

# MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的电纺制备及其红外/雷达兼容隐身性能

汪心坤, 程兆刚, 赵 芳, 王建江, 李 泽

(中国人民解放军陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050003)

**摘 要:** 通过混酸来纯化多壁碳纳米管 (MWCNTs), 采用静电纺丝技术制备了 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维。采用 TGA、XRD、FT-IR、SEM 和 TEM 等手段对产物进行了表征; 利用矢量网络分析仪和 IR-2 红外发射率测试仪分别测试了产物的电磁参数和红外发射率, 研究了 MWCNTs 的复合量对产物吸波性能和红外发射率的影响。结果表明: 经 600 °C 煅烧后得到的 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维直径约为 160 nm。当 MWCNTs 的质量分数为 6% 时, 产物具有最低红外发射率为 0.61; 当匹配厚度为 1.5 mm 时, 产物在 13.8 GHz 处最低反射损耗值为 -26.4 dB, 小于 -10 dB 的吸收频段为 11.8~15.8 GHz, 有效吸收带宽为 4.0 GHz。这使得 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维有望成为一种极具应用前景的红外/雷达兼容隐身材料。

**关键词:** 多壁碳纳米管; 氧化锌; 钴掺杂; 静电纺丝; 红外/雷达兼容隐身性能

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)12-4262-09

随着多模复合制导技术的不断发展及探测手段的日益多样化, 战场武器装备可能同时面临雷达、红外、激光和可见光等探测手段的威胁, 多波段兼容隐身成为隐身技术发展的必然趋势<sup>[1]</sup>。其中, 雷达与红外探测是目前应用最广的 2 种探测技术, 因此, 为了提高武器装备的作战和生存能力, 红外/雷达兼容隐身材料成为世界各国研究的重点<sup>[2]</sup>。

氧化锌作为第 3 代宽禁带半导体材料, 具有电磁性能优良、化学性质稳定、质量轻、密度低和易掺杂等一系列优点<sup>[3]</sup>。研究<sup>[4]</sup>发现, 掺杂改性可以使氧化锌具有最佳的载流子浓度、电导率以及优异的电磁特性, 使其在红外波段具有高反射率、低发射率; 在雷达波段具有低反射率、高吸收率。本课题组前期通过静电纺丝法制备了 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) 纳米纤维, 研究了 Co<sup>2+</sup>离子掺杂对氧化锌红外发射率和微波吸收性能的影响。结果表明: 随着 Co<sup>2+</sup>掺杂浓度的增大, 体系红外发射率先降低后升高, 当  $x=0.04$  时, 红外发射率最低为 0.76; 当匹配厚度为 2 mm,  $x=0.04$  时, 样品微波吸收效果最佳, 在频率为 8.2 GHz 时, 最低反射损耗值为 -30.6 dB, 低于 -10 dB 的吸收频段为 6.7~9.7 GHz, 带宽为 3.0 GHz。但是掺杂改性氧化锌存在红外发射率偏高、吸波带宽较窄等问题,

远远无法满足实际应用的需求。将 2 种或多种不同类型的材料进行复合是提升微波吸收性能和降低红外发射率的重要手段。孙艳青<sup>[5]</sup>等将胶原与改性 TiO<sub>2</sub> 进行复合, 希望可以得到性能优异的复合红外低发射率材料。结果表明, 胶原与改性 TiO<sub>2</sub> 之间存在比较强的复合协同效应, 使其红外发射率明显降低, 最低可达到 0.502。高琦<sup>[6]</sup>等通过原位聚合的方法成功制备了聚吡咯/多壁碳纳米管 (MWCNTs) 复合材料。研究发现, MWCNTs 的加入有效地改善了材料的导电性能, 复合后的样品最低红外发射率为 0.73, 在 6 GHz 处最低反射损耗为 -19 dB。杜巧璠<sup>[7]</sup>等通过热解法制备了碳包覆金属颗粒, 研究了其红外发射率和微波吸收性能。结果表明, 包覆后的材料红外发射率明显降低, 吸波性能得到较高的提升。

多壁碳纳米管是一种一维管状纳米材料, 由于独特的结构和尺寸使其具有良好的导电性能, 与其复合会使材料的导电能力提高, 红外发射率降低; 此外, MWCNTs 具有独特的螺旋结构, 会使其具有特殊的电磁损耗机制, 从而提升复合材料的微波吸收能力。本研究采用混酸对 MWCNTs 进行表面改性处理, 研究混酸对 MWCNTs 表面改性的影响; 以纯化 MWCNTs 和 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 为原料, 通过静电纺丝法制备了

收稿日期: 2019-12-18

基金项目: 河北省自然科学基金青年科学基金 (E2015506011); 陆军工程大学石家庄校区科研创新发展基金 (KYSZJQZL1910)

作者简介: 汪心坤, 男, 1993 年生, 硕士生, 中国人民解放军陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050003, E-mail: 1140644369@qq.com

MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维,考察了复合材料的红外发射率和微波吸收性能。

## 1 实 验

### 1.1 实验与仪器

多壁碳纳米管(深圳市中森领航科技有限公司);聚乙烯吡咯烷酮、醋酸锌、硝酸钴、浓硝酸、浓硫酸(天津市永大化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(天津市津东天正精细化学试剂厂);实验用水为自制蒸馏水。

美国 TA 公司 SDT-Q600 型热分析仪;北京普析 XD6 型多晶 X 射线衍射仪;美国 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪;日本日立 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜;美国 EDAX 公司 Genesis Apex2 型 X 射线能谱仪;日本 JEOL JEM-2100 型透射电镜;Agilent-N5242A 型矢量网络分析仪;上海光波科技公司 IR-2 型红外发射率测试仪。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 多壁碳纳米管的纯化

