

# 电纺 Co 掺杂碳纳米纤维的制备及其吸波性能

Preparation of Co doped carbon nanofibers composites synthesized by electrospinning and its microwave absorption properties

张 飒, 王建江, 赵 芳, 刘嘉玮  
(陆军工程大学, 石家庄 050003)

ZHANG Sa, WANG Jian-jiang, ZHAO Fang, LIU Jia-wei  
(Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

**摘要:** 采用静电纺丝法和后续的热处理工艺制备不同浓度 Co 纳米粒子掺杂的碳纳米纤维。通过差热-热重(DSC-TGA)仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、矢量网络分析仪(VNA)对复合碳纳米纤维的热稳定性、物相、微观结构、电磁参数进行表征,并对其进行微波吸收性能进行研究。结果表明:当炭化温度为 800℃时,复合纳米纤维结晶度适中,无定形碳部分转化为石墨相碳,CoAc<sub>2</sub> 全部被炭化还原为面心立方结构的金属 Co 纳米粒子,且纤维形貌完整,有串珠状结构存在于纤维网络之间;掺杂后碳纤维电磁性能得到明显改善,当掺杂量为 7%(质量分数),涂层厚度为 1.5mm 时,有效吸收带宽达到最大,为 4.5GHz,相比于纯碳纳米纤维,吸波性能得到显著提升。

**关键词:** 静电纺丝;碳纳米纤维;金属 Co 纳米粒子;串珠状结构;吸波性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000101

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)12-0118-06

**Abstract:** Carbon nanofibers with various contents of Co nanoparticle were synthesized by a two step process of electrospinning and subsequent heat treatment. The thermal stability, phase composition, microstructure and electromagnetic characteristics of the carbon nanofibers were characterized by differential scanning calorimetry-thermogravimetric analysis (DSC-TGA), X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope (SEM) and vector network analyzer (VNA), and the microwave absorption performance was studied. The results indicate that the crystallinity of composite nanofibers is moderate when the carbonization temperature is 800℃. The amorphous carbon is partially converted into graphite and CoAc<sub>2</sub> completely reduces to face-centered cubic structured Co nanoparticle. The fiber is intact and beads-on-string structure exists in the fiber networks. The electromagnetic characteristics of the carbon nanofibers significantly improve by the doping of Co. The Carbon nanofibers containing 7%(mass fraction) as fillers with thickness of 1.5mm exhibit maximum effective absorption bandwidth of 4.5GHz, and it is obviously improved compared to pure carbon nanofibers.

**Key words:** electrospinning; carbon nanofiber; Co nanoparticle; beads-on-string structure; microwave absorption property

近年来,随着电磁波在电子通讯领域的广泛应用,电磁污染成为影响生态环境的主要污染之一,同时,为满足武器装备的隐身化发展需要,研制与开发新型高性能电磁吸波材料成为相关领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。碳纤维作为一类传统吸波材料,具有优异的介电性能和低密度特性。但是单纯的碳纤维缺乏磁损耗,使其阻抗匹配较差,吸收频带较窄,于是通过对其进行表面包覆或掺杂磁性材料成为提高吸波性能的主要方向。如

Murakami 等采用微波水热法将铁氧体涂覆在碳纤维表面<sup>[3]</sup>。Zeng 等通过两次化学镀制备了 CuO/Co 双层包覆的碳纤维<sup>[4]</sup>。Wang 等采用电镀法制备了 Fe-Co 合金层包覆的碳纤维<sup>[5]</sup>。这些方法均有效提高了碳纤维的微波吸收性能,但也存在制备过程复杂、稳定性差等缺点,限制了其在纳米纤维改性中的应用。

