

柔性还原氧化石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的 制备及其吸波性能研究

汤 进¹ 毕 松^{1*} 侯根良¹ 王 鑫² 刘朝辉¹ 苏勋家³

(1.火箭军工程大学,西安 710025;2.火箭军装备研究院,北京 100000;
3.西安纳科新材料科技有限公司,西安 710038)

摘 要 采用还原法在三元乙丙橡胶(EPDM)泡沫结构中原位生长还原氧化石墨烯(RGO)气凝胶材料,制备了 RGO/EPDM 泡沫双三维复合结构。研究了氧化石墨烯先驱体(GOs)溶液浓度对泡沫复合材料微观结构及电磁性能的影响规律。结果表明:不同先驱体浓度下,RGO 均以三维泡沫结构形态附着在 EPDM 泡沫骨架结构内部,分散均匀且具有较好的附着力;成分分析显示材料复合后界面未发生化学反应,各部分材料仍保持其本征特性;微波反射率测试结果显示,在 8~18GHz 范围内,不同浓度的样品单体均未表现出明显的强电磁吸收能力,但 3 块样品梯度叠加后(厚度达 7mm)吸波性能出现大幅提升,最大吸波强度达到 -22.27dB, -10dB 吸收频段为 9.9~18GHz,频宽达到 8.05GHz,显示出良好的宽频吸波性能。

关键词 石墨烯,三元乙丙橡胶,微观结构,吸波性能

Preparation and electromagnetic wave absorption property of flexible reduced RGO/EPDM

Tang Jin¹ Bi Song¹ Hou Genliang¹ Wang Xin² Liu Zhaohui¹ Su Xunjia³

(1.Rocket Force University of Engineering,Xi'an 710025;2.Rocket Force Equipment Research
Institute,Beijing 100000;3.Xi'an Luck New Materials Co.,Ltd.,Xi'an 710038)

Abstract Reduced graphene oxide (RGO) aerogels were grown into the porous structure of the ethylene propylene diene monomer (EPDM), RGO/EPDM foam double three-dimensional composite structure was synthesized by the in situ growth method. And the effect of solution concentration of graphene oxide precursor on the microstructure and electromagnetic properties of foam composites was studied. Consequently, the results showed that RGO was attached to the internal skeleton structure of the EPDM with a three-dimensional foam structure under different precursor concentrations, which was dispersed evenly and had good adhesion. Composition analysis results indicated that there was no chemical reaction on the interface after composite material, and all the materials remained their intrinsic characteristics. The microwave reflectance test results indicated that the sample monomers with different concentration presented no obvious strong electromagnetic absorption capability at 8~18GHz, but the microwave absorption performance was greatly enhanced after the gradient superposition of three samples (the thickness was 7mm), the minimum reflection loss reached -22.27dB and the qualified bandwidth of the sample was 8.05GHz at 9.9~18GHz, showing a good broadband wave absorption performance.

Key words graphene, ethylene propylene diene monomer, microstructure, microwave absorption performance

现如今电磁波辐射作为一种潜在的环境污染方式,对信息安全、电磁兼容和生态系统等各个方面都有不同程度的危害,已引起了人们的广泛关注。另外,军用雷达的不断发展对武器装备的战场生存能力也提出了更高的要求^[1-7]。因此,吸波材料的研究,

无论是在国防军事方面、还是日常生活方面都有着十分重大的意义。

石墨烯因其比表面积大、介电损耗大、密度低、机械强度高等诸多优点^[8],在许多领域(例如电磁波吸收、电磁屏蔽和柔性传感器制备^[9-11])都被认为是

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51502341)

