

碳纳米管在吸波材料中的研究与应用

姚文惠 黄英

(西北工业大学应用化学系,西安 710129)

文 摘 碳纳米管是一种有前途的微波吸收剂,可以作为潜在的隐身材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料使用。本文综述了近年来国内外通过碳纳米管碳化学镀改性、纳米管与聚合物共混、纳米管与铁磁材料杂化来制备微波吸收剂的研究成果和存在的问题,提出了碳纳米管作为吸波材料今后的发展方向。

关键词 碳纳米管,吸波材料,化学镀,共混,杂化

Research and Application of Carbon Nanotubes in Absorbing Materials

Yao Wenhui Huang Ying

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

Abstract Carbon nanotubes are the promising microwave absorbing agents, served as a potential stealth materials, electromagnetic shielding materials or absorbing materials using anechoic chamber. The recent research achievements and the problems concerning electroless plating modification of carbon nanotubes and polymer blend with carbon nanotubes and hybrid carbon nanotubes with ferromagnetic material are reviewed. Finally, some suggestions for the development of carbon nanotubes used as a absorbing material are put forward.

Key words Carbon nanotubes, Absorbing materials, Electroless plating, Blend, Hybrid

0 引言

碳纳米管(CNTs)的发现开创了纳米技术和材料科学的新时代。制备CNTs的方法主要有石墨电弧法(直流电弧法)、催化裂解法、激光蒸发石墨棒法、热解聚合物法、火焰法、离子(电子束)辐射法、电解法、模型碳化等。CNTs是由类石墨的六边形网格所组成的管状物,管子一般由单层或多层管组成,直径在几纳米到几十纳米之间,长度可达数微米,它的层片间距为0.34 nm,比石墨的层片间距(0.3354 nm)稍大^[1]。CNTs的特殊结构和介电性,使其表现出较强的宽带微波吸收性能,同时兼具质量轻、导电性可调、高温抗氧化性能强和稳定性好等一系列优点,是一种有前途的微波吸收剂,可以作为潜在的隐身材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料使用。目前,CNTs微波吸收材料的研究已取得积极的成果^[2]。Roberts等人^[3]合成了单壁碳纳米管/聚碳酸酯复合材料,该材料对某些特定频率的微波显示出很强的吸收能力。Tianchun Zou等人^[4]用Ni/Al₂O₃做催化剂,甲烷化学

气相沉积制备内部填充Ni纳米线的多壁碳纳米管(MWCNTs)。内部填充Ni纳米线的MWCNTs/石蜡复合材料在6.4~11 GHz反射损失均超过-10 dB,并在8.0 GHz反射损失达到-23.1 dB。Cheng Bi等人^[5]用不同浓度的La³⁺掺杂,用溶剂热法合成Ba_{1-x}La_xTiO₃/MWCNT纳米复合材料。1.5wt% La³⁺掺杂的纳米复合材料反射损失超过-5 dB的频率范围为9.6~16.3 GHz,并在10.9 GHz达到最佳反射损失-17.4 dB。

1 化学镀法改性CNTs的吸波机理及其应用

1.1 CNTs预处理及其敏化活化

CNTs石墨化程度比较高,为了充分发挥CNTs的优异性能,在很多情况下,CNTs的改性与修饰是其应用的前提和基础。采用混酸氧化法对CNTs进行纯化和表面氧化处理。沸酸氧化可以去除CNTs表面的非晶碳,催化剂等杂质,进而使CNTs开口、短切,有效地提高CNTs的比表面积和分散性。氧化是利用浓硝酸和浓硫酸的协同效应。浓硝酸起氧化作

收稿日期:2011-12-08;修回日期:2012-09-03

基金项目:航天科技创新基金资助项目(N9XT0001)

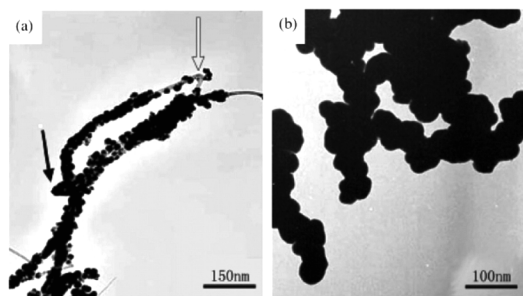
作者简介:姚文惠,1985年出生,硕士研究生,研究方向:电磁屏蔽材料。E-mail:yaowh062807@126.com

