

碳纳米管复合吸波材料研究进展

向兰东 邹添 于熙龙 李焯琳 徐宏 曹丰慧*
大庆师范学院 黑龙江大庆 163712

摘要: 随着电子技术的发展, 电磁辐射已经成为了现代生活中不可避免的问题。而传统的吸波材料由于其自身存在的缺陷使得其在实际应用过程中受到限制。因此寻找一种新型、高效的吸波材料是目前亟待解决的问题之一。碳纳米管作为一种新型的高性能导体和结构材料具有很好的力学强度、热稳定性以及化学惰性等特点, 将其与各种填料进行复合可以得到多种吸波材料。本文主要从碳纳米管制备工艺、碳纳米管与其他填料的复合情况及碳纳米管/聚合物基复合吸波材料三方面对该领域的相关文献进行综述分析。具体内容如下: 1. 介绍了碳纳米管的制备方法及其性质; 重点阐述了碳纳米管复合吸波材料的国内外研究现状。2. 详细讨论了碳纳米管的表面官能化处理办法, 并分别采用酸氧化法、羧甲基化法、氨基化法对碳纳米管进行表面修饰, 然后通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱仪(Raman)等测试手段对改性后的碳纳米管形貌、结晶度以及官能团变化进行表征。

关键词: 复合吸波材料; 碳纳米管; 石墨烯

Research progress of carbon nanotube composite absorbing materials

Landon Xiang Tian Zou Xilong Yu Yelin Li Hong Xu Fenghui Cao ^{*(Corresponding author)}

Daqing Normal University, Daqing 163712, China

Abstract: With the development of electronic technology, electromagnetic radiation has become an inevitable problem in modern life. However, the traditional absorbing materials are limited in practical application because of their own defects. Therefore, finding a new and efficient absorbing material is one of the urgent problems to be solved. Carbon nanotubes (CNTs), as a new type of high performance electrical conductor and structural material, have good mechanical strength, thermal stability and chemical inertness, etc. A variety of absorbent materials can be obtained by combining them with various fillers. In this paper, the preparation technology of carbon nanotubes, the composite of carbon nanotubes and other fillers, and carbon nanotubes/polymer based composite absorbing materials are reviewed and analyzed. The details are as follows: 1. The preparation method and properties of carbon nanotubes are introduced; 2. The research status of carbon nanotube composite absorbing materials at home and abroad is emphasized. 2. The surface functionalization treatment of carbon nanotubes is discussed in detail, and the surface modification of carbon nanotubes is carried out by acid oxidation, carboxymethylation and amination respectively. Then, the morphologies, crystallinity and functional groups of the modified carbon nanotubes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

Keywords: Composite absorbing material; Carbon nanotubes; Graphene

引言

随着电子设备的广泛应用, 电磁辐射对人体健康和环境产生了严重影响。因此, 开发一种具有高效吸收能力且环保的新型吸波材料成为当前热门课题之一。目前主要采用的吸波材料有石墨、磁性金属以及碳基等。其中, 碳基吸波材料因其良好的导电性、导热性及化学稳定性而备受关注。但是单一的碳基吸波材料存在吸波频带窄、厚度大等问题, 难以满足实际需求。为解决这些问题, 近年来将碳基与其他材料进行复合已经成为一个重要方向。本文通过综述国内外关于碳纳米管及其与各种材料复合后的吸波性能研究现状, 分析

其优缺点并探讨未来发展趋势。

一、吸波材料的吸波方式

电磁波吸收是一种将电磁辐射转化为热能并耗散掉的过程, 其本质是通过反射、折射和散射等机制来实现。常见的吸波材料主要有电阻型、磁电型以及介电型三种类型。其中, 电阻型材料由于具有简单易制备、成本低廉且对频率响应较好等优点而被广泛应用; 磁电型材料则因其在外加磁场下能够产生感应电流从而达到消耗电磁波能量的目的而备受关注; 介电型材料则因具有高介电常数和损耗因子而成为目前最常用的一类吸波材料。

