第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190376

$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的电纺制备及其吸波性能

汪心坤，赵 芳，王建江

(陆军工程大学石家庄校区，石家庄 050003)

摘 要：采用溶胶-凝胶技术和静电纺丝法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/$Zn_{1-x}Co_xO$(0~0.08)复合纳米纤维，经过 600 ℃煅烧处理，获得了 $Zn_{1-x}Co_xO$(0~0.08)纳米纤维，通过 X 射线衍射、Fourier 红外光谱、扫描电子显微镜、能谱仪和矢量网络分析仪等技术对样品的物相、形貌、结构和电磁参数进行表征。结果表明：600 ℃煅烧 2 h 得到的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维为六方纤锌矿型结构，纤维直径在 100 nm 左右。相对于纯 ZnO 纳米纤维，$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的微波吸收性能得到显著提高，其主要吸波机制为介电损耗。当匹配层厚度为 2 mm，x=0.04 时，样品吸收效果最佳，在频率为 8.2 GHz 时，最低反射率达–30.6 dB，低于–10 dB 的吸收频带为 6.7~9.7 GHz，带宽达到 3 GHz，与传统溶胶-凝胶法在相同条件下制得的 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体样品相比，吸波性能显著提高。

关键词：聚乙烯吡咯烷酮；氧化锌；钴掺杂；纳米纤维；静电纺丝；电磁参数；微波吸收
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0161–08
网络出版时间：2019–12–12



Microwave Absorption Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ Nanofibers Prepared by Electrospinning

WANG Xinkun, *ZHAO Fang*, *WANG Jianjiang*
(Shijiazhuang Campus of Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: Polyvinyl/pyrrolidone (PVP)/$Zn_{1-x}Co_xO$(0–0.08) composite nanofibers were fabricated by a sol-gel process and an electrospinning technique. After calcination at 600 ℃, $Zn_{1-x}Co_xO$(0–0.08) nanofibers were obtained. The phase composition, morphology, structure and electromagnetic properties of the samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and vector network analysis. The results show that $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers obtained by calcination at 600 ℃ for 2 h are a hexagonal wurtzite structure with the fiber diameter of approximately 100 nm. Compared to pure ZnO nanofibers, the microwave absorption properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers are enhanced, and the main absorbing mechanism is dielectric loss. The absorption effect of the sample is optimized when the matching layer thickness is 2 mm and x=0.04. At the frequency of 8.2 GHz, the minimum reflectivity is –30.6 dB, the absorption band below –10 dB is 6.7–9.7 GHz, and the bandwidth reaches 3 GHz. The absorbing properties of the fibers increase, compared to those of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ powder sample.

Keywords: polyvinyl/pyrrolidone; zinc oxide; cobalt doping; nanofibers; electrospinning; electromagnetic parameters; microwave absorption

氧化物半导体是一类重要的功能材料，由于具有优异的光、电、磁等特性，在光降解、传感器、太阳能电池、光催化、场效应晶体管、电磁波吸收等诸多领域有着广泛的应用[1–5]。近年来，随着纳米技术的发展，纳米氧化物半导体材料的制备和性能表征已成为材料、化学、物理等学科的研究热点之一。

氧化锌(ZnO)作为一种典型的 n 型宽带隙(E_g=3.37 eV)六方纤锌矿结构半导体[6]，具有质量轻、密度低、介电常数大以及介电损耗优异等优点，成为一种较为新颖而性能优异的吸波材料。Zhao 等[7]采用 450 ℃煅烧 $ZnCO_3$ 的方法制备出多孔中空结构氧化锌。研究了多孔中空结构 ZnO 的微波吸收特性，结

收稿日期：2019–06–05。　修订日期：2019–07–19。
基金项目：陆军工程大学石家庄校区科研创新发展基金(KYSEJQEL1910)。
第一作者：汪心坤(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：赵 芳(1982—)，女，副教授。

Received date: 2019–06–05.　**Revised date:** 2019–07–19.
First author: WANG Xinkun (1993–), male, Master candidate.
E-mail: 1140644369@qq.com
Correspondent author: ZHAO Fang (1982–), famale, Associate Professor.
E-mail: 1156822436@qq.com

果表明，当匹配层厚度为 4 mm 时，样品反射损耗在 12.8 GHz 可以达到–36.3 dB。Zhuo 等[8]采用化学气相沉积方法成功制备出树状结构氧化锌，结果表明，样品厚度为 4 mm 时，最大反射损耗为–27.5 dB，对应的吸收频率为 5.0 GHz。在基体材料中掺入少量其它元素或是化合物，以调整材料的介电常数和磁导率也是提高材料吸波性能的有效途径，Wang 等[9]采用水热法制备了 Ce 掺杂氧化锌，并研究了其电磁特性。结果表明，掺杂 Ce 可以大幅提高 ZnO 的微波吸收性能，–10 dB 以下有效吸收宽带达到 1.8 GHz。Widanarto 等[10]采用化学共沉淀法制备了 Ni 掺杂 ZnO/Al 复合材料，研究了该材料的吸波性能，当厚度为 4.5 mm 时，最大反射损耗为–32.5 dB，对应的吸收频率为 13.6 GHz。

