

多壁碳纳米管复合材料的微波吸收性能

沈国柱¹ 虞超¹ 马荣¹ 程国生¹

摘要

用石蜡分别与多壁碳纳米管及大内径薄壁碳纳米管按不同的质量比混合,制得了复合吸波材料.采用同轴法测量了复合材料在2~18 GHz范围内的复介电常数和复磁导率,并计算了材料对微波的反射率,分析了其吸波性能.结果表明:碳纳米管复合材料在2~18 GHz范围具有吸波性能.其中质量分数为15%的多壁碳纳米管的最大吸收峰在10.4 GHz,其值为-21.7 dB,质量分数为15%的大内径薄壁多壁碳纳米管的最大吸收峰在11.2 GHz,值为-17.6 dB.

关键词

碳纳米管;介电常数;磁导率;反射率

中图分类号 TB332

文献标志码 A

0 引言

自1991年被发现^[1],碳纳米管由于它极强的力学性能和独特的电磁学性能,受到了各国科研工作者越来越多的关注.至今人们已对碳管本身的性质展开了十分广泛而深入的研究.研究表明,碳纳米管具有质量轻,耐高温,抗腐蚀等优良的性能^[2-10],再加上它独特的结构及介电性能,使其成为一种有前途的吸波剂^[11].目前,对于碳纳米管的吸波机理还不清楚,一种观点认为,一方面,碳纳米管作为偶极子在交变电场的作用下,产生极化电流,电磁波的能量转换为其他形式的能量;另一方面,瑞利散射效应和界面极化也有助于碳纳米管复合材料的微波吸收^[12].

碳纳米管可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两种.单壁碳纳米管一般直径在1~3 nm之间,而多壁碳纳米管可以看作是多个单壁碳纳米管相互嵌套而成的^[11].本文使用多壁碳纳米管与大内径薄壁多壁碳纳米管两种材料,以不同的质量比分别与石蜡混合,制备吸波复合材料样品.测试了这两类复合材料的复介电常数和复磁导率,讨论了多壁碳纳米管和大内径薄壁碳纳米管的吸波性能及影响因素.

1 实验

1.1 复合材料制备

实验用原料为中国科学院成都有机化学有限公司生产的多壁碳纳米管(纯度>95%,比表面积>500 m²/g,电导率>100 s/cm,堆密度约为0.270 0 g/cm³)与大内径薄壁碳纳米管(纯度>90%,比表面积>200 m²/g,电导率>100 s/cm,堆密度约为0.044 1 g/cm³).把这两种原料按照一定的质量比分别与石蜡混合放入烧杯中,在70℃的水浴中加热至石蜡熔化,用玻璃棒充分搅拌均匀,再在室温下冷却凝固,得到试验用复合材料.

表1为多壁碳纳米管复合材料组成.

表1 多壁碳纳米管复合材料组成

Table 1 Components of MWCNTs composites

| 样品 | 碳纳米管质量分数 | 石蜡质量分数 |
|----|----------|--------|
| 1# | 0.05 | 0.95 |
| 2# | 0.10 | 0.90 |
| 3# | 0.15 | 0.85 |

收稿日期 2011-06-07

基金项目 国家自然科学基金(11104146)

作者简介

沈国柱,男,博士,副教授,研究领域为材料学. shengz@nuist.edu.cn

¹ 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京,210044

表 2 为大内径薄壁碳纳米管复合材料组成.

表 2 大内径薄壁多壁碳纳米管复合材料组成

Table 2 Components of large inner diameter-thin walled carbon nanotubes composites

| 样品 | 碳纳米管质量分数 | 石蜡质量分数 |
|----|----------|--------|
| 4# | 0.05 | 0.95 |
| 5# | 0.10 | 0.90 |
| 6# | 0.15 | 0.85 |

1.2 材料测试

碳纳米管形貌通过 JEM 2100 型透射电子显微镜(TEM)观察.按上述比例,将不同组成的复合材料制成外径为 7 mm,内径为 3 mm 的一定厚度的圆环,置于同轴线中,采用 Agilent E8363C 矢量网络分析仪在 2 ~ 18 GHz 范围测量其复介电常数和复磁导率.

