

NZFO-PZT 磁电复合纳米纤维的制备及其吸波性能

叶 芹¹ 向 军^{*1} 李佳乐¹ 刘 敏¹ 徐加焕^{*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: 采用静电纺丝法制备 $(1-x)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (简称为 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 磁电复合纳米纤维, 研究了 PZT 含量对复合纳米纤维结构、电磁特性及微波吸收性能的影响。所有样品均由尖晶石结构 NZFO 和钙钛矿结构 PZT 两相所组成。由于 NZFO 磁损耗与 PZT 介电损耗的协同效应及界面效应的加强, 适量 PZT 相的引入可改善复合纳米纤维吸波涂层的电磁阻抗匹配和衰减特性, 提高微波吸收性能。 $x=0.3$ 和 0.4 的复合纳米纤维分别在低频和高频范围表现出最强的微波吸收能力。当涂层厚度为 $2.5\sim 5.0\text{ mm}$ 时, $x=0.3$ 样品的最小反射损耗在 6.1 GHz 处达 -77.2 dB , 反射损耗小于 -10 dB 的有效吸收带宽为 11.2 GHz ($2.8\sim 12.9$ 和 $16.9\sim 18\text{ GHz}$); $x=0.4$ 样品的最小反射损耗位于 18 GHz 处为 -37.6 dB , 有效吸收带宽达到 12.5 GHz ($3.3\sim 12.5$ 和 $14.7\sim 18\text{ GHz}$)。

关键词: Ni-Zn 铁氧体; 铅钛酸铅; 磁电复合纳米纤维; 微波吸收性能; 协同效应

中图分类号: O611.6; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)07-1296-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.204

Fabrication and Microwave Absorption Properties of NZFO-PZT Magnetoelectric Composite Nanofibers

YE Qin¹ XIANG Jun^{*1} LI Jia-Le¹ LIU Min¹ XU Jia-Huan^{*1} 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: $(1-x)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (known simply as $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.5) magnetoelectric composite nanofibers have been successfully fabricated using the electrospinning method. The effects of PZT content on structures, electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of the resultant products have been investigated in detail. It is found that all the as-prepared composites nanofibers are composed of both spinel-structured NZFO and perovskite-structured PZT phases. The appropriate incorporation of PZT phase in the composite nanofibers can improve the electromagnetic impedance matching and attenuation characteristics of the corresponding microwave absorbing coatings due to the synergistic effects between magnetic loss of NZFO and dielectric loss of PZT and the enhanced interfacial effects, and consequently boost their microwave absorption performances. The $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings with $x=0.3$ and 0.4 exhibit the strongest microwave absorption ability in the low- and high-frequency ranges, respectively. When the coating thickness is between 2.5 and 5.0 mm , the minimum reflection loss (RL) value of the $x=0.3$ sample is -77.2 dB at 6.1 GHz and the effective absorption bandwidth with RL below -10 dB reaches 11.2 GHz covering the $2.8\sim 12.9$ and $16.9\sim 18\text{ GHz}$ frequency ranges. While for $x=0.4$ sample, an optimal

收稿日期: 2015-04-14。收修改稿日期: 2015-05-29。

国家自然科学基金(No.11204108)、中国博士后科学基金(No.2013M540418)和江苏省博士后科研资助计划(No.1301055B)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jxiang@just.edu.cn, jiahuan0669@163.com

RL value of -37.6 dB is observed at 18 GHz and the effective absorption bandwidth is up to 12.5 GHz ranging from 3.3 to 12.5 and 14.7 to 18 GHz.

Key words: Ni-Zn ferrite; lead zirconate titanate; magnetoelectric composite nanofiber; microwave absorbing performance; synergistic effect

近年来随着 G 赫兹频段电磁波在电子通讯领域的广泛应用,如移动电话、无线局域网、雷达系统等,随之带来的电磁辐射和电磁干扰也越发严重,这不仅对人类健康带来潜在危害,而且还可能造成信息泄露、系统故障等问题;另一方面,现代及未来战争要求尽可能降低武器装备的雷达反射截面,实现电磁隐身,以提高其生存防御能力和总体作战性能。于是为了解决电磁干扰和污染,以及军事装备隐身问题,高性能微波吸收材料的研制与开发一直是各国军事和民用领域的一个热点^[1-4]。吸波材料对电磁波的吸收主要依赖于填充其中的电磁波吸收剂,其吸波性能主要取决于复磁导率/复介电常数、阻抗匹配特征及吸收剂的微观结构等^[5]。根据吸波机理,电磁波吸收剂材料大体可分为磁损耗型和介电损耗型两类。介电损耗型吸收剂一般具有密度低、强度高、耐高温等优点,但其吸收强度较弱、吸收频带较窄;磁损耗型吸收剂吸收强、频带宽,但大多存在密度高、匹配厚度大、稳定性较差等缺点。无论是磁损耗型还是介电损耗型吸收剂,它们单独使用时由于其阻抗匹配特性较差,一般都难以满足现代科学技术发展对吸波材料提出的“薄、轻、宽、强”的要求。大量研究^[3-9]表明将不同吸收机制的吸收剂复合制成纳米结构复合吸波材料是增强吸波性能的一个有效途径,利用纳米复合材料中各组分的电、磁损耗协同效应和电磁参数可调的优点,使其同时具有良好的电磁波衰减和阻抗匹配特性,以达到低密度、强吸收和宽频带的效果。

铁磁/铁电多铁性复合材料是一类非常重要的先进功能材料,能够实现磁和电功能的转化,在磁电传感器(磁场、电场探测等)、磁电能量转换、数据存储、微波探测及高压输电线路的电流测量等技术领域具有广阔的应用前景,人们对其磁电耦合效应进行了大量而深入的研究^[10-12]。然而此类多铁性复合材料的铁磁、铁电共存及其损耗协同效应,同时也是强吸收、宽频带微波吸收材料的重要基础。一些研究结果显示铁磁与铁电陶瓷材料的复合能够表现出良好的吸波性能,如 Mandal 等人考察

