

基于 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 和碳纳米纤维双层吸波体的 结构设计与吸收性能研究

向 军^{*1} 张雄辉¹ 叶 芹¹ 李佳乐¹ 黄 滔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: 通过静电纺丝技术和热处理制备了 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维和碳纳米纤维, 并将它们各自均匀分散在硅橡胶基质中, 测量了相应复合体在 2~18 GHz 频率范围内的相对复介电常数和复磁导率, 并根据传输线理论评估了由它们所构成的单层和双层结构吸波体的微波吸收特性。结果显示由于 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维与碳纳米纤维的电磁特性的有机结合, 双层吸波体的微波吸收性能明显优于同厚度的单层吸波体。当以厚为 1.8 mm 的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维/硅橡胶复合体为吸收层和厚为 0.2 mm 的碳纳米纤维/硅橡胶复合体为匹配层时, 双层吸波体的反射率在 13.9 GHz 达到一个最小值 -47.8 dB, 反射率低于 -10 dB 的吸收带宽为 8.8 GHz, 频率范围为 9.2~18 GHz, 反射率小于 -20 dB 的频率范围为 11.5~18 GHz, 带宽为 6.5 GHz, 覆盖整个 Ku 波段。优化设计的双层吸波体有望作为一种轻质高效的 Ku 波段微波吸收材料。

关键词: Li-Zn 铁氧体纳米纤维; 碳纳米纤维; 双层吸波体; 微波吸收性能

中图分类号: TB33; O611

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0845-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.090

Structural Design and Absorption Properties of Double-Layer Microwave Absorbers Based on $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ and Carbon Nanofibers

XIANG Jun^{*1} ZHANG Xiong-Hui¹ YE Qin¹ LI Jia-Le¹ HUANG Tao¹ SHEN Xiang-Qian²

(¹ School of Mathematics and physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

(² School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ and carbon nanofibers with average diameters of 160 and 360 nm, respectively, were fabricated by electrospinning technique combined with subsequent heat treatment. By dispersing the nanofibers homogeneously into a silicone rubber matrix, the relative complex permittivity and permeability of the composites containing either 60wt% $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ nanofibers or 5wt% carbon nanofibers as fillers were measured in the frequency range of 2~18 GHz. Electromagnetic wave absorbing performance of both single-layer and double-layer microwave absorbers was evaluated according to transmission line theory. It is found that the double-layer absorbers have much better microwave absorption properties than the single-layer absorbers with the same thickness due to the proper combination of the electromagnetic characteristics resulting from the magnetic $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ nanofibers and dielectric carbon nanofibers. When the absorbing layer is the $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ nanofibers/silicone rubber composite with a thickness of 1.8 mm and the matching layer is the carbon nanofibers/silicone rubber composite with a thickness of 0.2 mm, the reflection loss (RL) of the double-layer absorber reaches a minimum value of -47.8 dB at around 13.9 GHz and the absorption bandwidth with the RL value below -10

收稿日期: 2013-09-17. 收修改稿日期: 2013-11-08.

中国博士后科学基金(No.2013M540418); 江苏省高校自然科学基金(No.11KJB430006); 江苏省博士后科研资助计划(No.1301055B); 江苏省“青蓝工程”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: junx93@sina.com

dB is about 8.8 GHz ranging from 9.2~18 GHz. Meanwhile, the RL value exceeding -20 dB is obtained over the range of 11.5~18 GHz, which covers the whole Ku-band. The results indicate that the optimal double-layer microwave absorbers can be a promising candidate for lightweight and highly effective microwave absorption materials in Ku-band.

Key words: Li-Zn ferrite nanofiber; carbon nanofiber; double-layer absorber; microwave absorbing performance

近年来,随着无线通讯和无线网络设备以及雷达系统的快速发展和普及应用,电磁干扰和电磁污染也变得日益严重,这不仅造成信息泄露和系统故障等问题,而且也给人类身体健康带来潜在的危害,为了解决或消除电磁干扰和电磁污染问题,新型高性能电磁波吸收材料的研制成为诸多领域的一个热点及前沿性课题^[1-6];同时在军事领域,吸波材料能减小武器装备的雷达反射截面实现电磁隐身,是提高武器装备的生存和突防能力的有效手段。为了适应现代科学技术的发展,电磁波吸收材料目前正朝着“厚度薄、质量轻、频带宽、吸收强”的方向发展^[7]。

