

石墨烯基吸波材料研究新进展

胡小赛 沈勇 王黎明 程洋 郑景景

(上海工程技术大学服装学院,上海 201620)

文 摘 吸波材料的性能是影响雷达隐身的关键因素,其研究对军用和民用都具有非常重要的意义。石墨烯由于其独特的吸波性能,成为吸波材料研究的一大热点。本文综述了石墨烯/铁氧体、石墨烯/金属微粉、石墨烯/磁性金属、石墨烯/导电聚合物和石墨烯/磁性材料/导电聚合物等复合吸波材料在吸波领域的最新研究应用现状,并展望了吸波材料未来发展趋势。

关键词 石墨烯,吸波,复合材料

中图分类号:TN972, TM25

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.06.001

Research Progress of Graphene-Based Microwave Absorbing Composite Materials

HU Xiaosai SHEN Yong WANG Liming CHENG Yang ZHENG Jingjing

(College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract Microwave absorbing materials play an important role in the radar stealth. Research on microwave absorbing materials is significant for both military and civilian. Graphene has become a hot spot in the study of new absorbing materials due to its unique absorbing properties. In this study, microwave absorbing materials including graphene/ferrite, graphene/metal powder, graphene/magnetic metal, graphene/conductive polymer and graphene/magnetic material/conducting polymer composite microwave absorbing materials were reviewed in detail and the future developments of the microwave absorbing materials are prospected.

Key words Graphene, Microwave absorbing, Composite materials

0 引言

近年来,随着新式武器及各种民用方面对其需求不断提高,吸波材料的研究应用越来越受到重视。作为一种新型碳材料,石墨烯(GO)能满足新型吸波材料“薄、宽、轻、强”的要求,使其在雷达微波吸收领域具有良好的应用前景。但是,石墨烯较大的介电常数,不利于阻抗匹配影响了其微波衰减性能。通过制备石墨烯基复合材料来调节其电磁参数,可以提高石墨烯的匹配度,有望获得轻质、高效的吸波材料^[1-2]。Xiaoxia Wang等^[3]制备的GO/SnO₂复合材料在厚度2 mm、15.94 GHz获得吸收峰值为15.28 dB,优于纯GO在9.6 GHz获得的吸收峰值为4.5 dB;Fang Ren等^[4]合成了CoFe₂O₄/RGO纳米复合材料,匹配厚度

为1.25 mm时,在11.8 GHz达到最佳反射损失为21.8 dB;Xiubing Li等^[5]利用溶剂热法合成了Co₃O₄/RGO复合吸波材料,在12.4 GHz有最大反射损耗为32.3 dB,有效带宽达10.5 GHz(5.5~16.5 GHz);邢妍^[6]制备了多种GO/聚合物吸波材料,获得了具有热学、力学稳定性高效的吸波材料;Wang Lei^[7]、Luo Kong^[8]、张松林^[9]制备的石墨烯基复合材料在2~18 GHz都有良好的吸波效果。本文综述了石墨烯基复合材料在微波吸收方面的最新研究成果,指出了各类石墨烯基复合材料的优缺点,并对石墨烯基复合吸波材料进行了展望。

1 石墨烯基吸波材料研究进展

1.1 不同结构形态的石墨烯

收稿日期:2015-07-21

作者简介:胡小赛,1988年出生,硕士研究生,主要从事电磁屏蔽及吸波材料的研究。E-mail:153918678@qq.com

通讯作者:沈勇,1959年出生,教授,主要从事电磁屏蔽及吸波材料的研究。E-mail:shenyong@sues.edu.cn

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

自科学家 2004 年首次合成二维石墨烯以来,有关石墨烯基吸波材料的研究报道越来越多。石墨烯独特的孔壁及单原子层的二维结构,使得其具有质量轻、比表面积大、导电性好、高的介电常数等性质,且其存在的大量悬空键在电场的作用下更易因外层电磁的极化弛豫而衰减电磁波^[6-7]。研究表明^[10-11]:化学氧化还原法制备的石墨烯(RGO)中存在的缺陷以及残留的含氧官能团不仅可以提高石墨烯的阻抗匹配、产生费米能级增强从相邻电子态向费米态的能级转化,而且产生缺陷极化弛豫和官能团电子偶极极化弛豫,这些都有利于石墨烯吸波性能的提高。但石墨烯单独使用作为吸收剂时,高的电导率使其阻抗匹配性差,吸波性能差。通过与其他材料复合得到新型石墨烯基复合材料,使之兼具磁损耗和电损耗能明显提高材料的微波吸收效果,在电磁屏蔽及微波吸收领域拥有较好的应用前景。

1.2 石墨烯/铁氧体

铁氧体是常用的磁损耗型微波吸收剂具有吸收强的优点,但存在密度大、吸收频带窄等问题。而吸波材料要求在满足吸波性能的条件下材料的密度尽量小,将铁氧体与石墨烯复合可以发挥各自的优点,通过多种吸波机制吸收电磁波会产生复合效应,达到密度小、高效吸收的效果。

