

# 细菌纤维素@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的 制备与电磁屏蔽性能

李 桢<sup>1</sup>, 马忠雷<sup>2\*</sup>, 康松磊<sup>1</sup>, 景佳瑶<sup>1</sup>, 石 林<sup>1</sup>, 李运涛<sup>1\*</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西北工业大学 化学与化工学院, 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 陕西 西安 710129)

**摘要:** 采用原位共沉淀法将磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子负载到细菌纤维素 (BC) 表面上制得 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散液, 以银纳米线 (AgNWs) 为导电填料, 采用两步真空辅助抽滤法制得了具有磁性导电层级结构的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。通过 SEM、TEM、FTIR、XRD 对复合薄膜的微观结构进行了表征。对 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的导电性能、电磁屏蔽性能和力学性能进行了测试。结果表明, 当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 制得的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的总电磁屏蔽效能可达 56 dB。AgNWs 与 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 基体之间良好的界面相互作用使 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜具有优异的力学性能, 其拉伸强度和断裂伸长率最高分别为 84.6 MPa 和 4.05% (AgNWs 面积含量为 0.8 g/m<sup>2</sup>)。BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜自身的层级结构与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 AgNWs 的电磁双损耗协同作用赋予其优异的电磁屏蔽性能。

**关键词:** 细菌纤维素; 银纳米线; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子; 层级结构; 电磁屏蔽性能; 功能材料

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1162-09

## Preparation and electromagnetic shielding properties of bacterial cellulose@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films

LI Zhen<sup>1</sup>, MA Zhonglei<sup>2\*</sup>, KANG Songlei<sup>1</sup>, JING Jiayao<sup>1</sup>, SHI Lin<sup>1</sup>, LI Yuntao<sup>1\*</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Polymer Science and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, Shaanxi, China)

**Abstract:** BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersion was firstly prepared by loading magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles onto the surface of bacterial cellulose (BC) through *in-situ* co-precipitation method, based on which hierarchical BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film with magnetic and conductive performances was successfully fabricated via a two-step vacuum assisted filtration method using silver nanowires (AgNWs) as conductive filler. The microstructures of composite films were characterized by SEM, TEM, FTIR and XRD analyses. And the conductive, electromagnetic shielding and mechanical properties of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films were further explored. The results showed that the BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film with AgNWs unit area content of 1.8 g/m<sup>2</sup> had an electromagnetic interference shielding effectiveness of 56 dB. Moreover, the composite film exhibited outstanding mechanical properties due to the good interface interaction between AgNWs and BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> matrix. The tensile strength and elongation at break could reach a maximum of 84.6 MPa and 4.05% (AgNWs unit area content was 0.8 g/m<sup>2</sup>), respectively. The synergistic effect of its own hierarchical structure with double electromagnetic loss of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and AgNWs gave BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film

收稿日期: 2021-10-29; 定用日期: 2022-03-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211110

基金项目: 国家自然科学基金 (51903145); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (D5000210627)

作者简介: 李 桢 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1151519350@qq.com。联系人: 马忠雷 (1987—), 博士, 副教授, 硕士生导师, E-mail: mazl@nwpu.edu.cn; 李运涛 (1965—), 男, 教授, E-mail: liyt@sust.edu.cn。

excellent electromagnetic shielding properties.

**Key words:** bacterial cellulose; silver nanowire; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles; hierarchical structures; electromagnetic shielding properties; functional materials

随着航空航天、5G 通讯和柔性可穿戴电子设备等高集成化、高密度化和高功率化的快速发展,由电磁波引起的电磁干扰和人体辐射问题日益突出。因此,需要设计开发高效电磁屏蔽材料以保障 5G 信息传输和可穿戴电子设备的可靠运行,并维护人体健康<sup>[1-3]</sup>。

传统电磁屏蔽材料如金属及其复合材料存在密度高、柔性低、易腐蚀和难加工等缺点,严重限制了该材料在柔性可穿戴电子设备中的应用<sup>[4-5]</sup>。聚合物基电磁屏蔽复合材料因质轻、良好的加工成型性及电磁屏蔽性能可调等优点成为研究的热点<sup>[6-8]</sup>。然而,目前研究所采用的聚合物基体多来自不可再生的化石原料,且难以生物降解,因此造成资源浪费且与绿色可持续发展的理念相悖<sup>[9]</sup>。细菌纤维素(BC)是一种由微生物发酵生成的一维纤维素材料,具有高比表面积、优异的力学性能和良好的生物相容性等优点,可作为电磁屏蔽材料的柔性高强基底<sup>[10-13]</sup>。但 BC 不具有导电性和磁性,电磁屏蔽能力很低,需要引入导电高分子或纳米粒子以增强其与电/磁场的相互作用,从而提升电磁屏蔽效能<sup>[14-15]</sup>。银纳米线(AgNWs)是一种具有纳米尺度一维结构的金属线,具有比表面积高,导电、导热性能以及耐弯折性能好等优点,在柔性电子器件和电磁屏蔽领域发挥着独特的应用优势<sup>[16]</sup>。

要达到理想的电磁屏蔽性能,通常需要较高填充量的导电或磁性填料,这导致复合材料的力学性能和可加工性下降。研究表明,通过将磁性材料与导电纳米材料相结合,利用磁损耗与导电损耗的协同作用能够有效增强电磁波衰减,从而达到高效电磁屏蔽的目的<sup>[17-19]</sup>。JIA 等<sup>[20]</sup>将二维导电 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 片层和磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子引入芳纶纳米纤维(ANFs)制得 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ANFs 复合薄膜,在磁损耗和导电损耗的协同作用下,复合薄膜在 31 μm 的厚度下电磁屏蔽效能(EMI SE)达到 39.1 dB。因此,将磁性导电纳米材料相结合构筑电磁多元复合结构是提高电磁屏蔽效能的有效途径。