纳米纤维由于独特的形貌结构导致其在电子运输、光学、磁学、电学等方面产生了有别于粉体材料的特异性能，此外，纳米纤维的小尺度效应和在低频下的振荡特性，赋予了其新的吸收通道。因此，纳米纤维成为一种非常有发展前景的高性能、多功能吸收剂，有望实现“薄、宽、轻、强”的综合要求。传统的微纳米纤维制备方法包括纺丝法[11]、模板合成法[12]、相分离法[13]和自组装法[14]。而静电纺丝技术[15]是制备纳米纤维的一种简单易行的手段。目前对于掺杂氧化锌的研究主要集中在磁性能、光学性能以及红外性能，有关过渡金属掺杂对氧化锌电磁参数以及微波吸收性能的影响的报道还很少。Co 是一种典型的过渡金属元素，其二价离子的半径与 Zn 离子半径相差不大，较易掺杂。本研究采用静电纺丝法制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维，着重研究了 Co^{2+} 对目标纤维结构、电磁参数和吸波性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 $Zn_{1-x}Co_xO$(x=0~0.08)纳米纤维的制备 采用分析纯$(CH_3COO)_2Zn·2H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 为原料，按照 $Zn_{1-x}Co_xO$(x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)所要求的化学计量比称取适量原料进行混合。将混合物料溶于一定量的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的混合溶剂中，磁力搅拌 6 h，制得前驱体溶液，其中 PVP 和金属盐的质量分数分别为 6.5%和 9.0%。

将前驱体溶液装入带有不锈钢针头(型号为 23G)的注射器中，在溶液供给速率为 0.2 mL/h、电压为 20 kV 和针头与接收板之间的距离为 20 cm 的实验条件下电纺制备前驱体 $Zn_{1-x}Co_xO$/PVP 纤维。

将上述静电纺丝制得的前驱纳米纤维干燥后置于智能控温箱式电阻炉中，以 1 ℃/min 的升温速率升温至 600 ℃煅烧 2 h，而后随炉冷却至室温，制得目标产物 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维。

1.1.2 $Zn_{1-x}Co_xO$ 粉体的制备 采用分析纯$(CH_3COO)_2Zn·2H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 为原料，按照 $Zn_{1-x}Co_xO$(x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)所要求的化学计量比称取适量原料进行混合。将混合物料溶于蒸馏水中，充分搅拌至完全溶解，得到红褐色透明溶胶；滴加氨水调节 pH=7.0 左右，然后在恒温磁力搅拌器上 75 ℃恒温搅拌，直至形成黏稠状溶胶。将湿溶胶放入智能控温箱式电阻炉中，在相同的煅烧条件下煅烧，最终得到对照用的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 粉体样品。

1.2 样品表征

采用北京普析的 XD6 型多晶 X 射线衍射仪分析样品的物相，Cu 靶(λ=0.154 06 nm)，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA，扫描速率为 4 (°)/min，扫描范围 10°~90°。采用美国 Nicolet 的 Nicolet-380 型 Fourier 变换红外光谱仪进行样品的红外光谱分析。采用日本日立 SU-8010 型场发射扫描电子显微镜表征所制备纤维的微观形貌。采用美国 EDAX 公司 Genesis Apex2 型 X 射线能谱仪对复合纳米纤维的元素组成进行分析。将煅烧产物与石蜡按质量比 1:1 均匀混合后，用模压法压制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2 mm 的环形试样，使用同轴线传输/反射法在 Agilent-N5242A 型矢量网络分析仪上测量样品在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数，应用 metlab8.0 编程计算反射率曲线，并分析吸波性能。

2 结果与讨论

2.1 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的热分解过程(TGA)分析

图 1 为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$/PVP 前驱体纤维的 TGA 曲线。从图 1 可以看出，前驱体复合纤维的热分解过程可以分为以下几个阶段：第 1 阶段是室温至 150 ℃，该温度范围内约有 12%的质量损失，这是前驱体纤维中残留溶剂以及少量表面吸附水的挥发造成的；第 2 阶段是 150 ℃至 360℃，该阶段质量损失为 19.2%，这可能是 PVP 侧链以及无机盐部分分解所致；第 3 阶段是 360 ℃至 600 ℃，对应的 TGA 曲线上出现了一个较大的质量损失台阶，质量损失率为 48.4%，这主要是 PVP 主链以及无机盐完全分解造成的。600 ℃以后，TGA 曲线趋于平稳，说明此时前驱体纤维的有机物和残留溶剂都已完全去

除，无机盐也已全部分解，剩余的为纯的无机氧化物，整个热分解过程失重率约为 79.6%。

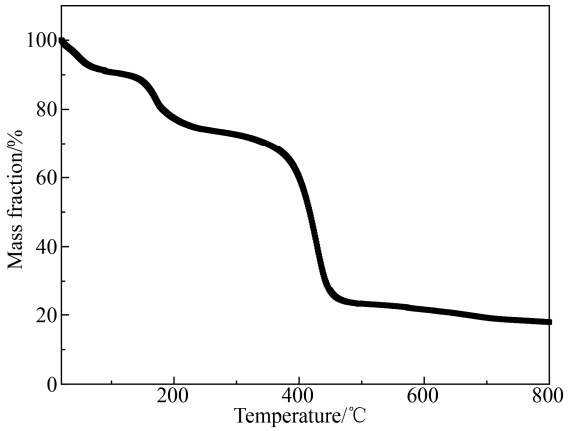


图 1　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$/PVP 前驱体纤维的 TGA 曲线

Fig. 1　TGA curves of as-spun $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$/PVP precursor fibers

