

不同形貌碳材料的电磁波吸收性能研究

刘思达 齐暑华* 郑水蓉

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘 要 通过测量不同形貌碳材料的电磁参数,并模拟计算反射损耗来评估吸波性能的方法,研究了 5 种不同形貌碳材料[碳微球(CMSs)、纳米石墨微片(NanoG)、碳纳米纤维(CNFs)、螺旋碳纳米管(HCNTs)和石墨烯(GNs)]在 X 波段(8.2~12.4GHz)的吸波性能。研究表明,5 种不同形貌碳材料在最佳匹配厚度下的最小反射损耗均<-10dB,对入射电磁波的吸收率达 90%;其中 GNs 的吸波性能最佳,有效吸收频带宽度达 2.4GHz(8.2~10.6GHz),在最佳匹配厚度 3.4mm 条件下,其反射损耗在 8.4GHz 处达到了-33.6dB,表明对该频率的电磁波吸收率达 99.9%。

关键词 形貌,碳材料,反射损耗,微波吸收性能

Study on electromagnetic wave absorbing property of carbon material with different morphology

Liu Sida Qi Shuhua Zheng Shuirong

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract Electromagnetic wave absorbing performances of five carbon materials with different morphologies [carbon microspheres (CMSs), graphite nanosheets (nano G), carbon nanofibers (CNFs), helical carbon nanotubes (HCNTs) and graphenes (GNs)] were studied by measuring electromagnetic parameters and simulating reflection losses numerically in X-band (8.2~12.4GHz). The results showed that five materials all possessed excellent electromagnetic absorbing properties, the minimum reflection losses of which were all less than -10dB at their optimum matching thickness, implying that more than 90% electromagnetic energy was absorbed. Among them, GNs had the best microwave absorption and the effective absorption bandwidth was 2.4GHz(8.2~10.6GHz). The reflection loss reached -33.6dB at 8.4GHz with the best matching thickness of 3.4mm, indicating that the electromagnetic wave absorption rate of GNs was 99.9% at this frequency.

Key words morphology, carbon material, reflection loss, microwave absorbing performance

随着电信以及数字系统使用的迅速增加,电磁干扰已经成为非常值得关注的问题。微波吸收剂作为一种能吸收、衰减入射电磁波的功能材料,能有效地将电磁能量转换为热能或使电磁波因干扰而消散^[1]。

常用的介电损耗型微波吸收碳材料有碳微球(CMSs)、纳米石墨微片(NanoG)、碳纳米纤维(CNFs)、螺旋碳纳米管(HCNTs)和石墨烯(GNs)等^[2-6],碳材料因具有质量轻、导电率高等特点,可作为有前途的轻质电磁波吸收剂。科研人员对部分碳材料的电磁波吸收性能,已有少量探索性研究。Berger 等^[7]对螺旋碳纤维的吸波性能进行了研究,

最佳匹配厚度为 1.4mm,对 12~18GHz 波段的反射损耗最优为-10.15dB。廖宇涛等^[8]研究了碳纳米管作为吸波剂的吸波性能,当吸波层厚度为 1mm 时,20~40nm 的碳管复合物-10dB 以下频宽可以达到 7GHz,反射损耗最优为-16.52dB。一般情况下,不同的形貌特征对电磁波吸收有不同的影响,但关于各种不同形貌的碳材料吸波性能的综合对比的研究鲜见报道,因此本研究选择 5 种具有特征形貌结构的碳材料 CMSs、NanoG、CNFs、HCNTs 和 GNs,综合研究其吸波性能,并进行综合对比,为实际应用中选择合适的碳材料作为吸波介质提供参考。

作者简介:刘思达(1993-),女,硕士,主要研究方向为电磁波吸收材料。

联系人:齐暑华(1949-),女,学士,教授,主要从事高分子材料、复合材料、导热导电及吸波等功能材料研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

