

多壁碳纳米管/环氧有机硅树脂吸波涂层的介电和吸波性能研究

卿玉长, 周万城, 罗发, 朱冬梅

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 研究了不同直径和含量多壁碳纳米管填充环氧有机硅树脂吸波涂层在 2 ~ 18GHz 频率范围内的介电和吸波性能。可以得到吸波涂层的介电常数随着碳纳米管含量的增加而增大。当碳纳米管含量相同时, 吸波涂层介电常数随着碳纳米管直径的增加而增大。当碳纳米管含量大于 5wt% 时, 吸波涂层的介电常数在低频急剧增加, 且随频率增大而减少, 出现频散效应。反射率测试结果表明: 当涂层中多壁碳纳米管含量为 10wt%、厚度为 2mm 时, 吸波涂层的最大吸收峰随碳纳米管直径的增大向低频移动。多壁碳纳米管填充环氧有机硅树脂吸波涂层的吸波性能在 7 ~ 14GHz 范围内可达到 -10dB, 具有较好的吸波效果。

关键词: 多壁碳纳米管; 介电性能; 吸波性能; 环氧有机硅树脂

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Electromagnetic and Absorbing Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/Epoxy-silicone Coatings

QING Yu-Chang, ZHOU Wan-Cheng, LUO Fa, ZHU Dong-Mei

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes as dielectric absorber and epoxy-silicone resin as matrix were used to fabricate multi-walled carbon nanotubes/epoxy-silicone resin coatings. The effects of multi-walled carbon nanotubes content and diameter on dielectric and microwave absorbing properties of the coatings were investigated in the frequency range from 2GHz to 18GHz. The results indicate that both of the real and imaginary part of the permittivity are enhanced with increasing multi-walled carbon nanotubes content and diameter. When the multi-walled carbon nanotubes content is 2wt%, the complex permittivity of the coatings keep almost constant in the frequency range from 2GHz to 18GHz, and are independent on the multi-walled carbon nanotubes diameter. As the multi-walled carbon nanotubes content increases to 5wt%, the complex permittivity of the coatings decreases with the increase of frequency, and also exhibits visible frequency-dependence dielectric response. The minimum reflection loss of the coatings shifts to the low frequency region (from 12.8GHz to 10.8GHz) as the multi-walled carbon nanotubes diameter increasing. The results of the microwave absorbing properties show that the good microwave absorption ability (below -10dB) can be obtained in a frequency range from 7GHz to 14GHz when the multi-walled carbon nanotubes content is 10wt% and the coating thickness is 2mm.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; dielectric property; microwave absorbing property; epoxy-silicone resin

随着现代战争的需要, 隐身技术越来越受到世界各国的高度重视, 同时随着电子技术的飞速发展, 人们生活中受到的电磁辐射不断增多, 因此研究吸波材料对于军用和民用都有极大的实用价值。性能优越的雷达吸波材料应该具有以下特点: 1) 在较宽的频段内具有很好的吸收性能; 2) 具有较小的密度

和厚度; 3) 具有很好的耐候和简单的施工工艺^[1]。

碳纳米管自 1991 年发现以来, 其独特的力学、电学、光学及磁学性能引起了全球科学家的广泛关注。由于碳纳米管的小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等共同作用, 使其电子能级分裂后的能级间隔处在微波能量范围内。同时碳纳米管具

收稿日期: 2009-05-18, 收到修改稿日期: 2009-06-28

基金项目: 凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究项目(KP200901)

作者简介: 卿玉长(1985-), 男, 博士研究生。E-mail: qtvbgta@163.com

有极大的比表面积和大量的表面悬挂键, 导致界面极化和多重散射引入新的吸波机制, 进一步加强了其吸波性能. 最后碳纳米管的手性结构也有利于提高其吸波性能. 这些奇特的性能都预示了它在制备隐身材料中具有潜在的应用价值, 是新一代最具发展潜力的吸波材料之一^[2-4]. 目前, 对于碳纳米管的吸波特性研究主要集中在不同聚合物-碳纳米管复合材料、镀镍或铁碳纳米管等方面^[5-8]. 而对不同结构碳纳米管填充环氧有机硅树脂吸波涂层的介电和吸波性能研究较少. 环氧改性的有机硅树脂具有耐高温、良好的兼容性、涂层附着力强、耐冲击性高、良好的耐腐蚀性, 从而得到了广泛的应用. 本工作系统地研究了不同直径的碳纳米管填充环氧有机硅树脂吸波涂层在 2~18GHz 的介电和吸波特性. 通过调节碳纳米管的含量, 分析碳纳米管直径和含量对介电和吸波性能的影响, 以便在实际应用中选择合适的直径和含量的碳纳米管来制备环氧有机硅树脂吸波涂层.