用,可以在 CNTs 表面生成高密度的羟基、羧基、羰基等许多很稳定的官能团,浓硫酸起吸附作用,将浓硝酸和 CNTs 反应生成的水吸收掉,使得反应向正方向进行,加快反应。经化学处理后的 CNTs 表面带上了羧基及羟基等基团,表面酸根离子的离解增强了碳管间的相互排斥作用,增强了悬浮液的稳定性。这些富集的官能团可以和溶液相溶,具有很好的分散性和较高的能量,这些高能的地方是活化可能发生的位置,官能团越多,活化的效果越均匀。采用 SnCl_2 和 PdCl_2 进行敏化-活化处理。在敏化过程中, Sn^{2+} 以胶体颗粒吸附在 CNTs 表面。活化时, Pd^{2+} 作为氧化剂被 Sn^{2+} 还原, Pd 以纳米颗粒形式沉积在 CNTs 的表面,使得 CNTs 表面具有较强的催化活性,在随后的化学镀过程中,成为催化中心,促进化学镀层的形成。

1.2 化学镀法改性 CNTs 及其吸波性能

1.2.1 CNTs 化学镀镍

F. Z. Kong 等人^[6] 运用化学镀的方法在化学气相沉积生长的 MWCNTs 上镀了一层金属镍。镀层的形成可以分为两步:初期镍以纳米颗粒的形式沉积在预处理过的 CNTs 表面作为活化点,之后随着反应时间的增加,镍不断在 CNTs 上沉积,最终形成连续的厚度为 20 ~ 40 nm 的镍镀层。图 1^[6] 为镍包覆 MWCNTs 反应 15 和 20 min 后的 TEM 图。



(a) 15 min (b) 20 min
图 1 镍包覆多壁碳纳米管反应后的 TEM 图

Fig. 1. TEM images of nickel coated MWCNTs after 15 and 20 min reaction

在含 CNTs 和镀 Ni CNTs 的复合材料中,CNTs 作为偶极子在电磁场的作用下,产生耗散电流,在复合材料基体的共同作用下,耗散电流被衰减,从而电磁波能量转换为其他形式的能量,主要为热能,这是 CNTs 偶极子复合材料的主要吸波机理。

1.2.2 CNTs 化学镀钴

Bao Tianjiao 等人^[7] 在金属盐浓度为 0.006 M, pH 值为 11 的条件下成功制得 Co-MWCNTs,并将 Co-MWCNTs 加入环氧树脂中制造复合材料。2wt% 的

MWCNTs 复合材料在 15.20 GHz 有强的吸收峰,其反射损失达到 -21.41 dB。与纯的 MWCNTs 复合材料相比,Co-MWCNTs 复合材料在 8.4 GHz 多了一个小的吸收峰,显示其有更好的吸波潜力。制作厚度为 d 的复合材料板测试其吸波性能。板厚度由以下公式计算得出^[8-9]:

$$d = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (1)$$

式中, λ_0 为真空中电磁波波长, ϵ 为相对介电常数, μ 为相对磁导率。

根据电磁理论,材料的反射率 R 可由下式得^[10-12] 到:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

式中, Z_{in} 是输入阻抗,可由下式得到:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \right) \sqrt{\epsilon\mu} f d \right] \quad (3)$$

式中, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu = \mu' - j\mu''$, d 是样品的厚度, f 是频率, c 是光速, h 为磁场强度。微波在电磁媒介中传播很大程度取决于吸波材料磁导率与介电常数的相对大小。

当 $Z_{in} = 1$ 时,反射率为零,材料接近于全吸收。纯 MWCNTs 复合材料的阻抗为 0.30 ~ 0.45 Ω ,Co-MWCNTs 复合材料的阻抗为 0.5 ~ 0.6 Ω ,更接近于 1,Co-MWCNTs 复合材料在 15.20 GHz 有宽的吸收峰。