吸波材料可分为单层和多层结构。一些研究表明,多层结构吸波体通常比单层结构吸波体表现出更好地吸波性能,而单层结构吸波体一般较难以同时达到宽吸收频带和低厚度的效果,于是近些年来双层及多层结构吸波材料引起了研究者的广泛关注和浓厚兴趣^[8-14]。如 Wei 等^[8]设计了以 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 微米纤维为吸收剂的单层和双层微波吸收体,对它们在 2~18 GHz 范围内的微波吸波特性进行了比较,发现双层吸波体的吸波能力要远远优于相应的单层吸波体,当以 1.8 mm 厚的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微米纤维/石蜡复合体为吸收层、0.2 mm 厚的 $\alpha\text{-Fe}$ 微米纤维/石蜡复合体为匹配层时,其最小反射率在 13.8 GHz 处达到约 -73 dB,反射率小于 -10 dB 的吸收带宽为 10.2 GHz,频率范围为 7.8~18 GHz,覆盖整个 X 和 Ku 波段;Shen 等^[9]使用填充 60%(质量分数,下同)的 W 型铁氧体粉体的环氧树脂复合体作为吸收层和填充 60%的 M 型铁氧体粉体和 0.2%的短碳纤维的环氧树脂复合体为匹配层设计了双层微波吸收体,当吸收层和匹配层的厚度均为 1 mm 时,最小反射率为 -22 dB,反射率小于 -10 dB 的带宽为 3.2 GHz。

铁氧体是一种双复介质,对电磁波的损耗同时包括介电损耗和磁损耗,是目前研究较多且应用比较成熟的吸收剂,但单独使用时吸波涂层存在密度高、匹配厚度大等问题^[15-16];碳纤维是一种有良好应

用前景的轻质吸波材料,具有密度低、强度高、导电性好等优点,主要通过电损耗和电磁波在纤维间的散射来衰减入射电磁波。然而由于其介电常数较大,造成在单独使用时吸波体的阻抗匹配特性较差,存在吸收频带窄、吸收强度弱等缺点^[7,17]。本文采用静电纺丝技术结合后期热处理制备了 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 和碳纳米纤维吸收剂,研究和分析了它们的电磁特性和相应硅橡胶基单层与双层结构吸波体的微波吸收性能,发现通过联合 Li-Zn 铁氧体纳米纤维的磁损耗与碳纳米纤维的介电损耗以及对双层吸波体结构的优化设计可以获得高吸收性能的新型复合吸波材料。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的制备

样品的制备与文献^[18]的描述基本一致,其典型过程为:先称取 1.4 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量 1 300 000, Aldrich)溶于 9.72 g 无水乙醇和 6.48 g 去离子水组成的混合溶剂中,然后再按照 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 中各金属元素的化学计量比称取 2.144 g 硝酸铁、0.054 5 g 硝酸锂和 0.201 5 g 硝酸锌(国药集团化学试剂有限公司)一并加入到上述 PVP 溶液中,在室温下继续磁力搅拌约 15 h 制成均匀透明的纺丝溶液,其中 PVP 和金属盐的质量分数分别为 7%和 12%。将所得溶液通过自制的静电纺丝装置,在溶液供给速率为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、接收距离为 15 cm、电压为 15 kV 的条件下电纺制成 PVP/金属盐复合前驱体纤维。收集到的前驱体纤维在 100 °C 经充分干燥后置于程控箱式电炉中在 800 °C 焙烧 2 h 制得纯相晶态的目标产物 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维,升降温速率均为 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 碳纳米纤维的制备

称取 0.9 g 聚丙烯腈(PAN,平均分子量 150 000, Aldrich)加入到 9.1 g 二甲基酰胺(DMF)溶液中,在 50 °C 水浴 2 h 至 PAN 完全溶解后再在室温下继续磁力搅拌约 6 h 配制成均匀透明 PAN/DMF 溶液,其

中 PAN 的质量分数为 9%。将该溶液移入到静电纺丝装置中,在溶液推进速率为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、接收距离为 20 cm、电压为 15 kV 的条件下电纺制成 PAN 纳米纤维。在 80°C 充分干燥后的 PAN 纳米纤维放入程控箱式电炉中,在空气气氛下以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率由室温升至 250°C 先预氧化 2 h,冷却后再放入管式电炉中在氩气气氛下以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率由室温加热到 $1\,000^\circ\text{C}$ 进行碳化,保温 1 h 后在氩气保护下随炉自然冷却至室温制得目标产物碳纳米纤维。

1.3 性能测试与表征

使用日本电子 JSM-7001F 型场发射扫描电镜 (FESEM) 观察所制备的复合纳米纤维的表面形貌及微观结构,工作电压为 20 kV。利用日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析纤维的物相结构,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线 (波长为 $0.154\,06 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 300 mA,扫描速度 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步宽 0.02° 。采用同轴线传输/反射法测试材料的电磁参数,以硅橡胶 (Dow Corning 184, 含固化剂) 为基体,将所制备的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维和碳纳米纤维吸收剂各自以质量比 3:2 和 1:19 的比例与硅橡胶均匀混合制成复合体,分别记做 S1 和 S2,然后把它们装填到模具中经高温固化制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚为 2 mm 的环状试样,在美国安捷伦 E5071C 矢量网络分析仪上测量其在 2~18 GHz 频率范围内的相对复介电常数和复磁导率,基于传输线理论计算和分析基板为理想电导体 (PEC) 的单层和双层结构吸收体的微波吸收性能。