Shenli Zhang 等^[12]将乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮作为溶剂和软模板,通过蒸汽扩散法合成了橄榄球形 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$, CoFe_2O_4 粒径在 5 ~ 20 nm, 均匀分散在石墨烯片上。当 CoFe_2O_4 与 GO 的质量比为 11.68 : 1 时, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 的饱和磁化强度为 48.2 emu/g, 矫顽力为 2 095.8 Oe; 而纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 的饱和磁化强度为 39.8 emu/g, 矫顽力为 1 820.6 Oe, 表明 CoFe_2O_4 形貌对其磁性能有重要影响。在 10.9 GHz、2.0 mm 厚度处有最大反射损失 -39.0 dB, 有效频宽 (< -10 dB) 为 4.7 GHz (9.6 ~ 14.3 GHz) (图 1)。

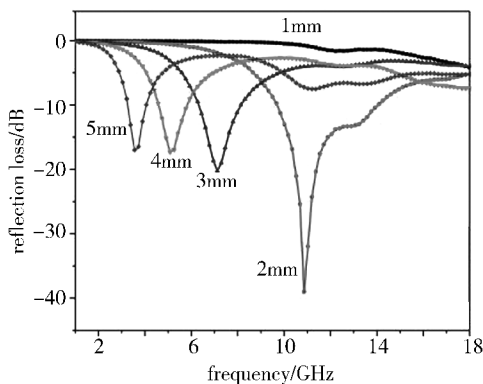


图 1 不同厚度的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 复合材料的反射率

Fig. 1 Calculated RL of CoFe_2O_4 rugbies/graphene composites with different thickness

良好的吸波性能是因橄榄球形 CoFe_2O_4 显示好的磁性能,有助于提高材料的磁损耗角正切;且橄榄球形 CoFe_2O_4 的多孔结构有助于延长吸收微波的时间,进而可以进一步衰弱微波的强度。Zhiwei Yang 等^[13]通过一步水热法 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ 纳米复合材料,石墨烯的含量为 20.4wt%, ZnFe_2O_4 的粒径为 10 ~ 30 nm, 均匀地分布在 RGO 表面。在 2 ~ 18 GHz, 材料的介电损耗角正切值在 0.3 附近,而相应的磁损耗角正切值为 0 ~ 0.21, 这表明吸波性能的增强主要源于介电损耗的增加。复合材料在 16.7 GHz、1.6 mm 厚度处有一个宽的吸收峰,其最大反射损失达 -33.5 dB, 有效频宽 (< -10 dB) 2.6 GHz (15.4 ~ 18.0 GHz), 在高频范围内显示出较好的吸波效果。吸波机理:一方面嵌入 ZnFe_2O_4 纳米颗粒使得石墨烯的介电常数降低从而提高阻抗匹配,有利于微波吸收;另一方面,小颗粒、高度分散的 ZnFe_2O_4 与石墨烯间存在大量的界面,由此产生界面极化。

Zehra Durmus 等^[14]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、石墨烯等为原料,通过水热法制备了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{GO}$ 纳米复合材料。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 粒径在 20 nm, 均匀的敷在石墨烯表面。厚度为 3 mm、含 20wt% 的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{GO}$ 复合材料涂层在 X 波段 反射损失超过 -20 dB; 在 11.42 GHz 处有吸收峰值 -58 dB。Tsong-Yung Wu 等^[15]用 GO 和纳米 Fe_3O_4 做吸收剂、环氧树脂做黏合剂制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{EP}$ 复合材料。复合材料的矫顽力和饱和磁化强度随着 Fe_3O_4 含量的增加而增强,磁损耗主要源于铁磁材料的自然共振。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 的加载量为 20wt% 时,复合材料显示出良好的电磁吸波性能。吸波剂的 ϵ' 和 ϵ'' 的值分别为 8.13 ~ 9.72 及 2.02 ~ 2.23, 介电损耗角正切值 ($\tan\delta_\epsilon$) 在 0.21 ~ 0.24, 大于相应的磁损耗角正切值。复合材料厚度为 4 mm 时,其最佳反射损失为 -21.9 dB, 且反射损失 < -10 dB 的频率宽度为 4 GHz。

1.3 石墨烯/金属微粉

石墨烯外敷磁性金属或者内嵌磁性材料形成石墨烯/磁性材料复合物,既具有磁性能又具有电性能,可以实现通过磁损耗与电损耗多种机制来损耗电磁波能量,制得密度小、吸收强的吸波材料。

Xinghua Li 等^[16]在 H_2/NH_3 混合气体中利用热还原法从 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ 制备了 FeCo/GNs (石墨烯纳米片) 复合材料, CoFe_2O_4 的粒径为 4.7 nm, FeCo 的粒径增长至 40 nm。 FeCo/GNs 的饱和磁化强度高达 187 emu/g, 主要是由于 FeCo 颗粒尺寸相对较大以及 FeCo 良好的磁性能。实验结果表明: FeCo/GNs (50wt%) 和石蜡复合材料厚度为 2.5 mm 时, 在 8.9 GHz 处有衰减峰值 -40.2 dB; 厚度为 1.5 ~ 5 mm 时, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