从图 2 可以看出 MWCNTs-EP 复合材料在 15.20 GHz 有一个宽的吸收峰,其最大反射损失达 -21.41 dB。反射率 < -10 dB 的频宽为 4.80 GHz。Co-MWCNTs-EP 复合材料其反射率曲线几乎没有峰并且 R 值始终维持在较高值零附近。

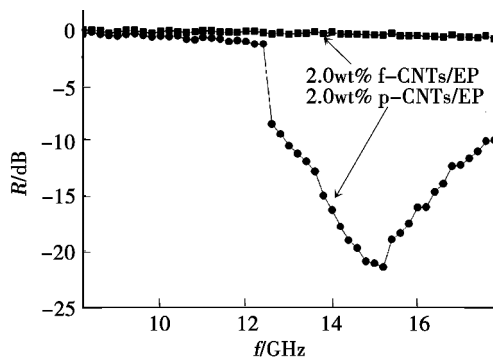


图 2 反射率曲线

Fig. 2 Reflection loss curves

1.2.3 CNTs 化学镀 Fe-Co 合金

Chen Wang 等人^[13] 采用化学镀法在内部填充 Fe 的 CNTs 表面镀覆 Fe-Co 合金,使其具有更好的吸波宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 5 期

性能。Fe-Co 合金具有较高的磁导率和较低的矫顽力。Fe:Co=2:1,退火温度为 600℃,CNTs-FeCo 复合材料在 13.5 GHz 有强的吸收峰,其反射损失达到 -21.4 dB。反射损失>5 dB 的频域达到 8.4 GHz,反射损失>10 dB 的频域达到 4.6 GHz。

在微波辐射下,CNTs 表面形成电偶极子,这些偶极子和微波场相互作用引起晶格振动,并以发热的形式引起微波损失^[14]。CNTs 与微波作用产生瑞利散射,瑞利散射使入射微波在各个方向上被基体吸收。在 CNTs 表面镀上一层铁磁性纳米粒子能大大增强和改善 CNTs 的微波吸收性能。能带理论认为,块状金属中传导电子的能谱是准连续的,然而当颗粒尺寸减小时,连续的能带将分裂成不连续的能级,电子分裂后的能级间隔处于微波的能量范围时,导致新的吸波通道。

2 CNTs 与聚合物共混制备吸波材料

Aimad Saib 等人^[15]将 CNTs 分散在高聚物介电材料中,制造出一种新型的吸波材料。由于 CNTs 高的长径比和显著的导电性能,CNTs 质量分数为 0.35% 时复合材料导电能力可以达到 1 S/m,如果用炭黑则需要 20wt% 才能达到相同的效果。

Anton A. Koval'chuk 等人^[16]用甲基铝氧烷活化,原位聚合含 0.1wt% ~ 3.5wt% MWCNTs 的全同立构聚丙烯和弹性立体嵌段聚丙烯纳米复合材料。所制得的纳米复合材料在微波频率范围内有相对较低的介电常数和相当大的介电损耗,可用作电磁屏蔽材料和微波吸收剂。

Zunfeng Liu 等人^[17]将 CNTs 和可溶解的交联聚氨酯混合制备复合材料,CNTs 装载量为 0 ~ 25wt%。该复合材料在微波频率 2 ~ 18 GHz 显示了很强的微波吸收性能。装载有 5wt% CNTs 可溶解的交联聚氨酯复合材料在 8.8 GHz 有一个强的吸收峰并且达到最大值 22 dB。随着 CNTs 装载量的增加,其吸收峰向低频移动。

Zhuangjun Fan 等人^[18]制备了 CNTs/聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚乙烯、(PET,PP,PE)复合材料并研究了其在 2 ~ 18 GHz 的微波吸收性能。随着 CNTs 含量的增加,复合材料反射曲线峰值向低频移动,损耗系数增大。4wt% CNTs/EP 复合材料在 7.6、15.3 GHz 有显著的吸收峰,峰值达到最大值为 17.61 dB。CNTs/(PET,PP)复合材料吸收值超过 5 dB 的微波频率范围分别为 13 和 10 GHz。

Donglin Zhao 等人^[19]通过湿化学法在 MWCNTs 内填充连续的 Ag 纳米线。厚度(1.0±0.1) mm 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 5 期