1 实验

1.1 多壁碳纳米管及其纯化

多壁碳纳米管 (MWCNTs) 由深圳纳米港有限公司生产, 采用催化裂解 CH_4 制备. 多壁碳纳米管纯度 $\geq 95\text{wt}\%$, 灰分 $\leq 0.2\text{wt}\%$, 无定型碳 $< 3\text{wt}\%$, 比表面积约为 $40 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$. 将 4 种不同管径的 MWCNTs 分别记作 CNT20、CNT40、CNT60、CNT100, 其具体尺寸和长径比参数如表 1 所示.

为了除去与碳纳米管缠绕在一起的无定形碳和纳米碳粒子等非晶碳杂质, 需要对碳纳米管进行纯化处理. 将 1g 碳纳米管浸泡在 500mL 的 HNO_3 (2mol/L) 中, 在室温下超声分散 2h 后, 浸泡 4h, 重复该步骤一次, 冷却至室温后过滤, 用蒸馏水洗涤至中性后烘干至恒重.

1.2 MWCNTs/环氧有机硅涂料的制备

将纯化处理过的 MWCNTs 加入 200mL 的乙醇中, 以十二烷基苯磺酸钠 (0.025g/50mL) 为分散剂, 在室温下超声分散 1h 后, 放置烘箱中除去多余的乙醇. 加入所需质量分数的环氧有机硅树脂搅拌 (速度为 2000r/min) 30min 后, 再加入适量的稀释剂 (二甲苯) 和固化剂 (聚酰胺) 搅拌 10min, 得到环氧改性有

机硅树脂吸波涂料. 然后将涂料涂覆在经过表面处理的铝板上, 待其干后, 进行介电和反射系数的测试.

1.3 吸波涂层介电性能和反射系数的测试

采用同轴法测定 MWCNTs/环氧有机硅涂料的介电性能. 测量系统由安捷伦 E8362B 型网络分析仪以及相应的器件、软件等组成. 测试同轴试样内径为 3mm, 外径为 7mm, 长度为 5~8mm, 测量频率范围为 2~18GHz. 反射系数采用弓形法测定, 吸波涂层厚度为 2mm.

2 结果和讨论

在微波频率内, 电磁波和介电吸收剂填充吸波涂层之间的相互作用可以用吸波涂层的介电常数 $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ 来表示. 其中介电常数实部 ϵ' 代表吸波涂层的能量储存能力; 介电常数虚部 ϵ'' 代表吸波涂层对电磁波的损耗能力. 根据电磁场理论, 材料的反射率可以通过材料的介电常数和磁导率计算出来. 对于单层吸波材料:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh\left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} f d\right]} \quad (1)$$

其中 Z_0 是自由空间的阻抗; Z_{in} 是输入阻抗; μ_r 和 ϵ_r 是吸波材料的相对磁导率和相对介电常数; f 是输入波的频率; d 是吸波涂层的厚度; c 是真空中光的速度. 吸波材料的反射率 (RL/dB) 可由下式得到:

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

为了研究添加碳纳米管对环氧有机硅树脂介电性能的影响, 实验测试了未添加碳纳米管环氧有机硅树脂的介电常数. 从图 1 中可以得到, 环氧有机硅树脂的介电常数实部值约为 2.7, 介电常数虚部值约为 0.07. 同时介电常数实部和虚部值在 2~18GHz 频率范围内基本保持不变.