本文采用简便高效的原位共沉淀法和两步真空辅助抽滤法,设计开发了一种层级结构 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。AgNWs 和 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分别作为高效导电层和磁性高性能聚合物增强层,使电磁屏蔽复合薄膜兼具优异的力学性能、高电导率等特性。磁性导电层级结构设计使复合薄膜呈现“吸收-反射-吸收”损耗机制,减少了由电磁波直接反射引

起的二次污染<sup>[21]</sup>。研究了复合薄膜的微观形貌、力学性能和电磁屏蔽效能。该方法制备工艺简便,为制备低填充、高柔性聚合物电磁屏蔽材料提供了思路与方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

BC, 分析纯,桂林奇宏科技有限公司;六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四水合氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP K88),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;二水合氯化铜(CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,化学纯)、溴化钠(NaBr,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),分析纯,上海泰坦股份有限公司;乙二醇(EG)、乙醇,分析纯,广东光华科技有限公司。

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪、D8 QUEST 型 X 射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;VersaLab 型多功能振动样品磁强计,美国 Quantum Design 公司;FEI Verios 460 型高分辨场发射扫描电子显微镜、FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司;ST2258C 型四探针电阻率测试仪,苏州晶格电子有限公司;ZVR4 型矢量网络分析仪,德国 Rohde & Schwarz 公司;AI-7000-NGD 型万能力学试验机,高特威尔有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 AgNWs 分散液的制备

通过多元醇法<sup>[22]</sup>制备 AgNWs。以乙二醇为还原剂,将 Ag<sup>+</sup>还原成 Ag,并引入不同成核剂以控制 AgNWs 的生长。量取 25 mL 乙二醇和 0.4 g PVP K88(相对分子质量约为 1300000)倒入 100 mL 三口烧瓶中,在 170 °C 下以 1000 r/min 磁力搅拌 30 min 得到均匀混合溶液。将 0.1 mL CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(0.01 mol/L)和 0.1 mL FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.004 mol/L)加入 0.8 mL 乙二醇溶液中,并转移至三口烧瓶中混合均匀。再将 10 mL AgNO<sub>3</sub>(0.35 mol/L)和 NaBr(0.002 mol/L)的乙二醇溶液加入反应体系中,5 min 后停止搅拌,170 °C 下反应 40 min。反应结束后,将混合体系冷却至室温,将所得的产物经无水乙醇洗涤、抽滤得到较为纯净的 AgNWs(用无水乙醇冲洗仅能洗去过量的 PVP K88 和 Ag 纳米颗粒,AgNWs 的表面仍

会包覆部分 PVP K88, PVP K88 的存在有助于防止 AgNWs 的氧化并且有利于提高 AgNWs 在乙醇中的分散性)。AgNWs 产率约为 27.32%, 将 AgNWs 重新超声分散在无水乙醇中, 制得质量浓度为 2 g/L 的 AgNWs 分散液, 密封保存。

### 1.2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子制备

称量 0.0156 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 与 0.0425 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O [ $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 2$ ] 加入三口烧瓶中, 加入 10 mL 去离子水溶解。待水浴锅升温至 70 °C, 将 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液滴入烧瓶中并搅拌, 用 pH 试纸测试混合溶液的 pH 至 12~13, 反应 30 min。借助磁铁, 倒去上清液, 即可得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子。

### 1.2.3 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散液的制备

将 10 g BC 加入 15 mL 去离子水中, 超声分散均匀后得到 BC 悬浮液, 将 BC 悬浮液加入三口烧瓶中于 50 °C 的水浴锅中机械搅拌 30 min; 称取 0.0156 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 与 0.0425 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O [ $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 2$ ] 配制成 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 混合溶液, 将其分散于 BC 悬浮液中, 在氮气氛围下搅拌 10 min; 配制 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液匀速加入混合液中, 将混合液的 pH 调至 12~13, 继续搅拌 30 min 后停止。将温度升高至 70 °C, 保温 1 h, 使磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子负载到 BC 表面, 得到 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散液。

### 1.2.4 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的制备

BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的制备示意图如图 1 所示。将 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分散液倒入砂芯抽滤器中, 以孔径为 0.22 μm 的尼龙微孔滤膜衬底进行第一次真空辅助抽滤, 20 min 后, 再将 AgNWs 分散液倒

入抽滤器中进行第二次真空辅助抽滤。抽滤 40 min 后得到 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 湿凝胶。将 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 湿凝胶转移至两块玻璃板中间, 并在玻璃板上放置重物 (1 kg), 放置在 55 °C 真空烘箱中干燥热压 12 h 得到 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。以 AgNWs 为导电填料, BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为基体层, 将 AgNWs 负载在上面, 在真空压力下, AgNWs 沉降在湿弹性 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层上, 制得 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。干燥时 BC 起到胶黏剂作用, 可将 AgNWs 紧密粘接在一起。通过调控加入 AgNWs 分散液的体积, 制得系列 AgNWs 面积含量为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.8 g/m<sup>2</sup> 的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。此外, 通过一步真空辅助抽滤法制备了不含 AgNWs 的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜作为对比。经螺旋测微仪 5 次测量 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 的复合薄膜厚度约为 60 μm。