2 结果和讨论

2.1 形貌分析

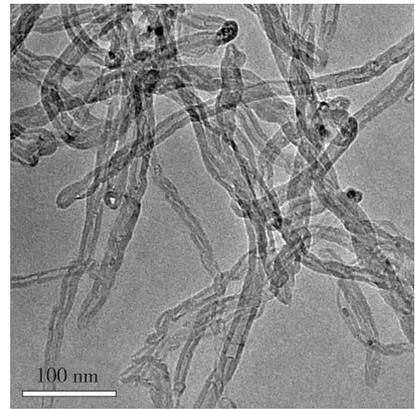
实验采用的碳纳米管形貌如图 1 所示.图 1a 是多壁碳纳米管的 TEM 图,由图 1a 可以看出,多壁碳纳米管的外径小于 8 nm,内径约为 2 ~ 5 nm.图 1b 为大内径薄壁碳纳米管的 TEM 图,碳纳米管外径约为 30 ~ 60 nm,内径约为 20 ~ 50 nm.

2.2 材料的电磁参数

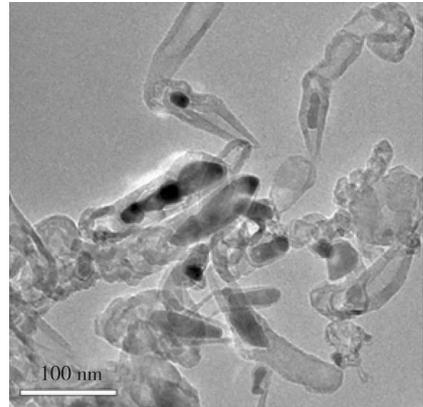
下列图中 ϵ' 为复介电常数的实部, ϵ'' 为复介电常数的虚部, μ' 为复磁导率的实部, μ'' 为复磁导率的虚部.

图 2 为多壁碳纳米管复合材料的复介电常数随电磁波频率的变化曲线.由图 2 可看出,随着多壁碳纳米管质量分数的增加,其介电常数的实部也相应地增加,而且对每种复合材料,总体来说,其介电常数实部随着频率的增加而降低,在多壁碳纳米管质量分数较高时,如 2 号、3 号样品的介电常数随着频率的变化较明显,1 号样品基本处于平稳状态;另外,可以看到,在 2 ~ 8 GHz 的频段,材料的介电常数随着频率的变化最为突出,在其后的频段就较为平缓.此外,随着碳纳米管质量分数的增加,材料的介电常数虚部也随之升高,其中 3 号样品在 2 ~ 6.5 GHz 范围内随频率的增加其虚部降低明显,在 6.5 GHz 后总体随频率的增加而增加.

图 3 为多壁碳纳米管复合材料的复磁导率随电磁波频率的变化曲线.由图 3 可以看出,在 2 ~ 18



a. 多壁碳纳米管



b. 大内径薄壁碳纳米管

图 1 碳纳米管的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of CNTs

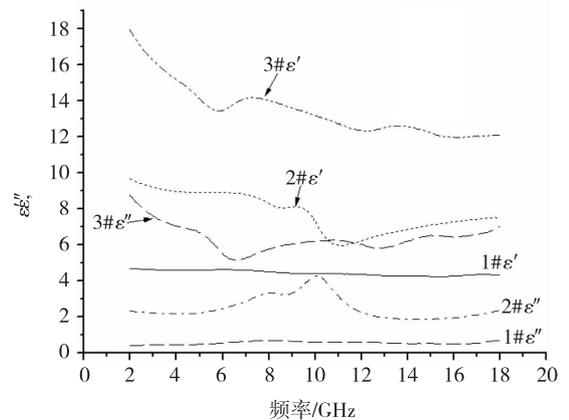


图 2 多壁碳纳米管复合材料的复介电常数随频率的变化曲线

Fig. 2 The complex permittivity spectra of MWCNTs composites

GHz 频率范围,曲线虽然有高低变化,但是都保持在一个相对窄的区间.这 3 组材料的磁导率实部最高为 1.4,最低为 0.9,变化不大,而其虚部都保持在 0

左右,最高不到0.3.可见,多壁碳纳米管的磁性能没有明显的变化.