葡萄糖(分析纯)、浓硫酸(质量分数 98.3%),天津市永大化学试剂有限公司;无水乙醇、苯、高锰酸钾、噻吩、二茂铁、水合肼,均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;可膨胀石墨(100 目),青岛新河石墨公司;HCNTs(外径 100~200nm),南京吉仓纳米科技有限公司;去离子水,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;水热反应釜(KH-200mL 型),上海凌科实业发展有限公司;马弗炉(XL-100 型),上海意丰电炉有限公司;超声波清洗器(DS-5510DT 型),上海生析超声仪器有限公司;双柱塞微量计量泵(2ZB-1L10 型),北京亚欧德鹏科技有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),常州市亿能试验仪器厂;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6390A 型),日本电子株式会社;X 射线衍射分析仪(XRD,X'Pert MPD PRO 型),荷兰 PANalytical 公司;矢量网络分析仪(VNA,HP8753D 型),安捷伦科技有限公司。

1.2 不同形貌碳材料的制备

1.2.1 CMSs 的制备

称取 6g 葡萄糖溶于 4mL 去离子水中,待溶解完全,采用水热反应釜(KH-200mL 型,上海凌科实业发展有限公司)180℃,反应 12h。反应结束后,将釜内黑褐色产物抽滤(22 μ m 有机滤膜),用去离子水和乙醇清洗至滤液为无色。采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)70℃真空干燥 4h,即制得 CMSs。

1.2.2 NanoG 的制备

称取可膨胀石墨采用已升温至 950℃的马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)快速膨胀 15s 后取出冷却,得到外形呈蠕虫状的膨胀石墨,再将适量膨胀石墨加入盛有乙醇水溶液(乙醇:水=7:3,体积比)的烧杯中,采用超声波清洗器(DS-5510DT 型,上海生析超声仪器有限公司)超声处理 8h,静置,随后将混合溶液真空抽滤,并用去离子水水洗,最后将滤饼采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃干燥,即制得 NanoG。

1.2.3 CNFs 的制备

以苯为碳源,1.8%二茂铁和 0.5%噻吩加入苯溶液中作为碳源溶液,碳源溶液由载气混合气送入石英管进行反应制备气相生长 CNFs,其流量采用双柱塞微量计量泵(2ZB-1L10 型,北京亚欧德鹏科

技有限公司)控制,载气由氢气和氩气组成,氢气流量在 350~1500sccm 之间,氩气流量为 350sccm,生长温度大于 1100℃^[9],即制得 CNFs。

1.2.4 GNs 的制备

首先采用 Hummers 方法^[10]制备氧化石墨:称取可膨胀石墨于 20mL 的 0℃浓 H₂SO₄ 中,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,常州市亿能试验仪器厂)搅拌并且冰浴条件下加入 2.5g 高锰酸钾,搅拌 2h,随后用 50mL 去离子水稀释,继续搅拌 2h,过滤,用去离子水清洗至滤液为中性,得到氧化石墨。将 100mg 氧化石墨分散于 100g 水溶液中,得到棕黄色的悬浮液,采用超声波清洗器(DS-5510DT 型,上海生析超声仪器有限公司)超声处理 1h,然后移入四口烧瓶中,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,常州市亿能试验仪器厂)升温至 80℃,滴加 2mL 的水合肼,反应 24h 后过滤,将得到的产物依次用甲醇和水冲洗多次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥,即制得 GNs。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6390A 型,日本电子株式会社)对样品的微观结构与形貌进行观察。采用 X 射线衍射分析仪(XRD,X'Pert MPD PRO 型,荷兰 PANalytical 公司)对样品的元素组成与晶型进行表征。采用矢量网络分析仪(VNA,HP8753D 型,安捷伦科技有限公司)对样品的电磁参数进行测试。

测试样品制备:将碳材料分散于石蜡中(碳材料质量分数为 20%),制成尺寸为 22.86mm × 10.16mm × 2.00mm 的样品,测试频率范围为 8.2~12.4GHz。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