2.2　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的物相(XRD)分析

图 2 为 600 ℃煅烧 2 h 得到的 $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0~0.08)纳米纤维的 XRD 谱。从图 2 可以看出，5 条曲线均观察到了强而尖锐的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)衍射峰，与 JCPDS 卡 No.36-1451 一致，说明掺杂后的 ZnO 仍为六方纤锌矿型结构，且结晶良好。掺杂后的样品同样出现 ZnO 的特征衍射峰，无其他杂相峰，这表明 Co^{2+}离子已经掺杂进入 ZnO 的晶格中替代了 Zn^{2+}离子，同时由图 2 还可以观察到掺杂 Co^{2+}的样品的衍射峰有一定程度的红移。由 XRD 数据计算出的各样品的晶粒尺寸和晶胞参数见表 1 所示。从表 1 可以看出，随着 Co^{2+}离子含量的增加，样品的晶格常数逐渐增大，而晶粒尺寸均相应的减小。这是因为 Co^{2+}离子半径(0.065 nm)比

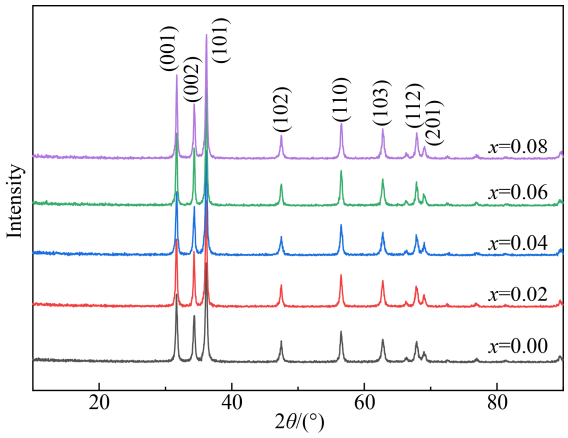


图 2　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers

表 1　样品的晶格常数和晶粒尺寸

Table 1　Lattice constant and grain size of the samples

Sample	Lattice constant/nm		Grain size D/nm
	a=b	c	
x=0	0.325 3	0.520 7	32.53
x=0.02	0.325 4	0.520 7	30.95
x=0.04	0.325 5	0.520 8	29.72
x=0.06	0.325 6	0.520 9	28.49
x=0.08	0.325 7	0.521 2	27.18

Zn^{2+}离子半径(0.074 nm)小，Co^{2+}离子进入到 ZnO 晶格中替代 Zn^{2+}，导致晶格变形，从而使晶粒尺寸减小，而晶格常数增大。

2.3　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的红外光谱(FT-IR)分析

为了进一步表征 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的结构，对 600 ℃煅烧后的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维进行了 FT-IR 测试，如图 3 所示。在 3 432 cm^{-1} 和 1 640 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 O–H 键的伸缩振动和吸附水分子的变形振动，这主要与样品对空气中的水具有一定的吸附作用有关[16]；2 360 cm^{-1} 处的吸收峰为 CO_2 的特征峰，这可以归结为吸附在样品表面的 CO_2 的伸缩振动[17]；445、455、458 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 处的吸收峰代表 Zn–O 的晶格振动[18]，Zn–O 的红外特征吸收峰的位置有较小的变化，这是由于 Zn–O–Co 键的振动导致。除上述峰外，在谱图中基本没有其他吸收峰，进一步说明了前驱 $Zn_{1-x}Co_xO$/PVP 纤维经 600 ℃煅烧后的产物均为单一六方纤锌矿型。

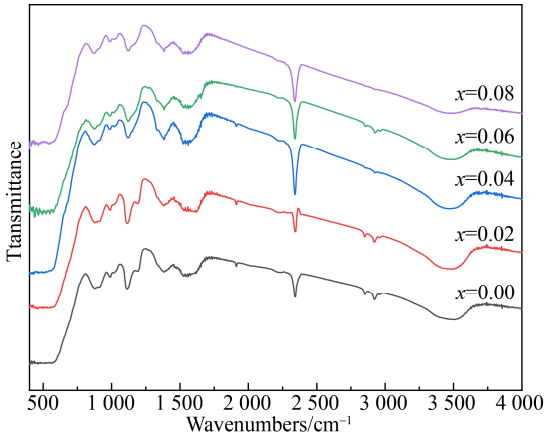


图 3　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的 FT-IR 谱

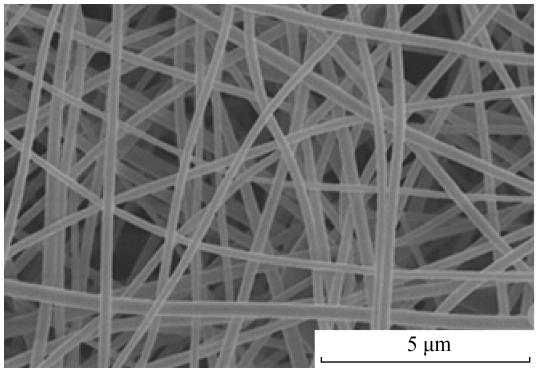
Fig. 3　FT-IR patterns of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers

2.4　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的微观形貌(SEM)分析

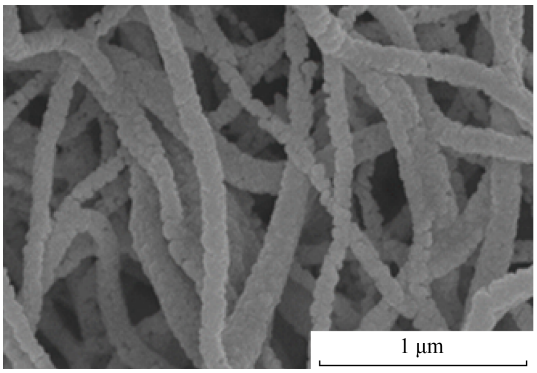
图 4 所示为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$/PVP 前驱体纤维及其 600 ℃煅烧产物的 SEM 照片。从图 4a 可以看出，前驱体纤维具有良好的纤维形貌，表面光滑无粘连，