### 1.2.5 BC/AgNWs 复合薄膜的制备

将 10 g BC 加入到 15 mL 去离子水中, 超声分散均匀后得到 BC 悬浮液。将 BC 悬浮液倒入砂芯抽滤器中, 以孔径为 0.22 μm 的尼龙微孔滤膜衬底进行第一次真空辅助抽滤, 40 min 后, 再将 AgNWs 分散液倒入砂芯抽滤器中进行第二次真空辅助抽滤。抽滤 40 min 得到 BC/AgNWs 湿凝胶, 将湿凝胶转移至两块玻璃板间, 在玻璃板上放置重物, 并置于 55 °C 真空烘箱中干燥热压 12 h 得到 BC/AgNWs 复合薄膜。通过调控加入 AgNWs 分散液的体积, 制得系列 AgNWs 面积含量为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.8 g/m<sup>2</sup> 的 BC/AgNWs 复合薄膜。

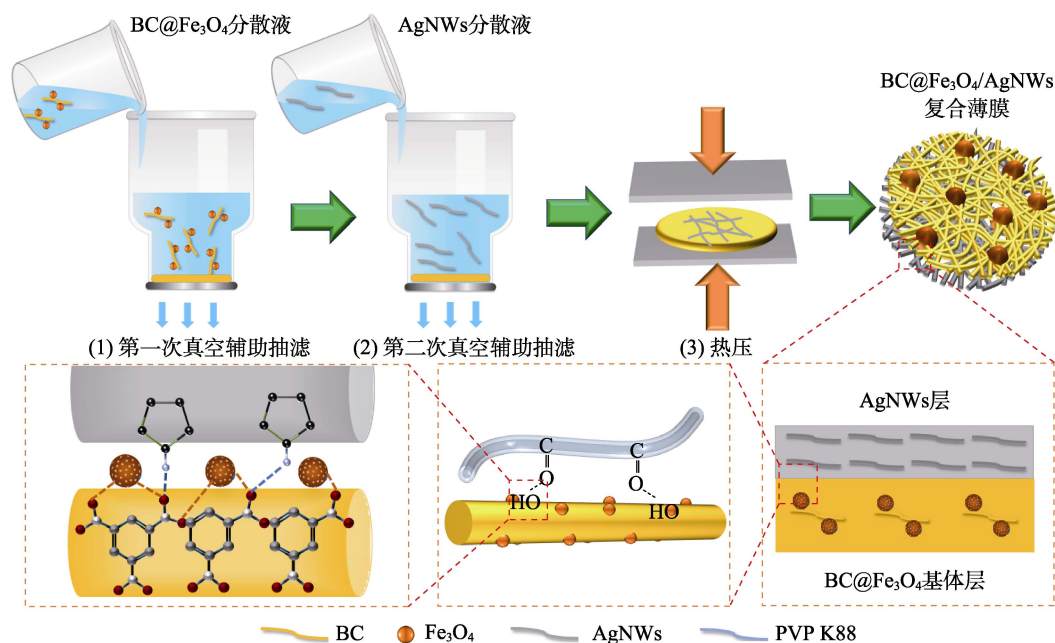


图 1 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration for fabrication of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film

### 1.3 结构表征与性能测试

FTIR: 采用溴化钾压片法, 测试前将所有样品在 120 °C 烘箱中烘干。XRD 测定条件: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~90°。四探针电阻率测试仪测定条件: 对 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的方阻进行采点测试, 随机在样品上采取 5 个以上区域, 记录并求平均值。电磁屏蔽性能测试: 利用波导法<sup>[24]</sup>测试样品在 X 波段上 (8.2~12.4 GHz) 的电磁屏蔽性能。力学性能测试: 采用拉力机测定样品的力学性能, 规定为 50 N 负荷及 5 mm/min 的拉伸速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgNWs 的微观形貌表征

图 2a、b 分别为 AgNWs 的 SEM 和 TEM 图。可以看出, AgNWs 的表面较光滑, 平均直径约为 100 nm, 平均长度约为 20 μm, 长径比约为 200。图 2a 的插图 of AgNWs 分散液的数码照片, 使用激光笔照射分散液, 可观察到在 AgNWs 分散液中有明显的光路, 产生丁达尔效应<sup>[22]</sup>, 说明 AgNWs 在去离子水中具有良好的分散性。

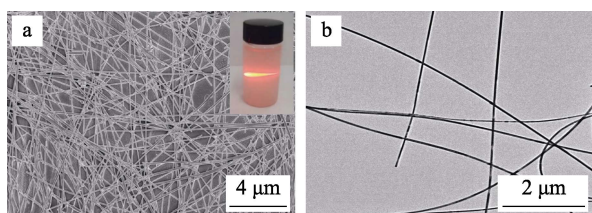


图 2 AgNWs 的 SEM (a) 和 TEM (b) 图  
Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of AgNWs

图 3 为 AgNWs 的 XRD 谱图。在  $2\theta=38.22^\circ$ 、 $44.54^\circ$ 、 $64.64^\circ$ 、 $77.56^\circ$  和  $82.35^\circ$  处出现 5 个特征衍射峰, 分别对应金属 Ag 面心立方结构的 (111)、

(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面<sup>[23]</sup>, 除 5 个特征衍射峰外无其余杂峰, 这与 Ag 晶体的 JCPDF (04-0783) 卡片一致, 表明成功合成了 AgNWs。

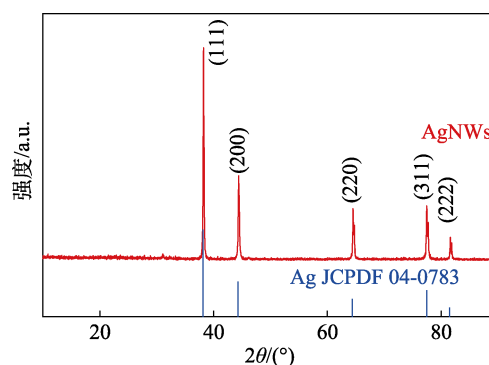


图 3 AgNWs 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD pattern of AgNWs