5 种不同形貌碳材料的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,CMSs 呈圆球形结构,形状规则,只有少数粘连,分散性较好。从图 1(b)可以看出,NanoG 呈片层结构,厚度可达纳米尺寸(40~80nm),但比 GNs 厚,表面光滑平整。从图 1(c)可以看出,CNFs 为线性,表面较光滑没有缺陷,其中掺杂有少量无定型碳杂质。从图 1(d)可以看出,HCNTs 呈螺旋状,具有手型双螺旋结构,直径 100~200nm。从图 1(e)可以看出,GNs 为片状结构,片层很薄,且片层的长厚比很大。形貌会对碳材

料的吸波性能产生影响,相较于 CMSs、NanoG、CNFs 及 HCNTs 的球形、厚片层、线性以及双螺旋结构,GNs 因其更薄的片层结构,高比表面积,突出的导热性能以及非凡的电子传递性能,有助于介电弛豫,并且可以对入射电磁波产生更多次反射和散射,从而消散电磁波,成为更优良的微波吸收剂。

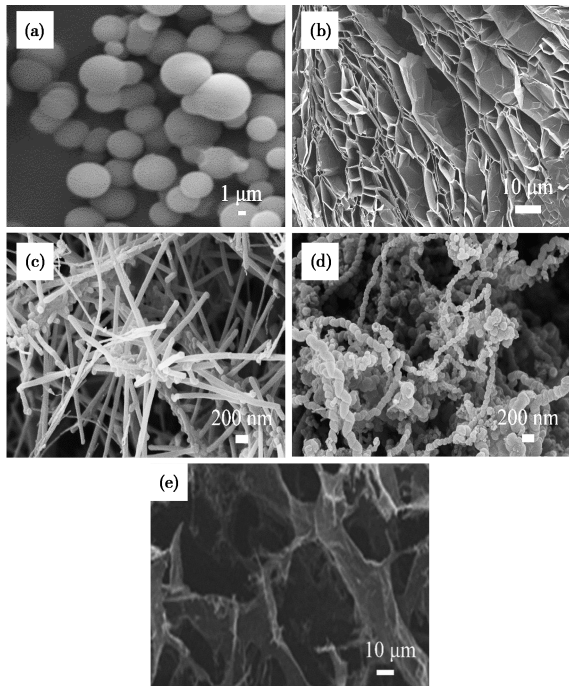


图 1 5 种不同形貌碳材料的 SEM 图
[(a)CMSs;(b)NanoG;(c)CNFs;(d)HCNTs;(e)GNs]

2.2 XRD 分析

5 种不同形貌碳材料的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,CMSs 的谱线在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 区间内有一缓慢突起的吸收峰,表明制得的 CMSs 中含有无定型炭^[11];NanoG 和 CNFs 谱线均在 $2\theta=26^{\circ}$ 附近出现一明显吸收峰,分别对应 NanoG (002) 晶面衍射峰和 CNFs 相应的 (002) 晶面族;HCNTs 的谱线在 $2\theta=25^{\circ}$ 附近有一明显馒头峰,这是无定型碳材料 HCNTs 的衍射峰;GNs 在 $2\theta=26^{\circ}$ 附近出现石墨 (002) 晶面峰,晶型完整;以上 5 种不同形貌碳材料均无其他杂相出现。

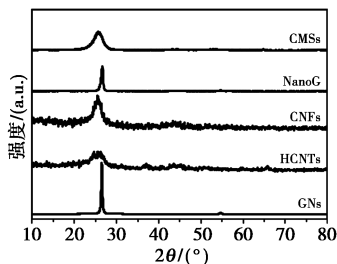


图 2 5 种不同形貌碳材料的 XRD 谱图

2.3 吸波性能分析

吸波性能的优良与否主要通过反射损耗(R)来界定,采用矢量网络分析仪(VNA,HP8753D 型,安捷伦科技有限公司)测得 X 波段内材料的复介电常数 $\epsilon(\epsilon=\epsilon'-j\epsilon'')$ 和复磁导率 $\mu(\mu=\mu'-j\mu'')$,由传输线理论可知,材料的吸波性能^[12]计算见式(1)。