静电纺丝技术是制备复合纳米纤维最简单有效的方法之一,通过在其前驱体溶液中加入磁性金属元素

可使纤维获得良好的磁性能,其中金属 Co 由于具有较高的饱和磁化强度和较好的化学稳定性被广泛应用于吸波材料的制备过程中<sup>[6-8]</sup>。本工作以聚丙烯腈(PAN)为碳源,采用静电纺丝法制备了 CoAc<sub>2</sub>/PAN 复合纤维,再经过低温预氧化和高温炭化过程原位制备出 Co 纳米粒子镶嵌的碳纳米纤维,并考察了所得复合纳米纤维的热稳定性、物相、微观结构、电磁特性和微波吸收性能,对开发新型纳米结构吸波材料具有一定参考价值。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

聚丙烯腈(PAN,*M<sub>w</sub>*≈150000),上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR),津东天正精细化学试剂厂;乙酸钴(CoAc<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,AR),天津大茂化学试剂厂。

1.2 复合纳米纤维的制备

分别将 0.7g PAN 聚合物粉末置于 3 个 50mL 烧杯中,再加入 9.0,8.8,8.6g DMF,放入水浴锅中在 50℃下加热搅拌 1h 至 PAN 完全溶解,得到淡黄色透明的 PAN 溶液。再分别向 PAN 溶液中加入 0.3,0.5,0.7g CoAc<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,并在 50℃下继续加热搅拌 2h,得到乙酸钴含量分别为 3%,5%,7%(质量分数,下同)的 CoAc<sub>2</sub>/PAN 复合纤维前驱体纺丝液。将配制好的纺丝溶液移入 10mL 注射器中,通过自制的静电纺丝装置进行纺丝,实验条件:电压 15kV,喷头头与接收板之间的距离 22cm,流速 0.2mL/h。将所得的纳米纤维膜置于恒温干燥箱中,在 70℃条件下干燥 12h,后置于马弗炉中在空气气氛下以 2℃/min 的速率加热至 230℃,保温 2h,然后将预氧化纤维放入高温管式炉中,通入高纯氮气,以 2℃/min 的速率加热至 800℃进行炭化,保温 1h 后自然冷却至室温,即制得 Co/C 复合纳米纤维,分别记为 Co/C-3%,Co/C-5%和 Co/C-7%。

1.3 表征与测试

采用 SDT-Q600 型差热-热重联用仪分析炭化过程中预氧化纤维的热解情况,氮气气氛,温度范围为 150~1300℃,升温速率为 10℃/min;采用 XD6 型 X 射线衍射仪对复合纳米纤维进行物相分析,Cu 靶(λ=0.15406nm),管电压为 40kV,管电流为 30mA,扫描速率为 4(°)/min,扫描范围为 10°~90°;采用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜对前驱体纤维和复合纳米纤维的形貌进行观察。将复合纳米纤维与石蜡按质量比 3:7 混合,用特制的模具压制成内径 3.04mm、外径 7mm、厚度 3mm 的同轴圆环;采用 N5242A 型矢量网

络分析仪对上述圆环试样在 2~18GHz 频段内的电磁参数进行测试,基于传输线理论计算不同厚度复合材料的理论反射损耗。

2 结果与分析

2.1 DSC-TGA 分析

通过对预氧化纳米纤维进行 DSC-TGA 测试,研究炭化过程中样品的质量变化及吸放热过程,对炭化温度的确定提供指导。图 1 为 Co/C-7% 预氧化纤维的 DSC-TGA 曲线,可以看出,预氧化纤维的失重过程可以分为四个阶段:第一阶段是 150~480℃,TG 曲线加速下降,失重率约为 10.45%,同时 DSC 曲线出现一个先升高后下降的过程,这是由于前期残留的 PAN 线性结构进行环化反应放热,同时乙酸钴热解吸热,逐步分解为 CoO 的共同作用<sup>[9]</sup>;第二阶段是 480~600℃,TG 曲线急剧下降,失重率约为 26.97%,对应于 DSC 曲线上 558℃ 出现一个吸热峰,这是由于已环化的 PAN 大分子进一步发生交联反应,官能团中的非碳原子以水、NO<sub>2</sub> 等形式脱除,因而质量损失较大,失重较为剧烈;第三阶段是 600~1150℃,TG 曲线缓慢下降,失重率约为 9.76%,对应的 DSC 曲线呈一个宽的吸热峰,这是由于在此阶段中 CoO 逐步被碳还原为 Co 单质,同时由于 Co 单质的异质催化作用,无定形碳可以在较低的温度下转化为石墨化碳<sup>[10]</sup>;第四阶段是 1150~1300℃,TG 曲线水平无质量损失,说明预氧化纤维的炭化过程完毕,整个过程产率约为 50%。由于结晶度高的石墨化碳介电常数较大,不利于吸波材料的阻抗匹配从而对吸波性能产生影响,且掺杂浓度的变化对纤维炭化过程影响较小,所以本工作选择 800℃ 作为炭化温度有望获得性能良好的 Co 纳米粒子掺杂碳纤维。