对于一个单层吸波体,电磁波垂直入射时的反射损耗 (RL) 可通过下面的公式计算得到^[9]:

$$\text{RL(dB)} = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right) - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right) + 1} \right| \quad (1)$$

其中, ε_r 和 μ_r 是吸波体的相对复介电常数和相对复磁导率, d 为吸波体的厚度, f 是入射电磁波的频率, c 为自由空间中的光速。

对于一个双层吸波体,电磁波垂直入射时面层 (即匹配层) 的输入阻抗可表示为^[19]:

$$Z_{\text{in}(2)} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_{2r}}{\varepsilon_{2r}}} \left[Z_{\text{in}(1)} + \sqrt{\frac{\mu_{2r}}{\varepsilon_{2r}}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d_2}{c} \sqrt{\mu_{2r} \varepsilon_{2r}} \right) \right]}{\sqrt{\frac{\mu_{2r}}{\varepsilon_{2r}}} + Z_{\text{in}(1)} \tanh \left(j \frac{2\pi f d_2}{c} \sqrt{\mu_{2r} \varepsilon_{2r}} \right)} \quad (2)$$

其中, $Z_{\text{in}(1)}$ 是底层 (即吸收层) 的输入阻抗:

$$Z_{\text{in}(1)} = \sqrt{\frac{\mu_{1r}}{\varepsilon_{1r}}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d_1}{c} \sqrt{\mu_{1r} \varepsilon_{1r}} \right) \quad (3)$$

d_1 、 ε_{1r} 和 μ_{1r} 分别是底层的厚度、相对复介电常数和复磁导率; d_2 、 ε_{2r} 和 μ_{2r} 分别是面层的厚度、相对复介电常数和复磁导率。其反射损耗计算公式为:

$$\text{RL(dB)} = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}(2)} - 1}{Z_{\text{in}(2)} + 1} \right| \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 和碳纳米纤维的结构和形貌

图 1 是 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的 XRD 图和 FESEM 像。由图 1a 可见出现的所有衍射峰都可按立方尖晶石结构进行指标化,且其 d 值和相对强度与同组分的 Li-Zn 铁氧体 XRD 标准图谱 (PDF No. 71-1264) 所列 d 值和相对强度完全吻合,说明合成的纤维样品为一单相尖晶石结构。此外可观察到所有衍射峰都比较尖锐,这意味着纤维的晶化程度较高,晶格发育完整,晶粒尺寸较大。根据主峰 (311) 晶面的衍射数据,利用 Scherrer 公式估算了所制备的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的平均晶粒尺寸,其值约为 75 nm,远大于相应的单畴临界尺寸^[18],为磁多畴结构。从图 1b 可以看出,所合成的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维粗细较为均匀,平均直径约为 160 nm,但表面较为粗糙,在微观形态上大都呈现出一种类项链状结构,由相应铁氧体纳米颗粒沿纤维长轴方向紧密串联构成。同时由于在高温下晶粒的融合生长,部分交叉在一起的纤维还出现了一些交联。

图 2 为碳纳米纤维的 XRD 图和 FESEM 像。从图 2a 可观察到,衍射谱在 2θ 等于 24.6° 、 43.8° 和 80.1° 附近有衍射峰,可归为石墨结构的 (002)、(100) 和 (110) 衍射峰^[20],但各衍射峰都较为弥散,表明所合成的碳纤维发生了部分石墨化,但石墨化程度还较低,整个纤维仍大都由无定形碳构成。(002) 衍射峰是由石墨层堆叠产生的,(002) 衍射峰的宽化以及峰形的不对称说明所得碳纤维中的石墨层沿 c 轴方向呈现乱层堆叠,且存在严重的晶格畸变。(100) 和 (110) 衍射峰的强度低和严重的宽化现象也进一步反映了纳米碳纤维中类石墨的层状结构乱层堆叠,尚未形成三维的有序结构^[18]。FESEM 照片 (见图 2b) 显示所制备的碳纳米纤维表面较为光滑,纤维的横截面均匀,纤维直径分布较窄,平均直径约为 360 nm。