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (1)$$

式中, Z_{in} 为输入阻抗(Ω),可由式(2)得到。

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

式中, Z_0 为真空的特性阻抗, Ω ; d 是样品厚度,mm; f 是电磁波的频率,GHz; c 表示真空中的光速,m/s。

通常当反射损耗低于 -10 dB 时,表示超过 90% 的电磁波被吸收,相应的频率范围被定义为有效吸收频带宽度。由式(1)和式(2)计算出材料在 X 波段内的反射,并模拟计算得到其在最佳匹配厚度时的反射损耗曲线,5 种不同形貌碳材料的反射损耗曲线见图 3,微波吸收性能计算结果见表 1。从图 3 和表 1 可知,在各碳材料最佳匹配厚度条件下,其最小反射损耗均 < -10 dB,说明 5 种碳材料具有优良的电磁波吸收性能,其中,GNs 的有效吸收频带宽度达 2.4 GHz ($8.2\sim 10.6$ GHz),由于极化弛豫和电子偶极弛豫,在最佳匹配厚度 3.4 mm 条件下,其反射损耗在 8.4 GHz 处达到了 -33.6 dB,表明对该频率的电磁波吸收率达 99.9%。从表 1 可知,虽然 CMSs 和 NanoG 的有效吸收频带宽度 (2.6 GHz、3.0 GHz) 大于 GNs (2.4 GHz),但其反射损耗较差,综合对比,GNs 的吸波性能最优。

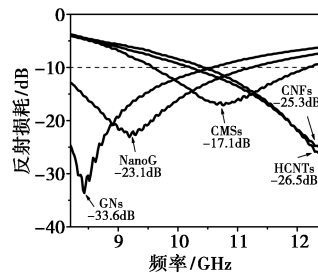


图 3 5 种不同形貌碳材料的反射损耗曲线图

表 1 5 种不同形貌碳材料的微波吸收性能计算结果

样品	最小反射 损耗/dB	频率/ GHz	最佳匹配 厚度/mm	有效吸收 带宽/GHz
CMSs	-17.1	10.8	2.2	2.6
NanoG	-23.1	9.2	3.3	3.0
CNFs	-25.3	12.4	2.4	2.0
HCNTs	-26.5	12.4	2.2	2.2
GNs	-33.6	8.4	3.4	2.4

从式(1)和式(2)可知,材料的吸波性能与其厚度有关。因此对 GNs 在不同厚度条件下的吸波性能进行模拟,不同厚度条件下 GNs 的吸波性能强弱见图 4。从图可以看出,随着 GNs 的厚度增加,GNs 的吸收峰向低频率方向转移;厚度减小,则吸收峰向高频率方向移动。这是因为若使吸波体的前后界面反射的电磁波产生干涉,吸波体的匹配厚度(t_m)和介质中的电磁波的波长(λ_g)需要满足关系式(3)^[12]。

$$t_m = n \cdot \frac{1}{4} \lambda_g = n \cdot \frac{1}{4} \frac{c}{f \sqrt{|\mu(f)| |\epsilon(f)|}} \quad (n = 1, 3, 5L) \quad (3)$$