吸收损耗 <-10 dB 频率范围为 3.4 ~ 18 GHz,有效带宽覆盖了整个 X 波段,在军事雷达和卫星直播等方面有较好的应用前景。Hui Zhang 等^[17]用溶剂热法制备了 RGO/NiO 复合材料,并研究了其在 2 ~ 18 GHz 的吸收性能。SEM 和 TEM 显示 NiO 的粒径在 10 ~ 50 nm,均匀的分布在 RGO 表面。在 2 ~ 18 GHz,RGO/NiO 的介电损耗角正切值(0.23 ~ 0.33)远大于磁损耗角正切值(-0.02 ~ 0.11)说明复合材料主要依靠介电损耗。与纯 RGO 相比,RGO/NiO 有较低的 ϵ' 和 ϵ'' ,较低的 ϵ' 和 ϵ'' 有利于达到阻抗匹配。当吸波层厚度为 3.5 mm 时,复合材料在 10.6 GHz 的吸收峰值达-55.5 dB,在 10.2 ~ 16.9 GHz 反射损耗 <-10 dB,这主要得益于 RGO 和纳米 NiO 的协同效应。如图 2 所示。

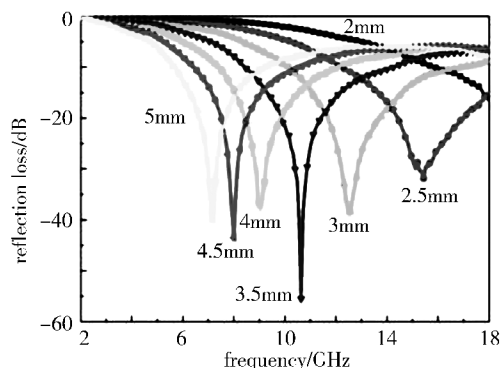


图 2 不同厚度的 RGO/NiO 复合材料的反射率
Fig. 2 Reflection loss of RGO/NiO composite with different thickness

Xiao Ding 等^[18]采用 TEOS 修饰 FeNi_3 ,成功制备出 $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{RGO}$ 纳米复合材料,并测试了该复合材料在 2 ~ 18 GHz 的微波吸收性能。 $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ 粒径在 50 nm、壳厚度在 5 ~ 7 nm,均匀的分布在 RGO 表面。 FeNi_3 的饱和磁化强度为 96.8 emu/g, $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ 饱和磁化强度降低为 75.8 emu/g,但 $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ 与 RGO 的亲合力明显优于前者。当匹配层厚度 3.8 mm, $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2/\text{RGO}$ 在 8.64 GHz 有吸收峰值-49.4 dB,有效带宽为 3.38 GHz;而 $\text{FeNi}_3/\text{SiO}_2$ 仅在 8.64 GHz 出现峰值-3.91 dB。Sukanta Das 等^[19]以环氧树脂为基体,制备了以 FeCoB/GO 为吸波剂,厚度为 2 mm 的微波吸收涂层。结果显示:当吸波剂含量为 30wt% 时, GO/Epoxy 的最大吸收峰为 10.72 GHz($R=-7.86$ dB); $\text{FeCoB}/\text{Epoxy}$ 的最大吸收峰为 11.67 GHz($R=-13.30$ dB);而 $\text{GO}/\text{FeCoB}/\text{Epoxy}$ 在整个 X 波段吸收损耗均 <-10 dB,在 12.4 GHz 有最大损耗-22.24 dB,这是因为 $\text{GO}/\text{FeCoB}/\text{Epoxy}$ 复合材料既具有磁损耗又兼具电损耗,表明研究开发同时拥有磁损耗和电损耗的吸波材料有很好的前景。

四针状纳米氧化锌(T-ZnO)具有优良的半导体材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第6期

体、压电特性,是一种介电损耗材料,具有良好的吸波性能。Long Zhang 等^[20]利用物理气相沉积法制备了四足状 $\text{ZnO}(\text{T-ZnO})$,并溶剂热法制备了 RGO/T-ZnO 复合材料。如图 3 所示。

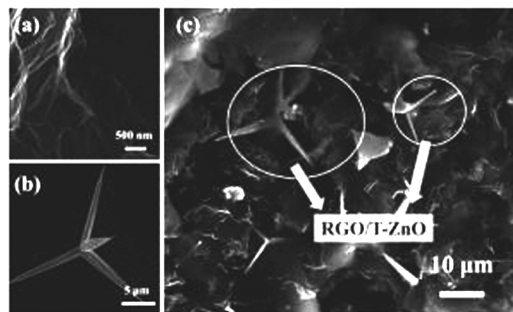


图 3 RGO、T-ZnO 和 RGO/T-ZnO/paraffin 复合材料的 SEM 图
Fig. 3 Typical SEM images of RGO and T-ZnO,fractured cross-section of RGO/T-ZnO/paraffin composites with 5wt% RGO and 10wt% T-ZnO whiskers