了 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 和 $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合材料在 X 波段的微波吸收性能,当涂层厚度为 2 mm 时,最小反射损耗分别达到 -47.87 dB 和 -42.53 dB^[13-14]。但至今对于磁电复合吸波材料的研究主要还是集中在零维纳米粉体上,而有关一维纳米结构磁电复合材料的电磁特性及吸波性能的研究鲜有报道。

一维纳米结构材料如纳米线、纳米纤维、纳米管和纳米棒等因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电磁波吸收方面展示出独到的优势,已成为一类很有发展前途的新型吸波材料^[2,4,15-18]。静电纺丝技术是聚合物溶液或熔体借助于高压静电作用进行喷丝拉伸形成超细纤维的一种纺丝工艺,已被证明是当今制备陶瓷纳米纤维一种简单、低成本、高效的方法^[19]。本文采用静电纺丝技术将尖晶石结构 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) 铁磁材料和钙钛矿结构 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) 铁电材料原位复合制成纳米纤维微波吸收剂,期望通过一维纳米材料独特的形状各向异性及空间限域作用更好地实现 NZFO 相的磁损耗与 PZT 相的介电损耗的协同效应,加强微波吸收性能;研究了 PZT 含量对复合纳米纤维电磁特性及吸波性能的影响及机理。

1 实验部分

1.1 NZFO-PZT复合纳米纤维的制备

按产物 $(1-x)\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4-(x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的化学计量比先称取一定量的钛酸四丁酯和乙酸铅溶解于 4.875 g 二甲基甲酰胺(DMF)、2.925 g 乙酸和 1.95 g 去离子水所组成的混合溶剂中,然后加入适量的乙酸镍、乙酸锌、硝酸钴和硝酸铁(所有金属盐的总量为 2.7 g),待完全溶解后再加入 1.2 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 平均分子量 1 300 000, Aldrich), 在室温下继续磁力搅拌 2~3 h 配制均匀、透明、稳定的纺丝溶液,其中 PVP 和金属盐的质量百分含量分别为 8% 和 27%。将所得溶液通过自制的静电纺丝装置,在溶液进给速率 0.3

$\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、电压 25 kV、接收距离 20 cm 的条件下电纺丝制成 PVP/金属盐复合前驱体纤维。将收集到的前驱体纤维在 100 °C 充分干燥后置于程控箱式电炉中,从室温加热到 900 °C 焙烧 2 h 得到晶态的 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维,升降温速率均为 $2\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2 表征与测试

用日本电子 JSM-7001F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)及附加的 X 射线能谱仪(EDX,英国牛津仪器公司)观测所制备的复合纳米纤维的表面形貌及化学组成,工作电压为 20 kV。用日本电子 JEM-2100 型透射电镜(TEM)观测复合纳米纤维的微观结构及选区电子衍射谱(SAED),工作电压为 200 kV。用日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析纤维样品的物相结构及组成,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线(波长 0.154 06 nm),管电压 40 kV,管电流 200 mA,扫描速度 $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$,步长 0.02° , 2θ 扫描范围为 $20^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。用南京南大仪器厂生成的 HH-20 型振动样品磁强计(VSM)测量各样品的室温磁性能,施加的外磁场为 1.5 T。使用同轴线传输/反射法测试所得纤维材料的电磁参数,以硅胶(Dow Corning 184,含固化剂)为基质,将 NZFO-PZT 复合纳米纤维以质量比 7:3 的比例与硅胶及固化剂均匀混合,然后把混合物装填到不锈钢模具中经高温固化制成外径 7.00 mm、内径 3.04 mm、厚 2.00 mm 的环状试样,在美国安捷伦 E5071C 矢量网络分析仪上测量它们在 2~18 GHz 频率范围内的相对复介电常数($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$),并根据传输线理论模拟计算和分析相应吸波涂层的微波吸收性能。

2 结果与讨论

2.1 复合纳米纤维的结构和形貌

图 1 为所得 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维的 XRD 图。图中各样品在 2θ 为 31.12° 、 38.44° 、 44.57° 、 50.21° 、 55.39° 处的衍射峰均来自四方钙钛矿结构

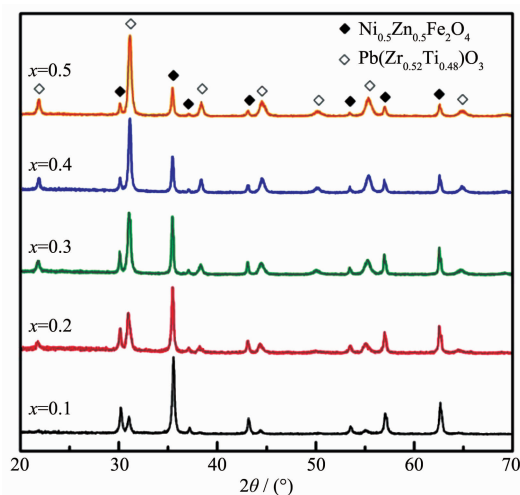


图 1 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared $(1-x)$ NZFO- (x) PZT composite nanofibers

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (JCPDS 33-0784), 而其余的位于 30.11° 、 35.45° 、 37.08° 、 43.08° 、 53.44° 、 56.96° 附近的衍射峰则可分别归属于立方尖晶石结构 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (JCPDS 08-0234), 未见其他物相的衍射峰, 说明所有复合纳米纤维样品均由 NZFO 和 PZT 两相组成。随 PZT 相含量的增加, 相应衍射峰强度提高, 而 NZFO 相衍射峰的强度在下降, 但两相各衍射峰峰形都比较尖锐, 这表明纤维中 NZFO 和 PZT 两相的晶格发育都较为完整。利用各自主峰的半峰宽, 通过 Scherrer 公式估算了不同组成的复合纳米纤维中 NZFO 和 PZT 相的平均晶粒尺寸, 所得结果列于表 1 中。可以看出, PZT 相含量多少对 NZFO 和 PZT 的平均晶粒尺寸没有明显的影响, 其值分别约在 30~40 nm 和 23~30 nm 之间。