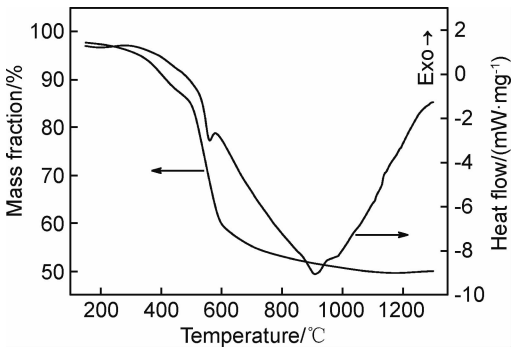


图 1 预氧化纳米纤维的 DSC-TGA 曲线  
Fig. 1 DSC-TGA curves of pre-oxidized nanofibers

2.2 XRD 分析

图 2 为不同掺杂浓度下 Co/C 复合纳米纤维的

XRD 谱图。可以看出,三种样品在  $2\theta=26.2^\circ$  处均存在明显衍射峰,对应于石墨的(002)晶面(PDF 75-1621),但相对于结晶度完好的石墨相碳,样品的衍射峰较宽,强度较小,说明纳米纤维中碳的结晶度较低,无定形碳未完全转化为石墨相碳<sup>[11-12]</sup>。此外,三种样品在  $2\theta=44.5^\circ, 51.3^\circ$  和  $75.7^\circ$  位置均出现归属于面心立方结构金属 Co 的(111),(200)和(220)晶面衍射峰(PDF 15-0806),说明在高温炭化过程中,乙酸钴被逐步碳化还原为金属钴纳米粒子,且反应完全,无钴的氧化物存在。随着乙酸钴含量的增加,样品相应衍射峰锐化,

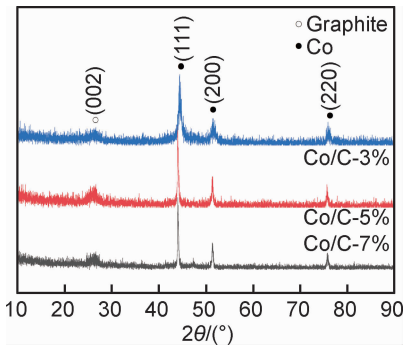


图2 不同 Co 含量的复合纳米纤维 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of composite nanofibers with different Co contents

宽度明显减小,根据谢乐公式<sup>[13-14]</sup> $d=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ ( $d$  为晶粒厚度, $\beta$  为衍射峰半高宽, $\theta$  为衍射角, $\lambda$  为 X 射线波长)可得其晶粒尺寸逐渐增大,并估算出三种样品垂直于(111)晶面的平均晶粒尺寸分别为 24,45nm 和 57nm。