当 RGO 的加载量为 5wt%、T-ZnO 的加载量为 10wt%、涂层厚度为 2.9 mm 时,有最佳吸波损耗,峰值为在 14.43 GHz 时的-59.50 dB;涂层厚度在 2.5 ~ 4.0 mm 时,反射吸收值 <-20 dB 的频带范围为 9.1 ~ 18.0 GHz。由于 T-ZnO 大的比表面积和低的导电性能,能起电荷中心作用从而而引起电子极化导致电子离域,有利于电阻损耗和介电损耗。此外,具有特殊三维四足空心状的 ZnO 均匀地分布在 RGO 表面,能形成良好的导电网络引起极大的电流损耗。因此,RGO/T-ZnO 在轻质吸波材料方面有广阔的应用前景。

石墨烯的吸波机理主要是介电损耗和电阻损耗,几乎没有磁损耗,这就造成了电磁参数的不匹配问题。因此,如何改善材料的磁性能,增加磁损耗是研究石墨烯吸波材料的一个核心问题。

1.4 石墨烯/磁性金属

在微波作用下,石墨烯表面形成的电偶极子与微波场相互作用引起晶格振动,以发热的形式损耗电磁波;而在石墨烯表面覆上磁性金属能极大增强石墨烯的吸波性能。能带理论指出金属中传导电子的能谱是准连续的,然而当金属颗粒尺寸减小至一定范围,连续的能带将分裂成不连续的能级,且当电子分裂后的能级间隔位于微波能量范围时,就会产生新的吸波通道。

Zetao Zhu 等^[21]以 GO 及 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 为主原料,制备了 RGO/Ni 复合材料。Ni 纳米颗粒直径在 20 nm,均匀的包覆在 RGO 表面。复合材料在 17.6 GHz、2 mm 厚度处有强的吸收峰,其反射损失达到-42 dB;在厚度 2.5 mm 处的有效频宽(<-10 dB)为 6.1 GHz (11.3 ~ 17.4 GHz)。如图 4 所示。

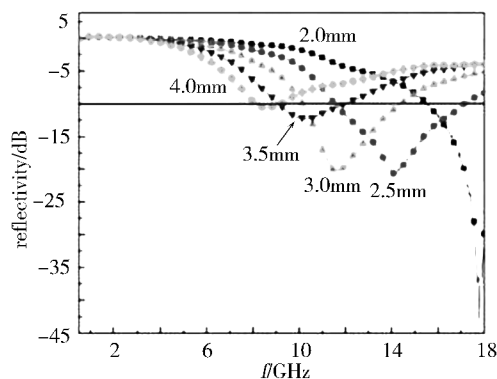


图4 不同厚度的RGO/Ni复合材料的反射率

Fig. 4 Calculated reflection losses for RGO-Ni paraffin wax composite samples with different thicknesses

其吸波机理主要为:在RGO中加入磁性纳米Ni,极大增强了复合材料的磁损耗;其次,纳米Ni颗粒包覆在RGO表面使得RGO团聚现象减弱,导致复合材料的电导率降低,相应的介电损耗减少,但增强了复合材料的阻抗匹配性,使得材料具有更强的电磁波吸收能力。Gongzong Liu等^[22]通过溶剂热法合成了Ni/RGO复合材料。当匹配层厚度2 mm时,复合材料在13.8 GHz获得吸收峰值32.1 dB,<10 dB的频率范围在10.9~15.4 GHz。

Xingchen Zhao等^[23]通过水热还原法合成了Fe/RGO纳米复合材料,纳米Fe颗粒直径在40~80 nm负载于RGO片层结构中。Fe/RGO的饱和磁化强度为201 emu/g,接近Fe的饱和磁化强度为217 emu/g,进一步说明合成的是金属铁而不是其氧化物。涂层厚度为2 mm,材料在7.1 GHz有衰减峰值-45 dB;吸收损耗<-10 dB频带宽达4.4 GHz。良好的微波衰减性能主要归因电子在Fe/RGO界面自由移动以及石墨烯结构中自由载流子的极化,可作为一种优质的轻质高效吸波材料。Hualiang Lv等^[24]采用棒状MnO₂改性了纳米Fe颗粒,制备了MnO₂/Fe/RGO复合材料。复合材料不仅获得了较好的吸波性能,而且材料的温度稳定性明显提高。Min Zeng等^[25]利用溶剂热法合成了Co/Co₃O₄/RGO复合材料。从XRD图谱中可以看到Co及Co₃O₄的衍射峰,而XPS频谱中并未出现单质Co的特征峰,表明单质Co填充在材料内部并未裸露在材料表面。在2~18 GHz,材料的介电损耗和磁损耗的变化趋势类似,但介电损耗比磁损耗的值高得多,表明微波吸收主要依靠介电损耗。在一定厚度下,Co/Co₃O₄/RGO复合材料的吸波性能明显优于Co/Co₃O₄,其最佳反射率峰值为-40 dB。这是因为:RGO能提供大量的电偶极子,在高频下能将电磁波转化成热能消耗;此外,Co/Co₃O₄/RGO的协同效应,能进一步改善材料的阻抗匹配有利于吸波损耗。