的填充 Ag 纳米线在 MWCNT/EP 复合材料中反射损失<-10 dB 的频率为 7.2 ~ 9.0 GHz,在 7.8 GHz 达到 -19.19 dB。

Huifeng Li 等人^[20]用 CNTs 和纳米结构四针状氧化锌做吸收剂,环氧树脂做黏合剂制造 CNTs/T-ZnO/EP 复合材料。当 CNTs 和纳米结构 T-ZnO 含量分别为 12wt% 和 8wt% 时,复合材料厚度为 1.5 mm,CNTs/T-ZnO/EP 复合材料在 12.16 GHz 其反射损失为 -23.00 dB,且反射损失<-10 dB 的频率宽度为 5 GHz。

上述复合材料的微波吸收主要归功于介电损耗而不是磁损耗。

3 CNTs 与铁磁材料杂化制备微波吸收剂

Qingmei Su 等人^[21]以二甲基硫醚为碳源和硫源,用一步化学气相沉积的方法制备内部填充铁/硫化镍纳米颗粒的 CNTs。CNTs 内部填充物为六方晶型结构的 Fe₇S₈ 和 Ni₁₇S₁₈。在 2 ~ 18 GHz 频率范围内,匹配厚度为 2 mm 时测试该复合材料的吸波性能,在 14.80 GHz 其最大反射损失为 -29.58 dB,与反射损失 -10 dB 相匹配的频带宽度为 5.58 GHz。CNTs 复合材料很强的反射损失主要源于 CNTs 内部两种硫化物的磁损耗。

Yingqing Zhan 等人^[22]通过溶剂热法使 Fe₃O₄ 纳米颗粒自组装在 MWCNTs 表面。在 1 ~ 18 GHz 测试 MWCNTs/Fe₃O₄ 复合材料的电磁性能,复合材料的矫顽力和饱和磁化强度随着 Fe₃O₄ 含量的增加而增强。磁损耗主要源于铁磁材料的自然共振。由图 3 及表 1 可以看出 FeCl₃·6H₂O 和 CNTs 配比为 8:1 时无机杂化材料 CNTs/Fe₃O₄ 杂化得最好,其吸波性能最优。

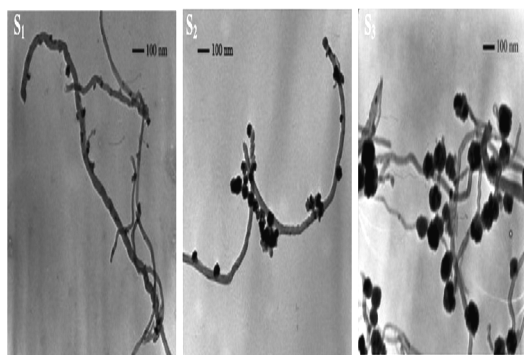


图 3 不同 FeCl₃·6H₂O 和 CNTs 配比无机杂化材料的 CNTs/Fe₃O₄ TEM 图

Fig. 3. TEM images of CNTs/Fe₃O₄ inorganic hybrid materials using different ratios of FeCl₃·6H₂O to CNTs

Guoxiu Tong 等人^[23]将 CNTs 和羰基铁(CIPs)混

合制成 CNTs/CIPs 复合粉末,与 CNTs/CIPs 相比, CNTs/CIPs 复合粉末有更高的导电率、介电常数和低的介电损耗。厚度为 1.2 ~ 2.5 mm、含 2.2wt% CNTs 的复合粉末涂层在 6.4 ~ 14.8 GHz 反射损失超过 -20 dB,并在 11.2 GHz,匹配厚度为 1.5 mm,反射损失达到最大值为 -33.3 dB。

表 1 不同 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CNTs 配比
无机杂化材料 CNTs/ Fe_3O_4 的磁性能

Tab.1 Magnetization data for CNTs/ Fe_3O_4 inorganic hybrid materials using different ratios of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to CNTs

样品	矫顽力/Oe	饱和磁化强度/ $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$
S ₁	41.02	13.84
S ₂	90.19	35.47
S ₃	148.59	60.94

Wenting Wang 等人^[24]用溶胶凝胶法合成不同 MWCNTs 含量的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -MWCNTs 复合材料。MWCNTs 含量为 6wt% 的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -MWCNTs 的矫顽力、饱和磁化强度、剩余磁化强度分别为 5 916.13 Oe、59.45 emu/g 、35.62 emu/g 。