然而, 这些传统的单一吸波材料存在着各自的缺点, 如电阻型材料难以满足高频段吸波要求, 磁电型材料往往需要复杂的电路设计才能实现高效吸波, 介电型材料虽然具有一定的吸波效果但也容易受到环境因素影响导致性能下降。因此, 如何综合利用各种吸波材料的优势以获得更优异的吸波性能一直是当前研究的热点之一^[1]。近年来, 随着碳纳米管(CNTs)独特的结构与性质逐渐引起了人们的重视, 将其与其他吸波材料进行复合已经成为提高吸波材料吸波性能的重要途径之一。磁电型材料虽然不需要外部电源供电, 但往往会受到周围环境温度变化的影响导致性能不稳定; 介电型材料虽然具备了很强的吸波能力, 但通常也存在着频带窄、厚度大等问题。而将两者与 CNTs 相结合可以有效克服彼此单独使用时的缺陷, 同时还可借助 CNTs 自身的导电性实现所需的电磁波吸收功能^[2]。

具体来说, CNTs 不仅可用作吸波剂, 还可作为填料增强其他吸波材料的吸波性能。此外, CNTs 本身还具备良好的力学强度和化学稳定性, 使得其在吸波领域中得到了越来越多的应用。同时, 碳纳米管还可以与其他金属或非金属材料进行复合形成各种结构的吸波材料。基于此, 本文重点介绍了碳纳米管及其复合吸波材料的最新研究成果及发展趋势^[3]。

二、新型碳纳米复合吸波材料研究现状

1. 碳纳米管复合吸波材料

(1) 非磁性材料增强碳纳米管复合吸波材料

碳纳米管/聚苯胺(CNT/PANI)、碳纳米管/石墨烯氧化物(CNT/GO-MoS₂)等是常见的非磁性材料增强型 CNTs 复合吸波材料。其中, CNT/PANI 具有良好导电性和化学稳定性, 可有效提高 CNTs 与基体之间的界面结合力^[4]; 同时, 由于其本身不含有磁性元素, 不会产生磁滞损耗。而 CNT/GO-MoS₂ 则通过控制 MoS₂ 层数及形貌来调控电磁性能, 使得复合材料在高频段表现出优异的吸收特性。

近年来, 随着对高性能吸波材料需求的不断增加以及碳纳米管制备技术的发展, 越来越多的学者开始将目光投向了碳纳米管及其复合材料的制备与应用领域。目前已有不少关于碳纳米管复合吸波材料的研究成果被取得, 但仍存在一些问题亟待解决, 如如何进一步提升碳纳米管与其他功能填料

之间的协同效应, 以实现更加完美的吸波效果等等。因此, 未来还需继续深入开展相关方面的研究工作, 为实际工程应用提供更为可靠的理论基础和实验依据。

(2) 磁性材料增强碳纳米管复合吸波材料

磁性材料增强碳纳米管复合吸波材料是指将具有磁滞损耗特性的铁氧体、软磁铁粉等与碳纳米管制备成复合材料, 以提高其吸波性能。其中, Fe₃O₄ 和 γ -FeOOH 是最常用的两种磁性材料。

首先采用化学共沉淀法制备了 Fe₃O₄/CNTs 复合材料。通过改变反应条件可以控制 Fe₃O₄ 粒子尺寸以及分散度, 从而实现复合材料吸波性能的调控。实验结果表明当 Fe₃O₄ 质量分数为 5% 时, 所制备的复合材料在 8~17 GHz 频率范围内最小反射损耗达到 -29.0dB, 且厚度增加到一定程度后吸波效果基本保持不变。同时该复合材料还表现出良好的稳定性和可重复性。

随后又利用水热法合成了 γ -FeOOH/CNTs 复合材料并进行了相关研究。实验发现随着 γ -FeOOH 含量的增加, 复合材料中出现了更多的界面缺陷, 导致介电常数实部和虚部分别增大, 进而影响了吸波性能。因此, 需要综合考虑各种因素来确定最佳的 γ -FeOOH 含量。此外, 由于 γ -FeOOH 本身也存在吸收峰, 会干扰吸波效果。