图 2 给出的是不同含量的 CNT20 对吸波涂层介电常数的影响. 从图中可以看出吸波涂层的介电常数的实部和虚部都随着碳纳米管含量的增加而增大. 当碳纳米管含量从 2wt% 增加到 10wt%, 2GHz 时介电常数实部从 3.3 增加到 10.9 (增加了 2.3 倍), 介电常数虚部从 0.08 增加到 2.12 (增加了 25.5 倍); 而在 18GHz 时介电常数实部从 3.0 增加到 7.8 (增加了 1.6 倍), 介电常数虚部从 0.15 增加到 2.2 (增加了 13.7 倍). 以上结果可以看出碳纳米管的含量对介电常数虚部的影响大于实部. 当碳纳米管含量为 2wt% 时, 介电常数实部和虚部在 2~18GHz 频率范围内基本保持不变. 而当碳纳米管含量为 10wt% 时, 介电常数实部和虚部都达到最大值: 介电常数实部在 10 与 7.8 之间变化; 介电常数虚部在 2.2 与 2.6 之间变化. 由此可知, 随着碳纳米管含量的增加, 介电常数随着频率的变化而出现波动.

表 1 多壁碳纳米管的性质

Table 1 Properties of the multi-walled carbon nanotubes

CNTs samples	Main range of diameter/nm	Length/ μm	Aspect ratio
CNT20	10-20	5-15	750
CNT40	20-40	5-15	375
CNT60	40-60	5-15	250
CNT100	60-100	5-15	150

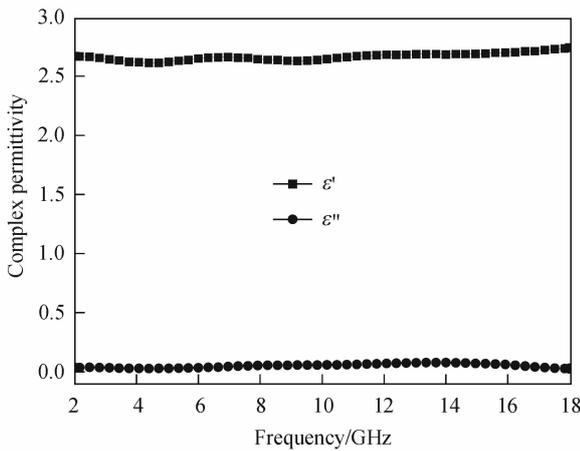


图 1 环氧有机硅树脂的介电常数
Fig.1 The complex permittivity of the epoxy-silicone resin

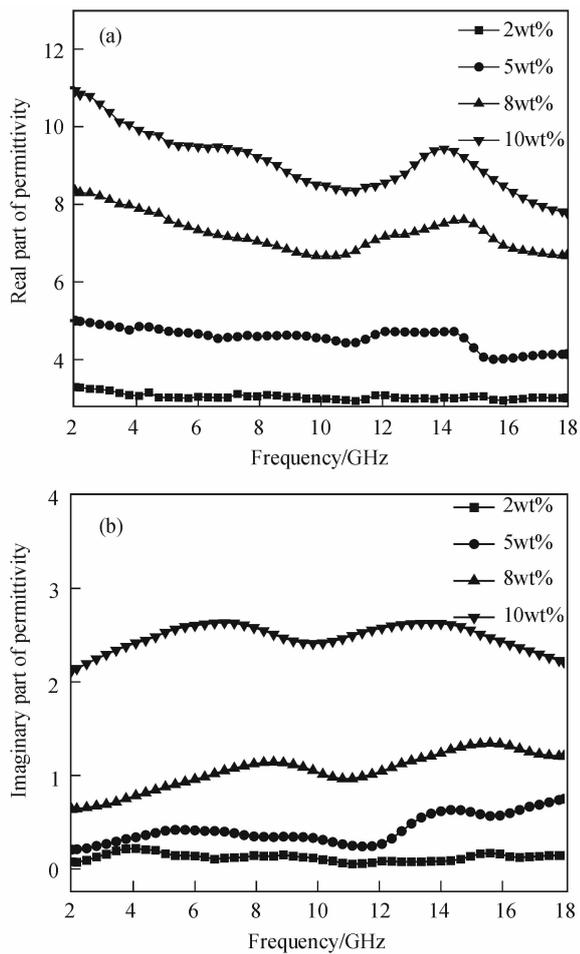


图 2 不同 CNT20 含量对环氧有机硅树脂吸波涂层介电常数的影响
Fig.2 The complex permittivity of the epoxy-silicone microwave absorbing coatings with different concentrations of CNT20