将一定量 MWCNTs 加入浓硫酸与浓硝酸的混酸中,其中  $V_{(\text{浓 H}_2\text{SO}_4)}:V_{(\text{浓 HNO}_3)}=3:1$ ,室温条件下超声分散 40 min,然后置于三口烧瓶中于 60 °C 搅拌酸化处理 2 h,冷却至室温后用去离子水反复洗涤、抽滤,最后洗涤至中性,置于烘箱中 80 °C 烘干。

#### 1.2.2 纺丝液配制

将一定量的纯化 MWCNTs 分散于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在室温下超声分散 12 h。按照 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 的化学计量比称取适量 (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 并加入到上述溶液中,混合搅拌 30 min,最后向混合溶液中加入适量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),磁力搅拌 6 h,制得纺丝前驱体溶液。按照上述步骤分别配制 MWCNTs 质量分数为 2%、4%、6% 的纺丝前驱体溶液。

#### 1.2.3 静电纺丝法制备 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维

将上述前驱体溶液装入注射器中,分别进行静电纺丝,制得 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O/PVP 前驱复合纳米纤维。其中,纺丝电压为 20 kV,针头型号为 21 G,溶液供给速率为 0.08 mL/h,针头与接收板之间的距离为 20 cm。

#### 1.2.4 热处理

将上述经静电纺丝制得的前驱复合纳米纤维干燥后置于智能控温箱式电阻炉中,在空气气氛下以 2 °C/min 的升温速率加热至 200 °C 预氧化 2 h,然后将预氧化的纤维置于高温管式炉中,在氮气气氛下,以 4

°C/min 的升温速率升温至 600 °C,保温 2 h,自然冷却至室温得到 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维。根据纺丝液中 MWCNTs 的质量分数 2%、4% 和 6%,将目标产物分别记为 C-2、C-4 和 C-6。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯化前后 MWCNTs 的物相(XRD)分析

图 1 为原料 MWCNTs 及纯化后 MWCNTs 的 XRD 图谱。由图可以看出,2 条曲线均在  $2\theta=26^\circ$  和  $44.5^\circ$  附近出现 2 个宽大的衍射峰,对比国际衍射数据中心卡片 JCPDF No:75-1621,该峰属于石墨碳的特征衍射峰。纯化后的 MWCNTs 在  $2\theta=26^\circ$  和  $44.5^\circ$  的衍射峰强度增强,说明纯化后的 MWCNTs 结晶度在提高,晶粒尺寸增大。

### 2.2 纯化前后 MWCNTs 的红外光谱(FT-IR)分析

图 2 中曲线分别为纯化后的 MWCNTs 和原料 MWCNTs 的红外光谱。对比 2 条曲线可以发现,纯化后的 MWCNTs,在  $1636\text{ cm}^{-1}$  处出现了 -COO- 不对称伸缩振动峰,另外在  $3500\text{ cm}^{-1}$  附近的 O-H 伸缩振动特征

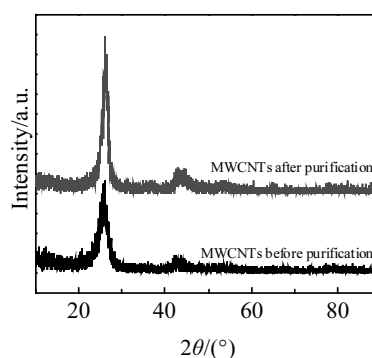


图 1 纯化前后 MWCNTs 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MWCNTs before and after purification

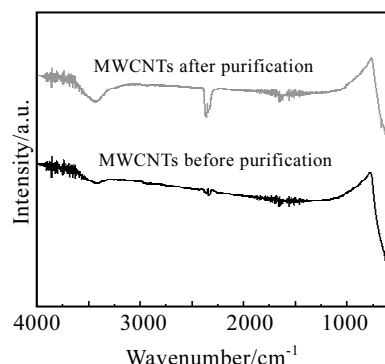


图 2 纯化前后 MWCNTs 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of MWCNTs before and after purification

峰明显增强, 这些进一步说明了纯化后的 MWCNTs 表面引入许多羧基和羟基基团<sup>[8]</sup>。此外,  $2360\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{CO}_2$  的特征吸收振动峰, 其增强的机理尚不清楚。

### 2.3 纯化前后 MWCNTs 的微观形貌 (SEM) 分析

图 3a、3b 分别为原料 MWCNTs 和纯化后 MWCNTs 的 SEM 照片。由图 3a 可见, 原料 MWCNTs 中含有许多杂质, 管状结构不明显且存在团聚现象。由图 3b 可见, 纯化后的 MWCNTs 杂质明显减少, 表面较为光滑完整, 呈弯曲形态。通过 ImageJ 软件对图 3b 进行处理, 计算出纯化后的 MWCNTs 平均直径为  $75\text{ nm}$ , 并且相较于原料 MWCNTs 长度变短。原因可能是: 原料 MWCNTs 具有缺陷, 在混酸的氧化下, MWCNTs 很容易从缺陷处断裂, 使其长度变短<sup>[9]</sup>。