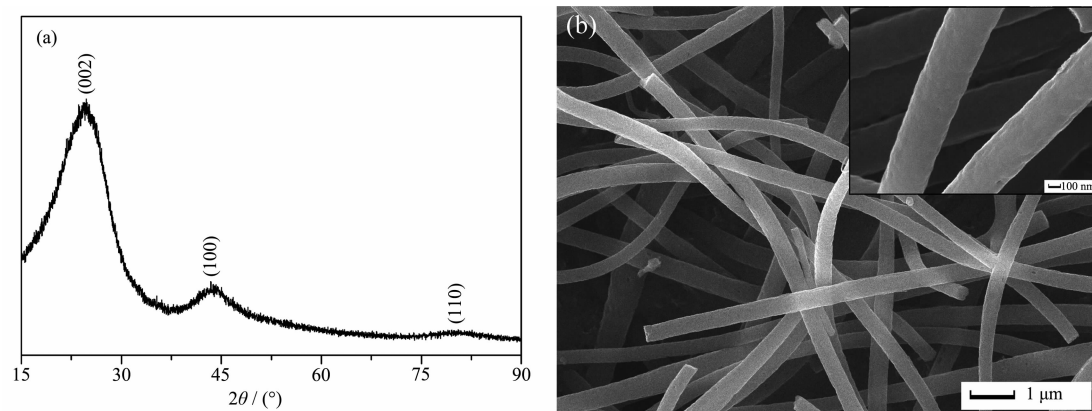
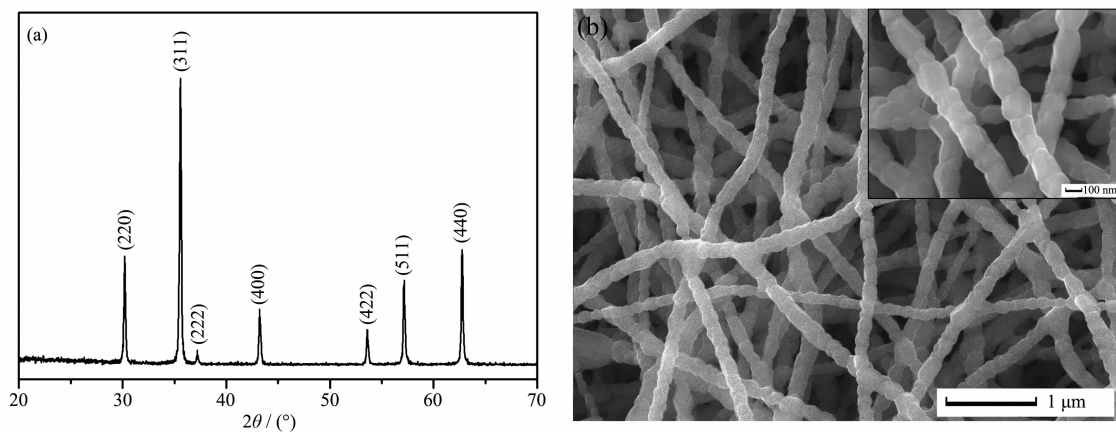
图 1 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的(a) XRD 图和(b) FESEM 像Fig.1 (a) XRD pattern and (b) FESEM image of as-prepared $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ nanofibers

图 2 碳纳米纤维的(a) XRD 图和(b) FESEM 像

Fig.2 (a) XRD pattern and (b) FESEM image of as-synthesized carbon nanofibers

2.2 电磁特性

图 3 为 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维/硅橡胶复合体 S1 的复介电常数、复磁导率和损耗角正切随频率的变化关系。由图 3a 可见复介电常数的实部(ϵ_r')和虚部(ϵ_r'')在整个 2~18 GHz 范围内略有起伏,基本上都为常数,其值分别在 4.3 和 0.2 左右。在微波区域,铁氧体的复介电常数主要来源于电偶极子极化和界面极化的贡献^[21]。从图 3b 可观察到复磁导率实部(μ_r')在 2~8 GHz 范围内从 1.45 较快减小到 0.85,其后随频率的增加又转而呈现平缓小幅上升趋势;复磁导率虚部(μ_r'')在整个频率范围内总体呈一个递减趋势,这主要是由于铁氧体较低的 Snoek 极限造成的^[18,17]。损耗角正切大小反映了材料衰减电磁波的能力,其值越大通常表明材料对电磁波的吸收能力越强。从图 3c 可以看出,介电损耗角正切值(ϵ_r''/ϵ_r')很小,且随频率的变化基本上保持不变,约在 0.04 左右;而磁损耗角正切(μ_r''/μ_r')曲线在 2~10 GHz 范围内出现一个较大的宽峰,且其值远大于相应的介

电损耗角正切,最大值位于 6.3 GHz 处达到 0.45,说明复合体 S1 在中低频范围内具有一定的吸波能力,且对电磁波的吸收衰减主要来源于磁损耗。根据铁磁理论铁氧体材料的磁损耗一般主要来源于畴壁共振和自然共振,畴壁共振频率要低于自然共振频率,这两种共振引起的损耗峰通常会同时出现,但有时也会叠加在一起^[3,9]。由此可以推测,复合体 S1 出现的宽磁损耗峰可能是畴壁共振和自然共振共同作用的结果。