Yuchang Qing 等人^[25]以有机硅环氧树脂为基体, MWCNTs 和羰基铁为微波吸收剂制备微波吸收复合材料。复合材料的介电常数随 MWCNTs 含量的增加而增大。可以观察到复合材料的复磁导率双共振行为,一是由于其在 7.5 GHz 的畴壁运动,二是由于其在 13.5 GHz 的螺旋旋转。在 10.4 ~ 18 GHz 复合材料厚度为 0.5 mm, 4.4 ~ 18 GHz 复合材料厚度为 1 mm 及 2 ~ 18 GHz 复合材料厚度为 1.5 mm,其反射损失均超过 -5 dB。0.5vol% MWCNT 和 50vol% 羰基铁的复合材料反射损失超过 -10 dB 的频率为 3.4 ~ 18 GHz,并在 10.5 GHz 反射损失达到 -16.9 dB。

从图 4^[25]中可以看出以有机硅环氧树脂为基体, MWCNTs 和羰基铁为微波吸收剂制备微波吸收复合材料随着 CNTs 含量的增加 (0.5vol% ~ 1.5vol%) 复合材料复介电常数实部与虚部都随之增加。

装填有 1.5vol% MWCNT+50vol% CIPs 的复合材料其复介电常数实部与虚部分别达到 46 和 37,在 2 ~ 18 GHz 复介电常数随着频率的增加有减小的趋势。

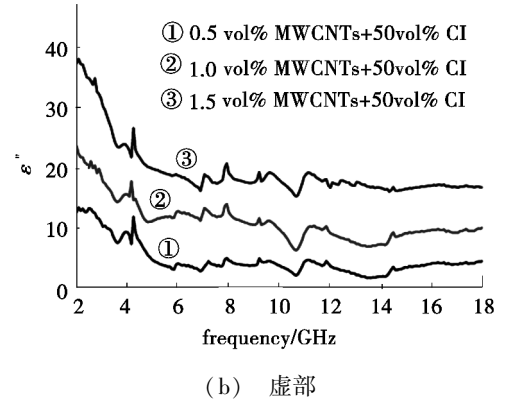
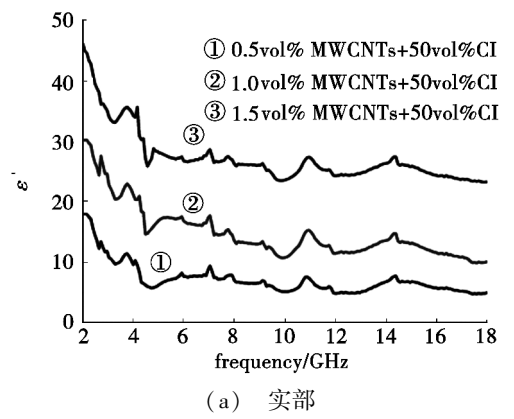


图 4 复合材料复介电常数曲线

Fig. 4 Complex permittivity of epoxy-silicone resin composites

4 结语

微波吸收材料在广播电视、雷达通讯和隐身技术等方面有着重要用途,理想的吸波材料要求薄、宽、轻、强。然而,目前广泛研究使用的电磁波吸收剂主要是传统的金属和铁氧体超微粉,大多存在面密度大、吸收频带窄等缺点,含 CNTs 的复合材料有望成为新一代轻质电磁波吸收剂。随着 CNTs 用作吸波材料的研究和发展,将会有一些未曾报道的金属或合金镀附在 CNTs 上,以期获得理想的吸波材料。化学镀过程中 CNTs 上金属及合金球状颗粒的生长机理尚不清楚,可能涉及微系统的新相形成机理,有待进一步研究。CNTs 在溶剂中的分散性很差,易团聚,极大地制约了它的应用,可以在超声分散的同时加入适量的阴离子表面活性剂以改善其分散性,实现 CNTs 与聚合物的均匀混合。