### 2.4 前驱复合纳米纤维的 TGA 分析

图 4 为 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$ /PVP 前驱复合纳米纤维的 TGA 曲线。从 TGA 曲线中可以看出, 前驱体纤维有 4 个失重阶段, 第 1 阶段是室温至  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该温度范围内约有  $4.6\%$  的质量损失, 这是前驱体纤维表面吸附的自由水、原料中的结晶水和残留溶剂挥发造成的; 第 2 阶段是  $150\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该阶段对应的 TGA 曲线上出现了一个较大的失重台阶, 失重率为  $72.6\%$ , 这主要是 PVP 的完全燃烧分解、无机盐的分解和 MWCNTs 中杂质的热分解造成的; 第 3 阶段是  $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , TGA 曲线趋于平稳, 样品不再失重, 说明复合纤维中的有机溶剂、无机盐和 MWCNTs 中杂质已

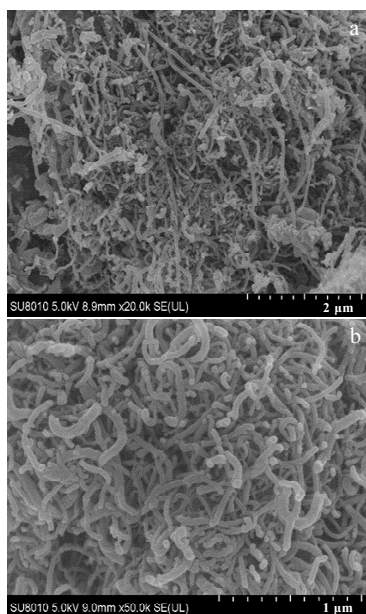


图 3 纯化前后 MWCNTs 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of MWCNTs before (a) and after (b) purification

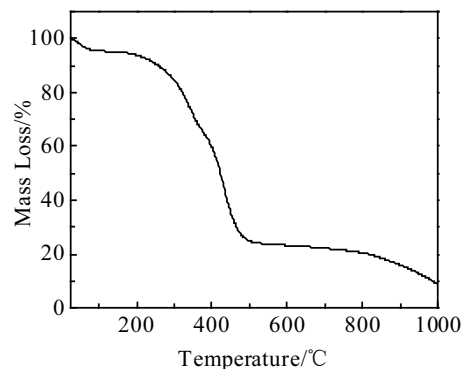


图 4 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$ /PVP 前驱复合纳米纤维的 TGA 曲线

Fig.4 TGA curve of as-spun MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$ /PVP precursor fibers

经完全分解; 第 4 阶段, 当温度超过  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 样品又开始失重, 这是因为温度过高导致 MWCNTs 结构破坏, 质量降低。为保证其结构的完整性, 本研究将煅烧温度设定为  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.5 复合纳米纤维的 XRD 分析

图 5 是经  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧  $2\text{ h}$  后得到的 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  复合纳米纤维的 XRD 图谱。由图可知, 3 条曲线在  $2\theta=26.1^{\circ}$  出现了特征衍射峰, 对应于石墨碳的 (002) 晶面 (JCPDF No:75-1621)。此外, 3 种样品在  $2\theta=31.9^{\circ}, 34.6^{\circ}, 36.4^{\circ}, 47.7^{\circ}, 56.8^{\circ}, 63^{\circ}, 66.5^{\circ}, 68.2^{\circ}, 69.2^{\circ}$  的位置均出现了明显而尖锐的衍射峰, 对比国际衍射数据中心卡片 JCPDF No:75-0576 可知, 各峰属于六方纤锌矿型 ZnO 的衍射峰。图谱中未观察到其它衍射峰, 说明产物仅由 MWCNTs 和  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  组成。随着 MWCNTs 质量分数的增加, 样品的衍射峰强度逐渐增强, 峰型宽度逐渐减小, 结晶度逐渐提高。利用 Debye-Scherrer 公式计算出各样品中晶粒的平均尺寸:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长 (Cu 靶 X 射线入射源),  $\lambda=0.154\text{ nm}$ ;  $\beta$  为垂直于不同晶面的衍射峰的半高宽;  $\theta$  为衍射峰的布拉格角, 计算结果如表 1 所示。随着 MWCNTs 质量分数的增加, 样品的晶粒尺寸逐渐增大。

### 2.6 复合纳米纤维的 SEM 分析

图 6a、6c、6e 分别为 C-2/PVP、C-4/PVP、C-6/PVP 前驱体纤维的 SEM 照片。从图中可以看出, 前驱体纤维表面光滑且具有良好的纤维形貌。通过 ImageJ 软件对图 6a、6c、6e 进行处理, 计算出 C-2/PVP、C-4/PVP、

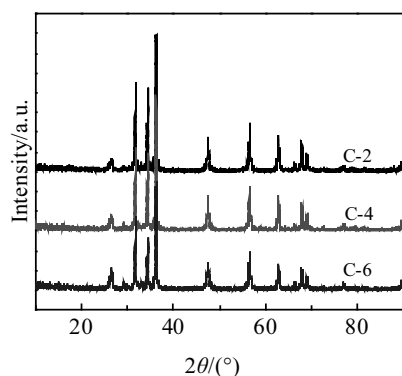


图 5 不同 MWCNTs 含量的 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  复合纳米纤维的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers with different MWCNTs contents