作者简介:汤进(1992-),男,硕士研究生,主要从事吸波材料研究。

联系人:毕松。

一种很有研究价值和应用前景的材料^[12-14]。然而,纯石墨烯由于其高的导电性和电磁参数而不能满足阻抗匹配的要求,这就导致了其表面对电磁波的弱吸收和强反射。因此,石墨烯常常被转化为氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO),化学反应过程中在石墨烯表面生长出来的羟基、羰基和羧基等官能团,使其在微波吸收方面比纯石墨烯更好^[15-17]。Luo 等^[18]将 RGO 与锆铁氧体(SF)进行复合,并用聚苯胺(PANI)处理制备的 RGO/SF 填料。结果表明,制备出的 RGO/SF/PANI 复合材料表现出优异的吸波性能,其有效吸波频宽可达 5.84GHz (9.88~10.32GHz 和 10.48~15.88GHz),最大反射损耗为-32.42dB。Kong 等^[19]将表面改性的 γ -Fe₂O₃ 胶体纳米粒子簇合物与 RGO 纳米片进行复合,所制得的二维杂化材料表现出相对较低的反射系数和相对较宽的吸波频带,在频率为 10.09GHz、匹配厚度为 2.5mm 的条件下,其最大吸波强度达到-59.65dB。三元乙丙橡胶(EPDM)作为一种聚合物,具有很好的力学性能和界面相容性^[20],以其为基体与新型吸波剂的复合已成为吸波领域的研究热点。本工作采用还原法在 EPDM 泡沫结构中原位生长 RGO 气凝胶材料,制备了 RGO/EPDM 泡沫双三维复合结构,并对其微观结构和电磁性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料

石墨粉(graphite)、三元乙丙橡胶(EPDM)、硝酸钠(NaNO₃)、盐酸(HCL、36.5%)、过氧化氢(H₂O₂、5%)、高锰酸钾(KMnO₄)、对苯二酚(hydroquinone),均为分析纯;实验用水为去离子水。玻璃器皿使用前,均先用王水进行浸洗,再用去离子水多次清洗后烘干使用。

1.2 实验过程

氧化石墨烯先驱体溶液(GOs)的制备:在改进 Hummers 法基础上,实验制备了 3 种不同浓度(5mg/mL、10mg/mL、15mg/mL)的氧化石墨烯溶液。首先将 6g 石墨粉和 3g NaNO₃ 粉末加入 360mL 浓硫酸中,在冰水浴环境下(即 0℃左右)搅拌 1h,然后称取 18g KMnO₄ 粉末,将其缓慢加入到上述溶液中(加入过程一定要极其缓慢,以免发生爆炸)。加入之后,溶液继续搅拌 2h(温度始终控制在 5℃以下),此过程中溶液的颜色逐渐变为墨绿色。随后,将溶液温度升高至 30℃并保持此温度继续搅

拌 2h,而后将混合溶液缓慢倒入盛有 600mL 去离子水的大烧杯中,由于此过程放热,也需缓慢加入,大约用时 0.5h,然后再加入 150mL H₂O₂,充分搅拌混合,溶液变成亮黄色。最后,将上述溶液静置 12h 后,先用 HCL、H₂SO₄、H₂O₂ 溶液循环洗涤两次,再用去离子水重复清洗 6—7 次,得到氧化石墨烯先驱体溶液^[21]。

RGO/EPDM 复合材料的制备:在样品预处理过程中,用无水乙醇通过超声清洗的方式去除 EPDM 中的杂质(超声振荡 0.5h),同时也提高了样品的亲水性。随后,将自然干燥后的 3 个 EPDM 样品分别浸泡在浓度为 5mg/mL、10mg/mL 和 15mg/mL 的 GO 溶液中超声振荡 1h,再向溶液中加入对苯二酚并充分搅拌(与 GO 的质量比为 5:1)。然后将浸泡着 EPDM 样品的 3 个培养皿完全密封并转移到烘箱内,在 100℃恒温条件下加热 12h。最后,将取出的样品浸渍在去离子水中 24h(换水 3 次),再使用冷冻干燥机干燥样品,最终得到 RGO/EPDM 复合材料^[22-23],分别记做 RGO/EPDM-5、RGO/EPDM-10 和 RGO/EPDM-15。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为纯 EPDM 样品和 RGO/EPDM-10 的 SEM 图。由图可知,纯 EPDM 样品具有相对光滑的表面,RGO/EPDM-10 中 RGO 以一种三维泡沫结构形态附着在 EPDM 骨架结构内部,石墨烯片在 EPDM 表面实现包覆性生长,分散均匀且具有较好的附着力。插图更加清晰地展现了 RGO 在 EPDM 微观结构表面的生长形貌,充分说明 RGO 和 EPDM 已成功复合在一起,形成了 RGO/EPDM 泡沫双三维复合结构。