每根纤维的截面分布均匀，且直径分布较窄，平均直径在 200 nm 左右。图 4b 为 600 ℃煅烧后 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维的 SEM 照片。由图 4b 可知，煅烧后的产物仍保持良好的纤维状形貌，且直径较为均匀，平均直径在 100 nm 左右，远小于煅烧前纤维直径，这是因为纳米纤维中的 PVP 以及有机物会在煅烧过程中被大量选择性烧除。

图 5 为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 复合纳米纤维的 EDS 能谱。由图 5 可以看出，除了来自喷金处理的金谱之外，样品中仅存在 Co、Zn、O，没有引入任何其他杂质，这说明在热处理过程中，无机盐和 PVP 完全分解。从表 2 可知 Co 与 Zn 的摩尔比约为 4%，这说明通过静电纺丝法成功制备出高纯度、无杂质的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维。



(a) Precursor fiber



(b) Nanofiber sintered at 600 ℃

图 4　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofibers

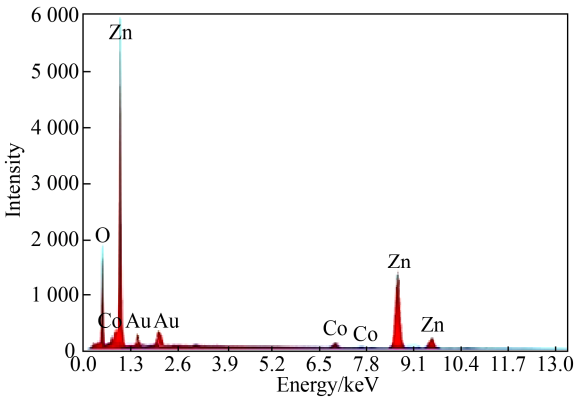


图 5　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维的 EDS 能谱

Fig. 5　EDS spectrum of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofiber

表 2　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维 EDS 元素分析

Table 2　EDS elemental analysis of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofiber

Element	Mole fraction/%
O	30.72
Co	2.55
Zn	66.73

2.5　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的电磁特性分析

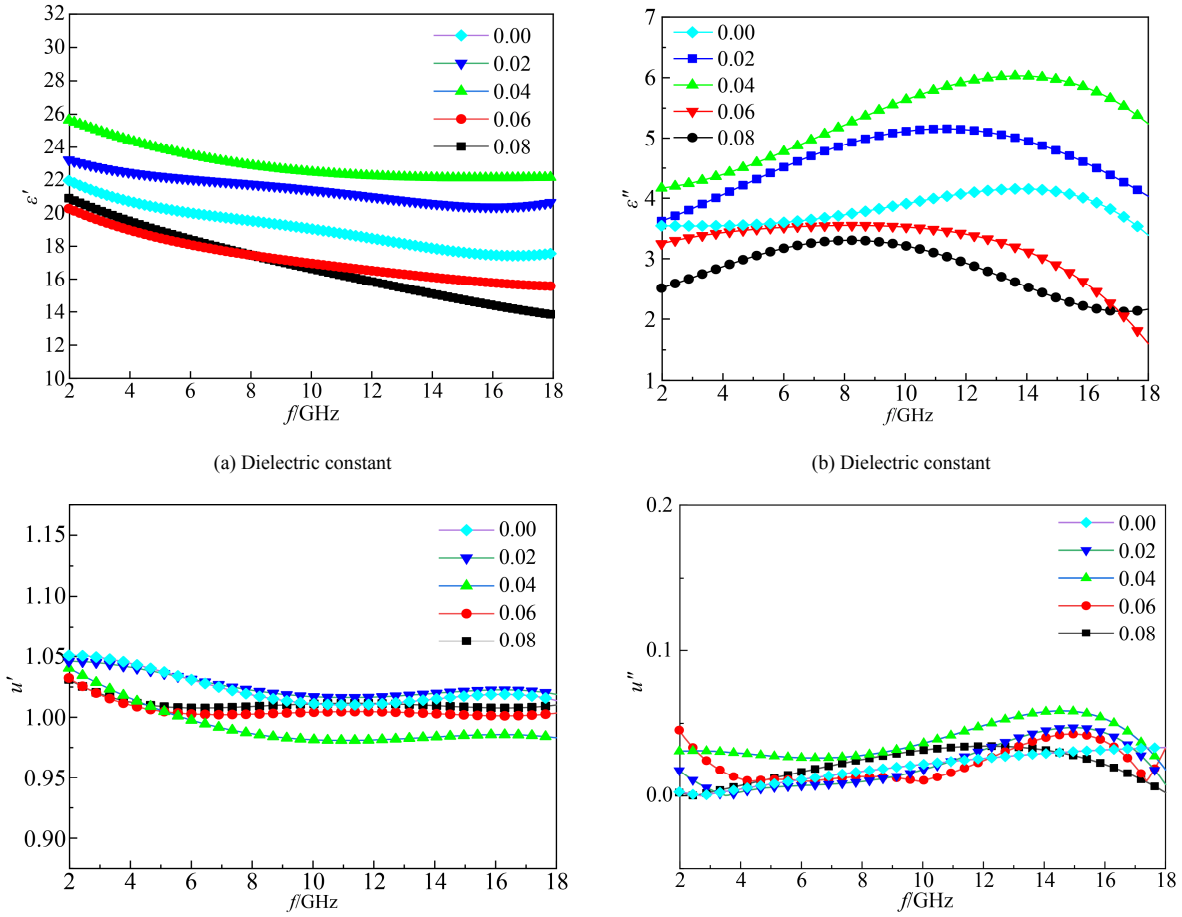
复介电常数和复磁导率是决定材料微波吸收特性的重要参数，其虚部和实部分别代表材料对入射电磁波能量的损耗和储存能力[19]。图 6 为 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维电磁参数随频率变化曲线。从图 6a 和图 6b 可以看出，随着微波频率的升高，介电常数实部 ε'值逐渐减小，而虚部ε''值先增大后减小。此外，ε'和ε''曲线均出现一些小幅波动，该现象应该是样品中邻近 Co^{2+}与 Zn^{2+}间的空间电荷极化以及固有偶极子取向极化等因素共同作用造成的。与纯 ZnO 纳米纤维相比，Co^{2+}的引入对 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的复介电常数产生明显影响，样品的ε'和ε''值随着 Co 含量的增加在 2~18 GHz 频率范围内先增加后减少，原因可能是：当 Co^{2+}含量较少时，Co^{2+}通过取代方式进入 ZnO 的晶格结构中，使其晶体中自由电子的浓度增加，电导率升高，因此ε'和ε''值增加，但是随着掺杂浓度的增加，过量的 Co^{2+}只能存在于晶格间隙内，导致晶格变形，形成缺陷，使其电阻率增大[20–21]。根据自由电子理论[21]：