### 2.2 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的微观形貌表征

图 4a、b 分别是 BC 和 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 SEM 图。可以看出, BC 呈现一维纳米纤维状结构, 直径为 50~100 nm, 且纤维表面较为光滑。BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 整体上保留了 BC 的纤维骨架, 表面较为粗糙, 形成明显的纳米颗粒结构, 说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒已成功通过原位共沉淀法负载于 BC 表面。

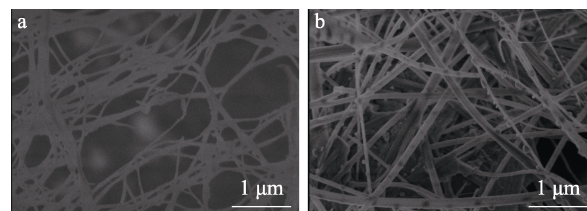


图 4 BC (a) 和 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) 的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of BC (a) and BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b)

图 5a、a'、a''、b 分别是 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合薄膜的数码照片及不同放大倍数的表面与断面 SEM 图。

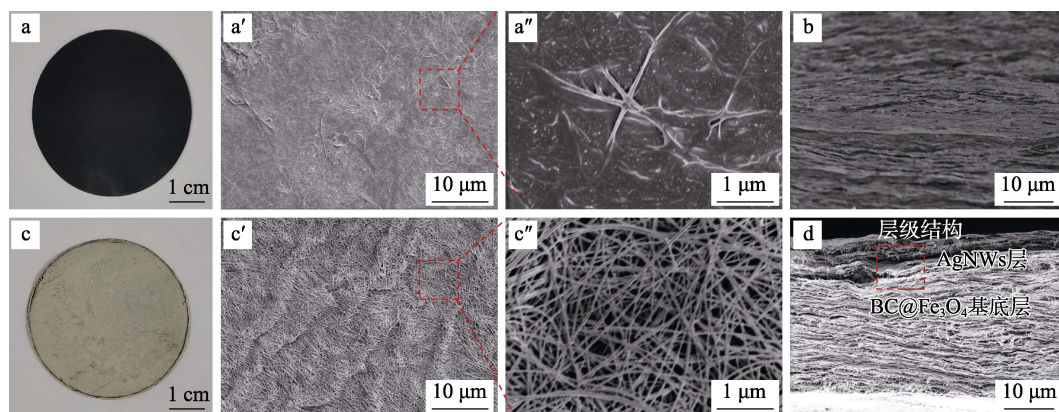


图 5 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合薄膜的照片 (a) 及表面 (a'、a'') 与断面 (b) SEM 图; BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的照片 (c)、表面 (c'、c'') 与断面 (d) SEM 图

Fig. 5 Photo (a), SEM images of surface (a', a'') and section (b) of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite film; Photos (c), surface (c', c'') and section (d) of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的引入使原本白色透明的 BC 膜呈现出棕黑色。BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜呈现出较为光滑的表面形态(图 5a'), 从复合薄膜的断面 SEM 图(图 5b) 可以看出, BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜断面呈现均匀层状微观结构。图 5c、c'、c''、d 是 AgNWs 面积含量为  $1.8 \text{ g/m}^2$  的 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的数码照片及表面与断面 SEM 图。可以发现, BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的上表面呈现白色金属光泽, AgNWs 之间相互连接形成高效导电网络。复合薄膜呈现出由 AgNWs 导电层和磁性 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  基体层组成的层级结构。

图 6a 是 BC 和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜的 XRD 谱图。BC 在  $2\theta=14.6^\circ$ 、 $16.7^\circ$  和  $22.8^\circ$  处出现 3 个强度不同的衍射峰, 分别对应 (1 $\bar{1}$ 0)、(110) 和 (200) 晶面, 与纤维素 I 型 JCPDF (00-050-2241) 卡片一致, 表明 BC 具有纤维素 I 型结晶结构。在 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜中仍可看到 BC 的特征峰。此外, 在  $2\theta=30.3^\circ$  和  $35.7^\circ$  处有尖峰, 归属于反尖晶石型  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220) 和 (311) 晶面, 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 JCPDF (19-629) 卡片一致<sup>[25]</sup>。说明通过原位共沉淀法成功制得 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜, 且不会破坏 BC 原有的晶体结构。图 6b 为 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的 XRD 谱图。可以看到, 在  $2\theta=14.6^\circ$ 、 $22.8^\circ$  的 BC 特征峰、 $2\theta=30.3^\circ$ 、 $35.7^\circ$  的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  衍射峰以及在  $2\theta=38.22^\circ$ 、 $44.54^\circ$ 、 $64.64^\circ$ 、 $77.56^\circ$  和  $82.35^\circ$  出现的 AgNWs 特征峰, 表明成功制得磁性导电 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜。

图 6c 是 BC 薄膜和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜的磁滞回线图。可以看出, BC 薄膜本身无磁性。BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在外加磁场的作用下表现出良好的超顺磁性, 其磁饱和强度和为  $7.5 \text{ emu/g}$ , 且 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  能够很容易地被磁铁吸引, 表明 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有良好的磁响应特性。