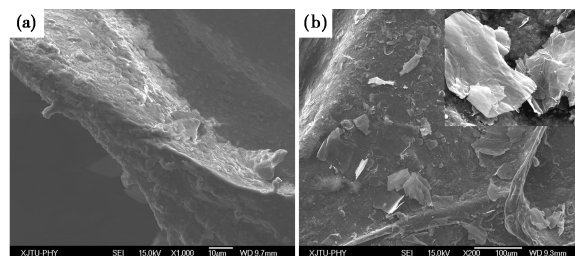


图 1 纯 EPDM(a)和 RGO/EPDM-10(b)的 SEM 图
(插图为高分辨下 SEM 图)

2.2 EDS 分析

图 2 为纯 EPDM 样品和 RGO/EPDM-10 的 EDS 谱图。由图可见,纯 EPDM 样品中可以清晰观

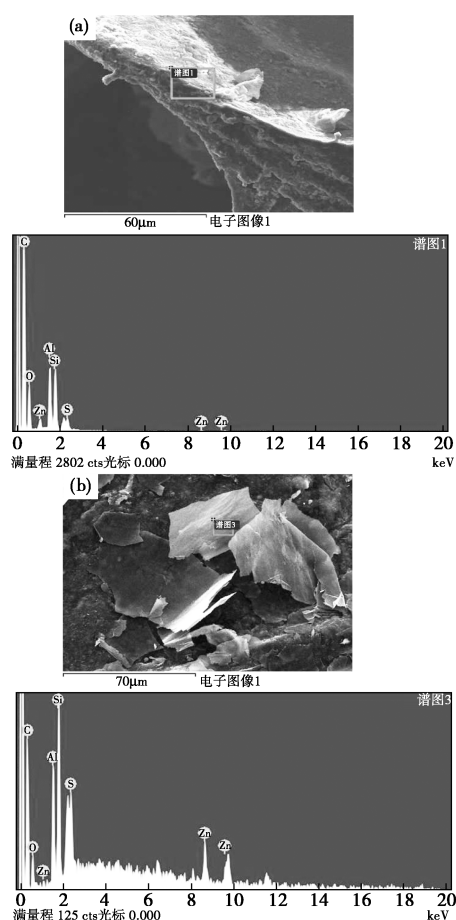


图2 纯EPDM(a)和RGO/EPDM-10(b)的EDS谱图

观察到C、O、Zn、Al、Si和S元素的谱峰,由此可知,本次实验所用的纯EPDM样品主要由C和O元素组成,并含有微量的Zn、Al、Si和S元素。在RGO/EPDM-10的EDS谱图中,同样可以清晰观察到C、O、Zn、Al、Si和S元素的谱峰,但由于RGO的引

入,复合样品中各元素的含量发生了变化,其中Zn、Al、Si和S元素的含量稍有增加,这可能是由于采集样品元素的区域不同,也可能是由于实验过程中引入的同元素杂质,具体原因还有待进一步研究讨论。总之,RGO与EPDM复合后界面未发生化学反应,各部分材料仍保持其本征特性。由此结合上述SEM结果再次证实了本实验中成功制备出了RGO/EPDM复合材料,且石墨烯气凝胶与EPDM结合效果较好。

2.3 电磁参数分析

为了探究RGO和EPDM复合过程中氧化石墨烯先驱体溶液浓度对RGO/EPDM复合材料电磁性能的影响规律,采用矢量网络分析仪(KEY-SIGHT E5071C型)对RGO/EPDM-5、RGO/EPDM-10和RGO/EPDM-15在8~18GHz范围内的电磁参数进行了测试,得到介电常数与磁导率随频率的变化曲线见图3。由图可见,随着氧化石墨烯先驱体溶液浓度的增加,三者介电常数的实部先是略微增加,而后再略微减小,整体呈现出先增大后减小的趋势,而其介电常数虚部则基本保持不变,大小在0左右。随着氧化石墨烯先驱体溶液浓度的增加,无论是样品磁导率实部还是虚部均无明显变化,实部值恒定在1左右,虚部值恒定在0.2左右,充分说明氧化石墨烯浓度对RGO/EPDM复合材料的磁导率实部与虚部均无明显影响。