2.3 SEM 分析

图 3 为复合纳米纤维的 SEM 图像。图 3(a)~(c)分别为不同掺杂浓度 Co/C 复合纳米纤维的 SEM 照片,可以看出三种样品具有明显串珠状结构,存在于纤维网络之间,这是由于纺丝前驱体溶液中 PAN 浓度较小,溶剂挥发不完全导致的,当调节 PAN 浓度为 9% 时,纤维粗细均匀,串珠状结构消失(图 3(d))。当 Co 掺杂量为 3% 时,复合纳米纤维直径较小,纤维间孔隙率较大,电磁波更易进入材料内部发生多级反射,增大吸收强度。随着掺杂量的增加,纤维直径逐渐增大,孔隙率减小,串珠形状逐渐由类球形向纺锤形转变,这种多维度复合纳米结构的产生具有特殊的耦合以及协同效应,可能会在一定程度上增强材料对电磁波的吸收作用<sup>[15]</sup>。同时,可以看出纤维表面镶嵌有许多小的纳米颗粒,这应该是在热处理过程中,醋酸钴在表面析出富集并被炭化还原形成的金属钴纳米粒子,这些纳米颗粒的出现增大了纤维的比表面积,有助于提高吸波材料的界面极化损耗<sup>[16]</sup>。

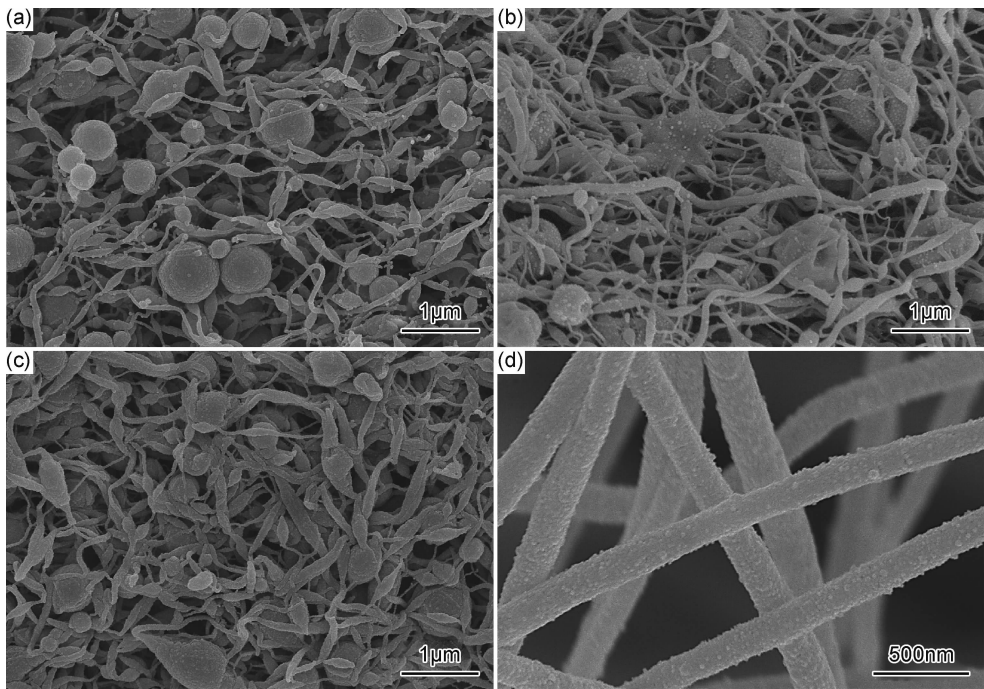


图3 复合纳米纤维的 SEM 图 (a)Co/C-3%;(b)Co/C-5%;(c)Co/C-7%;(d)无串珠纤维  
Fig. 3 SEM images of composite nanofibers (a)Co/C-3%;(b)Co/C-5%;(c)Co/C-7%;(d)bead-free fibers

2.4 电磁参数分析

图 4 为不同掺杂浓度 Co/C 复合纳米纤维电磁参

数随频率变化的曲线。随着掺杂量的增加,在炭化还原过程中消耗了更多的碳,导致复合纤维中碳含量减

少,电阻率增大,介电常数降低。同时磁性金属纳米粒子增多,磁导率增大。由图 4(a),(b)可见,三种样品在测试频段复介电常数实部( $\epsilon'$ )总体呈下降趋势,但下降趋势不大,分别保持在 12.5,11.0 和 10.5 左右,具有较低的频散特性。其复介电常数虚部( $\epsilon''$ )随频率升高都先增大后减小,分别从最低的 1.3,0.4 和 0.2 升高到 2.3,2.1 和 1.9,且在 15GHz 左右出现明显的介电弛豫现象,形成一个较强的共振峰,说明材料在高频波段具有较强的介电损耗<sup>[17]</sup>。由图 4(c),(d)可见,三种样品复磁导率实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )总体都随频率