表 1 各样品的晶粒尺寸

Table 1 Grain size of different samples

Sample	Grain size/nm
C-2	25.42
C-4	25.56
C-6	26.21

C-6/PVP 纤维的平均直径分别为 260、268、253 nm。但随着 MWCNTs 质量分数的增加, 纤维粘连现象严

重。这是因为随着 MWCNTs 质量分数的增加导致其在前驱体溶液中的分散性变差, MWCNTs 易团聚, 使其在纺丝过程中易粘连。

图 6b、6d、6f 分别为 C-2/PVP、C-4/PVP、C-6/PVP 前驱体纤维经 600 °C 煅烧后产物的 SEM 照片。由图可以看出, 煅烧后的样品仍然保持了明显的纤维结构, 由于前驱体纤维中 PVP 和金属盐的分解, 纤维直径明显减小。通过 ImageJ 软件对图 6b、6d、6f 进行处理, 计算出相应煅烧后产物的平均直径分别为 165、161 和 155 nm, 均大于纯化后 MWCNTs 的直径, 原因是  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  颗粒均匀地负载在 MWCNTs 表面上, 使其直径增加。随着 MWCNTs 质量分数的增加, 纤维弯曲状愈加明显, 这是因为 MWCNTs 特殊弯曲结构在烧结过程中起到了物理结构和载体的作用, 使其纤维呈现弯曲状。

图 7 为 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  复合纳米纤维的 EDS 能谱图 (所选区域为图 6b 中的圆形区域)。由图可以看出, 除了来自喷金处理的金谱之外, 样品仅含有 Zn、Co、C、O 4 种元素, 不含有其它杂质, 说明产物为无杂质高纯的 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  复合纳米纤维。

## 2.7 复合纳米纤维的 TEM 分析

为了进一步表征复合纳米纤维的结构, 对样品进行 TEM 测试。图 8 为 C-6 样品的 TEM 照片。由图可

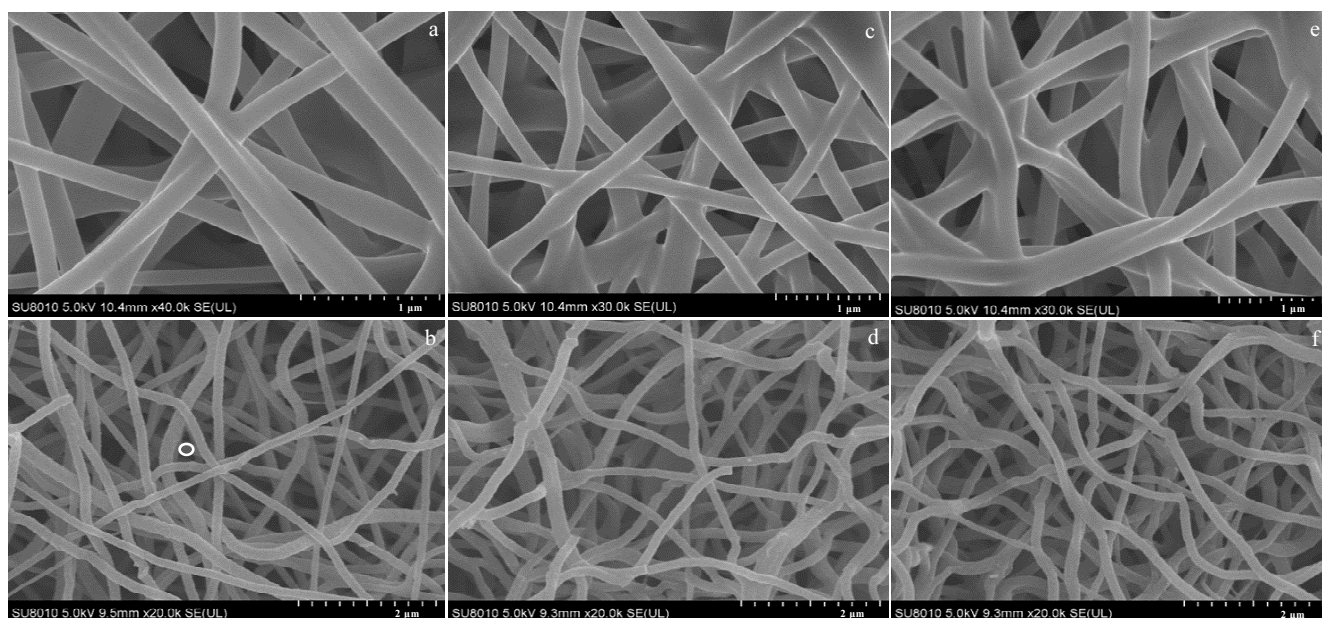


图 6 MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  复合纳米纤维的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers with different MWCNTs contents before (a, c, e) and after (b, d, f) 600 °C calcinations: (a, b) C-2, (c, d) C-4, and (e, f) C-6

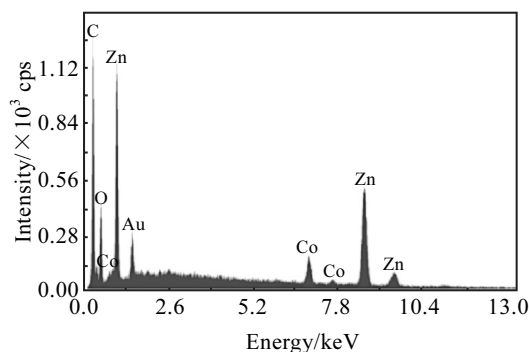


图 7 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维 (C-2) 的 EDS 分析结果

Fig.7 EDS spectrum of MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers (C-2)