另外,由图3还可知,三者的介电常数实部和虚部、磁导率实部和虚部曲线在8~18GHz范围内都基本保持平稳趋势,几乎不受频率的影响。

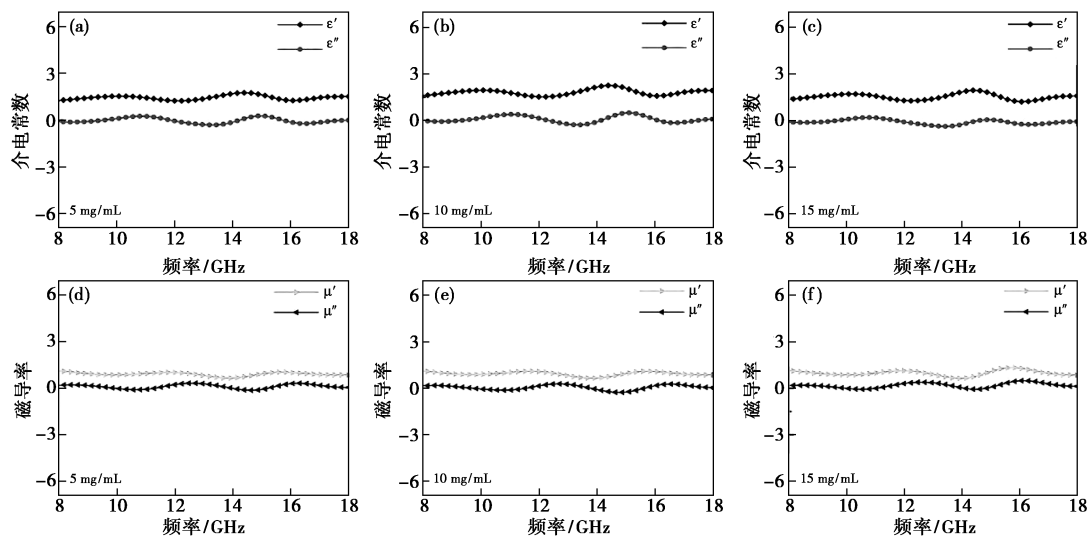


图3 频率对RGO/EPDM-5(a,d)、RGO/EPDM-10(b,e)和RGO/EPDM-15(c,f)介电常数与磁导率的影响

(ϵ' 和 ϵ'' 分别为介电常数实部和虚部; μ' 和 μ'' 分别为磁导率实部和虚部)

2.4 微波吸收性能分析

微波反射衰减率(RL , dB)可以直观反映材料吸收层在理想金属表面对电磁波的吸收能力,按式(1)计算。

$$RL = 20\log(|Z_{in} - 1| / |Z_{in} + 1|) \quad (1)$$

式中, Z_{in} 为材料吸收层的输入阻抗,可用式(2)表示。

$$Z_{in} = (\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh[j2\pi fd(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2}/c] \quad (2)$$

式中, μ_r 和 ϵ_r 分别为吸波材料的介电常数与磁导率; f 为微波频率; d 为吸波材料厚度; c 为光速^[20]。

RGO/EPDM 复合材料在 8~18GHz 范围内的微波吸收性能变化趋势见图 4。由图可见,单层样品和双层梯度叠加样品在 8~18GHz 范围内均没有表现出很好的微波吸收特性,只有 3 层梯度叠加样品显示出了优异的吸波性能,且出现了双峰吸收,在 12.1GHz 处吸波强度达到最大值 -22.27dB,其有效吸波频带为 9.9~18GHz,有效吸波频宽达到 8.05GHz,几乎覆盖了整个 X 波段和 Ku 波段,显示出良好的宽频吸波性能。尺寸测量结果显示,实验制备出的 3 个样品的厚度均在 2.3mm 左右,结合上述对图 4 样品吸波性能的分析结果,可以得出,当厚度为 7mm 时,该复合材料具有最佳的微波吸收性能,当厚度为 2.3mm 和 4.6mm 时,该材料不能对电磁波进行有效吸收。