图 6d 是 BC、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、AgNWs、BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的红外谱图。BC 在  $3469$ 、 $2890$  和  $1066 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰分别对应—OH、C—H 和 C—O—C 的伸缩振动。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的红外谱图中,  $581 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰对应 Fe—O 的伸缩振动<sup>[26]</sup>。在 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的谱图中, 相较于 BC 上  $3469 \text{ cm}^{-1}$  处的—OH 峰, BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上—OH 峰红移至  $3430 \text{ cm}^{-1}$  处, 这是由于合成的 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中, BC 具有大量带负电的—OH 通过正负电荷吸附作用将  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  固定在纤维表面, 后采用原位共沉淀法使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子生长在 BC 上<sup>[27]</sup>。AgNWs 在  $1598 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 PVP K88 上 C=O 的伸缩振动引起。从 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的红外谱图可看出, BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的—OH 吸收峰从  $3469 \text{ cm}^{-1}$  红移至  $3458 \text{ cm}^{-1}$ , 归

因于 PVP K88 中的 C=O 与 BC 的—OH 分别作为质子受体与质子供体, 可形成分子间氢键<sup>[28]</sup>。

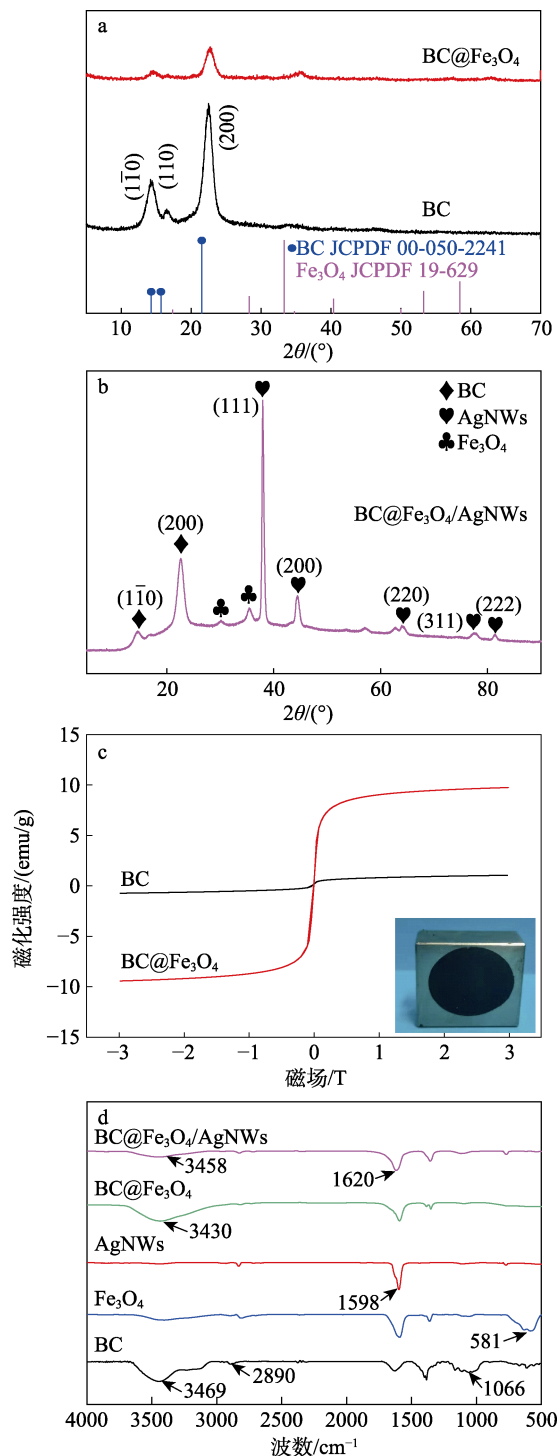


图 6 BC 薄膜和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合薄膜的 XRD 谱图 (a); BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的 XRD 谱图 (b); BC 和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁滞回线图 (c); BC、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、AgNWs、BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs 复合薄膜的 FTIR 谱图 (d)

Fig. 6 XRD patterns of BC film and BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite film (a); XRD pattern of BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs composite film (b); Hysteresis loops of BC and BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c); FTIR spectra of BC,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , AgNWs, BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and BC@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AgNWs composite film (d)

### 2.3 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的导电性能

图 7a 为不同 AgNWs 面积含量 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的方阻 ( $R_s$ )。可以看出, 复合薄膜的  $R_s$  随着 AgNWs 面积含量的增加而逐渐减小。当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的  $R_s$  最低, 为 0.42 Ω/sq。这是因为随着 AgNWs 面积含量增加, 复合薄膜表面构筑形成了更高效的导电网络通路, 从而使复合薄膜的方阻减小。图 7c~i 为不同 AgNWs 面积含量 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜点亮 LED 的图片。随着 AgNWs 面积含量增加, LED 灯的亮度不断增强, 也证实高效导电网络的形成。图 7b 为

BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜 (AgNWs 面积含量 1.8 g/m<sup>2</sup>) 在弯曲不同半径前后的相对方阻变化 ( $R/R_0$ , 其中,  $R$  为复合薄膜弯曲不同半径后的方阻;  $R_0$  为未弯曲时的方阻) 曲线。可以看到, 复合薄膜在发生不同程度弯曲形变后表现出稳定的相对方阻 (1.0~1.1 之间)。从图 7j 可观察到, 折叠后的复合薄膜仍可点亮 “SUST” LED 灯。AgNWs 与 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间形成的氢键作用增强了导电层与磁性层间的界面粘接能力, 使复合薄膜在反复弯折下 AgNWs 不易从复合薄膜表面脱落, 从而赋予复合薄膜良好的导电稳定性。