的升高而下降,且相比于纯的磁性纳米粒子其值都较小,这说明复合纳米纤维中磁性金属含量较低,仍以碳纤维为主体。掺杂量分别为 3%,5%和 7%的三种样品复磁导率实部的分布范围分别为 1.35~0.8,1.4~0.9 和 1.55~1.0,虚部的分布范围分别为 0.25~0.11,0.26~0.13 和 0.26~0.15,且  $\mu''$  值波动明显,分别在 6GHz 和 14GHz 处出现两个磁共振峰,共振峰峰值随掺杂量的增加而增大,其中第一个共振峰可能为自然共振峰,第二个共振峰可能为交换共振峰<sup>[18]</sup>。

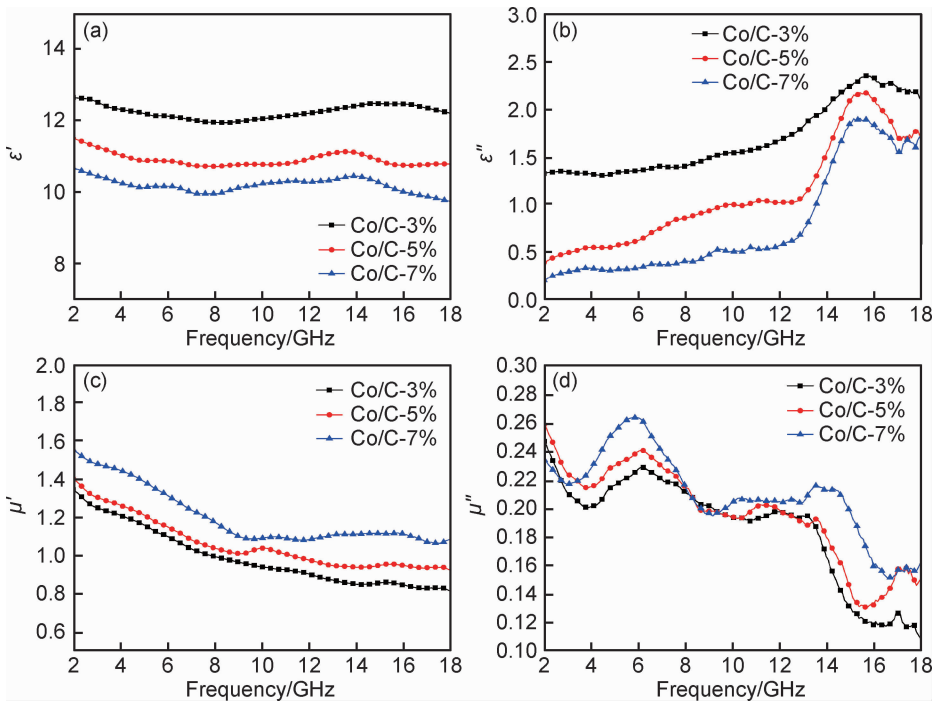


图 4 Co/C 复合纳米纤维电磁参数  $\epsilon'$ (a),  $\epsilon''$ (b),  $\mu'$ (c),  $\mu''$ (d) 随频率的变化  
Fig. 4 Frequency dependence of electromagnetic parameters  $\epsilon'$ (a),  $\epsilon''$ (b),  $\mu'$ (c) and  $\mu''$ (d) for the Co/C composite nanofibers