图 4 是碳纳米纤维/硅橡胶复合体 S2 的复介电常数、复磁导率和损耗角正切随频率的变化关系。可观察到该复合样品复介电常数的实部和虚部(见图 4a)在 2~18 GHz 范围内随频率的升高分别从 45.3 和 41.6 逐渐下降到 15 和 18.1,在约 12.5 GHz 后(即 Ku 波段)虚部的值变得高于实部。对于复磁导率(见图 4b),其实部整体上呈一个略微下降的趋势,其值在 0.98~1.1 之间;而虚部则与之相反,呈一个略微增大的趋势,其值在 0.06~0.15 之间。由图 4c 可见,

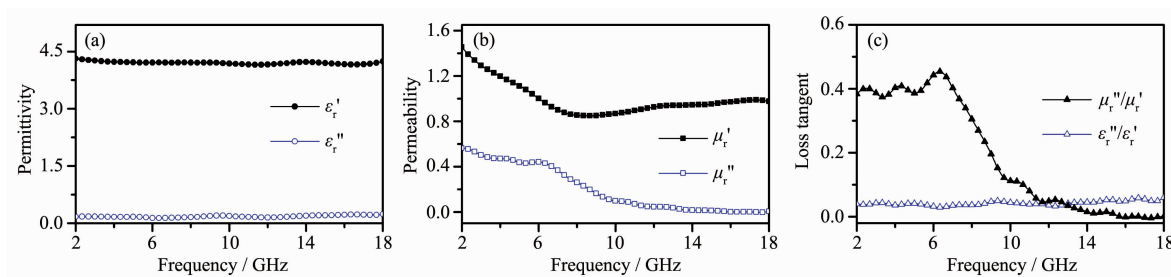


图3 S1的(a)复介电常数、(b)复磁导率和(c)损耗角正切随频率变化关系

Fig.3 Frequency dependences of the (a) complex permittivity, (b) complex permeability and (c) loss tangent for the composite S1

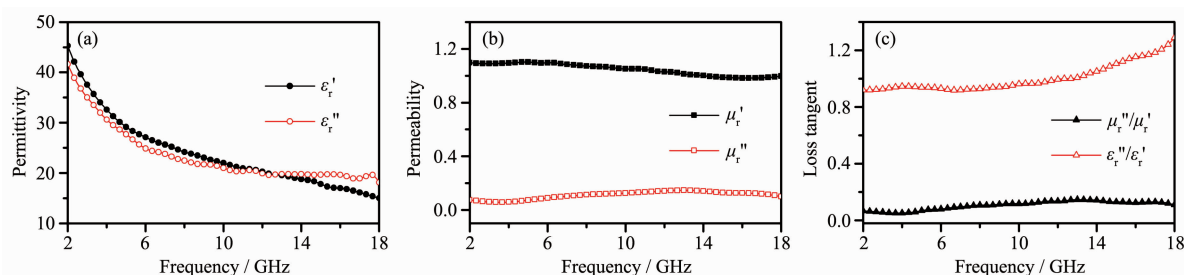


图4 S2的(a)复介电常数、(b)复磁导率和(c)损耗角正切随频率变化关系

Fig.4 Frequency dependences of the (a) complex permittivity, (b) complex permeability and (c) loss tangent for the composite S2

磁损耗角正切曲线与复磁导率虚部的变化趋势基本相同,其值大体也在 0.06~0.15 之间;而介电损耗角正切值从 2 GHz 时的 0.92 单调增加到 18 GHz 时的 1.29。在整个 2~18 GHz 频率范围内复合体 S2 的介电损耗角正切均远高于相应的磁损耗角正切,说明其电磁损耗机制主要为介电损耗。由于碳纤维具有较好的导电性,复合体中的短纳米碳纤维可以视作是偶极子,在电磁场作用下能通过产生极化耗散电流和极化弛豫来损耗电磁波。

2.3 微波吸收性能

图 5 是根据公式(1)计算的不同厚度的 S1 和 S2

单层吸波体在 2~18 GHz 范围内的反射率随频率的变化关系曲线。由图 5a 可以看出,当 S1 单层吸波体的厚度为 2.0~6.0 mm 时,反射率低于 -10 dB(即吸收率为 90%) 的吸收带宽达 7.1 GHz, 频率范围内 2.9~10 GHz,覆盖整个 C 波段(4~8 GHz)和 50% 的 S 波段(2~4 GHz)及 X 波段(8~12 GHz),最大吸收位于 6.5 GHz 处,与材料的磁损耗峰基本吻合,反射率约为 -33.7 dB,匹配厚度为 5.4 mm。 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的吸波效果要明显优于文献^[16]所报道的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 粉体,后者在吸收剂含量为 80%、涂层厚度为 5 mm 时,最小反射率仅达到 -19.96 dB。从