以 $x=0.3$ 样品为代表研究了复合纳米纤维的表面形貌、微观结构及化学组成等情况。图 2(a)~(d) 分别为 (0.7) NZFO- (0.3) PZT 复合纳米纤维的 SEM 图、EDX 能谱图、TEM 图和 SAED 谱图。由图 2(a) 可见, 所制备的磁电复合纳米纤维粗细较为均匀, 纤维直径基本在 200~350 nm 之间, 但纤维表面非常粗糙,

表 1 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维的磁性能参数及各相的平均晶粒尺寸

Table1 Average crystallite sizes and magnetic parameters of $(1-x)$ NZFO- (x) PZT composite nanofibers

x	Crystallite size of NZFO / nm	Crystallite size of PZT / nm	H_c / Oe	M_s / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.1	30.2	26.4	65.2	75.8
0.2	32.4	24.6	67.7	69.1
0.3	39.6	24.4	70.5	58.6
0.4	35.6	29.4	85.8	43.9
0.5	31.5	23.6	78.1	27.1

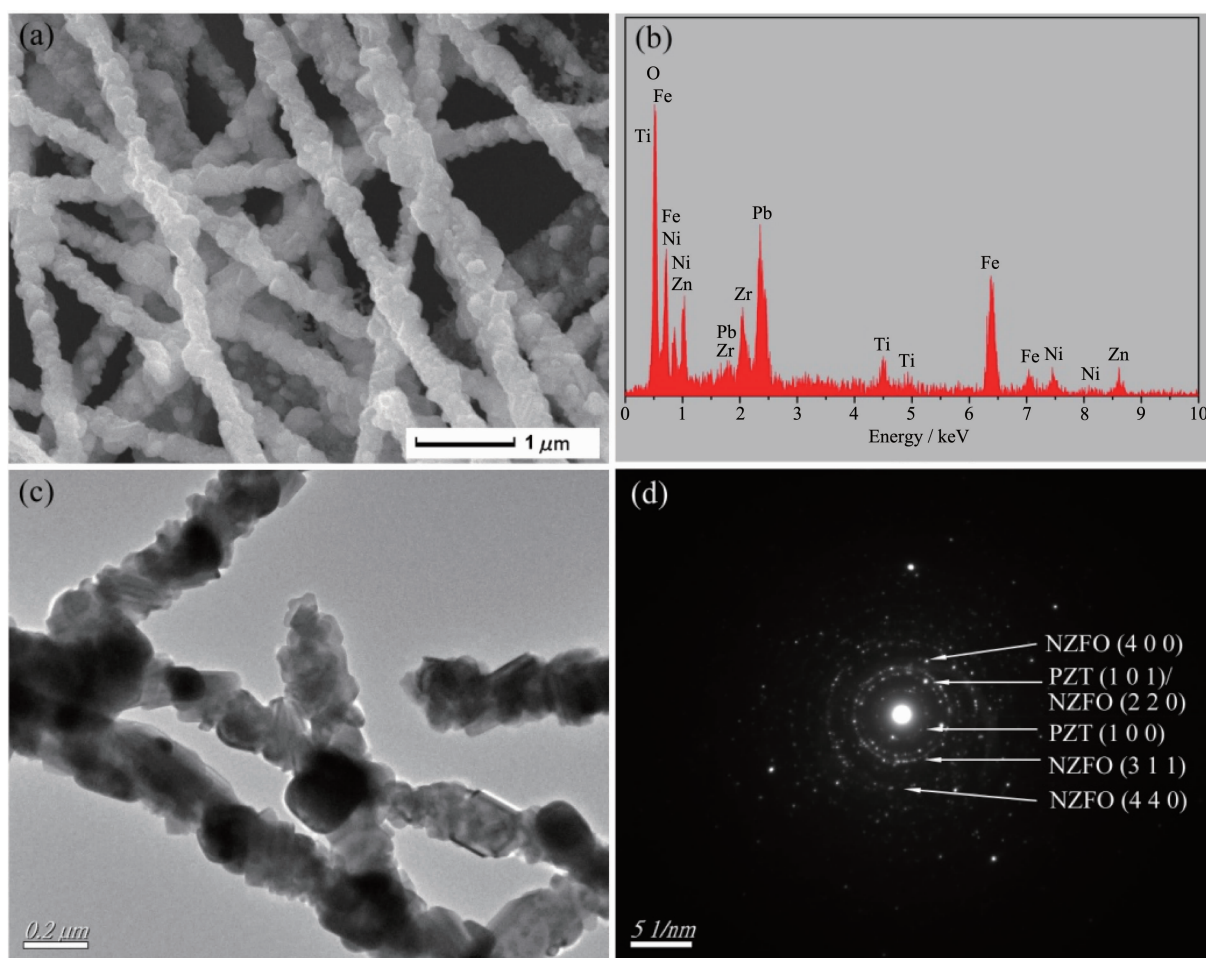


图 2 (0.7)NZFO-(0.3)PZT 复合纳米纤维的(a) SEM 图、(b) EDX 能谱图、(c) TEM 图和(d) SAED 图

Fig.2 (a) SEM image, (b) EDX spectra, (c) TEM image and (d) SAED pattern of (0.7)NZFO-(0.3)PZT composite nanofibers

同时部分相互接触的纤维由于在高温焙烧过程中晶粒的融合生长,还出现了相互交联的现象。对其进行 EDX 能谱测试表明(如图 2(b)所示),该复合纳米纤维由 Ni、Zn、Fe、Pb、Zr、Ti 和 O 元素所组成,它们的原子百分含量分别为 5.4%、5.7%、21.6%、4.4%、2.5%、2.3%和 58.1%,与 $x=0.3$ 样品的化学计量比基本一致,这说明通过电纺丝及后期热处理过程能够制得所需要的目标产物。