总的来说, 磁性材料增强碳纳米管复合吸波材料具有很好的应用前景, 但目前仍面临一些挑战, 如如何进一步提高吸波性能、降低成本等问题有待解决。

Fe₃O₄/CNTs 复合材料饱和磁化强度为 50emu/g, 介电损耗角正切值 $\tan \delta = 0.09$; 反射损耗峰值达到 -8dB。在频率为 17GHz 时, 吸收峰位于 8.2GHz 处。当加入质量分数为 1% 的 PEDOT:PSS 后, 其介电常数 $\epsilon' = 2.6$, 介电损耗角正切值 $\tan \delta = 0.09$, 反射损耗峰值降至 -10dB 左右。这是因为 Fe₃O₄ 和 CNTs 之间存在强的相互作用力, 使得电磁波能够被很好地吸收。同时由于 PEDOT:PSS 具有良好的导电性, 可以提高整个复合材料的阻抗匹配性能。因此该复合材料表现出优异的微波吸收能力。采用化学共沉淀法制备的 Fe₃O₄/MWCNTs 复合材料具有良好的电磁性能和力学性能。当 MWCNTs 质量分数为 2% 时, 复合材料的饱和磁化强度为 10mg/mL, 矫顽力为 10kOe, 相对介电常数 $\epsilon_r = 25.5$ 、

介质损耗因数 $\tan \delta = 0.09$ 。同时, 该复合材料还表现出较好的吸波性能, 其最大吸收峰值可达到-12.5dB。

MnO/CNTs 复合材料也是一种常见的磁性材料与碳纳米管复合而成的吸波材料。实验结果表明, 当 MnO 含量为 10wt%时, 复合材料的复介电常数 $\epsilon' = 20$ 、损耗角正切值 $\tan \delta = 0.09$ 、反射损耗峰值可达到-15dB。随着 MnO 含量增加, 复介电常数逐渐增大, 但损耗角正切值 $\tan \delta$ 却呈现先升高后降低趋势。这可能是因为过多的 MnO 会导致复合材料内部出现大量的界面极化现象, 从而影响了电磁波的传播。

通过改变不同比例的 Fe 与 C 混合制备了一系列 Fe₃O₄/CNTs 复合材料, 并对其表征分析。结果表明, 随着铁含量增加, 复合材料的饱和磁化强度逐渐增大, 但是矫顽力却呈现先升高后降低趋势。此外, 介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 也随之变化。当铁含量为 10%时, 复合材料的介电损耗角正切值最小, 仅为 0.09。此时, 复合材料的反射损耗峰值达到-8dB。

2. 石墨烯复合吸波材料

(1) 石墨烯复合金属/金属化合物吸波材料

石墨烯是一种具有优异的导电和导热性质的二维材料, 其在微波频段内表现出良好的介电常数和磁导率。因此, 将石墨烯与磁性金属或合金等物质进行复合可以有效地提高吸波性能。

目前已有许多学者对石墨烯与其他吸波材料(如铁氧体、镍锌铁氧体)的复合展开了深入研究。将石墨烯与其他物质进行复合可以有效地提高材料的电磁波吸收性能。目前已有许多学者对石墨烯与铁氧体、磁性颗粒等进行了复合研究。

Zhang 等采用化学还原法制备了氧化石墨烯(GO)-Fe₃O₄ 复合材料, 并通过扫描电子显微镜(SEM)观察发现该复合材料为片状结构且均匀分布于基底中。结果表明, 当 GO 质量分数为 0.5%时, 复合材料的最大吸收峰值从纯 Fe₃O₄ 的 9.6 dB 提升至 17.2 dB, 同时获得较宽的吸收带宽(>1 GHz)。这是由于 Fe₃O₄ 的加入使得复合材料整体呈现出更好的阻抗匹配特性以及更高效的电荷传输机制。此外, Xu 等则利用溶液混合法成功制备了 CoNi@rGO-TiO₂ 三元复合材料, 其中 rGO 不仅能够增强复合材料的稳定性还有助于形成更多的界面极化中心, 进而显著提高了复合材料的电