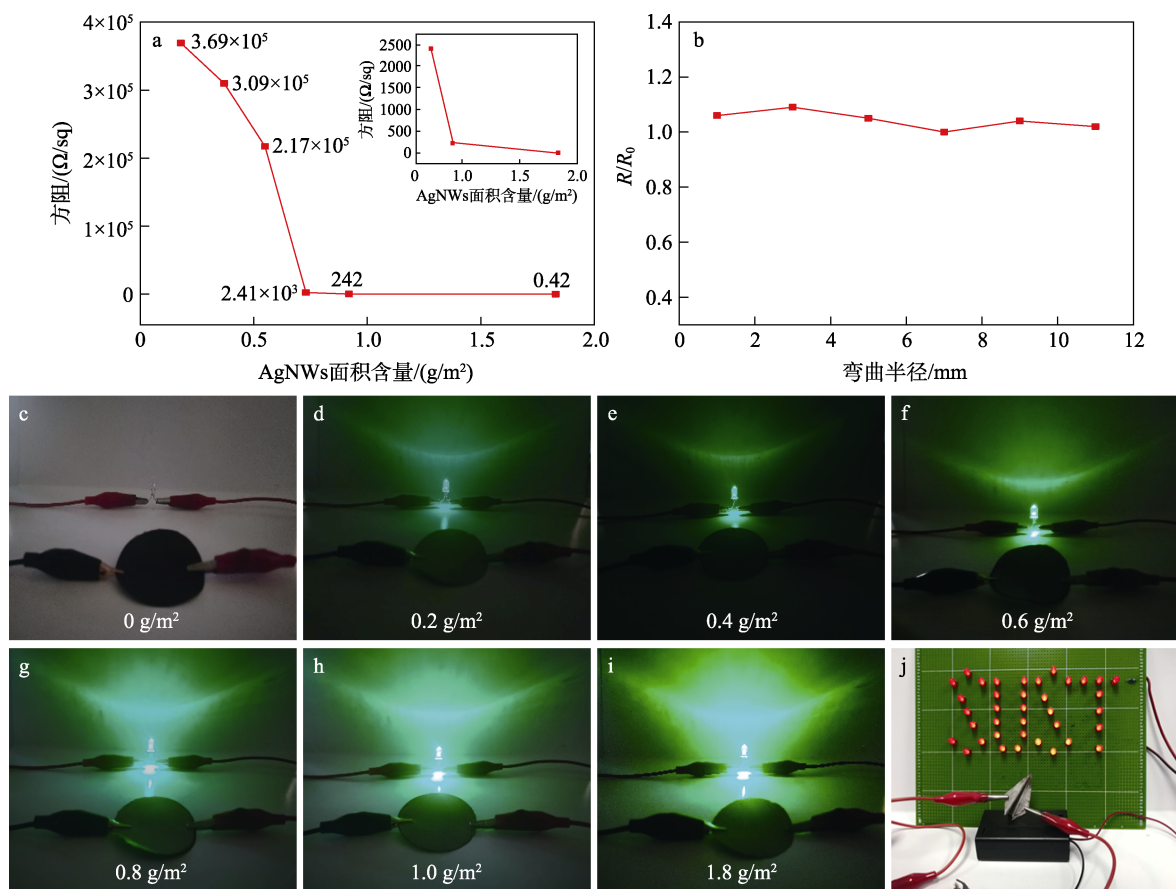


图 7 不同 AgNWs 面积含量 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的方阻 (a); BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜在弯曲不同半径前后的相对方阻变化 (b); 不同 AgNWs 面积含量 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜点亮 LED 灯的照片 (c~i); 折叠后的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜点亮 “SUST” LED 灯的照片 (j)

Fig. 7 Square resistance of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films with different AgNWs area contents (a); Relative square resistance change of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film at different bending radius (b); Pictures of LED lamps lighted by BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films with different AgNWs area contents (c~i); Picture of “SUST” LED lamp by the folded BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film (j)

### 2.4 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的电磁屏蔽效能

吸收损耗 ( $SE_A$ )、反射损耗 ( $SE_R$ )、多重反射损耗 ( $SE_M$ ) 构成总电磁屏蔽效能 ( $SE_T$ )。电磁屏蔽材料采用直接测试法对电磁屏蔽材料的电磁参数进行测量, 由此计算 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜中的  $SE_T$ 、 $SE_A$  和  $SE_R$ 。且当  $SE_T > 15$  dB,  $SE_M$  可忽略不计,  $SE_T$ 、 $SE_A$  和  $SE_R$  的计算公式如下:

$$SE_T = -10 \log T \quad (1)$$

$$SE_R = -10 \log(1 - R) \quad (2)$$

$$SE_A = -10 \log \left( \frac{T}{1 - R} \right) = SE_T - SE_M - SE_R \quad (3)$$

式中:  $SE_T$ 、 $SE_A$ 、 $SE_R$ 、 $SE_M$  分别表示总电磁屏蔽效能、电磁波吸收损耗、电磁波反射损耗和电磁波的多重反射损耗;  $T$  与  $R$  分别代表透射与反射的功

率系数<sup>[29]</sup>。

图 8a、b 分别是不同 AgNWs 面积含量 BC@AgNWs 和 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的 EMI SE 图。可以发现, 在相同 AgNWs 面积含量下磁性导电 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜具有比导电 BC@AgNWs 复合薄膜更高的 EMI SE 值。当 AgNWs 面积含量均为 0.2 g/m<sup>2</sup> 时, BC@AgNWs 复合薄膜的 EMI SE 较低, 仅为 24 dB, 而 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的 EMI SE 达到 30 dB。说明磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的引入能够有效提升层级结构复合薄膜的电磁屏蔽性能。从图 8b 可知, 随着 AgNWs 面积含量增加, BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的 EMI SE 逐渐增大。当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的 EMI SE 最高, 达到 56 dB, 可以屏蔽 99.999% 的电磁波辐射。图 8c 为入射电磁波在 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜中的 SE<sub>T</sub>、SE<sub>A</sub> 和 SE<sub>R</sub>。可以发现, 随着 AgNWs 面积含量增大, SE<sub>A</sub>、SE<sub>R</sub> 和 SE<sub>T</sub> 逐渐增大, 且 SE<sub>A</sub> 大于 SE<sub>R</sub>, 表现出以电磁波吸收为主的电磁屏蔽机制。