从图 2(c)中的 TEM 照片可以看出,所制备的复合纳米纤维无明显孔洞,微观上比较致密,由 NZFO 和 PZT 颗粒紧密聚集成,但它们的粒径明显大于由 XRD 数据所估算的平均晶粒尺寸,有的颗粒甚至达到约 200 nm,这意味着构成复合纳米纤维的 NZFO 和 PZT 颗粒大都是多晶聚集体。如图 2(d)所示,复合纳米纤维的 SAED 谱图由一系列带亮点的同心圆环组成,其内侧较好分辨的圆环可分别归属于 NZFO 相的(220)、(311)、(400)、(440)晶面和 PZT 相

的(100)与(101)晶面,这进一步确认了所制备的纳米纤维是一个由 NZFO 和 PZT 两相组成的多晶纳米复合材料。

2.2 磁性能

图 3 是所制备的(1- x)NZFO-(x)PZT 复合纳米纤维的室温磁滞回线。由图可见,各复合纳米纤维均表现出良好的软铁磁性,且在所施加的外场下,磁化强度均基本达到饱和;根据所测磁滞回线得到的各样品的比饱和磁化强度 M_s 和矫顽力 H_c 也列于前面表 1 中。结果显示,随 PZT 含量即 x 的增大,复合纳米纤维的 M_s 值单调减小,这是由 PZT 的非磁性造成的;而矫顽力大体呈一个先增大后减小的变化趋势。一个纳米颗粒组装体系的磁行为不但随着组成颗粒的形貌(尺寸和形状)而变化,而且也强烈地受到磁性颗粒间相互作用的影响^[20]。对于本文所制备的磁电复合纳米纤维,其磁性相 NZFO 的平均晶粒粒径小于相应的单畴临界尺寸(40 nm^[21]),矫顽

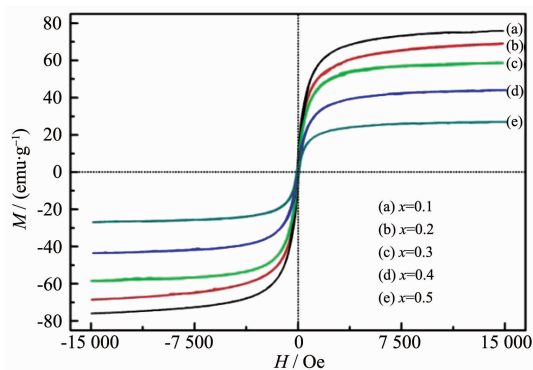


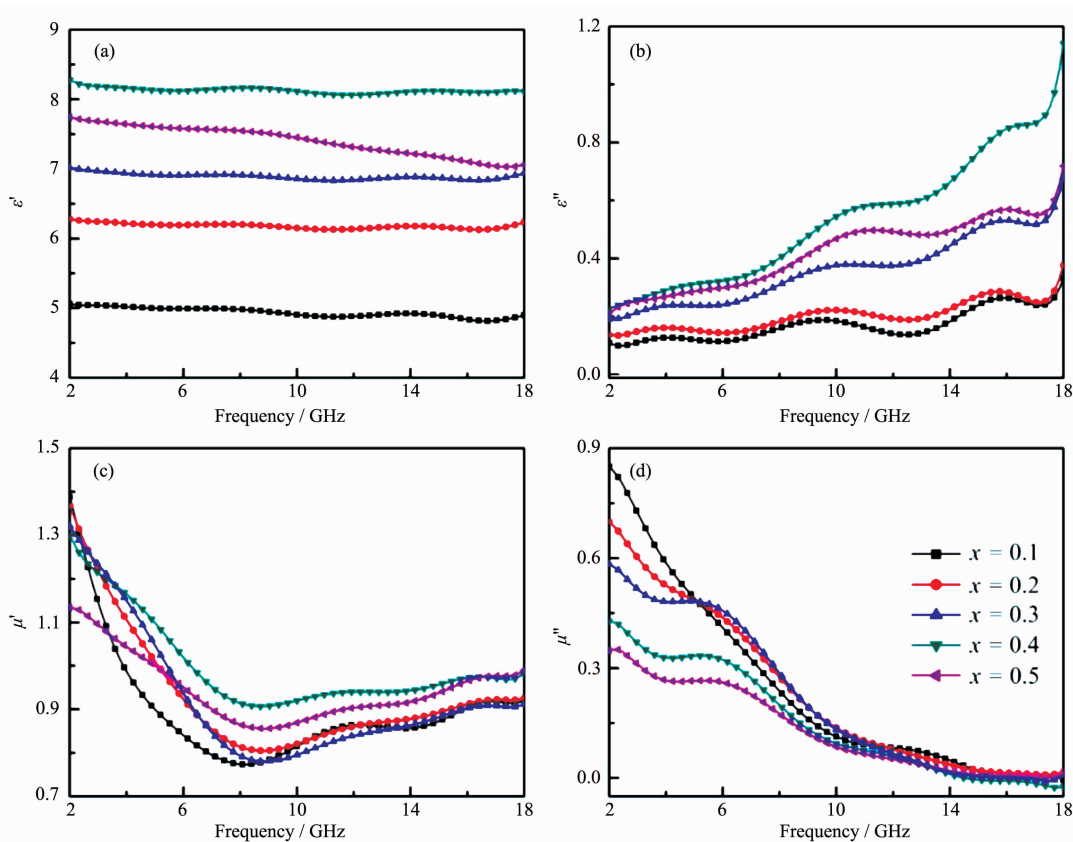
图 3 (1-x)NZFO-(x)PZT 复合纳米纤维的室温磁滞回线

Fig.3 Room-temperature hysteresis loops of (1-x)NZFO-(x)PZT composite nanofibers

力将随粒径的增大而增大,减小而减小。此外,随 PZT 含量的增加,非磁性 PZT 粒子对磁性 NZFO 粒子的隔离作用将变得更加显著,使得 NZFO 粒子的磁交换耦合作用总体减弱,体系的有效各向异性增大,矫顽力升高^[22]。上述两方面的共同作用导致体系的矫顽力先增大后减小,并在 $x=0.4$ 时出现极大值。