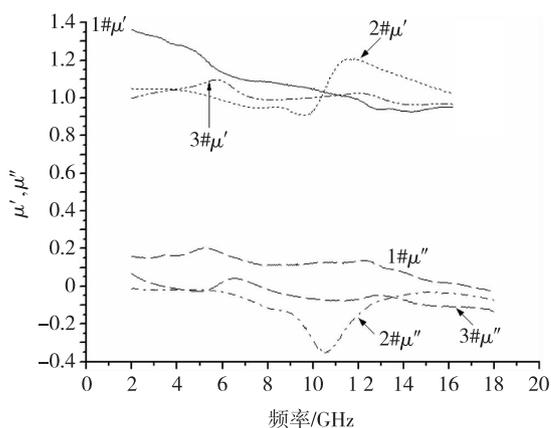


图3 多壁碳纳米管复合材料的复磁导率随频率的变化曲线

Fig. 3 The complex permeability spectra of MWCNTs composites

图4为大内径薄壁碳纳米管复合材料的复介电常数随电磁波频率的变化曲线.由图4可以看出,大内径薄壁碳纳米管材料的介电常数随电磁波频率的变化曲线与图2中多壁碳纳米管的变化曲线相似.随着材料中大内径薄壁多壁碳纳米管质量分数的增加,其介电常数实部和虚部都相应升高;随着频率的增加,各条曲线整体呈下降趋势.

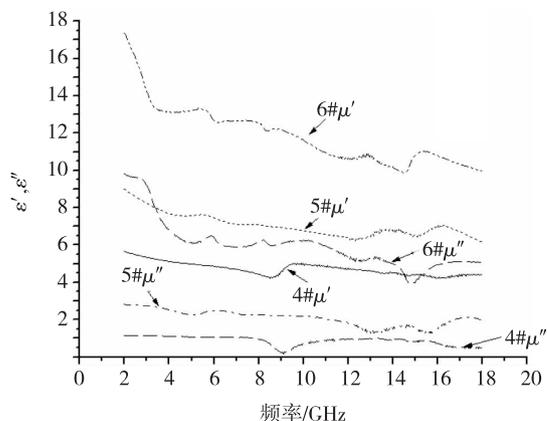


图4 大内径薄壁碳纳米管复合材料的复介电常数随频率的变化曲线

Fig. 4 The complex permittivity spectra of large inner diameter-thin walled carbon nanotubes composites

图5为大内径薄壁碳纳米管复合材料的复磁导率随电磁波频率的变化曲线.由图5可以看出,在6~18 GHz这个频段,磁导率的实部与虚部都保持在一定的相对窄的区间,实部在0.9~1.2之间,虚部

在0附近.在2~4 GHz的低频区间,6号样品的磁导率的实部与虚部出现了一个峰值,分别为1.6和0.7.与图3作对比,大内径薄壁碳纳米管在低频的磁导率变化要高于多壁碳纳米管.

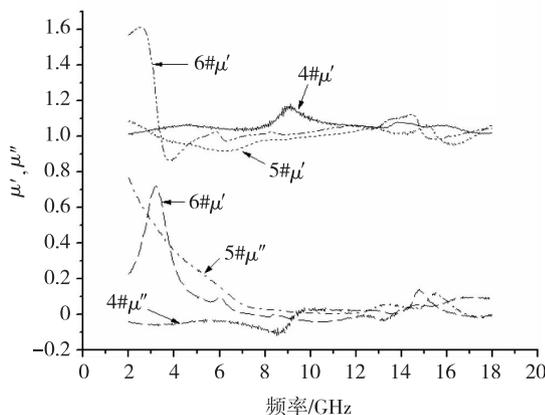


图5 大内径薄壁碳纳米管复合材料的复磁导率随频率的变化曲线

Fig. 5 The complex permeability spectra of large inner diameter-thin walled carbon nanotubes composites

2.3 材料的吸波性能分析

根据微波传输线理论,吸波材料的反射率 R 的公式^[9]为

$$R = \left| 20 \lg \frac{Z_{in}(d) - Z_0}{Z_{in}(d) + Z_0} \right|. \quad (1)$$

式(1)中 d 为吸波涂层的厚度, $Z_{in}(d)$ 为吸波材料表面的输入阻抗, Z_0 为自由空间的波阻抗.

$$Z_0 = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

$$Z_{in}(d) = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \gamma d. \quad (3)$$

其中, ϵ_0 、 μ_0 分别为真空介电常数和磁导率, ϵ_r 、 μ_r 分别为吸波材料的相对介电常数和相对磁导率, γ 为电磁波在吸波材料中的传播常数,且

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'', \quad (4)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'', \quad (5)$$

$$\gamma = j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}. \quad (6)$$

把式(2)~(6)代入式(1)得

$$R = \left| \frac{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left(j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d \right) - 1}{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left(j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} d \right) + 1} \right|. \quad (7)$$

利用式(7)可计算出一定厚度的吸波材料对应

频率为 f 的电磁波的反射率 R , 从而绘出 R - f 曲线, 进而对其吸波性能进行研究^[13-15]. 本文中复合材料设计厚度均为 2 mm.