$$\varepsilon'' \approx 1/(2\pi\varepsilon_0\rho f) \quad (1)$$

式中：ρ为材料的电阻率；ε_0 为真空介电常数；f 为电磁波的频率。由于样品的电阻率升高，故其介电常数虚部ε''值也会减小

由图 6c 和图 6d 可见，5 个样品表现出相似的频散特征，Co^{2+}掺杂对样品复磁导率的实部 μ'和虚部 μ''没有明显影响，并且它们的 μ'和μ''值总体上都比较小，μ'值大约在 0.97~1.05 之间。而μ''值在 0~0.1 之间。尽管各样品的复磁导率虚部μ''值较小，但是可以观察到μ''曲线在高频段有一个谐振峰。一般来说，磁性材料的磁损耗主要来自磁滞损耗、涡流损耗、畴壁共振和自然共振[19, 21–22]。磁滞损耗源于不可逆磁化，在弱磁场中可以忽略不计[23]，畴壁共振通常发生在低频波段(MHz)也可忽略不计，因此复合纳米纤维磁损耗主要来自涡

流损耗和自然共振。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。图 7 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。说明此频段内磁损耗主要来源于涡流损耗。



(a) Dielectric constant　　(b) Dielectric constant

(c) Magnetic permeability　　(d) Magnetic permeability

ε′ and ε″ are real part and imaginary part of dielectric constant respectively; u′ and u″ are real part and imaginary part of magnetic premeability respectively.

图 6　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维电磁参数随频率变化曲线

Flg. 6　Frequency dependence of electromagnetic parameters for $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers

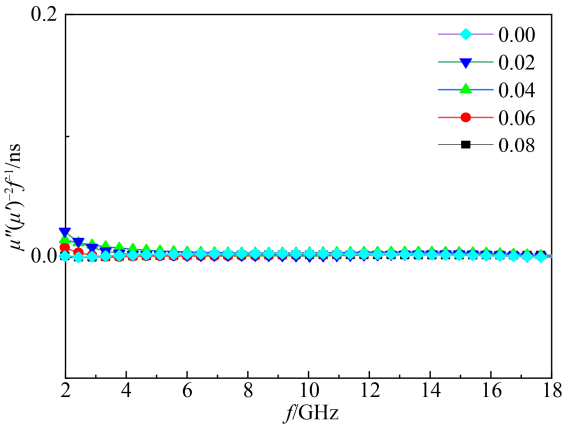


图 7　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$值与频率的关系

Flg. 7　Value of $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ for $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers *versus* frequency

材料吸收电磁波的主要机制是介电损耗和磁损耗[24]。为了研究样品在 2～18 GHz 频率范围内的损耗机制，图 8 给出了复合纳米纤维介电损耗正切($\tan\delta_e=\varepsilon''/\varepsilon'$)和磁损耗正切($\tan\delta_m=\mu''/\mu'$)随频率变化的曲线。由图 8 可知，各样品的介电损耗正切和磁损耗正切随频率变化情况与ε''和μ''变化情况相似。且样品的介电损耗正切值在整个测试频率范围内均大于磁损耗正切值，这说明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 复合纳米纤维的电磁损耗机制以介电损耗为主。介电损耗主要来自于离子极化、电子极化、界面极化和偶极极化，在微波范围范围内，离子极化和电子极化对微波吸收几乎没有贡献[21]。因此，$Zn_{1-x}Co_xO$ 复合纳米纤维的介电损耗主要来自界面极化和偶极极化。

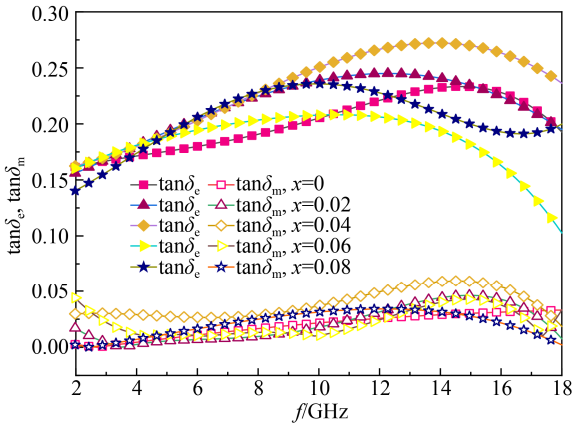


图 8　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的介电损耗正切和磁损耗正切随频率变化的曲线

Fig. 8　Dielectric loss tangent and magnetic loss tangent of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers

2.6　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维的微波吸收分析

材料的微波吸收性能可用其反射损耗(R_L)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[25]：

$$Z_{in}=\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}\tan\left[j(2\pi fd/c)\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}\right] \quad (2)$$

$$R_L(\mathrm{dB})=20\lg\left|(Z_{in}-1)/(Z_{in}+1)\right| \quad (3)$$

式中：Z_{in} 为吸波体的微波入射阻抗；μ_r, ε_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 9 为 $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维在 2 mm 厚度时反射率随频率变化的曲线。由图 9 可见，掺杂 Co^{2+}样品反射损耗明显大于未掺杂 Co^{2+}样品，且随着钴含量的增加，吸收峰的位置先向低频后向高频方向移动，这可能与介电常数随 Co 含量增加先增大后减小有关。当 x=0.06 时，样品具有最低反射损耗值为 –36.4 dB；x=0.04 时，样品吸收效果最佳，在频率为 8.2 GHz 时，最低反射率达–30.6 dB，低于–10 dB 的吸收频带为 6.7~9.7 GHz，带宽达到 3 GHz。图 10 为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维在不同厚度时反射率随频率变化的曲线图。从图 10 可以看出，该样品随匹配厚度的增加，最低反射率向低频方向移动，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(4)的反比关系，也称为 1/4 波长模型[26]。

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

式中：t_m 为吸波体厚度；f_m 为电磁波频率；ε_r 为材料的相对介电常数；μ_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(4)相一致。此外，在 8 GHz 以下的最佳匹配厚度为 3.5 mm，在此厚度下吸波性能优良：最低反射率为 –44 dB，对应的吸收频率为 5.5 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 4.9~6.4 GHz，带宽为 1.5 GHz。

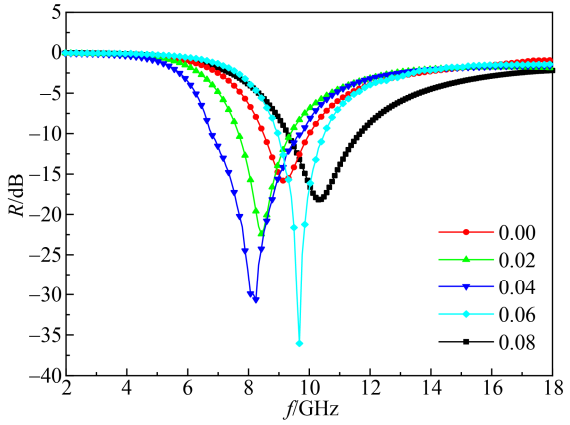


图 9　$Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维反射损耗随频率变化曲线

Fig. 9　Curves of reflection loss *versus* frequency of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanofibers

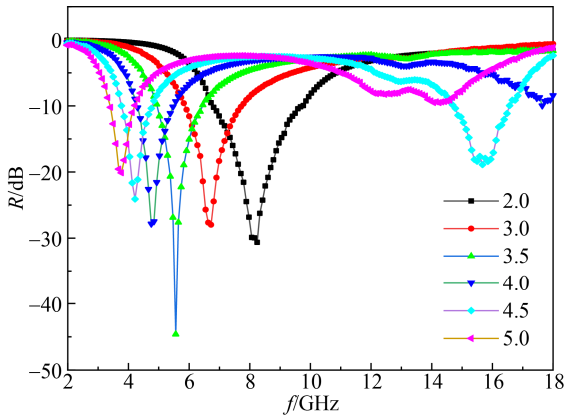


图 10　不同厚度 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维的反射损耗曲线

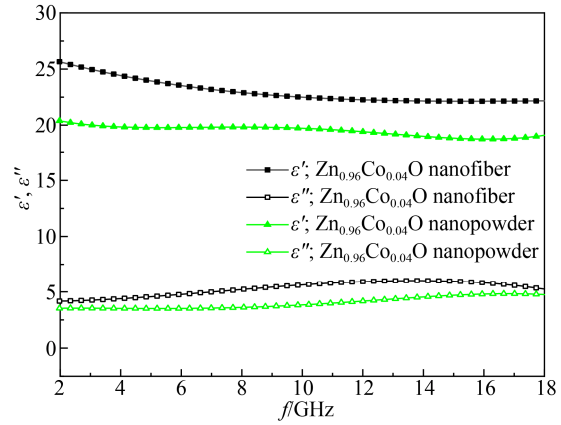
Fig. 10　Reflection loss curves of different thickness $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofibers

2.7　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维与 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体微波吸收对比

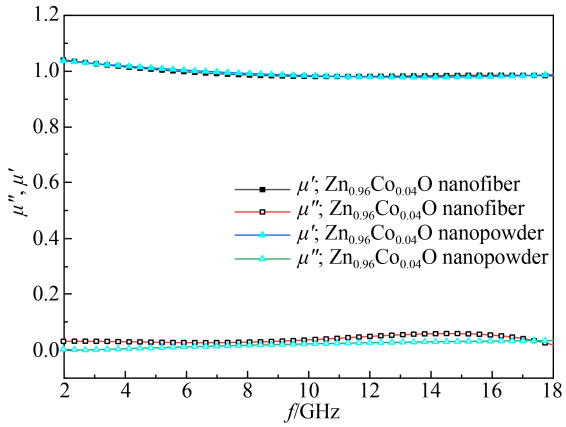
图 11 为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维与 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数。图 11a 和图 11b 显示 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维的复介电常数实部ε'和虚部ε''值都明显高于 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体,而复磁导率的实部 μ'和虚部μ''差别不大。$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维具有较高的介电常数的原因可能是：纤维样品具有独特的网络结构，电子在外加电场的作用下定向移动，在网格结构中形成微电流，提高其导