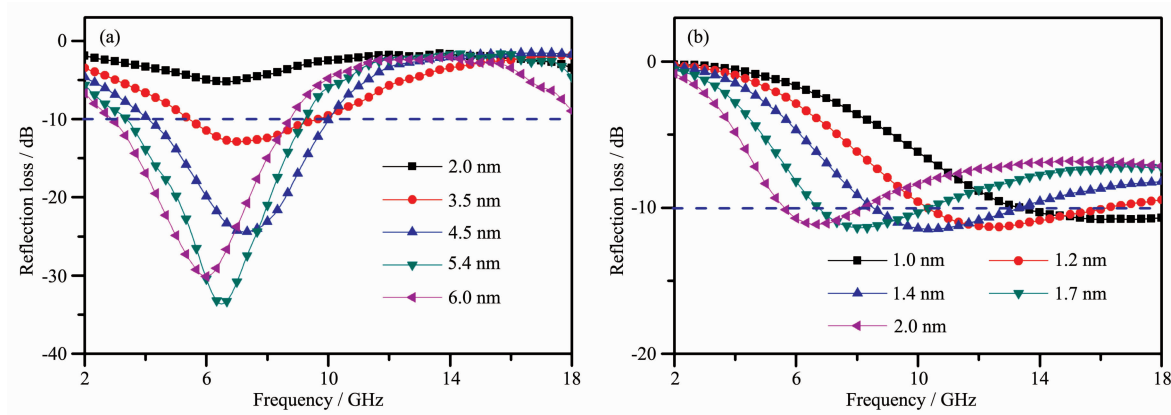


图5 不同厚度单层吸波体的微波吸收曲线

Fig.5 Microwave absorption curves of single-layer absorbers for (a) S1 and (b) S2 with different assumed thicknesses

图 5b 可见,以碳纳米纤维为吸收剂的 S2 单层吸波体当厚度在 1.0~2.0 mm 之间时,反射率低于 -10 dB 的吸收带宽可达 12.4 GHz,频率范围为 5.6~18 GHz,覆盖了 60% 的 C 波段和整个 X(8~12 GHz)及 Ku 波段(12~18 GHz),最小反射率在 -10.8~-11.5 dB 之间,随厚度变化不大。虽然以碳纳米纤维为吸收剂的 S2 具有较高的介电损耗,但结果却反映出其吸收强度并不高,其原因应该是该吸波体的介电常数与磁导率相差太大(见图 4),与自由空间的阻抗匹配较差,导致入射电磁波反射较强,不能有效进入到吸波体内部。另外还可观察到,对于 S1 和 S2 单层吸波体,随着厚度 d 的增加,吸收峰都向低频方向移动,峰值频率遵从 1/4 波长匹配模型^[4,14],这种现象是由于电磁波在吸波体中发生尺寸共振引起的。当吸波体厚度 d 满足:

$$d = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f\sqrt{|\varepsilon_r||\mu_r|}} \quad n=1,3,5,\dots \quad (5)$$

λ 为吸波体中微波波长,此时吸波体上下表面反射波相消,产生强的微波吸收,形成吸收峰。故厚度增大,峰值频率降低,吸收峰产生红移。

为提高吸波性能,分别以 S1 和 S2 作为吸收层或匹配层设计了双层结构吸波体,保持总厚度(2 mm)不变,对吸收层和匹配层厚度进行优化,根据公式(2)~(4)计算了不同结构双层吸波体在 2~18 GHz 范围内的反射率。图 6a 给出了 S1 为吸收层、S2 为匹配层的双层吸波体的吸波曲线。可以看出随吸收层(S1)的厚度从 1.0 mm 增加到 1.9 mm,微波吸收峰逐渐向高频区域移动,峰值强度先增大后减小,反射率低于 -10 dB 的吸收带宽达到 11.4 GHz,频率范围为 6.6~18 GHz,覆盖 35% 的 C 波段以及全部 X 和

Ku 波段。其中当吸收层(S1)厚度为 1.8 mm、匹配层(S2)厚度为 0.2 mm 时,最小反射率位于 13.9 GHz 达 -47.8 dB。图 6b 是 S2 为吸收层、S1 为匹配层的双层吸波体的吸波曲线。可观察到随吸收层(S2)厚度由 0.4 mm 逐步提高到 1.2 mm,吸收峰大体在向低频区域移动,反射率小于 -10 dB 的吸收带宽在逐渐加大,整个达到 9.7 GHz,频率范围为 8.3~18 GHz,几乎覆盖整个 X 及 Ku 波段;微波吸收能力先增强后减弱,当吸收层(S2)厚度为 0.7 mm、匹配层(S1)厚度为 1.3 mm 时,最大吸收位于 18 GHz 处,反射率为 -34.8 dB。从反射率曲线来看,以 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ /硅橡胶复合体为吸收层、碳纳米纤维/硅橡胶复合体为匹配层的双层吸波体在 Ku 波段总体上表现出更好的微波吸收性能,这可能主要是由于此时整个吸波体的输入阻抗与自由空间波阻抗相对更趋近匹配,能使电磁波更大程度地进入吸波体内部被底层的铁氧体纳米纤维所吸收。