图 3 给出的是碳纳米管直径为 20 ~ 40nm 时,不同含量的碳纳米管对吸波涂层介电常数的影响.可以看出吸波涂层的介电常数随着 CNT 含量的增加而增大.这是因为在微波频率范围内,碳纳米管填充环

氧有机硅树脂的损耗机制主要由偶极子的偏转和界面极化引起.随着碳纳米管含量的增加,碳纳米管引入的偶极子和界面的增加从而引起介电常数实部和虚部的增大.介电常数实部和虚部随碳纳米管含量增加也可以由有效介质理论来解释,例如, Lichtenecker 定律^[7]: $\ln \epsilon = p \ln \epsilon_c + (1 - p) \ln \epsilon_m$, 其中 p 代表碳纳米管含量, ϵ_c 和 ϵ_m 分别代表碳纳米管和环氧有机硅树脂的介电常数.因为 ϵ_c 远远大于 ϵ_m , 所以随着 p 的增加,吸波涂层的介电常数也增大.当碳纳米管含量为 10wt% 时,介电常数实部和虚部在低频急剧增加且随频率增加而减少出现频散效应.

图 4 给出的是碳纳米管直径为 40 ~ 60nm 时,不同含量碳纳米管对吸波涂层介电常数的影响.可以看出吸波涂层的介电常数随着碳纳米管含量的增加而增大.当碳纳米管含量为 2wt% 时,介电常数实部和虚部在 2 ~ 18GHz 范围内基本保持不变,其值分别为 3.7 和 0.4.当碳纳米管含量高于 2wt% 时,介电常数实部和虚部随着频率增加都有所减小,且随着 CNT 含量的增加其减小幅度增大.

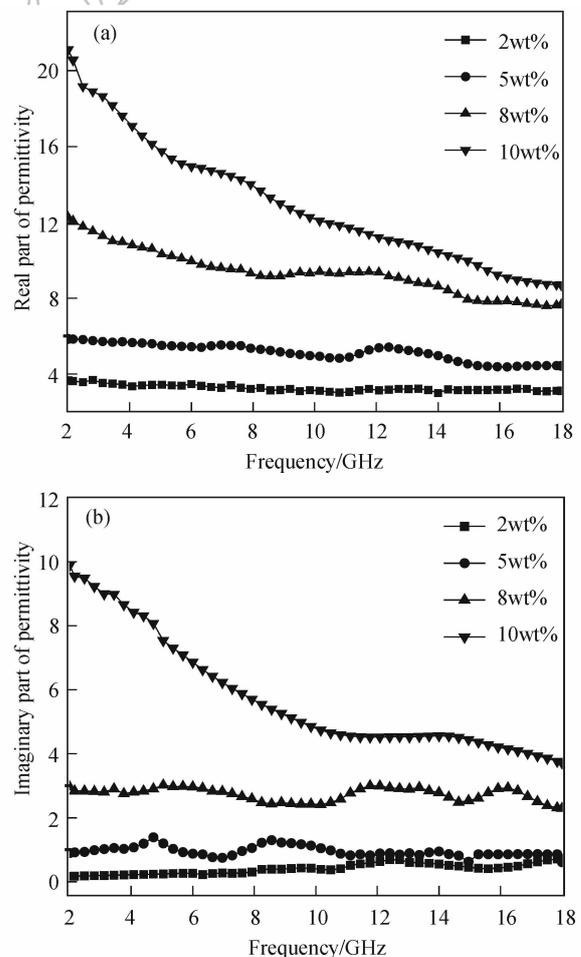


图 3 不同 CNT40 含量对环氧有机硅树脂吸波涂层介电常数的影响
Fig.3 The complex permittivity of the epoxy-silicone microwave absorbing coatings with different concentrations of CNT40

图 5 给出的是碳纳米管直径为 60 ~ 100nm 时, 碳纳米管的含量对吸波涂层介电常数的影响. 可以看出吸波涂层的介电常数随着碳纳米管含量的增加而增大. 当碳纳米管含量高于 2wt% 时, 介电常数实部和虚部都随着频率增加都有所减少, 即介电频散效应. 当碳纳米管含量为 10wt% 时, 介电常数实部和虚部都达到最大值. 当频率从 2GHz 增加到 18GHz 时, 介电常数实部值从 27 减少到 13; 介电常数虚部值从 16 减少到 9.