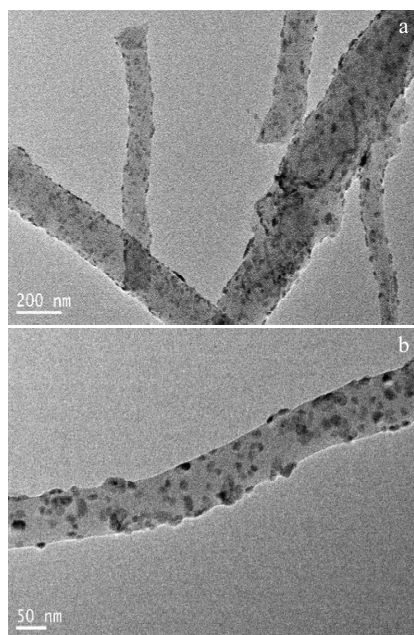


图 8 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维 (C-6) 的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers (C-6)

见, 样品具有明显的纤维结构, 由于 MWCNTs 在前驱体溶液中分散性较差, 导致部分纤维发生粘连。图 8b 为单根复合纤维的高分辨率 TEM 照片, 明显观察到纤维直径大约为 160 nm, 与 SEM 照片相符, 且 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 纳米颗粒均匀负载在 MWCNTs 上, 纳米粒子的尺寸约为 25 nm, 与 XRD 计算出的平均晶粒尺寸相符。由此可见, 本研究成功制备了 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维。

## 2.8 复合纳米纤维的红外发射率分析

将产物与环氧树脂按质量比 1:1 均匀混合, 用丝网印刷法涂覆在表面光滑的铝片上, 100 °C 下加热 2 h, 自然冷却至室温, 用 IR-2 红外发射率测试仪测试产物的红外发射率。

MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维在 8~14 μm 红外波段的红外发射率数值如表 2 所示。从表中可以看出, 随着 MWCNTs 含量的增加, 样品的红外发射率逐渐降低, 其中样品 C-6 具有最低红外发射率为 0.61。原因主要是: MWCNTs 具有较大的轴径比, 使其轴向导电增强, 与 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合后使样品的导电性增强, 导电率增大, 因此红外发射率降低; 同时, MWCNTs 具有独特的管状结构, Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 可以通过 PVP 附着在 MWCNTs 管壁上, 这样有效降低了煅烧对 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 晶格的破坏, 使其对红外光吸收减少, 从而使红外发射率降低; 最后, 由于 MWCNTs 起到物理架构和载体的作用, 从而会使纤维的形貌更加完整, 表面更加光滑, 减小了对入射光的吸收, 进而使红外发射率降低<sup>[10]</sup>。

## 2.9 复合纳米纤维的电磁特性分析

将煅烧产物与石蜡按质量比 2:3 均匀混合后, 用模压法压制成药片, 外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2 mm 的环形试样, 采用矢量网络分析仪测试电磁参数。

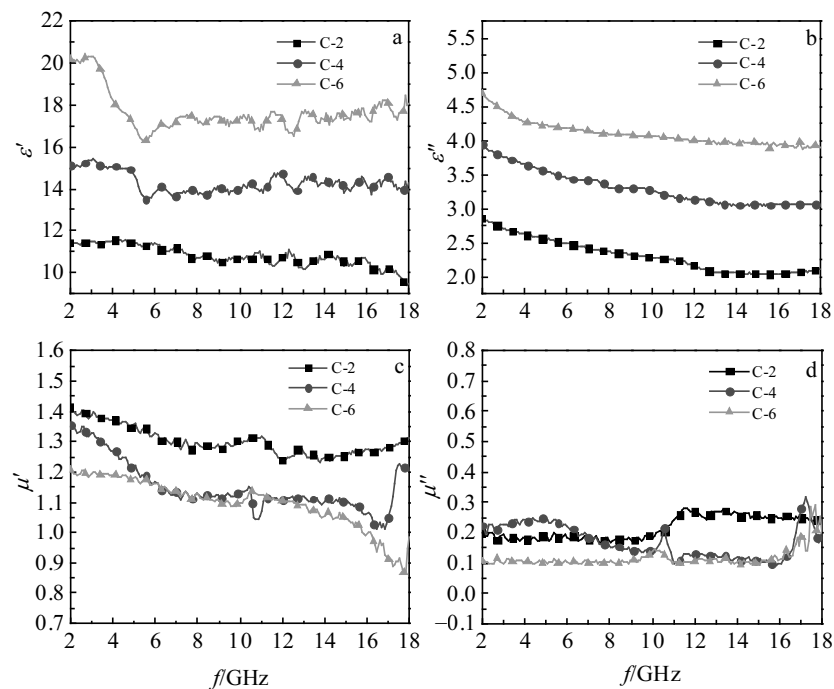
图 9 为 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维电磁参数变化曲线。由图 9a 可知, 3 种样品的复介电常数实部  $\epsilon'$  随频率的增加变化趋势相近, 在 2~6 GHz 范围内逐渐减小, 其中 C-6 减小幅度较大, 从 20.1 减小到 16.7; 在 6~18 GHz 范围内变化幅度不大, 具有较低的频散特性。3 种样品的复介电常数虚部  $\epsilon''$  随频率的增加逐渐减小, C-2、C-4 和 C-6 变化范围分别为 2.8~2.0、3.9~3.0 和 4.6~3.8 (图 9b)。此外, 随着 MWCNTs 质量分数的增加, 样品的  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  逐渐增大, 这是因为 MWCNTs 具有优良的导电性, 复合后使样品的导电性提高, 从而使  $\epsilon'$  与  $\epsilon''$  升高。

由图 9c 和 9d 可知, 3 种样品表现出相似的变化趋势, 在 2~18 GHz 范围内, C-2、C-4 和 C-6 样品的复磁导率实部  $\mu'$  分别在 1.42~1.27、1.35~1.11 和 1.20~0.87 之间变化, 复磁导率虚部  $\mu''$  分别在 0.19~0.25、