式中, t_m 为匹配厚度,mm; f 是电磁波的频率,GHz; c 表示真空中的光速,m/s。

从式(3)可知,特定厚度吸波体的匹配频率是由 $1/4$ 介质波长来决定的。因此,调节吸波体厚度和介质电磁参数,可以达到调控吸波体匹配频率的目的。

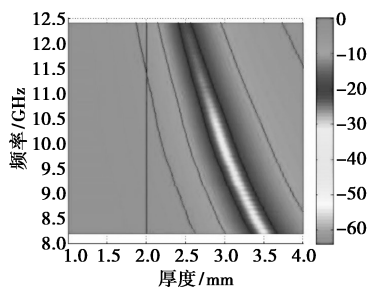


图 4 不同厚度条件下 GNs 的反射损耗模拟图

2.4 衰减常数及阻抗分析

吸波材料若能很好地吸收电磁波,应具备 2 个基本条件:(1)当电磁波传输、入射到材料表面时,能够最大限度地使电磁波进入到材料内部,减少电磁波的直接反射;(2)当电磁波一旦进入材料内部,并在内部传输,能够迅速并几乎全部把它衰减^[13]。

根据电磁波传输理论,衰减常数 α 表示电磁波在传输过程中振幅或功率衰减的参数,可通过式(4)计算而得。

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{\mu_r'' \epsilon_r'' - \mu_r' \epsilon_r' + \sqrt{(\mu_r'^2 + \mu_r''^2)(\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)}} \quad (4)$$

式中, ϵ_r' 、 ϵ_r'' 、 μ_r' 、 μ_r'' 分别为相对介电常数的实部、虚部以及相对磁导率的实部、虚部; c 是光速,m/s。

衰减常数越大表示衰减能力越强,根据式(4)可计算出 GNs 衰减常数,结果见图 5。从图可以看出,GNs 的衰减常数达到 100~140 之间,并且随频率的增大呈上升趋势。强衰减使得 GNs 作为一种介电损耗型吸波介质对入射电磁波造成更强消散,

表现出优异的吸波性能,因此 GNs 优异的电磁波吸收性能归功于强衰减特性。

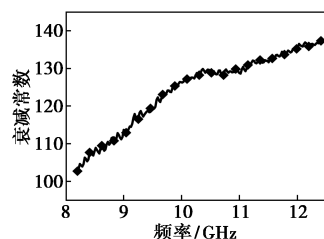


图 5 GNs 的衰减常数图

除了具有强衰减,归一化特征阻抗是评价高效微波吸收特性的另一最重要因素,可通过式(5)计算而得。

$$Z = |Z_{in}/Z_0| \quad (5)$$

式中, Z_{in} 为输入阻抗, Ω ; Z_0 为自由空间的阻抗, Ω 。

适当的阻抗匹配可使电磁波进入材料内部并转化为热能或通过干扰消散,当材料与自由空间之间的特征阻抗(Z)接近 1 时,可以获得最佳的微波吸收性能。GNs 的特征阻抗见图 6。从图可以看出,GNs 与自由空间的特征阻抗介于 0.375~0.395,小于 1,因此在实际设计材料中对 GNs 的使用必须考虑阻抗匹配的影响,要使其特征阻抗更接近于 1,可以通过与磁损耗性吸波材料配合使用等方法调节其阻抗匹配。

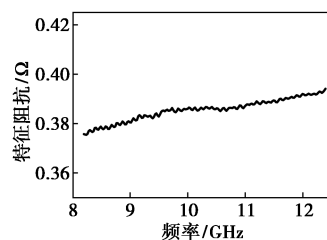


图 6 GNs 的特征阻抗图

3 结论

研究了 5 种不同形貌碳材料的吸波性能。研究结果表明:(1)5 种不同形貌碳材料在最佳匹配厚度条件下,最小反射损耗均 < -10 dB,具有优良的电磁波吸收性能;(2)GNs 的吸波性能最佳,有效吸收频带宽度达 2.4 GHz,在最佳匹配厚度 3.4 mm 条件下,其反射损耗在 8.4 GHz 处达到了 -33.6 dB,表明对该频率的电磁波吸收率达 99.9%;(3)GNs 优异的吸波性能可以归因于其强衰减性能,但是特征阻抗较小,介于 0.375~0.395 Ω ,实际使用中应考虑 GNs 的阻抗匹配问题。

(下转第 104 页)