图 6 为多壁碳纳米管复合材料在频率为 2 ~ 18 GHz 范围的反射率 R 随频率的变化曲线. 由图 6 中曲线的对比可以看出, 1 号曲线比较平坦, 反射率值变化不大, 2 号材料的反射率曲线的吸收峰出现在 15 GHz 附近, 达到 -9.7 dB, 而 3 号材料的吸收率明显好于前两种, 它的反射率曲线在 10.4 GHz 附近出现了一个最大吸收峰, 其值达到 -21.7 dB, 且 $R < -10$ dB 的频宽达到 3 GHz. 可见, 碳纳米管的质量分数直接影响着材料的吸波性能.

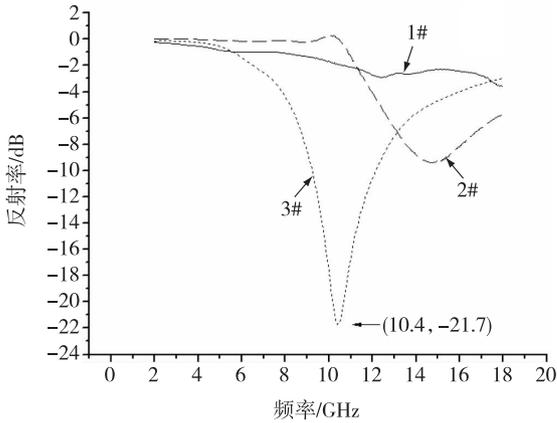


图 6 多壁碳纳米管复合材料在频率为 2 ~ 18 GHz 范围的反射率曲线

Fig. 6 The reflection loss of the MWCNTs composites in 2-18 GHz

图 7 为大内径薄壁碳纳米管在频率为 2 ~ 18 GHz 范围的反射率随频率变化曲线. 对比图 6 可知, 两图曲线比较相似, 总体来说大内径薄壁碳纳米管表现出来的吸波性能与多壁碳纳米管表现出的吸波性能相似. 6 号样品具有较好的吸波性能, 在 11.2 GHz 附近形成了一个宽吸收峰, 峰值达到 -17.6 dB, 虽然比 3 号的多壁碳纳米管样品峰值小, 但 $R < -10$ dB 的频宽却达到 4.5 GHz, 比多壁碳纳米管在这个量上的频宽大了 1.5 GHz. 综上所述, 作为吸波材料, 这两种材料各有优势.

3 结论

1) 多壁碳纳米管和大内径薄壁碳纳米管材料在微波的 2 ~ 18 GHz 范围有一定的吸波性能, 且随着样品中碳纳米管质量分数的增加, 其吸波性能整体提高.

2) 多壁碳纳米管的最高吸收峰在 10.4 GHz 附

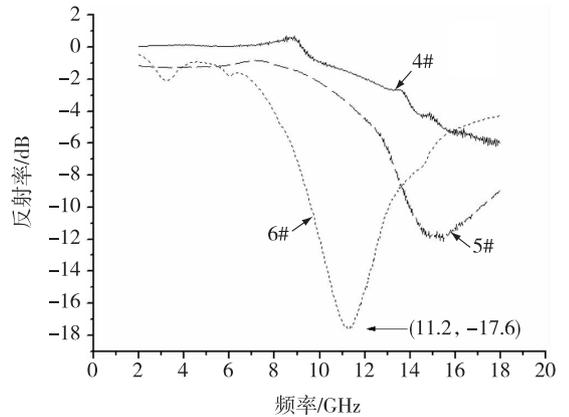


图 7 大内径薄壁碳纳米管复合材料在 2 ~ 18 GHz 范围的反射率曲线

Fig. 7 The reflection loss of the large inner diameter-thin walled carbon nanotubes composites in 2-18 GHz

近, 其值约为 -21.7 dB, 大内径薄壁多壁碳纳米管的最高吸收峰所在位置与前者相近, 在 11.2 GHz 时峰值约为 -17.6 dB. 前者 $R < -10$ dB 的频宽为 3 GHz, 后者 $R < -10$ dB 的频宽却达到 4.5 GHz.