1.5 石墨烯/导电聚合物

导电聚合物以其独特的力学、电学和光学等特性成为一类重要的隐身导电材料。通过与其他吸波材料的复合制备出的导电聚合物复合材料能够进一步提高材料的化学、力学和电学性能。由于石墨烯具有极好的力学性能,将其与聚合物复合可以实现组元材料的优势互补和加强,最经济有效地利用碳纳米管的独特性能,制得既具有吸波能力、又具有承载能力的结构型吸波材料,集吸波、承载于一体,可有效提高材料的综合性能。

Panbo Liu等^[26]利用原位聚合法合成了RGO/PANI复合材料,XRD、XPS、FESEM图谱分析表明:PANI均匀的包覆在RGO表面,因此材料吸波性能显著增强。在2~18 GHz,材料的tan δ_E 值为0.31~0.92而相应的tan δ_M 值为0.06~0.32,表明微波吸收主要依靠介电损耗。当涂层厚度为2 mm时,在13.8 GHz时得到最大反射损失为-41.4 dB,反射损失值低-10 dB的带宽为4.2 GHz(11.7~15.9 GHz)。随着厚度增加至2.5 mm,有效带宽向低频移动从9.0~12.7 GHz。同纯石墨烯相比,复合材料在低频段介电常数值较小,作为微波吸收剂容易实现与自由空间的阻抗匹配,且其电损耗角正切较高,是一种很好的微波吸收剂。周宝珍等^[10]以PVP为空间稳定剂,利用原位聚合法合成了GO/PANI导电复合材料。SEM显示PANI的尺寸大小均一、形貌规整。通过工艺优化,石墨烯含量为1wt%时,GO/PANI复合材料的电导率较纯PANI提高了一个数量级。此外,同时简化了加工工艺,大大提高了生产率,具有较好的应用价值。

袁宝国^[11]综合研究对比了采用还原PANI/GO的方法制备的PANI/RGO复合吸波材料和采用原位超声聚合法制备的PANI纳米纤维/RGO复合材料的吸波性能。实验发现:匹配厚度相同时,PANI纳米纤维/RGO可以获得更小的反射率。2 mm匹配厚度的PANI纳米纤维/RGO在14.5 GHz处有最大反射损失为-17 dB,反射损失值<-10 dB的频带为10~16 GHz;对应的PANI/RGO在9 GHz有吸收峰值-14 dB,有效频带在8~10.8 GHz。分析PANI纳米纤维/RGO复合材料的电磁参数可知,复合材料的形成一方面降低了RGO过高的介电常数,从而减弱对电磁波的反射;另一方面提高了RGO的磁损耗,利于材料的阻抗匹配。可以得出,复合材料的形成大大提升了对电磁波的吸收效率。Lei Wang等^[27]以NH₄HCO₃和GO为原料采用溶剂热法制备了氮掺杂的石墨烯(N-GO,并研究了N-GO/PANI和N-GO/PANI/Fe₃O₄复合材料在2~18 GHz的电磁吸波性

能。在涂层厚度为 3 mm 时, N-GO/PANI 复合材料在 7.1 GHz 有最大损耗值-24.6 dB, 有效带宽在 6.5 ~ 7.7 GHz; 与 N-GO/PANI 相比, N-GO/PANI/ Fe_3O_4 有较低的 ϵ' 和 ϵ'' , 这是因为掺入 Fe_3O_4 使得材料的导电率下降, 从而材料的介电常数也降低。但是, 材料的磁性能却得到明显增强, 因而复合材料的吸波性能会显著增强。复合材料在 14.8 GHz、2.7 mm 厚度处有最大反射损耗值-40.8 dB, 有效带宽增至 5.1 GHz (10.4 ~ 15.5 GHz)。

聚苯胺包覆或者掺杂石墨烯可以提高聚合物的力学、电学和热稳定性等性能, 得到密度小、吸波效果好的新型吸波材料, 有待进一步的研究与开发。

1.6 石墨烯/磁性金属/导电高聚物

石墨烯/磁性金属/导电高聚物三相复合材料可以通过介电损耗和磁损耗的协同效应来改善其吸波性能。目前, 石墨烯/磁性金属/导电高聚物三相复合吸波材料的研究较少, 但此种复合材料将在吸波材料、电磁屏蔽材料等领域有良好的应用前景。