为了更直观地反映样品对电磁波的损耗能力,对介电损耗角正切( $\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$ )和磁损耗角正切( $\tan\delta_m = \mu''/\mu'$ )进行了计算,如图 5 所示。可知,三种样品的介电损耗角正切随频率的变化曲线与复介电常数虚部的变化曲线走势基本相同,且在 2~15GHz 范围内,随着掺杂量的增加,介电损耗角正切值减小(图 5(a));三种样品的磁损耗角正切随频率呈先增大后减小趋势,且与复磁导率虚部变化曲线不同,其在 6~14GHz 范围内,掺杂量越小,磁损耗角正切值越大。所以,从两种损耗角正切值可以看出掺杂量为 3% 的复合纳米纤维具有较大的电磁波损耗能力(图 5(b))。同时,观察到在 2~14GHz 范围内,磁损耗角正切大于介电损耗角正切,说明此频段内电磁损耗机制以磁损耗为主;在 14~18GHz 范围内,介电损耗角正切大

于磁损耗角正切,说明此频段以介电损耗为主<sup>[19]</sup>。

### 2.5 吸波性能分析

利用所得的电磁参数,根据传输线理论模拟计算了三种样品不同厚度下的反射损耗曲线,如图 6 所示。从图 6(a),(b),(c)中可以看出,随着厚度的增加,吸收峰位置向低频方向移动,满足 1/4 波长匹配模型<sup>[20]</sup>。当涂层厚度为 1.5mm 时,三种样品表现出最佳吸波性能,均在 15GHz 左右处具有最小反射损耗,其值分别为 -31, -24dB 和 -21dB,有效吸波带宽(RL<-10dB)分别为 3.8,4.2GHz 和 4.5GHz。以上结果表明,虽然随着掺杂量的增加,复合纳米纤维电磁波损耗能力减弱,吸收峰值增大,但磁性能的增强有效改善了材料的阻抗匹配特性,使其在较宽的频带范围内具有较好的吸波性能,相比于纯碳纳米纤维吸波



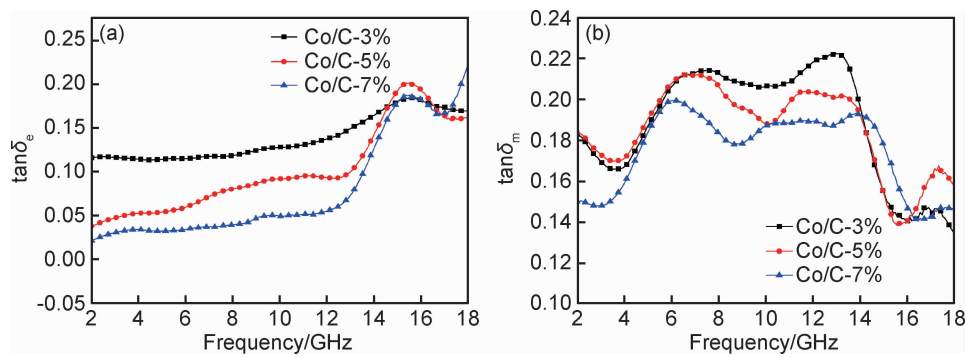


图 5 Co/C 复合纳米纤维的介电损耗角正切(a)和磁损耗角正切(b)

Fig. 5 Dielectric loss tangent(a) and magnetic loss tangent(b) of the Co/C composite nanofibers