电性；此外，纤维网络结构会使电子传导过程中的迟滞效应[27]增强，使微电流在传导过程中发生损耗，使其可能具有一定的电导损耗[28]。因此使 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维具有更强的介电损耗特性。介电损耗正切角的变化曲线更加说明了 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维具有较强的的介电损耗能力，如图 12 所示。

图 13 为 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维与 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体在 2 mm 厚度时反射率随频率变化的曲线。从图 13 可以看出，$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体最低反射率为 –18.2 dB，对应的吸收频率为 10.3 GHz，低于–10 dB 的吸收频带为 9.3~11.7 GHz，带宽达到 2.4 GHz。比较两种样品可以发现，纤维状样品具有较好的微波吸收性能，其原因是：纤维网络传导结构会使电子传导过程中的迟滞效应增强，使其发生电导损耗，增强了对微波的损耗；纤维网络状形貌具有较强的各向异性，使其畴壁位移阻尼增大，有利于对电磁



(a)



(b)

图 11　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维与 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体电磁参数随频率变化曲线

Fig. 11　Curves of electromagnetic parameters of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofibers and $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ powder with frequency

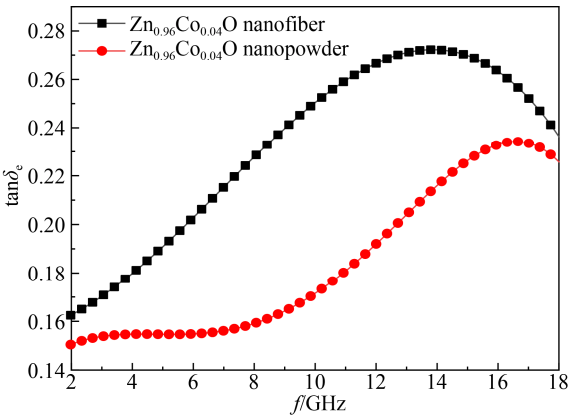


图 12　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维与 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体介电损耗正切随频率变化的曲线

Fig. 12　Curves of dielectric loss tangent *versus* frequency of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofibers and $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ powder

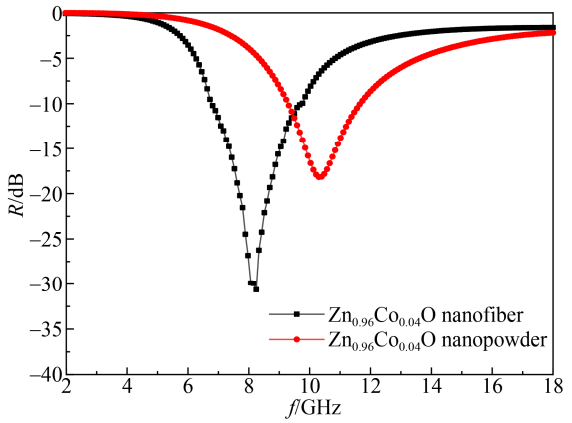


图 13　$Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维和 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体反射损耗随频率变化曲线

Fig. 13　Curves of reflection loss *versus* frequency of $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ nanofibers and $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ powders

波的损耗；电磁波在纤维间会进行多次散射，产生交叉极化，使损耗加强[29]。

3　结论

1) 采用静电纺丝法结合热处理技术制备了平均直径在 200 nm 左右的前驱 $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0~0.08) 复合纳米纤维，经 600 ℃煅烧后，均生成了六方纤锌矿型结构 $Zn_{1-x}Co_xO$ 复合纳米纤维。

2) $Zn_{1-x}Co_xO$ 纳米纤维对电磁波的吸收主要来自介电损耗。当匹配层厚度为 2 mm，x=0.04 时，样品吸收效果最佳，在频率为 8.2 GHz 时，最低反射率达–30.6 dB，低于–10 dB 的吸收频带为 6.7~9.7 GHz，带宽达到 3 GHz。

3) $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 纳米纤维吸波性能优于 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 粉体。原因一方面是纤维网络传导结

构会使电子传导过程中的迟滞效应增强，使其发生电导损耗，增强了对微波的损耗；另一方面是纤维网络状形貌具有较强的各向异性，使其畴壁位移阻尼增大，有利于对电磁波的损耗；同时，电磁波在纤维间会进行多次散射，产生交叉极化，使损耗加强。

参考文献:

[1] HWANG E S, KIM J S, JEON S M, et al. $In_2Ga_2ZnO_7$ oxide semiconductor based charge trap device for NAND flash memory[J]. Nanotechnology, 2018, 29(15): 155203.

[2] ZHOU X, CHENG X, ZHU Y, et al. Ordered porous metal oxide semiconductors for gas sensing[J]. Chin Chem Lett, 2018(3): S1001841717302255.

[3] 陈新亮, 陈莉, 周忠信, 等. Cu_2O/ZnO 氧化物异质结太阳电池的研究进展[J]. 物理学报, 2018, 67(11).
CHEN Xinliang, CHEN Li, ZHOU Zhongxin, et al. J Acta Phys Sin (in Chinese), 2018, 67(11).

