介电储能能力抑或是介电损耗,均是Gr/PLA膜的。当导电粒子质量分数从5%增加至25%时,Gr/PLA膜材的 ϵ' (2 GHz)从2.91增加至6.69, ϵ'' (2 GHz)为0.07~0.94, μ' 大致在0.89~1.05范围内, μ'' 在-0.07~0.07范围内,介电损耗远大于磁损耗,整体以介电损耗为主。

(3)随着导电粒子含量和掺杂膜厚度的增加,膜的反射损耗值降低,吸波性能增加,在Gr质量分数为25%时,在10.0 mm膜厚度下有最小反射损耗-27.51 dB。通过调控导电粒子种类、含量以及膜材厚度可以调控纳米纤维复合膜吸波性能,该研究结果为高吸波性能材料的制备提供参考。

参考文献

- [1] CAO Q Y, JIANG W H, QIAN H Q, et al. A distinct structure of TiC for electromagnetic interference shielding and thermal stability of SiTiOC ceramic nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(16):27 352-27 361.
- [2] 孔静,高鸿,李岩,等.电磁屏蔽机理及轻质宽频吸波材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(9):124-126.
KONG Jing, GAO Hong, LI Yan, et. al. Research progress of electromagnetic shielding mechanism and lightweight and broadband wave-absorbing materials[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(9): 124-126.
- [3] 陈冠震,陈平,徐东卫,等.中空碳/Fe₃O₄磁性量子点复合材料的制备及其吸波性能[J]. *材料研究学报*, 2022, 36(1):29-39.
CHEN Guanzhen, CHEN Ping, XU Dongwei, et al. Preparation and microwave absorption performance of composite hollow carbon/Fe₃O₄ magnetic quantum dots[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2022, 36(1):29-39.
- [4] LI Q, XIE J L, HU J, et al. Influence of Ca/Al ratio on physical and dielectric properties of Al₂O₃/CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics composite coatings prepared by high enthalpy atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1 501-1 509.
- [5] HE N, YANG X F, JI R, et al. Polarization and matching modulation of peapod-like Cu/C nanowires to improve microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.153633.
- [6] PENG K S, WU Y H, LIU C Y, et al. Achievement of superior micro-wave absorption performance and ultra-wide regulation frequency range in Fe-Co-Nd via tuning the phase constitution and crystallinity[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,

- 2020,502. DOI:10.1016/j.jmmm.2020.166561.
- [7] NA K H, JANG K P, KIM S W, et al. Fabrication of electrospun $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers using polyvinyl pyrrolidone precursors and electromagnetic wave absorption performance improvement[J]. *Polymers*, 2021, 13(23). DOI:10.3390/polym13234247.
- [8] 廖子健,童周禹,钟国麟,等.静电纺丝技术制备纳米纤维吸波材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(11):11–15.
LIAO Zijian, TONG Zhouyu, ZHONG Guolin, et al. Research progress on electrospinning preparation technology for nanofiber absorbing material[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(11): 11–15.
- [9] VENKIDUSAMY V, NALLUSAMY S, NAMMALVAR G, et al. ZnO/graphene composite from solvent-exfoliated few layer graphene nanosheets for photocatalytic dye degradation under sunlight irradiation[J]. *Micromachines*, 2023, 14(1). DOI: 10.3390/mi14010189.
- [10] 陈丹,周影影,王璠,等. PVA 浓度对电纺制备 ZnO 纳米纤维吸波性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2022, 42(1):92–99.
CHEN Dan, ZHOU Yingying, WANG Fan, et al. Effect of PVA concentration on microwave absorption properties of ZnO nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(1):92–99.
- [11] 刘元军,王翊,侯硕,等. 功能粒子种类对涂层涤纶织物电磁性能的影响[J]. *材料导报*, 2021, 35(24):24 177–24 181.
LIU Yuanjun, WANG Yi, HOU Shuo, et al. Influence of functional particles on electromagnetic properties of coated polyester cotton fabrics[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(24):24 177–24 181.
- [12] ZHANG L K, CHEN Y, LIU Q, et al. Ultrathin flexible electrospun carbon nanofibers reinforced graphene microgas bags films with three-dimensional conductive network toward synergetic enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 111:57–65.
- [13] WU S, WANG C, TANG Y, et al. Metal-organic framework-derived hierarchical $\text{Cu}_3\text{S}_2/\text{C}$ nanocomposite fibers for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2024, 6:430–443.
- [14] GU W, LV J, QUAN B. Achieving MOF-derived one-dimensional porous ZnO/C nanofiber with lightweight and enhanced microwave response by an electrospinning method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806:983–991.
- [15] LI H M, LIU L, LI H B, et al. Assembling carbon fiber-graphene-carbon fiber hetero-structures into 1D-2D-1D junction fillers and patterned structures for improved microwave absorption[J]. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 2017, 50(13). DOI:10.1088/1361-6463/aa59d1.
- [16] 程磊,彭斯鸣,石明明. 静电纺丝法制备氧化锌纤维及其微波吸收性能研究[J]. *中国陶瓷*, 2015, 51(3):36–39.
CHENG Lei, PENG Siming, SHI Mingming. Synthesis of ZnO nanofibers by electrospinning method and study of its electromagnetic wave absorption property[J]. *China Ceramics*, 2015, 51(3): 36–39.
- [17] 朱大勇,徐俊鹏,曹礼彬,等. PLA 热稳定性和降解性能研究及其应用[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(1):119–122.
ZHU Dayong, XU Junpeng, CAO Libin, et al. Thermal stability and the degradation performance of poly (lactic acid) and its application[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(1):119–122.
- [18] ZHANG Y Y, YU Y, YUAN Y, et al. Reduced graphene oxide-wrapped $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4 @\text{mSiO}_2$ hollow core-shell composites with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10. DOI:10.1039/d2tc02536a.
- [19] WANG Y, DI X, FU Y, et al. Facile synthesis of the three-dimensional flower like $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 @\text{MoS}_2$ composite with heterogeneous interfaces as a high-efficiency absorber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587:561–573.