2.2 电磁特性

复介电常数及复磁导率的实部和虚部可分别代表材料对进入其内部传播的电磁波能量的储存和损耗能力^[23]。图 4 所示为(1-x)NZFO-(x)PZT 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的复介电常数和复磁导率随频率的变化曲线。由图 4(a)和(b)可见,除 $x=0.5$ 样品的复介电常数实部 ϵ' 随频率升高约呈下降外,其他所有样品的 ϵ' 在整个 2~18 GHz 频率范围内几乎保持为一个常数,而相应虚部 ϵ'' 随频率升高总体都呈逐渐增大态势。在频率相对较低时,介电损耗主要由漏导所决定,相应损耗基本独立于频率;而当频率逐渐升高时,介电损耗机制则主要是松弛极化损耗和电导损耗^[24]。于是导致 ϵ'' 出现在低频区的值及增幅均较小,而在高频范围明显增大的现象。对于 ϵ'' 曲线在上升过程中出现的一些小幅波动可归因于 PZT 的介电松弛以及 PZT 与 NZFO 粒子间的界面松弛^[25,26]。此外可发现,随 x 即 PZT 含量的增加, ϵ' 和 ϵ'' 呈现出一个相同的变化趋势即先增大后减小,且均在 $x=0.4$ 时达到其最大值。我们认为该现

图 4 (1-x)NZFO-(x)PZT 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的(a) ϵ' 、(b) ϵ'' 、(c) μ' 和(d) μ'' 与频率的依赖关系Fig.4 Frequency dependence of (a) ϵ' , (b) ϵ'' , (c) μ' and (d) μ'' for the (1-x)NZFO-(x)PZT composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings

象可能是此时 PZT 与 NZFO 两相间的有效接触面积达到最大所致,同时还可能与复合纳米纤维体系在此比例下发生渗流效应有关^[27],这样会有更多的极化电荷聚集在 PZT 与 NZFO 相的界面,从而使得 $x=0.4$ 样品的界面极化及松弛明显高于其他样品。虽然随着复合纳米纤维中 PZT 相含量的增加,固有电偶极子的取向极化及相关松弛逐步加强,但对于 NZFO-PZT 复合纳米纤维这样一个非均匀复合体系,在决定介电性能上界面性质通常还是处于一个主导地位^[28]。因此复合纳米纤维的界面极化及松弛随 PZT 含量的变化行为最终导致了介电常数出现先增大后减小的结果。

从图 4(c)和(d)可观察到,所有样品的复磁导率实部 μ' 在 2~8 GHz 范围内快速减小,之后随频率升高大体又呈现出一个平缓增加趋势;而复磁导率虚部 μ'' 在整个 2~18 GHz 范围内总体上随频率的升高而减小,但在中高频段减小幅度趋缓。随 PZT 相含量的增加,复合纳米纤维的 μ'' 值大体呈下降趋势,这一现象在低频范围更为明显,这主要是体系的饱和磁化强度降低造成的。磁导率与饱和磁化强度有直接的依赖关系,高的饱和磁化强度有利于得到高磁导率^[29]。尖晶石铁氧体的自然共振频率虽然一般都在数百 MHz 以下^[30],但对于相应的纳米结构体系,由于小尺寸效应引起表面各向异性显著提高,使其自然共振频率能够达到 GHz 范围,从而在微波频段也能表现出较强的磁损耗能力。因此, NZFO-PZT 复合纳米纤维在微波频段的磁频散及磁损耗应主要由 NZFO 铁氧体的自然共振引起^[16]。在低频范围内, μ' 和 μ'' 值均随频率的增加而急剧下降,相应曲线实际上构成自然共振峰的一部分。

磁损耗和介电损耗是吸波材料衰减吸收电磁波的两个可能机制^[4,26]。为了探讨 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 复合纳米纤维的微波吸收机制,根据所测电磁参数计算了各样品在 2~18 GHz 频率范围内的磁损耗角正切($\tan\delta_m=\mu''/\mu'$)和介电损耗角正切($\tan\delta_e=\varepsilon''/\varepsilon'$)值,其结果如图 5 所示。可以看出,复合纳米纤维吸波涂层在中低频段的微波吸收机制主要是磁损耗,而在高频范围则主要为介电损耗。此外可见,磁损耗角正切和介电损耗角正切随 PZT 含量的变化与其相应的复磁导率和复介电常数虚部的情况基本类似。值得注意的是, $x=0.3$ 和 0.4 的复合纳米纤维吸波涂层,它们在低频范围内拥有较大的磁损耗角正切,同时在高频区域还具有相对较高的介电损耗角正切。磁损耗与介电损耗的这种互补预示着这两个样品可能具有更好的微波吸收性能,如更强的微波吸收能力或更宽的吸收频率范围。

2.3 微波吸收性能

材料的吸波性能可用其反射损耗的大小进行评价。根据传输线理论,单层吸波涂层在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^[5,9]:

$$Z_{in}=Z_0\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}\tanh[j(2\pi fd/c)\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}] \quad (1)$$

$$RL(\text{dB})=20\lg|(Z_{in}-Z_0)/(Z_{in}+Z_0)| \quad (2)$$

式中, Z_{in} 是吸波涂层的输入阻抗, Z_0 是自由空间的波阻抗, μ_r 和 ε_r 分别为吸波涂层的相对复磁导率和复介电常数, d 为吸波涂层的厚度, f 是入射微波的频率, c 为光速。RL 值等于 -10 dB 意味着 90% 的微波吸收率, 因此通常将 $RL \leq -10$ dB 视作一个材料是否适合作为电磁波吸收剂的一个重要判据^[9]。图 6 所示为根据所测电磁参数计算得到的厚度 2.5~5.0