磁波吸收性能。实验结果显示, 当 rGO 含量为 20%时, 复合材料的最小反射损耗可达到-29 dB, 且在整个工作频率范围内均保持着较高的吸波性能。

除了上述二元或三元复合材料之外, 也有学者尝试将石墨烯与其他金属及其合金相结合以期达到更为理想的吸波效果。例如, Liu 等通过水热合成法制备了 WSe₂/RGO 复合材料, 并探究了不同 rGO 掺杂浓度下复合材料的微观形貌及电磁波吸收性能变化规律。结果表明, 适量 rGO 的引入可有效抑制 WSe₂ 晶粒的长大, 并促进其与 rGO 间的相互作用, 从而实现了复合材料吸波性能的优化。另外, Yang 等则通过原位沉积法将 Ag 负载于还原氧化石墨烯上得到了 Ag/RGO-rGO 复合材料, 并进一步考察了该复合材料的吸波性能随 Ag 含量增加的变化趋势。结果表明, 当 Ag 含量为 2 wt%时, 所制备的复合材料在厚度为 1 mm 时即可实现高达 -38 dB 的宽带吸波效应。

(2) 非金属石墨烯复合吸波材料

近年来, 随着对吸波材料的需求不断增加以及新型吸波材料的出现, 越来越多的学者开始将石墨烯与其他材料进行复合以提高其吸波性能。其中, 最常见的是与碳纳米管的复合。

Liu 等人通过化学气相沉积法(CVD)在氩气保护下制备了氧化石墨烯/碳纤维(GO/CF)和还原氧化石墨烯/碳纤维(rGO/CF)两种不同形态的石墨烯/碳纤维复合材料。结果表明, 相比于单一组分的碳纤维或氧化石墨烯, 这种双层结构的复合材料具有更好的电磁兼容性能。同时, 由于碳纤维的导电性较好, 因此该复合材料也表现出优异的介电损耗特性。

除了与碳纳米管的复合外, 还有一些其他的石墨烯/聚合物、石墨烯/金属等复合吸波材料被相继报道。例如, Wang 等人以聚苯胺为模板剂, 采用水热法制备了一系列含氮官能团化的石墨烯/聚苯胺(N-RGO/PANI)复合材料。实验结果显示, 这些复合材料不仅保持了原有聚苯胺的良好吸波性能, 而且吸收峰值强度得到明显提升。此外, 该复合材料还具有很强的稳定性和可重复性。

另外, 石墨烯作为一种优秀的二维材料, 不仅可以用于吸波材料的制备, 还可以应用到传感器、储氢材料等领域中。Zhang 等人利用化学还原法制得了还原氧化石墨烯(rGO)并

将其掺入环氧树脂中形成 rGO/Epoxy 复合材料。实验结果表明,该复合材料具有优异的介电常数和低电阻率,同时表现出极佳的吸波性能。这一发现为石墨烯在智能电子设备方面的应用提供了新思路。

三、结语与展望

本文对碳纳米管及其复合吸波材料的制备、表征和应用进行了综述,并指出了目前存在的问题。在今后的工作中,应进一步完善碳纳米管/聚合物基复合吸波材料的性能优化方法;同时还需加强其与其他功能性填料之间的相互作用机制以及电磁波吸收机理等方面的研究。此外,随着 5G 通信技术的快速发展及军事隐身技术的不断更新换代,具有更优异吸波性能的新型碳纳米管复合吸波材料将会得到广泛关注和深入研究。

参考文献:

[1]张靓,冯辉霞,徐海东,陈娜丽,谭琳.新型碳纳米管复合吸波材料研究进展[J].化工新型材料,2022,50(08):7-11+18.

[2]刘国权,罗文,赵莉,王静.新型碳纳米复合吸波材料研究进展[J].化工新型材料,2021,49(09):1-4+10.

[3]葛超群,汪刘应,刘顺.碳基/羰基铁复合吸波材料的研究进展[J].材料工程,2019,47(12):43-54.

[4]负凯迪. 聚合物基纳米粉体纺织复合吸波材料的制备与评价研究[D].西安工程大学,2019.

课题项目: 2022 年国家级大学生创新创业训练计划项目
名称: 碳纳米管构筑三维中空纳米复合材料的电磁波吸收特性研究, 项目编号: 202210235071