参考文献

[1] Dresselhaus M S. Down the straight and narrow[J]. Nature, 1992(358):195-198
 [2] Tang Z K, Zhang L, Wang N, et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 2001, 292(5526):2462-2465
 [3] Roberts J A, Imholt T, Ye Z. Electromagnetic wave properties of polymer blends of single wall carbon nanotubes using a resonant microwave cavity as a probe [J]. Applied Physics, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 5 期

[4] Zou Tianchun, Li Haipeng, Zhao Naiqin. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ni nanowire[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010(496):122-124

[5] Bi Cheng, Zhu Meifang, Zhang Qinghong. Electromagnetic wave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with La-doped BaTiO₃ nanocrystals synthesized by a solvothermal method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011(126):596-601

[6] Kong F Z, Zhang X B, Xiong W Q. Continuous Ni-layer on multiwall CNTs by an electroless plating method[J]. Surf Coat Tech, 2002, 155(1):3-6

[7] Bao Tianjiao, Zhao Yan, Su Xiaofeng. A study of the electromagnetic properties of cobalt-multiwalled carbon nanotubes (Co-MWCNTs) composites[J]. Materials Science and Engineering B, 2011(176):906-912

[8] Jan Sumfleth, Kirsten Prehn. A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD and arc-grown multi-wall carbon nanotubes [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(1):173-180

[9] Xu P, Han X J, Liu X R. A study of the magnetic and electromagnetic properties of γ -Fe₂O₃-multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and Fe/Fe₃C-MWCNT composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2/3):556-560

[10] Che R, Peng L, Duan X. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes [J]. Advanced Materials, 2004, 16(5):401-405

[11] Xu P, Han X, Jiang J. Synthesis and characterization of novel coraloid polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ nanocomposites [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(34):12603-12608

[12] Xu P, Han X, Wang C. Synthesis of electromagnetic functionalized nickel/polypyrrole core/shell composites [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(34):10443-10448

[13] Wang Chen, Lv Ruitao, Kang Feiyu. Synthesis and application of iron-filled carbon nanotubes coated with Fe-Co alloy nanoparticles [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(13):1924-1927

[14] Peng Zhihua, Peng Jingcu, Iou Yu. Study on carbon nanotubes microwave loss mechanism [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 4(37):621-623

[15] Aimad Saib, Lukasz Bednarz. Raphael daussin carbon nanotube composites for broadband and microwave absorbing materials

[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54(6)

[16] Anton A, Koval'chuk, Alexander N, et al. Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites [J]. Macromolecules, 2008(41):3149-3156

[17] Liu Zunfeng, Bai Gang, Huang Yi, et al. Microwave absorption of single-walled carbon nanotubes/soluble cross-linked polyurethane composites [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007(111):13696-13700

[18] Fan Zhuangjun, Luo Guohua, Zhang Zengfu. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites [J]. Materials Science and Engineering B, 2006(132):85-89

[19] Zhao Donglin, Li Xia, Shen Zengmin. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ag nanowires [J]. Materials Science and Engineering B, 2008(150):105-110

[20] Li Huifeng, Wang Jian, Huang Yunhua. Microwave absorption properties of carbon nanotubes and tetrapod-shaped ZnO nanostructures composites [J]. Materials Science and Engineering B, 2010(175):81-85

[21] Su Qingmei, Li Jie, Zhong Guo. In situ synthesis of iron/nickel sulfide nanostructures-filled carbon nanotubes and their electromagnetic and microwave-absorbing properties [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011(115):1838-1842

[22] Zhan Yingqing, Zhao Rui, Lei Yajie. A novel carbon nanotubes/Fe₃O₄ inorganic hybrid material: synthesis, characterization and microwave electromagnetic properties [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011(323):1006-1010

[23] Tong Guoxiu, Wu Wenhua, Hua Qiao. Enhanced electromagnetic characteristics of carbon nanotubes/carbonyl iron powders complex absorbers in 2 to 18 GHz ranges [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011(509):451-456

[24] Wang Wenting, Li Qiaoling, Chang Chuanbo. Effect of MWCNTs content on the magnetic and wave absorbing properties of ferrite-MWCNTs composites [J]. Synthetic Metals, 2011(161):44-50

[25] Qing Yuchang, Zhou Wancheng, Luo Fa. Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber [J]. Carbon, 2010(48):4074-4080

(编辑 吴坚)