图 6 为 MWCNTs 含量为 10wt% 时, 吸波涂层介电常数与碳纳米管直径和频率的关系图. 从图中可以看出: 在 2 ~ 18GHz 范围内, 介电常数实部和虚部随着碳纳米管直径的增加而增大, 而且其值随着频率的增加而减少. 电子能带理论表明 1/3 的碳纳米管具有金属性质, 2/3 的碳纳米管具有半导体性质^[8]. 碳纳米管半导体能隙满足关系式 $E_g \approx 1/d$, 其值随着碳纳米管直径 (d) 的增大而减少. 因此, 碳纳米管的导电性随着直径的增大而增加. 在微波频率范围内, 介电常数实部 (ϵ') 满足经验公式: $\epsilon' - \epsilon_\infty \propto \omega^{-b_1}$, 其中 ϵ_∞ 代表频率无限大时的介电常数, 所以介电常数实部

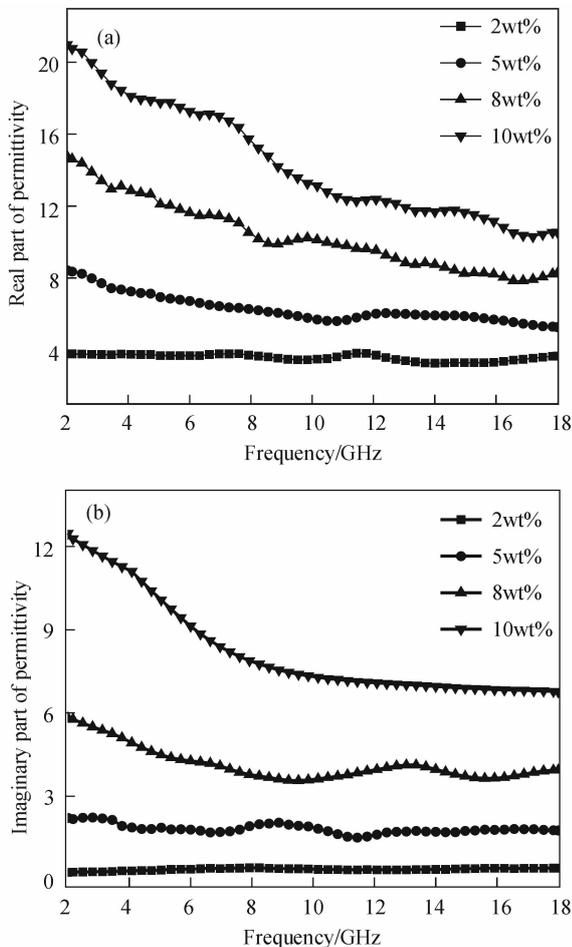


图 4 不同 CNT60 含量对吸波涂层介电常数的影响
Fig. 4 The complex permittivity of the epoxy-silicone microwave absorbing coatings with different concentrations of CNT60