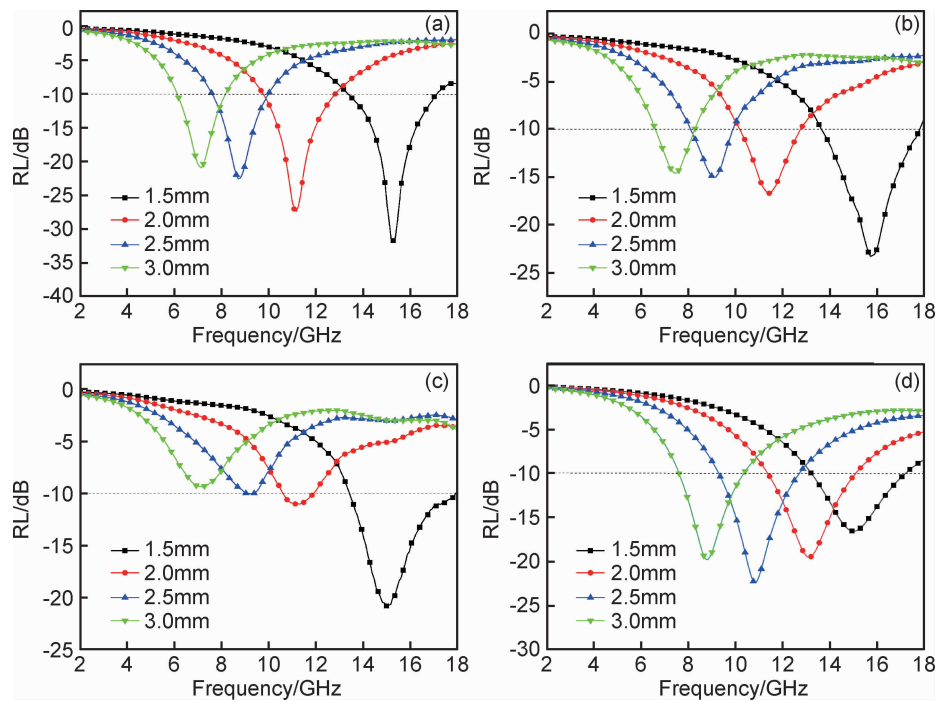


图 6 不同厚度 Co/C 复合纳米纤维吸波涂层的反射损耗曲线

(a)Co/C-3%;(b)Co/C-5%;(c)Co/C-7%;(d)无串珠纤维

Fig. 6 Reflection loss curves of Co/C composite nanofibers absorbing coatings with different thicknesses

(a)Co/C-3%;(b)Co/C-5%;(c)Co/C-7%;(d)bead-free fibers

性能得到显著提升<sup>[21]</sup>。为了比较,对无串珠纳米纤维( $m_{\text{PAN}}:m_{\text{CoAc}_2}=1:1$ )的反射损耗进行了计算,如图 6 (d)所示,当涂层厚度为 1.5mm 时,其具有最大有效吸波带宽 4.0GHz,这说明串珠结构的形成增大了材料的吸波带宽,对提高材料的电磁波吸收能力具有积极作用。

3 结论

(1)Co 纳米粒子的形成有效提高了碳纤维的磁性能,改善了阻抗匹配特性,拓宽了吸收频带,同时,其增大了材料的比表面积,使界面极化损耗得到增强,相比

于纯碳纳米纤维,吸波性能得到显著提升。  
(2)复合纳米纤维中串珠状结构的产生产生特殊的耦合以及协同效应,对提高材料的电磁波吸收能力具有积极作用。  
(3)随着 Co 掺杂量的增加,复合纳米纤维电磁波吸收能力减弱,吸收频带加宽,当掺杂量为 7%、涂层厚度为 1.5mm 时,有效吸收带宽达到最大,为 4.5GHz,较好地满足了吸波材料“薄、宽、轻、强”的综合要求。