表 2 各样品在 8~14 μm 波段的红外发射率

Table 2 Infrared emissivity values of the samples in the infrared range of 8~14 μm

Sample	Infrared emissivity value (8~14 μm)
C-2	0.69
C-4	0.64
C-6	0.61

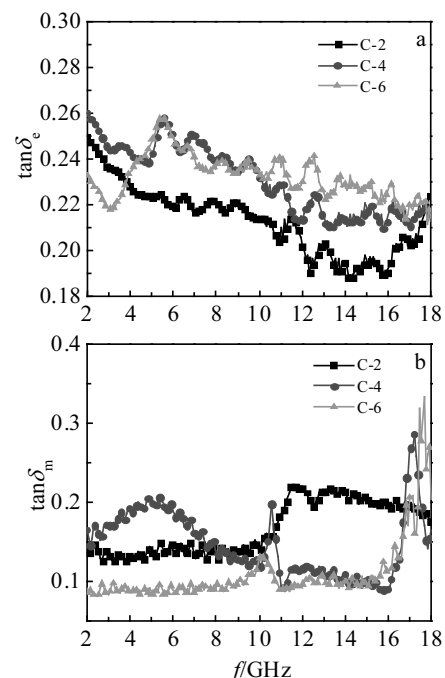
图 9 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维电磁参数变化曲线Fig.9 Permittivity (a, b) and permeability (c, d) of MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers

0.10~0.29 和 0.10~0.29 之间。随着 MWCNTs 质量分数的增加, 样品的  $\mu'$  与  $\mu''$  均逐渐减小, 原因在于 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 磁性较弱, 而 MWCNTs 是一种无磁性材料, C-2, C-4 和 C-6 中的有效磁组分逐渐降低, 从而导致磁导率小幅降低。

为了研究样品在 2~18 GHz 频率范围内的电磁损耗机制, 图 10 给出了复合纳米纤维介电损耗正切 ( $\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$ ) 和磁损耗正切 ( $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ ) 随频率变化的曲线。由图所示, 随着 MWCNTs 质量分数的增加, 样品的  $\tan\delta_e$  和  $\tan\delta_m$  与  $\epsilon''$  和  $\mu''$  变化趋势相似。在 2~12 GHz 范围内, 各样品的  $\tan\delta_e$  值大于  $\tan\delta_m$  值, 说明样品在该频率范围内主要以介电损耗为主; 在 12~16 GHz 范围内, C-2 的  $\tan\delta_m$  值略大于  $\tan\delta_e$  值, 说明 C-2 在该频率范围内主要以磁损耗为主, 而 C-4 和 C-6 的  $\tan\delta_e$  值大于  $\tan\delta_m$  值, 在该频率范围内仍主要以介电损耗为主; 在 16~18 GHz 范围内, 各样品的  $\tan\delta_m$  值大于  $\tan\delta_e$  值, 说明样品在该频率范围内主要以磁损耗为主。

随着 MWCNTs 质量分数的增加, MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维介电损耗能力提升的原因主要是: MWCNTs 具有良好的导电性, 与 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合后增强了材料的导电能力, 进而提升介电损耗能力; 此外 MWCNTs 独特螺旋结构会使材料发生交叉极化, 从而使介电损耗能力增强。材料的磁损耗一般是由磁滞损耗、涡流损耗、畴壁位移和自然共振产生<sup>[11]</sup>。

由于磁滞损耗主要在弱磁场中, 而畴壁位移通常发生在 MHz 范围内, 因此产物在 2~18 GHz 范围内的磁损

图 10 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的介电损耗正切值与磁损耗正切值Fig.10 Dielectric loss tangent  $\tan\delta_e$  (a) and magnetic loss tangent  $\tan\delta_m$  (b) of MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers

耗主要来自涡流损耗和自然共振<sup>[12]</sup>。如果材料磁损耗仅来自涡流损耗,那么  $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$  值随频率的变化应保持不变<sup>[13]</sup>。图 11 为样品的  $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$  值随频率变化关系图。可以看出,各样品在 2~18 GHz 范围内,其数值基本保持不变,说明此频段内样品的磁损耗主要来源于涡流损耗。

吸波材料是否能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  $\alpha$  决定了材料的衰减性能,可利用下面的公式<sup>[14]</sup>进行计算:

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

式中:  $f$  为微波频率;  $c$  为真空中的光速。

图 12 给出了各样品在 2~18 GHz 频率范围内的衰减常数。从图中可以看出,3 种样品的衰减常数  $\alpha$  均随着频率的升高呈线性增大,且随着 MWCNTs 质量分

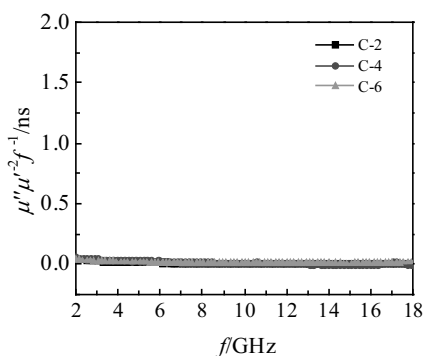


图 11 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的  $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$  值随频率变化曲线

Fig.11 Variation of value of  $\mu''\mu'^{-2}f^{-1}$  for MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers versus frequency