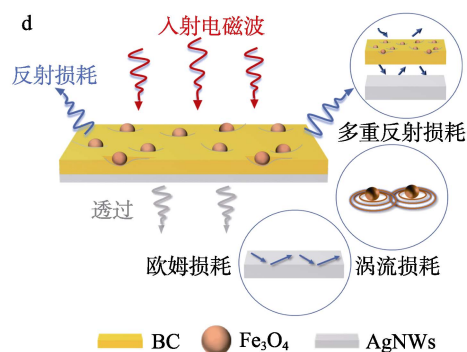
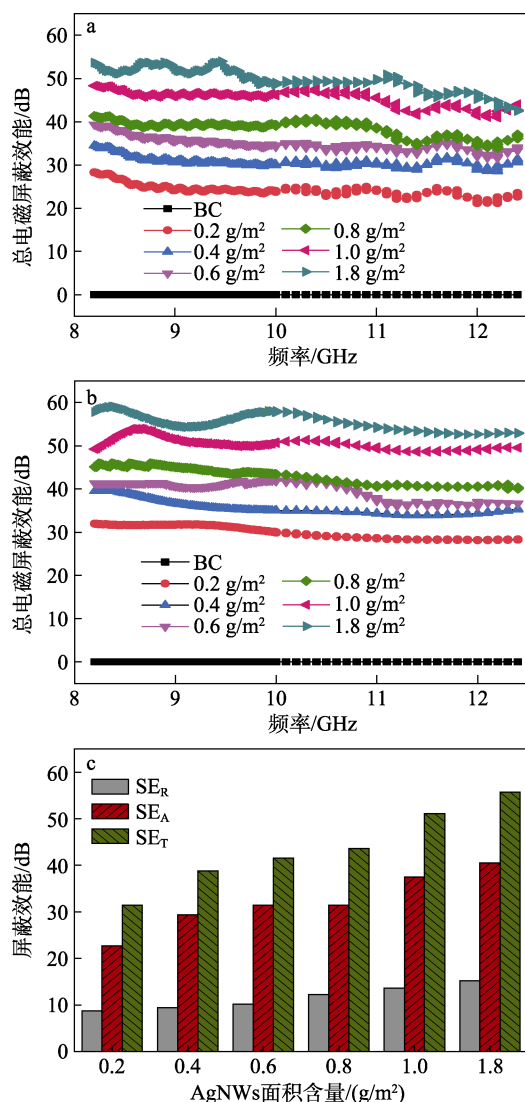


图 8 BC@AgNWs 复合薄膜 (a) 及 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜 (b) 的 EMI SE; BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的 SE<sub>T</sub>、SE<sub>A</sub> 和 SE<sub>R</sub> (c); BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的电磁屏蔽机理 (d)

Fig. 8 EMI SE of BC@AgNWs composite films (a) and BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films (b); SE<sub>T</sub>, SE<sub>A</sub> and SE<sub>R</sub> of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films (c); Electromagnetic shielding mechanism of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film (d)

层级结构 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的电磁屏蔽机理如图 8d 所示。复合薄膜中磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子和高导电性 AgNWs 形成的电磁复合损耗赋予复合薄膜良好的电磁屏蔽性能。当自由空间中传输的电磁波入射到复合薄膜时, 电磁波与磁性 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层具有良好的阻抗匹配, 因此部分电磁波由于涡流损耗 (磁损耗) 被吸收, 剩余电磁波入射到高导电 AgNWs 层表面, 一部分电磁波与具有高载流子密度的 AgNWs 导电网络相互作用产生感应电流, 发生欧姆损耗, 而部分电磁波被反射至磁性 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层内再次发生吸收损耗。因此, 基于“吸收-反射-吸收”损耗机制, BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜表现出优异的电磁屏蔽效能。与以往文献报道相比 (表 1), 本实验所制备的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜在低填充的情况下, 具有更高的电磁屏蔽性能。

表 1 不同聚合物基电磁屏蔽材料的屏蔽性能

Table 1 Shielding properties of different polymer-based electromagnetic shielding materials

填料	基体	填充量	EMI SE/dB
AgNWs <sup>[30]</sup>	聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA)	11.4 mg	31.3
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[20]</sup>	芳纶纳米纤维 (ANF)	ANF 质量的 40%	39.1
RGONs (还原氧化石墨烯纳米片) @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[31]</sup>	WPU 超细纤维合成革	WPU 质量的 5%	36
CNT (碳纳米管)、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[32]</sup>	纳米纤维化纤维 (NFC)、聚乙烯氧化物 (PEO)	—	30.3
AgNWs、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (本工作)	BC	2.26 mg	56