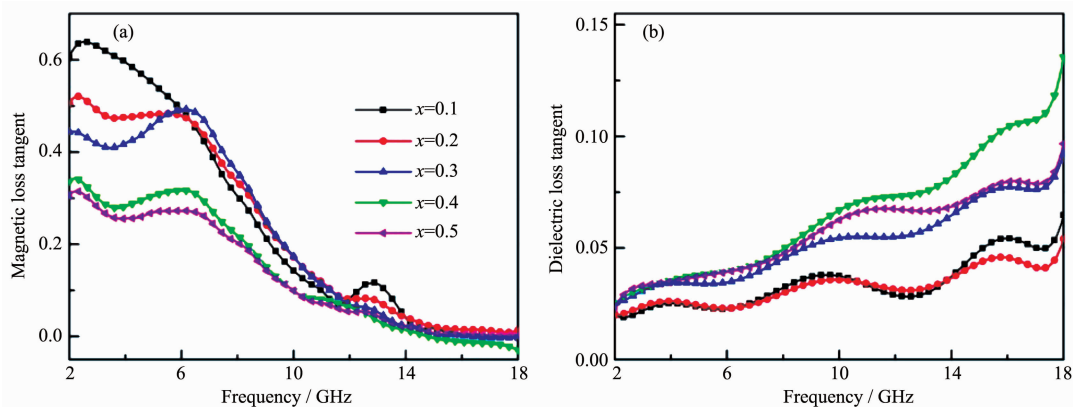


图 5 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的(a)磁损耗和(b)介电损耗角正切随频率的变化

Fig.5 Frequency dependences of (a) magnetic loss and (b) dielectric loss tangent for the $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings

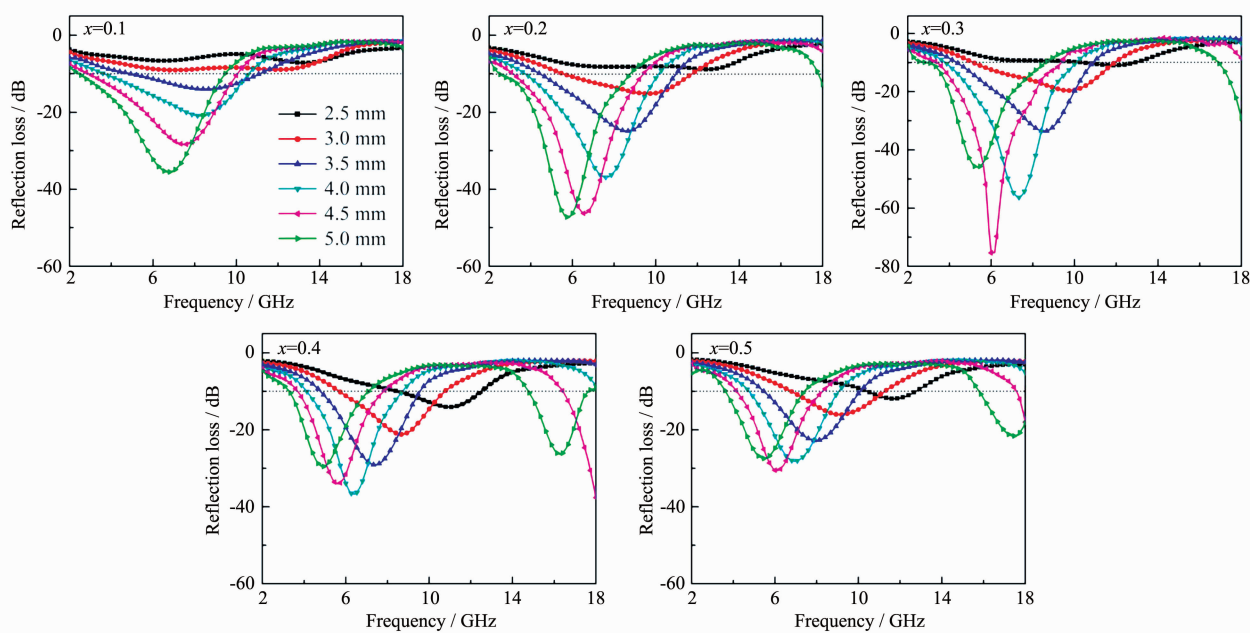


图 6 不同厚度 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的反射损耗曲线

Fig.6 Reflection loss curves of the $(1-x)$ NZFO- (x) PZT composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings with different assumed thicknesses

mm 的 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层在 2~18 GHz 范围内的反射损耗曲线。由图可见,所有吸波涂层在所考察的厚度范围内 RL 峰值基本上都超过了-10 dB。随复合纳米纤维中 PZT 含量的增加,相应吸波涂层的微波吸收强度及有效吸收带宽(RL $\leq$ -10 dB)都大致呈先增大后减小变化趋势, $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 这两个吸波样品分别在低频和高频范围显示出更好的微波吸收性能。对于 $x=0.3$ 样品,厚度为 4.5 mm 的涂层的吸波能力最强,吸收峰位于 6.1 GHz 处,此时最小反射损耗达到-77.2 dB,有效吸收带宽为 11.2 GHz,频率范围覆盖 2.8~12.9 和 16.9~18 GHz;对于 $x=0.4$ 样品,当吸波涂层厚度为 4.5 mm 时反射损耗在 18 GHz 处达到其最小值约-37.6 dB,有效吸收带宽为 12.5 GHz,吸收频率范围为 3.3~12.5 和 14.7~18 GHz。上述结果表明,通过改变 $(1-x)$ NZFO- (x) PZT 复合纳米纤维吸收剂中 PZT 相的含量可方便有效地对其电磁特性及微波吸收性能进行调控。与以前文献报道的 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 纳米复合物(-47.87 dB)^[13]、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 纳米复合物(-45.23 dB)^[14]、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维(-11.25 dB)^[31]和 BaTiO_3 纳米管(-21.8 dB)^[32]相比,本文的 NZFO-PZT 复合纳米纤维表现出更强的微波吸收能力,这可能要归于纤维中 NZFO 的磁损耗与 PZT 的介电损耗的协同效应和界面极