参考文献

[1] LI M Q, HU Y M, FANG J H, et al. Current status and future

- trends of electromagnetic-wave absorbent with nano-structure[J]. Materials Review, 2002, 16(9): 15-17.
- [2] SUN G B, DONG B X, CAO M H, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and Fe with high performance of microwave absorption[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23: 1587-1593.
  - [3] MURAKAMI R I, YAMAMOTO H, KIM C K, et al. Electromagnetic wave shielding effectiveness of carbon fiber sheet coated ferrite film by microwave-hydrothermal process[J]. International Journal of Modern Physics B, 2003, 17: 8-9.
  - [4] ZENG J, XU J C. Microwave absorption properties of CuO/Co/carbon fiber composites synthesized by thermal oxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493: L39-L41.
  - [5] WANG L, HE F, WAN Y Z. Facile synthesis and electromagnetic wave absorption properties of magnetic carbon fiber coated with Fe-Co alloy by electroplating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 4726-4730.
  - [6] LIU X G, GENG D Y, MENG H, et al. Microwave absorption properties of FCC-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and FCC-Co/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocapsules[J]. Solid State Communications, 2009, 149: 64-67.
  - [7] LIN H Y, ZHU H, GUO H F, et al. Microwave-absorbing proper of Co-filled carbon nanotubes[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43: 2697-2702.
  - [8] TABATABAIE F, FATHI M H, SAATCHI A. Effect of Mn-Co and Co-Ti substituted ions on doped strontium ferrites microwave absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474: 206-209.
  - [9] 张克力, 贾漫珂, 汤昊, 等. 乙酸钴热分解机理研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(4): 409-412.  
ZHANG K L, JIA M K, TANG H, et al. The thermal decomposition mechanism of cobaltous acetate[J]. Journal of Wuhan University(Natural Science Edition), 2002, 48(4): 409-412.
  - [10] PENG J, CHEN N, HE R, et al. Electrochemically driven transformation of amorphous carbons to crystalline graphite nanoflakes: a facile and mild graphitization method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(7): 1751-1755.
  - [11] LI G M, ZHU B S, LIANG L P, et al. Core-shell  $\text{Co}_3\text{Fe}_7$ @C composite as efficient microwave absorbent[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(8): 1715-1720.
  - [12] Mc CLURE J P, JIANG R Z, CHU D Y, et al. Oxygen electroreduction on Fe or Co-containing carbon fibers[J]. Carbon, 2014, 79: 457-469.
  - [13] PUNTES V F, KRISHAN K M, ALIVISATUS A P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt[J]. Science, 2001, 291(5511): 2115-2121.
  - [14] 高大伟, 王丽丽, 陆振乾, 等. 金属掺杂对碳纳米纤维结构及导电性能的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(22): 87-90.  
GAO D W, WANG L L, LU Z Q, et al. Study on the effects of metal-doping on the structure and conductivity of carbon nanofibers[J]. Materials Reports, 2015, 29(22): 87-90.
  - [15] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multi-walled carbon nanotube *vs* polyaniline/ferroferric oxide/multi-walled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(12): 6949-6956.
  - [16] 向军, 张雄辉, 叶芹, 等. Fe-Ni/C 复合纳米纤维的原位制备与微波吸收性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(7): 1379-1387.  
XIANG J, ZHANG X H, YE Q, et al. Fe-Ni/C *in-situ* preparation and microwave absorbing properties of composite nano-fibers[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(7): 1379-1387.
  - [17] 王晓磊, 包秀坤, 关银燕, 等. C/Co 核壳亚微米复合物的吸波性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(4): 241-247.  
WANG X L, BAO X K, GUAN Y Y, et al. Microwave absorption properties of submicro-composites of core-shell C/Co [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(4): 241-247.
  - [18] LIU J W, CHE R C, CHEN H J, et al. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cores and anatase  $\text{TiO}_2$  shells[J]. Small, 2012, 8(8): 1214-1221.
  - [19] DING D H, ZHOU W C, ZHANG B. Complex permittivity and microwave absorbing properties of SiC fiber woven fabrics[J]. Journal Materials Science, 2011, 46: 2709-2714.
  - [20] WANG B C, WEI J Q, YANG Y, et al. Investigation on peak frequency of the microwave absorption for carbonyliron/epoxy resin composite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 23(8): 1101-1103.
  - [21] LI G, XIE T S, YANG S L, et al. Microwave absorption enhancement of porous carbon fibers compared with carbon nanofibers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(16): 9196-9201.

收稿日期: 2018-01-22; 修订日期: 2019-05-17

通讯作者: 张飒(1993—), 男, 助教, 硕士, 从事军用功能材料方面的研究工作, 联系地址: 河北省石家庄市新华区和平西路 97 号陆军工程大学石家庄校区火炮工程系(050003), E-mail: zhangsahe@126.com

(本文责编: 王 晶)