注: “—”代表无数据; WPU 为水性聚氨酯。



## 2.5 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的力学性能

图 9 为 BC 薄膜和不同 AgNWs 面积含量 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的应力-应变曲线。引入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 AgNWs 后, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率得到显著提升。这是由于 AgNWs 和 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间存在丰富的氢键使二者具有良好的界面相互作用。当 AgNWs 面积含量为 0.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 84.6 MPa 和 4.05%。但当 AgNWs 面积含量继续增大时, 复合薄膜的拉伸强度开始下降, 可能由 AgNWs 聚集引起的应力集中所造成。当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 60.2 MPa 和 2.31%, 均优于 BC 薄膜(分别为 33.1 MPa 和 0.96%)。由图 9b 可以看出, BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜(AgNWs 面积含量为 0.8 g/m<sup>2</sup>) 在弯曲和提起 500 g 砝码时未出现明显破坏, 表明所得复合薄膜具有良好的柔韧性和力学性能。

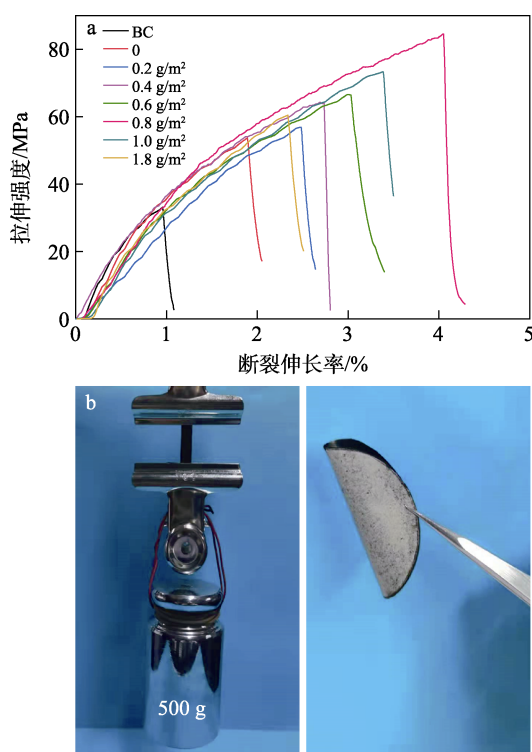


图 9 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的应力-应变曲线(a); BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜承载重物 and 弯曲时的照片(b)

Fig. 9 Stress-strain curves of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite films (a); Photos of BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs composite film when carrying heavy loads and bending (b)

## 3 结论

(1) 以表面负载 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的 BC 为磁性基体, 以 AgNWs 为高导电填料, 通过原位共沉淀

和两步真空辅助抽滤法制得具有磁性导电层级结构的 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜。

(2) BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜中 AgNWs 与 BC@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 基体之间存在氢键, 具有良好的界面相互作用, 且层级结构设计赋予复合薄膜良好的力学性能和导电性能。当 AgNWs 面积含量为 0.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 84.6 MPa 和 4.05%。复合薄膜的导电性能随着 AgNWs 面积含量的增加而增大。当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的方阻最小为 0.42 Ω/sq。

(3) 磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的引入能够有效提升层级结构复合薄膜的电磁屏蔽效能。随着 AgNWs 面积含量增加, BA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AgNWs 复合薄膜的电磁总屏蔽效能逐渐增大。当 AgNWs 面积含量为 1.8 g/m<sup>2</sup> 时, 复合薄膜的总电磁屏蔽效能最高达到 56 dB。所制得的磁性导电层级结构复合薄膜为柔性、高强且高效电磁屏蔽复合材料的设计开发提供了新的方法, 在柔性可穿戴电子设备等领域具有良好的应用价值。

## 参考文献:

- [1] CHUNG D D L. Materials for electromagnetic interference shielding [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 255: 123587.
- [2] YAO Y Y, JIN S H, ZOU H M, *et al.* Polymer-based lightweight materials for electromagnetic interference shielding: A review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 6549-6580.
- [3] LIANG C B, GU Z J, ZHANG Y L, *et al.* Structural design strategies of polymer matrix composites for electromagnetic interference shielding: A review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 1-29.
- [4] WANASINGHE D, ASLANI F, MA G, *et al.* Review of polymer composites with diverse nanofillers for electromagnetic interference shielding[J]. Nanomaterials, 2020, 10: 1-46.
- [5] WANASINGHE D, ASLANI F. A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes[J]. Composites Part B Engineering, 2019, 176: 107207.
- [6] WU X Y (吴昕昱), ZHANG H B (张好斌). Structure design and electromagnetic shielding properties of polymer nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2020, 51(6): 573-585.
- [7] LIU C, WANG L, LIU S, *et al.* Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3: 149-159.
- [8] MARUTHI N, FAISAL M, RAGHAVENDRA N. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials: A comprehensive review and future prospects[J]. Synthetic Metals, 2021, 272: 116664.
- [9] ANJU V P. Nanocellulose-based composites for EMI shielding applications[M]. India: Elsevier Inc, 2021: 125-161.
- [10] TAO T (陶涛), CHEN X F (陈裙凤), ZHENG Y L (郑亦玲), *et al.* Research progress of cellulose conductive substrates and flexible electronic devices[J]. Chinese Journal of Composites (复合材料学报), 2021, 38(8): 2435-2451.
- [11] FU Q J, CUI C, MENG L, *et al.* Emerging cellulose-derived materials: A promising platform for the design of flexible wearable sensors toward health and environment monitoring[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 5: 2051-2091.
- [12] RAY U, ZHU S, PANG Z, *et al.* Mechanics design in cellulose-enabled high-performance functional materials[J]. Advanced Materials, 2020, 33: 2002504.
- [13] GUAN Q F, YANG H B, HAN Z M, *et al.* Lightweight, tough, and sustainable cellulose nanofiber-derived bulk structural materials with low thermal expansion coefficient[J]. Science Advances, 2020, 6: eazz1114.

(下转第 1211 页)