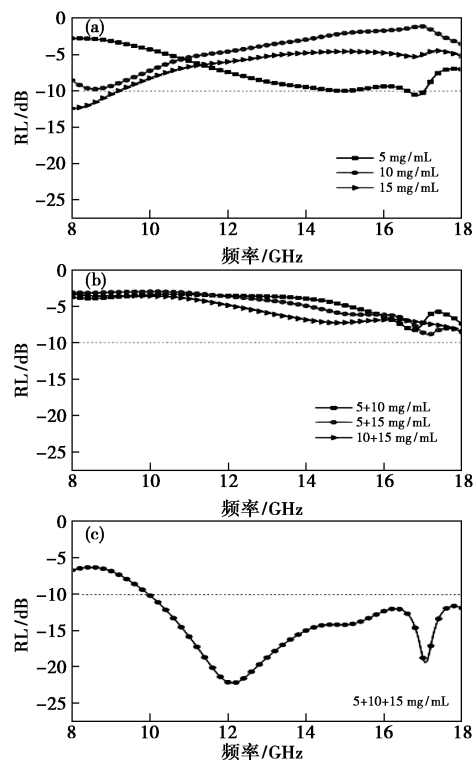


图 4 单层样品(a)、双层梯度叠加样品(b)和 3 层梯度叠加样品(c)的微波吸收性能变化趋势图

上述结果表明,本实验制备的 RGO/EPDM 泡沫双三维复合结构材料并没有表现出十分优异的吸波性能,分析其原因,可能是由于 RGO/EPDM 复合材料本身疏松多孔的形貌特征所导致的。当电磁波投射到材料表面并进入材料内部后,无法进行多次反射,大量的电磁波通过材料孔隙又反射回了大气中。另外,也可能是由于样品太薄,使得制备的 RGO/EPDM 复合材料所搭建的泡沫双三维结构不够明显,当把 3 个样品单体梯度叠加后,厚度增加,材料内部的三维结构成功搭建并得到加强,此时进入到材料内部的电磁波除了在遇到石墨烯时,会被损耗掉一部分,剩余大部分会在材料所搭建的三维结构中不断地被反射,每次反射都将损耗掉部分电磁波能量,因此大大增强了材料的电磁损耗能力,使其吸波性能出现大幅提升。

3 结语

采用原位生长法将石墨烯气凝胶成功地生长在 EPDM 泡沫结构中,制备了 RGO/EPDM 泡沫双三维复合结构材料,并对制备的 RGO/EPDM 复合材料的吸波性能进行研究。结果表明,在 8~18GHz 范围内,不同浓度的样品单体均未表现出明显的强电磁吸收能力,但 3 块样品梯度叠加后(厚度达 7mm)吸波性能却十分优异,最大吸波强度达到 -22.27dB, -10dB 吸收频段为 9.9~18GHz,频宽达到 8.05GHz,几乎覆盖了整个 X 波段和 Ku 波段,充分说明氧化石墨烯先驱体溶液浓度对 RGO/EPDM 复合材料的吸波性能几乎没有影响,为下一步继续深入研究该材料在微波吸收领域的应用提供了方向。

参考文献

- [1] Li Z J, Hou Z L, Song W L, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO₃ nanostructures for broadened microwave absorption [J]. *Nanoscale*, 2016, 8 (19): 10415-10424.
- [2] Bi S, Ma L, Mei B, et al. Silicon carbide/carbon nanotube heterostructures: controllable synthesis, dielectric properties and microwave absorption [J]. *Advance Powder Technology*, 2014, 25 (4): 1273-1279.
- [3] Chen H S, Wei W Y, Liu J X, et al. Propagation of a mode-III interfacial crack in a piezoelectric-piezomagnetic bi-material [J]. *Int J Solids Struct*, 2012, 49 (18): 2547-2558.
- [4] Liu I J, Cao M S, Luo Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D nets from nickel rhains at elevated temperature [J]. *ACS Appl Interfaces*, 2016, 10:

- 22615-22622.
- [5] Chen H S, Ma J, Pei Y M, et al. Anti-plane yoffe-type crack in ferroelectric materials[J]. *Int J Fract*, 2013, 179(1-2): 35-43.
- [6] Tang J C, Huang Y, Gong Y Y, et al. Preparation of a novel graphene oxide/Fe-Mn composite and its application for aqueous Hg(II) removal[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 316: 151-158.
- [7] 邹田春, 冯振宇, 赵乃勤, 等. 活性炭纤维/树脂复合吸波材料的研究[J]. *材料工程*, 2011, (2): 22-25.
- [8] Zhao X, Cao J P, Zhao J, et al. A hybrid Mg-Al layered double hydroxide/graphene nanostructure obtained via hydrothermal synthesis[J]. *Chem Phys Lett*, 2014, 605-606: 77-80.
- [9] Kong L, Yin X, Zhang Y, et al. Electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified by maghemite colloidal nanoparticle clusters[J]. *Phys Chem C*, 2013, 117(38): 19701-19711.
- [10] Tung T T, Robert C, Castro M, et al. Enhancing the sensitivity of graphene/polyurethane nanocomposite flexible piezoresistive pressure sensors with magnetite nano-spacers[J]. *Carbon*, 2016, 108: 450-460.
- [11] Song W L, Fan L Z, Cao M S, et al. Facile fabrication of ultrathin graphene papers for effective electromagnetic shielding[J]. *Mater Chem C*, 2014, 2(25): 5057-5064.
- [12] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 6515-6530.
- [13] Chung D D L. A review of exfoliated graphite[J]. *Mater Sci*, 2016, 51: 554-568.
- [14] Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666-686.
- [15] 隋宏超. 氧化石墨烯与铁氧体复合材料的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
- [16] Zhou G M, Wang D W, Li F, et al. Graphene-wrapped Fe_3O_4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(18): 5306-5313.
- [17] Kim H, Seo D H, Kim S W, et al. Highly reversible Co_3O_4 /graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries[J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 326-332.
- [18] Luo J H, Shen P, Yao W, et al. Synthesis, characterization, and microwave absorption properties of reduced graphene oxide/strontium ferrite/polyaniline nanocomposites[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11(1): 141-147.
- [19] Kong L, Yin X W, Zhang Y J, et al. Electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified by maghemite colloidal nanoparticle clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(38): 19701-19711.
- [20] 冯永宝, 丘泰, 李晓云, 等. 羰基铁/三元乙丙橡胶复合材料的吸波性能[J]. *材料科学与工艺*, 2008, 16(4): 589-592.
- [21] Song W L, Wang J, Fan L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber-graphene-carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2014, 6(13): 10516-10523.
- [22] Villalpando I, John P, Porro S, et al. Carbon fibre production during hydrogen plasma etching of diamond films[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(69): 64421-64427.
- [23] Guadagno L, Raimondo M, Vietri U, et al. Effective formulation and processing of nanofilled carbon fiber reinforced composites[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 6033-6042.

收稿日期: 2019-01-09

(上接第 60 页)

3 结语

(1) ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 的吸氢速率均随着吸/放氢循环次数的增加而增大, 其中 ZK60-Al 的吸氢速率增速最快, 第 200 次吸/放氢循环的前 5 min 内吸氢量接近 60 min 内总的吸氢量。

(2) ZK60-Fe、ZK60-Co 和 ZK60-Al 的吸氢量均随着吸/放氢循环次数的增加而递减, 其中 ZK60-Fe 的吸氢量递减速率减缓最快, 仅吸/放氢循环了 50 次就开始减缓。储氢材料中生成 MgH_2 是导致储氢量降低的主要原因。

(3) 3 种储氢材料经吸/放氢循环后均会出现微粉化, 微粉化和吸氢量递减主要发生在循环吸/放氢初期。

参考文献

- [1] 周宁宁, 杨连成. 新型镁基材料对储氢性能的影响研究[J]. 化

工新型材料, 2017, 45(7): 48-49.

- [2] 周佑武, 刘金水, 卢远志, 等. 镁基储氢材料的吸放氢性能[J]. *机械工程材料*, 2008, 32(4): 5-9.
- [3] 杨心宇, 张鑫, 刘镇洋, 等. 高容量 $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ 储氢合金研究进展[J]. *金属世界*, 2018(2): 10-13.
- [4] 李璐玲, 樊栓狮, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(4): 586-594.
- [5] 阮文, 梁凤, 宋红莲, 等. Na^+ 修饰 Si_5^{6-} 团簇的结构及其储氢性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(5): 778-781, 844.
- [6] 苑慧萍, 蒋利军. 不同碱溶液表面处理对稀土镁镍基储氢合金的影响(英文)[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(12): 2271-2279.
- [7] 范嘉佳, 张梅玲, 陈玉红. $(\text{Mg}(\text{BH}_4)_2)_n$ 团簇结构与性质的密度泛函理论研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36(1): 55-60.
- [8] 张宁超, 任娟, 张苗苗, 等. 层状 ZnO 纳米材料的储氢性能研究[J]. *西安工业大学学报*, 2018, 38(4): 360-363.
- [9] 许联林, 樊建锋, 张华, 等. 氢化-脱氢制备的 ZK60 纳米晶镁合金粉体及其组织演化[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(10): 2908-2914.

收稿日期: 2019-01-28