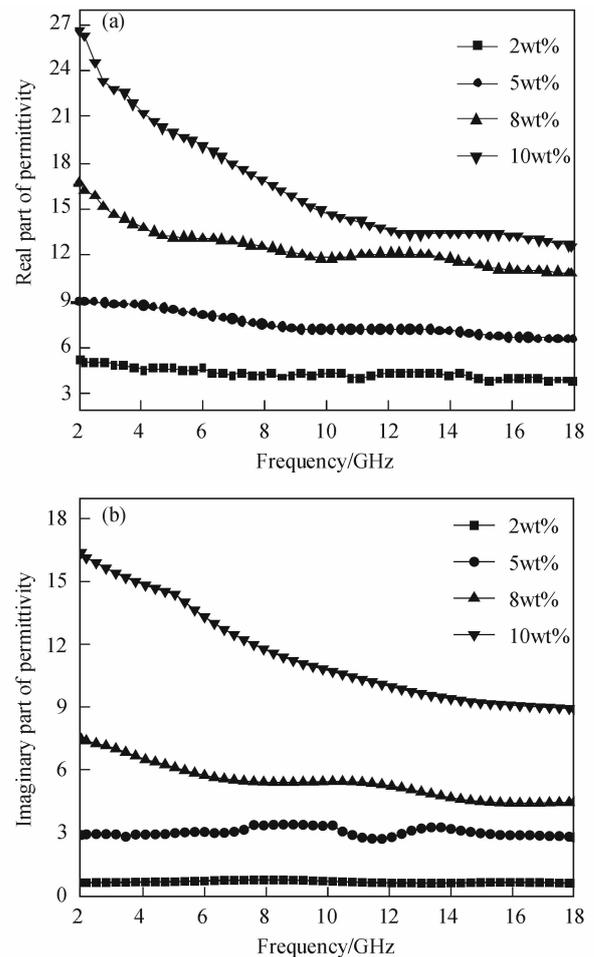


图 5 不同 CNT100 含量对吸波涂层介电常数的影响
Fig. 5 The complex permittivity of the epoxy-silicone microwave absorbing coatings with different concentrations of CNT100

随着频率增加而减少. 介电常数虚部 (ϵ'') 与电导率 (σ) 和频率 (ω) 的关系式如下: $\epsilon'' = \sigma / (\omega \cdot \epsilon_0) \propto \omega^{-b_2}$, 所以介电常数虚部随着 σ 的增加而增大, 且随着频率的增加而减少^[9]. 表 2 给出的是拟合得到的不同直径 CNT 的 b_1 和 b_2 值. 可以看出, 随着 CNT 直径的增大, b_1 和 b_2 值也增大, 与文献^[10]得到的结果相近.

图 7 为环氧有机硅树脂基体和不同直径的 MWCNTs 填充环氧有机硅树脂吸波涂层的反射率曲线. 其中 MWCNTs 在环氧有机硅树脂的质量分数为 10wt%, 涂层厚度为 2mm. 从图 7 可以看出未添加碳纳米管时, 环氧有机硅树脂基体在整个测试频率范围内的吸波效果基本为 0. 这是因为树脂基体的介电常数虚部很低且其损耗系数约为 0.026, 因此对微波没有吸收作用. 当 MWCNTs 添加到树脂基体后, 涂层的吸波性能在 7 ~ 14GHz 范围内可达到 -10dB, 且小于 -5dB 的频率区间随着 MWCNTs 的直径增大而增加. 随着 MWCNTs 直径的增大, 吸波涂层最大吸收峰向低频移动, 其最大吸收峰从 CNT20 的 12.8GHz 移动到 CNT100 8.8GHz. 随着碳纳米管直径越大, 石墨化

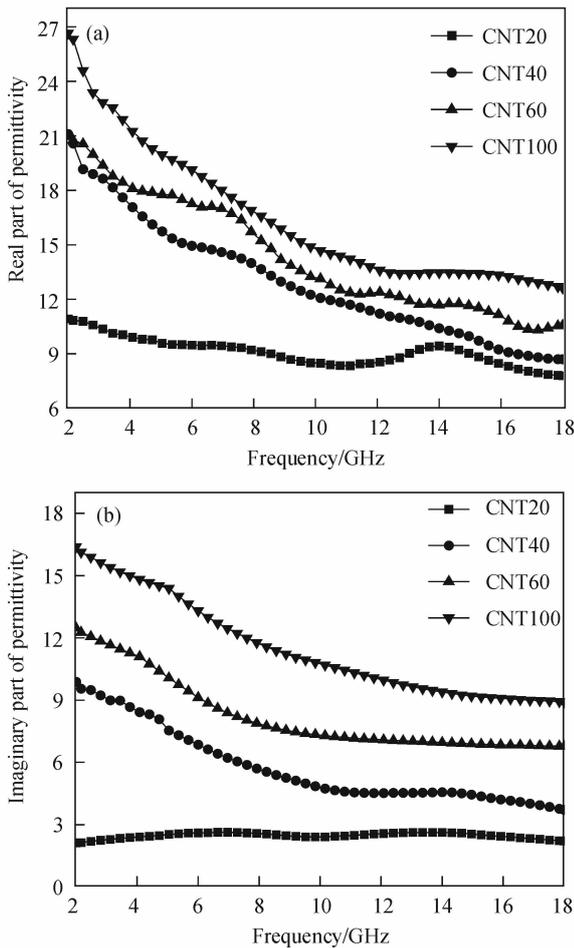


图 6 多壁碳纳米管直径对吸波涂层介电常数的影响(10wt%)
Fig. 6 The complex permittivity of the microwave absorbing coatings as function of multi-walled carbon nanotubes diameter (10wt%)