化及松弛的加强。

吸波涂层的厚度是影响其吸收峰强度和位置的重要参数之一^[33]。从图 6 可以清楚看到,随涂层厚度从 2.5 逐步增加到 5.0 mm,所有样品的吸收峰都向低频方向移动,且峰值即最小 RL 值要么单调减小,要么先减小后增大,说明通过改变涂层厚度也可有效调控其吸波性能。同时发现,对于 $x\geq 0.2$ 的样品,当涂层厚度超过 4.0 mm 时,在主峰之后还出现了第二个吸收峰,这将有益于提高吸波涂层的有效吸收带宽。根据 1/4 波长相消模型,如果吸波涂层的厚度 d 满足^[4,34]:

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

λ 为吸波涂层中的微波波长,此时吸波涂层上下表面的反射波将相消,产生强的微波吸收,在一定频率形成一个衰减吸收峰。于是当吸波涂层厚度增大时,衰减吸收峰将朝低频区移动,且同时在所测频段内有可能出现更多的衰减吸收峰。

通常,电磁阻抗匹配和衰减特性是决定微波吸收材料性能的两个关键要素^[6,34]。良好的电磁阻抗匹配特性,即材料的输入阻抗要尽量地接近于自由空间的波阻抗,这样才能使入射的电磁波有效进入到材料内部,避免强的反射,这是电磁波吸收的前提条件;强的电磁波衰减能力可保证进入到材料内部

的电磁波能在一个有限的厚度范围内被迅速衰减和吸收。根据传输线理论和电磁波传播常数,衰减

常数 α 决定了材料的衰减特性,可用下面的方程进行描述^[4]:

$$\alpha = (\sqrt{2} \pi / c) \times \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\varepsilon'\mu'' + \varepsilon''\mu')^2}} \quad (4)$$

图7为NZFO-PZT复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的衰减常数 α 随频率的变化关系。从图中可看到,随PZT含量的增加,衰减常数 α 值大体呈先增大后减小变化趋势; $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 两个样品分别在低频和高频范围内具有最大的衰减常数,表明这两个样品各自对进入其内部的低频和高频电磁波拥

有最强的衰减或吸收能力。

最近,一个 Δ 函数方法被提出用以评价吸波涂层材料的电磁阻抗匹配程度^[5,35]:

$$\Delta = |\sinh^2(Kfd) - M| \quad (5)$$

式中, K 和 M 由材料的相对复介电常数和复磁导率所决定。 Δ 值越小意味着电磁阻抗匹配越好,反射更小,即有更多的入射电磁波能够进入吸波涂层内部被衰减吸收。根据公式(5)计算得到的NZFO-PZT复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的 Δ 值分布图如图8所示。由图可见,对于 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 两个样品, Δ 值小于0.4的蓝色及深蓝色区域明显大于其他样品;而且对于 $x=0.4$ 样品,在涂层厚度约大于4 mm时,在高频范围还出现了代表 Δ 值相对较小的蓝色区域,表明 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 两个样品分别在低频和高频范围内具有相对更好的电磁阻抗匹配特性。结合到前面图6和图7可进一步发现,反射损耗、衰减常数和 Δ 值几乎表现出一个相同的变化趋势,这反映出 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 的 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层微波吸收性能的提高应主要源于NZFO的磁损耗与PZT的介电损耗的恰当结合

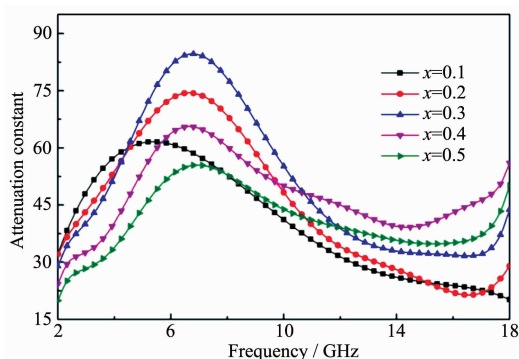


图7 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的衰减常数随频率的变化

Fig.7 Attenuation constant of the $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings as a function of frequency