Panbo Liu 等^[28]研究了添加石墨烯 CoFe_2O_4 纳米颗粒的导电聚合物的微波吸收性能。他们通过简单的水热法和原位聚合法制备了一种新颖的 GO/ CoFe_2O_4 /PANI 三元复合吸波材料。TEM、FESEM 显示纳米 CoFe_2O_4 颗粒在 GO 表面均匀的生长且有一定的聚集倾向, 而在二元材料表面原位聚合 PANI 后, 纳米 CoFe_2O_4 颗粒聚集程度明显减弱。GO/ CoFe_2O_4 /PANI 复合材料的饱和磁化强度为 17.1 emu/g, 小于 CoFe_2O_4 的饱和磁化强度为 63.0 emu/g, 这是因为 GO 和 PANI 没有磁性。涂层厚度为 1.6 mm, 材料在 14.9 GHz 有衰减峰值-47.7 dB; 吸收损耗 < -10 dB, 频带宽达 5.7 GHz, 远高于 GO/ CoFe_2O_4 复合材料或 GO/PANI 复合材料, 主要得益于引入磁性材料 CoFe_2O_4 。Tian Chen 等^[29]研究了 Fe_3O_4 /RGO/PANI 复合材料的吸波性能, 实验发现: 当 Fe_3O_4 /RGO/PANI 的加载量为 60wt%、厚度为 3 mm 时, 反射率峰值为-36.5 dB, 有效频带在 10.5 ~ 15.4 GHz, 优于 Fe_3O_4 /RGO 的吸波性能。这是因为引入 PANI 能降低 RGO 的导电性能, 利于复合材料达到阻抗匹配衰减电磁波。Geng Xin 等^[30]制备的 Fe_3O_4 /GO/PANI 复合材料在厚度 2 mm 时, 反射损耗最大可以达到-27 dB; 厚度在 1.5 ~ 4 mm 时, 反射损耗小于-10 dB 的有效吸收带宽达 11.2 GHz。

Yang Xu 等^[31]利用绿色化学工艺合成了 GO/CIP/PANI 复合材料, 并研究了材料的吸波性能。GO/CIP/PANI 复合材料的饱和磁化强度为 44.0 emu/g, 在 11.8 GHz、2.0 mm 厚度处有最大反射损失-38.8 dB, 其吸波性能优于 CIP/PANI 复合材料。宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

首先, 二维石墨烯具有大的比表面积, 在复合材料中可以形成导电网络, 从而提高介电损耗角正切值; 其次, 磁损耗归因于羰基铁氧体优异的磁特性, 包括畴壁共振、自然共振和磁滞损耗; 此外, 由于石墨烯和羰基铁氧体在复介电常数上的差值导致了界面散射, 造成更多的微波吸收。Panbo Liu 等^[32]合成了一种新颖的三元纳米复合吸波材料 GO/PEDOT/ CoFe_2O_4 , CoFe_2O_4 的粒径在 10 ~ 20 nm。实验结果表明: 与 CoFe_2O_4 /PEDOT 和 GO/ CoFe_2O_4 相比, GO/PEDOT/ CoFe_2O_4 显示出更好的吸波性能。在匹配厚度 2.4 mm、9.4 GHz 处三元材料有最佳吸波损耗-43.2 dB, 有效带宽为 3.1 GHz, 吸收性能的提升主要归因于三元材料间的增强界面效应以及改善的阻抗匹配。

1.7 石墨烯/其他

Pallab Bhattacharya 等^[33]合成了 Gr/Ti/CNT/ Fe_3O_4 /PANI 多元复合材料。复合材料在 9.96 GHz、2.5 mm 厚度处有衰减峰值-51.87 dB, 有效频带 (< -10 dB) 为 8.2 ~ 12.4 GHz。TGA 分析显示: 在 750°C, 多元复合材料质量最大仅减少 26%, 这对研究高温吸波材料, 解决吸波材料在工程应用中的实际问题有重要意义。Lei Wang 等^[34]研究了 GO/ Fe_3O_4 /SiO₂/PANI 四元材料的电磁吸波性能, TEM 和 SEM 表明 GO/ Fe_3O_4 /SiO₂/PANI 致密的包覆在 GO 表面。相比二元 GO/ Fe_3O_4 纳米材料, GO/FGO/ Fe_3O_4 /SiO₂/PANI 展现更优的吸波性能。在 12.5 GHz、2.5 mm 厚度处有最大反射损失-40.7 dB, 有效频带 (< -10 dB) 达 5.8 GHz (10.5 ~ 16.3 GHz)。其吸波机理为: 二维的石墨烯能形成导电网络, 载流子受电磁波激发在导电网络中取向运动从而产生介电损耗; 此外, 偶极子极易在石墨烯/磁性金属/导电高聚物界面产生, 这些偶极子与微波场相互作用导致晶格振动, 以发热的方式衰减电磁波; 同时由于材料的介电常数不同, 在界面处极易发生散射和多重反射也会降低电磁波的反射率。Chao Li 等^[35]通过简单的一步法以多巴胺为还原剂和碳源合成了 GO/Ni/C 后与石蜡混合, 制备成圆形直径 3.04 mm 的 GO/Ni/C/石蜡复合材料。纳米 Ni 直径在 20 ~ 50 nm, 均匀的嵌在 C 包覆的 GO 片层结构中。当匹配厚度 1.6 mm 时, 在 13.9 GHz 处有吸收峰值-34.2 dB, 反射损耗 < -10 dB 的频带宽达 3.2 GHz。吸波机理: 首先引入金属镍能降低材料的磁损耗从而利于阻抗匹配; 三者之间的界面能作极化中心增强电损耗。Lei Wang 等^[36]制备的 GO/C 复合材料, 在 11.4 GHz 处有最大反射损耗为-44.2 dB, 并在 9.7 ~ 15.5 GHz 的反射损耗都 < -10 dB。