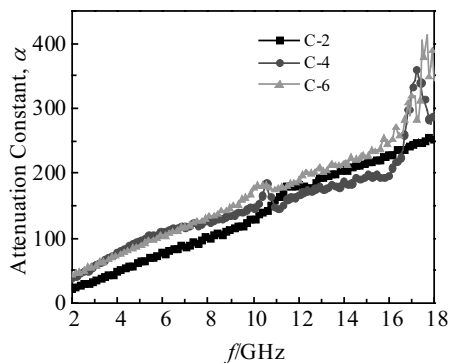


图 12 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的衰减常数

Fig.12 Attenuation constant  $\alpha$  of MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofibers

数的增加,样品的  $\alpha$  逐渐增大。说明材料对入射电磁波的衰减能力逐渐增大,这与  $\epsilon''$  和  $\tan\delta_e$  随 MWCNTs 质量分数的变化趋势相同,进一步表明 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的吸波机理主要是介电损耗。

## 2.10 复合纳米纤维的吸波性能分析

材料的微波吸收性能可用其反射损耗 (RL) 来评价。依据传输线理论,对于底板为理想导体的单层吸波涂层,当电磁波垂直入射时,涂层对电磁波的反射损耗为<sup>[15]</sup>:

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

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

式中:  $Z_{in}$  为吸波体的微波入射阻抗;  $\mu_r$ ,  $\epsilon_r$  为材料的相对复磁导率和相对复介电常数;  $f$  为微波频率;  $d$  为吸波体厚度;  $c$  为真空中的光速。

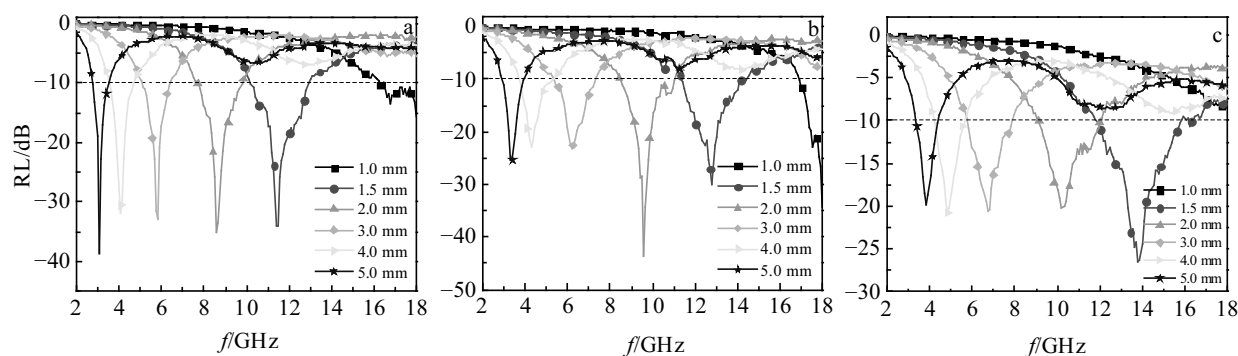
图 13a~13c 分别为 3 种样品在不同厚度与频率下的反射损耗曲线。从图中可以看出,当厚度为 1.5 mm 时, C-2 样品在 11.4 GHz 处最低反射损耗值为 -34.1 dB, 低于 -10 dB 的吸收频率为 10.1~12.8 GHz, 有效带宽为 2.7 GHz; C-4 样品在 12.8 GHz 处最低反射损耗为 -29.8 dB, 低于 -10 dB 的吸收频率为 11.2~14.5 GHz, 有效带宽为 3.3 GHz; C-6 样品在 13.8 GHz 处最低反射损耗为 -26.4 dB, 低于 -10 dB 的吸收频率为 11.8~15.8 GHz, 有效带宽为 4.0 GHz。以上结果表明, C-6 样品具有更好的吸波性能。

此外,各样品随着匹配层厚度的增加,最低反射率逐渐向低频方向移动,且吸收带宽逐渐减小。这是因为对于吸波涂层而言,其匹配厚度  $t_m$  与峰值频率  $f_m$  存在式(5)的反比关系,也称为 1/4 波长模型<sup>[16]</sup>:

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

式中:  $t_m$  为吸波体厚度;  $f_m$  为电磁波频率;  $\epsilon_r$  为材料的相对介电常数;  $\mu_r$  为材料的相对磁导率;  $n$  表示当吸波体厚度为 1/4 介质波长的奇数倍时,材料满足 1/4 波长干涉相消理论。因此,随着匹配层厚度的增大,吸收峰的频率向低频移动,该变化关系与式(5)相一致。

MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维具有优良的微波吸收性能。一方面, MWCNTs 存在宏观量子隧道效应和量子尺寸效应,会使得 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 与 MWCNTs 的电子能级分裂,分裂的能级刚好处于电磁波的能量范围内 ( $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  eV), 这为 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维创造了新的吸波通道<sup>[17]</sup>; 另一方面, MWCNTs 具有导电性,属于介电损耗型吸波材料,与 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合可以增强材料的介电损耗能力; 再者, MWCNTs 具有对称和螺旋 (手性) 2 种结构,螺

图13 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维在不同厚度下的反射损耗曲线Fig.13 Reflectance of different MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O composite nanofiber samples with different thicknesses: (a) C-2, (b) C-4, and (c) C-6

旋结构的存在会导致材料产生交叉极化,交叉极化产生电与磁的耦合,进而使材料拥有新的微波吸收机制<sup>[18]</sup>。最后, MWCNTs 中碳链上的 $\pi$ 电子都垂直于碳纳米管表面,在微波电场作用下形成电偶极子,这些电偶极子与电磁场作用下会产生极化损耗,增强对微波的吸收<sup>[19]</sup>。