[4] 廖润钱, 钱海霞, 曾燮榕, 等. 用于光催化的金属氧化物多孔材料的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 54–62, 67.
LIAO Runqian, QIAN Haixia, ZENG Xierong, et al. J Mater Rep (in Chinese), 2018, 32(S1) :54–62, 67.

[5] 刘增伟, 杨希, 孙杰, 等. 二氧化锡基气敏材料研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 32–38.
LIU Zengwei, YANG Xi, SUN Jie, et al. J Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(S1): 32–38.

[6] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. J Appl Phys, 2005, 98(4): 11–1.

[7] ZHAO B, GANG S, FAN B, et al. Preparation and microwave absorption of porous hollow ZnO by CO_2 soft-template[J]. Adv Powder Technol, 2014, 25(6): 1761–1766.

[8] ZHUO R, WANG Y, YAN D, et al. One-step synthesis and excellent microwave absorption of hierarchical tree-like ZnO nanostructures[J]. Mater Lett, 2014, 117(1): 34–36.

[9] WANG Z F, ZHANG Y H, MAO J, et al. Study on cerium doped flower-like zno microcrystaline preparation and its microwave absorbing properties[J]. Adv Mater Res, 2014, 834–836: 12–17.

[10] SHU R, XING H, CAO X, et al. Preparation, microwave absorption and infrared emissivity of Ni-doped ZnO/Al powders by Coprecipitation method in the GHz range[J]. Nano, 2016, 11(04): 1650047.

[11] ONDARÇUHU T, JOACHIM C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns[J]. Eur Phys Lett, 2007, 42(2): 215.

[12] FENG L, LI S, LI H, et al. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(7): 1221.

[13] MA P X, ZHANG R. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix[J]. J Biomed Mater Res, 1998, 46(1): 60–72.

[14] LIU G J, DING J F, QIAOL J, et al. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoylethyl methacrylate) nanofibers Preparation, characterization, and liquid crystalline properties[J]. Chem-A Eur J, 1999, 5(9): 2740–2749.

[15] PONHAN W, MAENSIRI S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite ($CuFe_2O_4$) nanofibers[J]. Solid State Sci, 2009, 11(2): 179–184.

[16] 李俊寿, 石随林, 赵芳, 等. SnO_2/Zn_2SnO_4 纳米结构的制备及光谱性质[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(S1): 6–9.
LI Junshou, SHI Suilin, ZHAO Fang, et al. J Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2013, 42(S1): 6–9.

[17] 闫军, 崔海萍, 游毓聪, 等. 无机阴离子掺杂对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S1): 873–875.
YAN Jun, CUI Haiping, YOU Shucong, et al. J Rare Metal Mate Eng (in Chinese), 2007, 36(S1): 873–875.

[18] 韩维业, 赵天晨, 马瑞廷. 钴离子掺杂对纳米 ZnO 结构和性能的影响[J]. 沈阳理工大学学报, 2017(6): 10–13.
HAN Weiye, ZHAO Tianchen, MA Ruiting. J Shenyang Ligong University (in Chinese), 2017(6): 10–13.

[19] RONG Q, DU Y, YING W, et al. Rational design of yolk-shell C@C microspheres for the effective enhancement in microwave absorption[J]. Carbon, 2016, 98: 599–606.

[20] 李会会. 掺杂 ZnO 粉体的制备和红外发射率的研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
LI Huihui. Preparation and infrared emissivity of Doped ZnO powders (in Chinese, dissertation). Xi an: Xidian University, 2014.

[21] 李亚林. 金属离子掺杂纳米氧化锌的制备及其光催化性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
LI Yalin. Preparation of metal ion doped nano-zinc oxide and its photocatalytic activity (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2009.

[22] WEN F S, ZHANG F, XIANG J Y. Manipulating magnetic anisotropy of the ultrathin Co_2FeAl full-Heusler alloy film via growth orientation of the Pt buffer[J]. J Magn Magn Mater, 2013, 343: 281–285.

[23] 张雪珂, 向军, 吴志鹏, 等. Co 含量对轻质微波吸收剂 C/Co 纳米纤维吸波性能的影响[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1299–1307.
ZHANG Xueke, XIANG Jun, WU Zhipeng, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 32(12): 1299–1307.

[24] RONG Q, DU Y, YING W, et al. Rational design of yolk-shell C@C microspheres for the effective enhancement in microwave absorption[J]. Carbon, 2016, 98: 599–606.

[25] WANG T, WANG H, CHI X, et al. Synthesis and microwave absorption properties of Fe-C nanofibers by electrospinning with disperse Fe nanoparticles parceled by carbon[J]. Carbon, 2014, 74(8): 312–318.

[26] XU H, SUN W, QIU X, et al. Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ni-doped ZnO nanofibers[J]. Journal of Mater Sci Mater Electron, 2016, 28(3): 1–9.

[27] DENG Y, LING Z, SHEN B, et al. Microwave characterization of submicrometer-sized nickel hollow sphere composites[J]. J Appl Phys, 2006, 100(1): 14304.

[28] 程磊. 一维氧化锌的制备及其吸波性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
CHENG Lei. Preparation of one-dimensional zinc oxide and its absorbing properties (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

[29] 张飒, 王建江, 赵芳, 等. 静电纺丝技术制备吸波材料的研究现状与进展[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 2067–2073.
ZHANG Sa, WANG Jianjiang, ZHAO Fang, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2018, 49(2): 2067–2073.