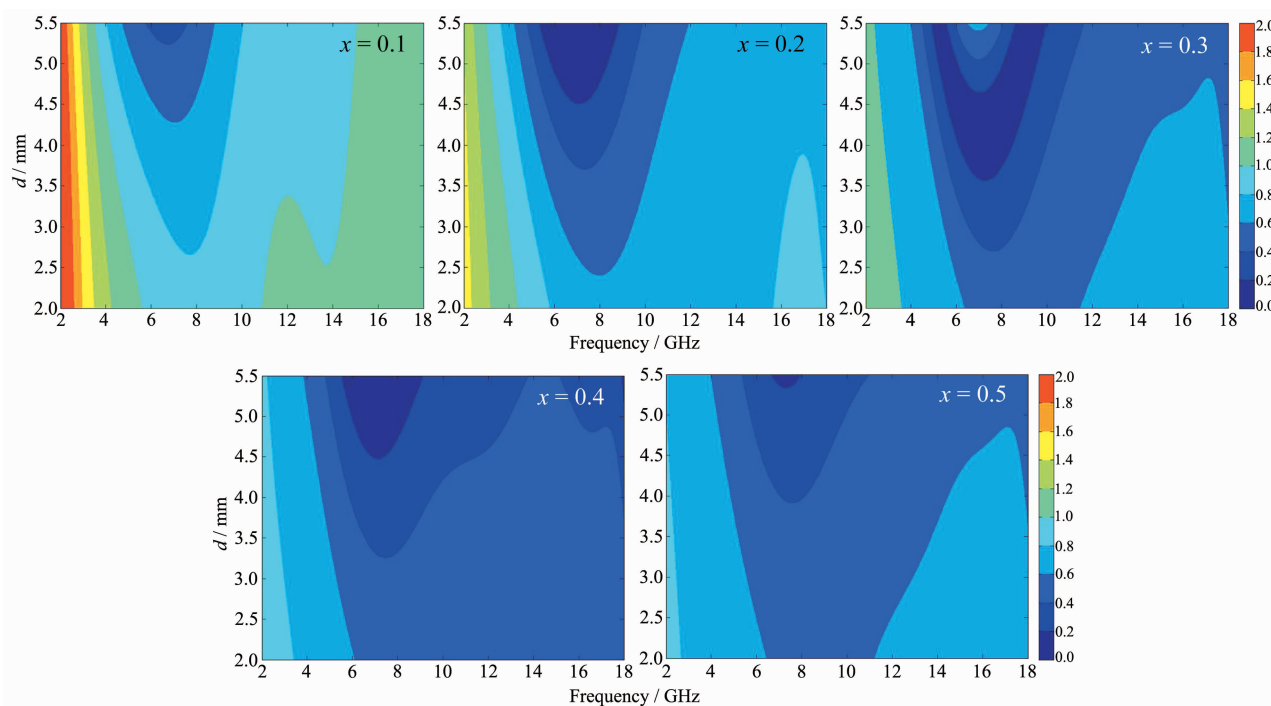


图8 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 复合纳米纤维/硅胶吸波涂层的 Δ 值分布图

Fig.8 Calculated Δ value maps of the $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ composite nanofiber/silicone microwave absorbing coatings

以及界面极化及松弛加强所带来的电磁阻抗匹配和衰减特性的改善。

3 结 论

采用静电纺丝方法成功制备了 $(1-x)\text{NZFO}-(x)\text{PZT}$ 磁电复合纳米纤维微波吸收剂,发现通过改变复合纳米纤维中 PZT 的含量可对其微波吸收强度及频率范围进行有效调控。NZFO 的磁损耗与 PZT 的介电损耗的恰当结合以及界面极化及相关松弛的加强使 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 的两个样品分别在低频和高频范围内表现出更好的微波吸收性能。 $x=0.3$ 样品的最小反射损耗位于 6.1 GHz 处达到 -77.2 dB; $x=0.4$ 样品的最小反射损耗在 18 GHz 处为 -37.6 dB。当吸波涂层厚度为 2.5~5.0 mm 时,它们的有效吸收带宽各自达到 11.2 GHz 和 12.5 GHz,覆盖了整个 C 和 X 波段以及部分 S 和 Ku 波段。微波吸收频率遵从 1/4 波长匹配模型,而且当涂层厚度较大时,在 2~18 GHz 范围内还出现了双衰减吸收峰现象。NZFO-PZT 磁电复合纳米纤维有望发展成为一种新型宽频带、强吸收的纳米复合吸波材料。

参考文献:

- [1] Xia T, Zhang C, Oyler N A, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:6905-6910
- [2] CHEN Xue-Guan(陈雪刚), YE Ying(叶瑛), CHEN Ji-Peng(程继鹏). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**,**26**(5):449-457
- [3] Zhang X F, Guo J J, Qin G W. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**,**104**:252404
- [4] Xiang J, Li J L, Zhang X H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**:16905-16914
- [5] Jiang J J, Li D, Geng D Y, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:3967-3971
- [6] Vinayasree S, Soloman M A, Sunny V, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**,**82**:69-75
- [7] Qiu J, Qiu T T. *Carbon*, **2015**,**81**:20-28
- [8] Liu J W, Che R C, Chen H J, et al. *Small*, **2012**,**8**:1214-1221
- [9] XIANG Jun(向军), ZHANG Xiong-Hui(张雄辉), YE Qin(叶芹), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(7):1379-1387
- [10] Ramesh R, Spaldin N A. *Nature Mater.*, **2007**,**6**:21-29
- [11] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**103**:031101
- [12] Ma J, Hu J M, Li Z, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:1062-1087
- [13] Mandal A, Das C K. *J. Electron. Mater.*, **2013**,**42**:121-128
- [14] Mandal A, Das C K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**,**131**:39926
- [15] Liu J R, Itoh M, Terada M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**91**:093101
- [16] Huang X G, Zhang J, Xiao S R, et al. *J. Am Ceram. Soc.*, **2014**,**97**:1363-1366
- [17] Yang J, Zhang J, Liang C Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:7146-7151
- [18] LIU Gu(刘顾), WANG Liu-Ying(汪刘应), CHEN Jian-Liang(程建良), et al. *J. Mater. Eng.*(材料工程), **2015**,**43**(1):104-112
- [19] Wu H, Pan W, Lin D D, et al. *J. Adv. Ceram.*, **2012**,**1**(1):2-23
- [20] Wang Z L, Liu X J, Lv M F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:15171-15175
- [21] Albuquerque A S, Ardisson J D, Macedo W A A, et al. *J. Appl. Phys.*, **2000**,**87**:4352-4357
- [22] Yao D S, Ge S H, Zhou X Y, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**104**:013902
- [23] Guan P F, Zhang X F, Guo J J. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**,**101**:153108
- [24] Qing Y C, Zhou W C, Luo F, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2011**,**323**:600-606
- [25] Shang R X, Zhang Y, Yan L G, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2014**,**47**:065001
- [26] Liu X G, Ou Z Q, Geng D Y, et al. *Carbon*, **2010**,**48**:891-897
- [27] REN Li(任丽), ZHANG Rong-Fen(张荣芬), LI Zheng(李铮), et al. *Electro. Compon. Mater.*(电子元件与材料), **2014**,**33**(7):23-28
- [28] Cao J, Fu W Y, Yang H B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2009**,**113**:4642-4647
- [29] Wang G Q, Ma L X, Chang Y F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**:3962-3966
- [30] Kong L B, Li Z W, Liu L, et al. *Int. Mater. Rev.*, **2013**,**58**:203-259
- [31] Chu Y Q, Zhang B, Xiang J. *Adv. Mater. Res.*, **2013**,**631**-**632**:429-433
- [32] Zhu Y F, Zhang L, Natsuki T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:2101-2106
- [33] Sun G B, Dong B X, Cao M H, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**:1587-1593
- [34] Meng X G, Wan Y Z, Li Q Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**:10808-10814
- [35] Ma Z, Cao C T, Liu Q F, et al. *Chin. Phys. Lett.*, **2012**,**29**:038401