双频吸收是吸波材料研制的一个难点, 双频、甚

至更多频吸收是吸波材料所追求的。Xiaoxia Wang 等^[37]研制了 MnO₂/GO 复合材料,在 2 ~ 18 GHz 实现了双频吸收。如图 5 所示。

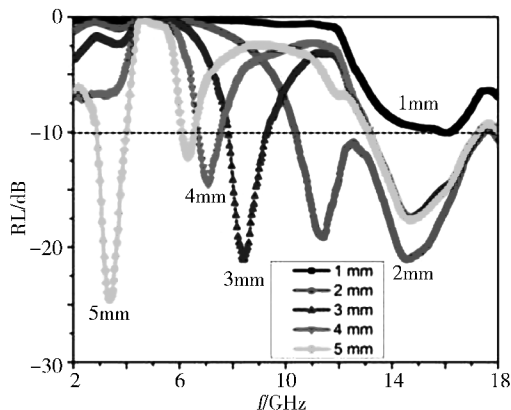


图 5 不同厚度的 MnO₂/GO 复合材料的反射率

Fig. 5 Reflection losses of MnO₂-graphene composites with different thickness

实验发现:随着匹配层厚度增加,吸收峰向低频移动,且最大吸收峰有增大的趋势;当匹配层厚度为 2 mm,吸收峰出现在 11.2 和 14.3 GHz,对应的吸收衰减分别为 -19.8 和 -21.9 dB,在 10.4 ~ 17.6 GHz 的吸收损耗 < -10 dB,其吸波性能主要归因于偶极子的极化。

2 结语

隐身技术目前正向着“宽频段、全方位、多功能”等方向发展,而吸波材料开发应用是实现隐身技术的关键。通过石墨烯、磁性金属与导电高聚物复合可以实现各个组分材料的优势互补,从而能够更加有效地利用石墨烯,扩大磁性金属和导电高聚物的应用范围。总之,研究以石墨烯为基体具有更加优异性能的复合吸波材料,实现吸波材料“薄、宽、轻、强”的总目标。

参考文献

[1] Maya Sharma, Mahander Pratap Sing, Chandan Srivastava, et al. Poly(vinylidene fluoride)-based flexible and lightweight materials for attenuating microwave radiations [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(23):21151-21160

[2] Huang Xianjun, Hu Zhirun, Liu Peigu. Graphene based tunable fractal hilbert curve array broadband radar absorbing screen for radar cross section reduction [J]. *AIP Advances*, 2014, 4(11):11710301-11710312

[3] Wang Xiaoxia, Yu Jianhua, Dong Hongzhou, et al. Synthesis of nanostructured MnO₂, SnO₂, and Co₃O₄: graphene composites with enhanced microwave absorption properties [J]. *Applied Physics A*, 2015, 119(4):1483-1490

[4] Ren Fang, Zhu Guangming, Ren Penggang, et al. Cyanate ester resin filled with graphene nanosheets and CoFe₂O₄-reduced graphene oxide nanohybrids as a microwave absorber [J].

Applied Surface Science, 2015, 351:41-47

[5] Li Xiubing, Yang Siwei, Sun Jing, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption performances of Co₃O₄ nanocube/reduced graphene oxide composite [J]. *Synthetic Metals*, 2014, 194:52-58

[6] 邢妍. 石墨烯/聚合物复合材料的制备、结构与性能的研究 [D]. 上海:上海交通大学化学化工学院, 2014

[7] 王雷. 石墨烯三维复合材料的制备及其微波吸收性能研究 [D]. 西安:西北工业大学材料学院, 2014

[8] Kong Luo, Yin Xiaowei, Zhang Yajun, et al. Electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide modified by maghemite colloidal nanoparticle clusters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(38):19701-19711

[9] 张松林. 基于层层组装聚吡咯/氧化石墨烯多层膜的吸波织物 [D]. 上海:东华大学纺织学院, 2015

[10] 周宝珍, 闫路瑶, 曲顺志, 等. 原位聚合制备聚苯胺_石墨烯导电复合材料的工艺 [J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(3):287-293

[11] 袁宝国. 聚苯胺_石墨烯型复合吸波材料的研究 [D]. 北京:北京化工大学化学学院, 2014

[12] Zhang Shenli, Jiao Qingze, Hu Ju, et al. Vapor diffusion synthesis of rugby-shaped CoFe₂O₄/graphene composites as absorbing materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 630:195-201

[13] Zheng Xinliang, Feng Juan, Zong Yan, et al. Hydrophobic graphene nanosheets decorated by monodispersed superparamagnetic Fe₃O₄ nanocrystals as synergistic electromagnetic wave absorbers [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(17):4452-4463

[14] Zehra Durmus, Ali Durmus, Huseyin Kavaz. Synthesis and characterization of structural and magnetic properties of graphene/hard ferrite nanocomposites as microwave-absorbing material [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(3):1201-1213

[15] Tsung-Yung Wu, Kai-Tai Lu, Cheng-Hsiung Peng, et al. A new method for the preparation of Fe₃O₄/graphene hybrid material and its applications in electromagnetic wave absorption [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70:486-493