表 2 不同碳纳米管的介电特征值

Table 2 Characteristic dielectric parameter of multi-walled carbon nanotubes with different diameters

CNTs samples	b_1	b_2
CNT20	0.13	0.03
CNT40	0.36	0.32
CNT60	0.37	0.35
CNT100	0.41	0.47

的碳管层越多,引起可极化的偶极子和极化强度增大,有利于吸波性能提高.而且直径越大管层越多,层与层之间的相互作用越大,对外界电磁场的反应越迟钝,因此对电磁波的吸收都有较大的影响^[11-12].

3 结论

1) 对不同直径 MWCNTs 填充环氧有机硅树脂吸波涂层的电磁性能进行了测试,发现吸波涂层介电常数实部和虚部值随着碳纳米管含量增加而增大.当 MWCNTs 含量大于 5wt% 时,吸波涂层介电常数在低频急剧增加且随频率增加而减少,出现频散效应.

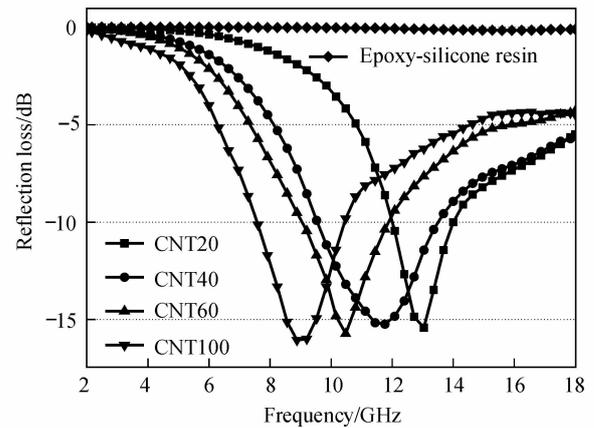


图 7 多壁碳纳米管直径对厚度为 2mm 的吸波涂层反射率的影响

Fig. 7 The effects of multi-walled carbon nanotubes diameter on the reflection loss of microwave absorbing coatings with thickness of 2mm

2) 在相同碳纳米管含量时,吸波涂层介电常数随着碳纳米管直径的增大而增大.

3) 吸波涂层的反射率结果表明 MWCNTs 在高频段具有较好的吸波效果.

参考文献:

- [1] Yusoff A N, Abdullah M H, Ahmad S H, *et al.* Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. App. Phys.*, 2002, **92**(2): 876-882.
- [2] Dresselhaus M S. Applied physics nanotube antennas. *Nature*, 2004, **432**(7020): 959-960.
- [3] Martel R, Schmidt T, Shea H R, *et al.* Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(17): 2447-2449.
- [4] Andrews R, Jacques D, Qian D, *et al.* Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, 2001, **39**(11): 1681-1687.
- [5] Makeiff Darren A, Huber Trisha. Microwave absorption by polyaniline-carbon nanotube composites. *Synthetic Met.*, 2006, **156**(7/8):497-505.
- [6] 李建婷, 曹全喜, 姚娇艳, 等. 热酸氧化及电镀对碳纳米管吸波性能的影响. *功能材料与器件学报*, 2007, **13**(5): 443-448.
- [7] 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. *北京交通大学学报*, 2007, **31**(3): 97-104.
- [8] Watts P C P, Ponnampalam D R, Hsu W K, *et al.* The complex permittivity of multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite films in X-band. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**(5/6): 609-614.
- [9] Yang Y, Gupta M C, Dudley K L, *et al.* A comparative study of EMI shielding properties of carbon nanofiber and multi-walled carbon nanotube filled polymer composites. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2005, **5**(6): 927-931.
- [10] Mdarhri A, Carmona F, Brosseau C, *et al.* Direct current electrical and microwave properties of polymer-multiwalled carbon nanotubes composites. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(5): 054303-1-9
- [11] Li N, Huang Y, Du F, *et al.* Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Lett.*, 2006, **6**(6): 1141-1145.
- [12] 赵东林, 沈曾民 (ZHAO Dong-Lin, *et al.*). 螺旋形手征碳纤维的微波介电特性. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2003, **18**(5): 1057-1062.