图 7 为厚度为 2 mm 的单层吸波体与结构优化的双层吸波体的吸收特性和输入阻抗的比较。从图 7a 中可以看出,优化设计的双层吸波体的吸波效果明显优于同厚度的单层吸波体。层厚为 2 mm 的 S1 和 S2 单层吸波体微波吸收能力都较弱,其最小反射率仅分别为 -5.2 dB 和 -11.2 dB。而 1.8 mm 厚的 S1(吸收层)与 0.2 mm 厚的 S2(匹配层)组成的双层吸波体的最小反射率达到 -47.8 dB,反射率小于 -10 dB 的带宽达到 8.8 GHz,频率范围为 9.2~18 GHz,覆盖 80% 的 X 波段和整个 Ku 波段;反射率超过 -20 dB(即吸收率为 99%)的带宽达 6.5 GHz,频率范围为 11.5~18 GHz,也覆盖了整个 Ku 波段。与单层吸波体相比,优化的双层吸波体的吸收强度不仅大幅提

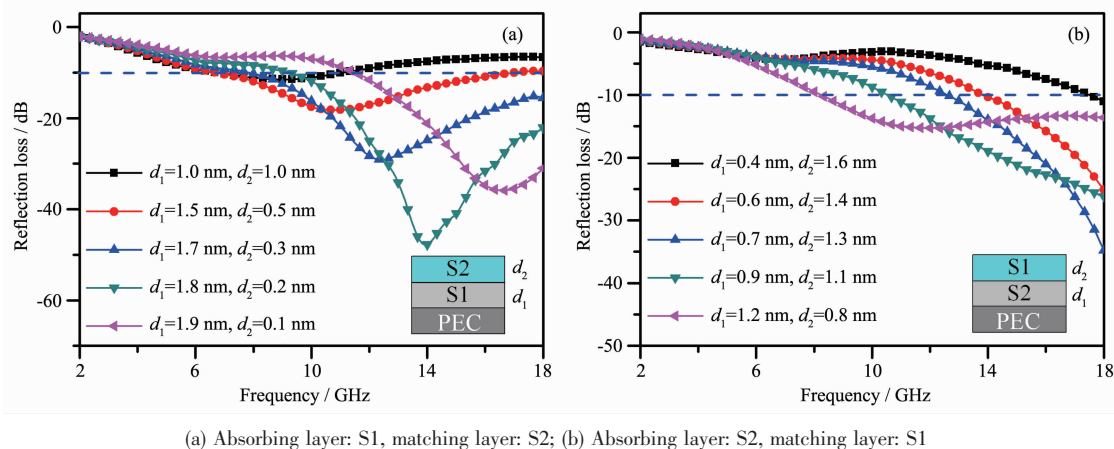


图 6 总厚度 2 mm 的双层吸波体的微波吸收曲线

Fig.6 Microwave absorption curves of double-layer absorbers with a total thickness of 2 mm

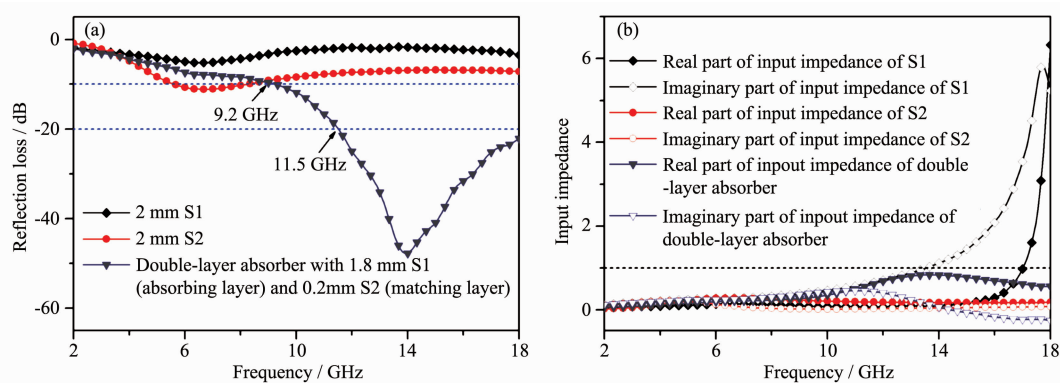


图7 双层与单层吸波体的(a)吸收特性和(b)输入阻抗比较

Fig.7 Comparisons of (a) microwave absorption properties and (b) input impedance between single-layer and double-layer absorbers with the same thickness of 2 mm