参考文献

References

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58
- [2] 何冰晶, 孙维林, 沈之荃. 功能化碳纳米管的电磁性能研究及进展 [J]. 高分子通报, 2005(5): 84-91
HE Bingjing, SUN Weilin, SHEN Zhiqian. Research progress on electric and magnetic properties of functional carbon nanotubes composite materials [J]. Polymer Bulletin, 2005(5): 84-91
- [3] 董震, 丁志荣. 碳纳米管/桑皮纤维复合材料吸波性能研究 [J]. 纺织科技进展, 2008(6): 68-69
DONG Zhen, DING Zhirong. Study on absorption properties of carbon nanotube/mulberry fiber composites [J]. Progress in Textile Science & Technology, 2008(6): 68-69
- [4] 袁璐, 肇研, 段跃新. 多壁碳纳米管复合材料在 26.5 ~ 40 GHz 频段的电磁性能 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 78-83
YUAN Lu, ZHAO Yan, DUAN Yuexin. Electromagnetic properties of MWCNTs/GF/EP composite in 26.5-40 GHz [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 78-83
- [5] 林海燕, 朱红, 郭洪范, 等. Fe 填充碳纳米管微波吸收材料的研究 [J]. 北京交通大学学报, 2007, 31(3): 97-99
LIN Haiyan, ZHU Hong, GUO Hongfan, et al. Investigation of microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes [J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2007, 31(3): 97-99

- [6] Huang Y, Li N, Ma Y F, et al. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites [J]. Carbon, 2007, 45(8): 1614-1621
- [7] 赵东林, 沈曾民. 含碳纳米管微波吸收材料的制备及其微波吸收性能研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 608-612
ZHAO Donglin, SHEN Zengmin. Preparation and microwave absorbing properties of microwave absorbing materials containing carbon nanotubes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(3): 608-612
- [8] 徐化明, 李冉, 梁吉. PMMA/定向碳纳米管复合材料导电与导热性能的研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(9): 1353-1357
XU Huaming, LI Ran, LIANG Ji. Study on electrical and thermal properties of PMMA/aligned carbon nanotubes composites[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(9): 1353-1357
- [9] 吕瑞涛, 康飞宇, 韦进全, 等. 填充 α -Fe 碳纳米管的电磁性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 23-28
LÜ Ruitao, KANG Feiyu, WEI Jinqian, et al. Electromagnetic property of α -Fe filled carbon nanotubes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 23-28
- [10] Kim J B, Lee S K, Kim C G. Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(14): 2909-2916
- [11] 肇研, 段跃新, 李蔚慰, 等. 多壁碳纳米管复合材料在 8mm 波段的吸波性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 23-27
ZHAO Yan, DUAN Yuexin, LI Weiwei, et al. Radar absorbing property in eight millimeter wave of MWCNTs/GF/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 23-27
- [12] 赵德旭, 李巧玲, 张存瑞, 等. 碳纳米管/铁氧体/环氧树脂复合吸波材料的研究进展[J]. 塑料助剂, 2009(6): 5-10
ZHAO Dexu, LI Qiaoling, ZHANG Cunrui, et al. Research progress in carbon nanotubes/ferrite/epoxy absorbing composite[J]. Plastic Additives, 2009(6): 5-10
- [13] Park K Y, Han J H, Lee S B, et al. Fabrication and electromagnetic characteristics of microwave absorbers containing carbon nanofibers and NiFe particles[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7/8): 1271-1278
- [14] 沈国柱, 徐政, 李轶. 短切碳纤维/铁氧体填充的复合材料对 8 mm 波吸收性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(6): 15-17
SHEN Guozhu, XU Zheng, LI Yi. Study on absorbing properties of composites filled with chopped carbon fiber and ferrite at bands of 8 mm[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite, 2005(6): 15-17
- [15] 王永杰, 李艳, 芦艾, 等. 聚苯硫醚/多壁碳纳米管复合材料的电磁性能[J]. 中国塑料, 2009, 23(12): 16-19
WANG Yongjie, LI Yan, LU Ai, et al. Electromagnetic property of poly(p-phenylene sulfide)/multi-wall carbon nanotubes composite[J]. China Plastics, 2009, 23(12): 16-19

Study on microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes

SHEN Guozhu¹ YU Chao¹ MA Rong¹ CHENG Guosheng¹

¹ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Multi-walled carbon nanotubes and large inner diameter-thin walled carbon nanotubes were respectively combined with paraffin wax in different mass ratio to prepare microwave absorption composites. The complex permittivity and permeability of the composites were measured, and the reflectivity of electromagnetic waves was calculated. The results show that maximum absorption of the multi-walled carbon nanotubes is about -21.7 dB at 10.4 GHz, and that of the Large Inner Diameter-thin walled Carbon Nanotubes is -17.6 dB at 11.2 GHz.

Key words carbon nanotubes; permittivity; permeability; reflectivity