### 3 结 论

1) 以纯化的 MWCNTs 为原料,采用静电纺丝法成功制备了 MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维,纤维形貌完整,平均直径为 160 nm。

2) 通过与 MWCNTs 复合可以有效降低样品在 8~14  $\mu\text{m}$  红外波段的红外发射率。原因一是 MWCNTs 具有较高的轴向导电率,复合后使样品的导电性进一步增强;二是 MWCNTs 会起到物理架构和载体的作用,有效降低了煅烧对 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 晶格的破坏,使纤维形貌更加完整,进而减少对红外光的吸收。随着 MWCNTs 质量分数的增加,样品红外发射率逐渐降低,当 MWCNTs 的质量分数为 6% 时,样品具有最低红外发射率为 0.61。

3) MWCNTs/Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 复合纳米纤维的微波吸收性能显著提升。原因一是宏观量子隧道效应和量子尺寸效应会使 MWCNTs 和 Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O 中的电子能级分裂,分裂的能级刚好处于电磁波能量范围之内,这为样品创造了新的吸波通道。同时, MWCNTs 独特的螺旋结构会产生电与磁的交叉极化,进而使样品拥有新的微波吸收机制。随着 MWCNTs 质量分数的增加,吸波性能逐渐提升。当厚度为 1.5 mm, C-6 样品在 13.8 GHz 处最低反射损耗为 -26.4 dB,有效带宽为 4.0 GHz。

#### 参考文献 References

[1] Ma Chengyong(马成勇), Cheng Haifeng(程海峰), Tang Geng-

ping(唐耿平) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2007, 21(1): 126

[2] Wang Zhixun, Cheng Yongzhi, Nie Yan et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 116(5): 054 905

[3] Zhan Guoping(詹国平), Huang Kelong(黄可龙), Liu Suqin(刘素琴). *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2001, 29(7): 15

[4] Ma Gelin(马格林), Cao Quanxi(曹全喜), Huang Yunxia(黄云霞). *Infrared Technology*(红外技术)[J], 2003, 25(4): 77

[5] Sun Yanqing(孙艳青), Zhou Yuming(周钰明). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2007, 22(2): 227

[6] Gao Qi(高琦). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2014

[7] Du Yupan(杜玉璠). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010

[8] Wang Jie(王杰), Sun Xiaogang(孙晓刚), Chen Wei(陈玮) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2018, 39(8): 1782

[9] Zhou Weiping(周卫平), Xiang Rong(项荣), Wei Fei(魏飞) et al. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2006, 25(2): 124

[10] Cao Xiaoli(曹小丽), Ge Hongying(葛红影), Xing Honglong(邢宏龙) et al. *Journal of Fuyang Normal University, Natural Science*(阜阳师范学院学报, 自然科学版)[J], 2015, 32(2): 46

[11] Li Ze(李泽), Wang Jianjiang(王建江), Gao Haitao(高海涛) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2019, 40(8): 1784

[12] Wen Fusheng, Zhang Fang, Xiang Jianyong et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 343: 281

[13] Wang Jianjiang(王建江), Cai Xudong(蔡旭东), Wen Jinhua(温晋华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有



- 金属材料与工程[J], 2018, 47(10): 3072
- [14] Ding Ding, Wang Ying, Li Xuandong *et al.* *Carbon*[J], 2017, 111: 722
- [15] Cai Xudong(蔡旭东), Wang Jianjiang(王建江), Xu Baocai(许宝才) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 2038
- [16] Suo Qingtao(索庆涛), Xu Baocai(许宝才), Wang Jianjiang(王建江). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3714
- [17] Sun Xiaogang(孙晓刚). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2005, 34(1): 174
- [18] Wang Shenghao(王生浩), Wen Feng(文峰), Li Zhi(李志) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2006, 20(S2): 99
- [19] Yao Jiaoyan(姚娇艳). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xidian University, 2008

## Electrospinning Fabrication and Infrared-Radar Compatible Stealth Properties of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$ Composite Nanofibers

Wang Xinkun, Cheng Zhaogang, Zhao Fang, Wang Jianjiang, Li Ze  
(Shijiazhuang Campus, Army Engineering University of PLA, Shijiazhuang 050003, China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were purified by concentrated nitric acid and sulfuric acid. MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers were prepared through electrospinning and calcination technique. The crystalline phase and micromorphology of the samples were examined by TGA, XRD, FT-IR, SEM and TEM. Microwave absorption properties and infrared emissivity of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers were determined with a vector network analyzer and an IR-2 infrared emissivity analyzer, respectively. The results show that the average diameter of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers is about 160 nm. The lowest infrared emissivity of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers is 0.61, when the mass fraction of MWCNTs is 6%. When the matching thickness of MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers is 1.5 mm, the microwave absorption properties are fine: the minimum reflectivity could reach -26.4 dB at 13.8 GHz, the frequency band with reflectivity less than -10 dB is 11.8~15.8 GHz, and the effective absorption band width is 4.0 GHz. It is possible that MWCNTs/ $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  composite nanofibers are used as a novel and promising infrared/radar compatible stealth material.

**Key words:** MWCNTs;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  doping; electrospinning; infrared-radar compatible stealth property

---

Corresponding author: Cheng Zhaogang, Ph. D., Associate Professor, Shijiazhuang Campus, Army Engineering University of PLA, Shijiazhuang 050003, P. R. China, E-mail: 22589667@qq.com