高,而且有效吸收频带也明显加宽,同时吸收峰频率也有显著变化,由C波段移到了Ku波段。电磁波衰减性能和阻抗匹配特性是决定一个吸波材料吸收性能的两个关键因素^[22]。本文所设计的双层吸波体微波吸收性能的增强,我们认为一方面是源于吸收剂Li-Zn铁氧体纳米纤维的磁损耗与碳纳米纤维的介电损耗的有机结合,有效提高了吸波体对电磁波的衰减能力;另一方面则归功于吸波体与自由空间之间阻抗匹配特性的改善。由图7b可见,双层吸波体的归一化输入阻抗在中高频范围内总体上更接近于自由空间的归一化波阻抗(其实部等于1,虚部为0),说明双层吸波体在此频段内的阻抗匹配性能要优于同厚度的单层吸波体,这将有利于减少入射电磁波在吸波体表面的反射,使更多的电磁波能够进入到吸波体内部被吸收衰减,从而加强吸波性能。对于碳纳米纤维,提高碳化温度可加强其石墨化程度,进而有助于提高电导率及介电性能;对于Li-Zn铁氧体纳米纤维,提高焙烧温度可望进一步增加其饱和磁化强度与磁导率。另外,提高吸收剂装载量可使吸波体复介电常数和磁导率的虚部增大,电磁损耗增加。因此,可以预见适当提高吸收剂的制备温度或装载量有望进一步降低双层吸波体的反射率,提高吸波效果。

3 结论

用电纺的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 铁氧体纳米纤维和碳纳米纤维作为吸收剂设计了硅橡胶基层和双层结构吸波体,研究并比较了它们的微波吸收特性。与使用单一吸收剂的单层吸波体相比,双层吸波体由于 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维的磁特性与碳纳米纤维的

介电特性的有机结合以及阻抗匹配特性的改善而表现出显著加强的微波吸收性能。对于总厚度为2 mm的双层吸波体,当吸收层为1.8 mm厚的 $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ 纳米纤维/硅橡胶复合体、匹配层为0.2 mm厚的碳纳米纤维/硅橡胶复合体时,吸波效果最好,最小反射率在13.9 GHz达-47.8 dB,小于-10 dB的吸收带宽达8.8 GHz,小于-20 dB的吸收带宽达6.5 GHz,覆盖了整个Ku波段以及小部分X波段。结果反映出优化设计的双层吸波体在中高频范围具有质量轻、厚度薄和吸收强的特点,有潜力作为Ku波段微波吸收的候选材料。

参考文献:

- [1] Guan P F, Zhang X F, Guo J J. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**,**101**: 153108
- [2] Zhu W M, Wang L, Zhao R, et al. *Nanoscale*, **2011**,**3**:2862-2864
- [3] YU Mei(于美), LIU Peng-Rui(刘鹏瑞), LIU Jian-Hua(刘建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(9):1743-1747
- [4] Wen F S, Zhang F, Liu Z Y. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**: 14025-14030
- [5] Liu Y, Zhang Z Q, Xiao S T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, **257**:7678-7683
- [6] Park K Y, Han J H, Lee S B, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**,**69**:1271-1278
- [7] CHEN Xue-Gang(陈雪刚), YE Ying(叶瑛), CHENG Ji-Peng(程继鹏). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**,**26**(5):449-457
- [8] Wei C Y, Shen X Q, Song F Z, et al. *Mater. Des.*, **2012**,**35**:

- 363-368
- [9] Shen G Z, Xu M, Xu Z. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**105**:268-272
- [10] Guo S L, Wang L D, Wang Y M, et al. *Chin. Phys. B*, **2013**,**22**:044101
- [11] Wang M, Duan Y P, Liu S H, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**,**321**:3442-3446
- [12] Duan Y B, Wang L, Liu Z, et al. *Plast. Rubber Compos.*, **2013**,**42**:82-87
- [13] Wang T, Qiao L, Han R, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**,**324**:3209-3212
- [14] Wu H J, Wang L D, Guo S L, et al. *Appl. Phys. A*, **2012**,**108**:439-446
- [15] Liu J R, Itoh M, Machida K I. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88**:062503
- [16] JIANG Hong(江红), GUO Jia(郭佳), ZHAO Lu(赵璐), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2010**,**25**(1):73-76
- [17] Zhen L, Gong X Y, Jiang J T, et al. *J. Appl. Phys.*, **2009**,**104**:034312
- [18] XIANG Jun(向军), CHU Yan-Qiu(褚艳秋), ZHOU Guang-Zhen(周广振), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(20):2457-2464
- [19] Zhao D L, Lü Q, Shen Z M. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**480**:634-638
- [20] ZHANG Cai-Hong(张彩红), SHENG Yi(盛毅), TIAN Hong(田红), et al. *Acta Phys. Sinica*(物理学报), **2011**,**60**(3):036101
- [21] SHEN Guo-Zhu(沈国柱), XU Zheng(徐政), ZHANG Xian-Ru(张先如). *J. Tongji Univ.: Nat. Sci.*(同济大学学报:自然科学版), **2008**,**36**(3):379-382
- [22] Lu B, Huang H, Dong X L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**104**:114313