[16] Li Xinghua, Feng Juan, Du Yaping, et al. One-pot synthesis of CoFe₂O₄/graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo/graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10):5535-5546

[17] Zhang Hui, Tian Xingyou, Wang Cuiping, et al. Facile synthesis of RGO/NiO composites and their excellent electromagnetic wave absorption properties [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 314:228-232

[18] Ding Xiao, Huang Ying, Zong Meng. Synthesis and microwave absorption enhancement property of core-shell FeNi₃@SiO₂-decorated reduced graphene oxide nanosheets [J]. *Materials Letters*, 2015, 157:285-289

[19] Sukanta Das, Ganesh Chandra Nayak, Sahu S K, et al. 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

al. Development of FeCoB/Graphene Oxide based microwave absorbing materials for X-band region[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 384: 224–228

[20] Zhang Long, Zhang Xiaohui, Zhang Guangjie, et al. Investigation on the optimization, design and microwave absorption properties of reduced graphene oxide/tetrapod-like ZnO composites[J]. RSC Advances, 2015, 5(14): 10197–10203

[21] Zhu Zetao, Sun Xin, Li Guoxian, et al. Microwave-assisted synthesis of graphene-Ni composites with enhanced microwave absorption properties in Ku-band[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 95–103

[22] Liu Gongzong, Jiang Wei, Sun Danping, et al. One-pot synthesis of urchinlike Ni nanoparticles/RGO composites with extraordinary electromagnetic absorption properties [J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 523–529

[23] Zhao Xingchen, Zhang Zhengming, Wang Liaoyu, et al. Excellent microwave absorption property of Graphene-coated Fe nanocomposites[J]. Sci. Rep., 2013(3): 3421–3425

[24] Lv Hualiang, Ji Guangbin, Liang XiaoHui, et al. A novel rod-like MnO₂/Fe loading on graphene giving excellent electromagnetic absorption properties[J]. Journal Of Materials Chemistry C, 2015, 3(19): 5056–5064

[25] Zeng Min, Liu Jue, Yu Ronghai, et al. Electromagnetic properties of Co/Co₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite [J]. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2014, 50(11): 2801204–2801207

[26] Liu Panbo, Huang Ying. Decoration of reduced graphene oxide with polyaniline film and their enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(5): 1–5

[27] Wang Lei, Huang Ying, Li Chao, et al. Enhanced microwave absorption properties of N-doped graphene/PANI nanorod arrays hierarchical structures modified by Fe₃O₄ nanoclusters[J]. Synthetic Metals, 2014, 198: 300–307

[28] Panbo Liu, Ying Huang, Xiang Zhang. Synthesis, characterization and excellent electromagnetic wave absorption properties of graphene/CoFe₂O₄/polyaniline nanocomposites[J]. Synthetic Metals, 2015, 201: 76–81

[29] Chen Tian, Qiu Jinhao, Zhu Kongjun, et al. Enhanced

electromagnetic wave absorption properties of polyaniline-coated Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2014, 25(9): 3664–3673

[30] Geng Xin, He Da-Wei, Wang Yong-Sheng, et al. Synthesis and microwave absorption properties of graphene-oxide (GO)/polyaniline nanocomposite with Fe₃O₄ particles[J]. Chin. Phys. B, 2015, 24(2): 02780301–02780305

[31] Xu Yang, Luo Juhua, Yao Wei, et al. Preparation of reduced graphene oxide/flake carbonyl iron powders/polyaniline composites and their enhanced microwave absorption properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636: 310–316

[32] Liu Panbo, Huang Ying, Zhang Xiang. Preparation and excellent microwave absorption properties of ferromagnetic graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/CoFe₂O₄ nanocomposites[J]. Powder Technology, 2015, 276: 112–117

[33] Pallab Bhattacharya, Saptarshi Dhibar, Mrinal Kanti Kundu, et al. Graphene and MWCNT based bi-functional polymer nanocomposites with enhanced microwave absorption and supercapacitor property[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 66: 200–212

[34] Wang Lei, Zhu Jianfeng, Yang Haibo, et al. Fabrication of hierarchical graphene/Fe₃O₄/SiO₂/polyaniline quaternary composite and its improved electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 634: 232–238

[35] Li Chao, Huang Ying, Chen Junjiao. Dopamine-assisted one-pot synthesis of graphene/Ni/C composites and their enhanced microwave absorption performance[J]. Materials Letters, 2015, 154: 136–139

[36] Wang Lei, Huang Ying, Li Chao, et al. Hierarchical composites of polyaniline nanorod arrays covalently-grafted on the surfaces of graphene/Fe₃O₄/C with high microwave absorption performance[J]. Composites Science and Technology, 2015, 108: 1–8

[37] Wang Xiaoxia, Yu Jianhua, Dong Hongzho, et al. Synthesis of nanostructured MnO₂, SnO₂, and Co₃O₄: graphene composites with enhanced microwave absorption properties [J]. Applied Physics A, 2015, 119(4): 1483–1490

(编辑 吴坚)