

文章编号: 1000-324X(2007)01-0101-05

## 碳纳米管 / 石英复合材料的电磁波吸收性能

向长淑<sup>1,2</sup>, 杨 炯<sup>1,2</sup>, 朱 勇<sup>1,2</sup>, 潘裕柏<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 采用溶胶 - 凝胶法合成了碳纳米管 / 石英复合粉体, 复合粉体经热压烧结获得致密的复合材料. 在 8.2~12.4GHz 波段测试了该复合材料的复介电常数, 发现复介电常数随着碳纳米管含量的增加而大幅度提高, 大的介电常数虚部说明该复合材料具有很大的介电损耗. 采用传输线理论计算了该复合材料对电磁波的反射损耗, 发现复合材料在此波段对电磁波具有吸收效果, 并且反射损耗与复合材料的厚度、碳纳米管体积含量具有密切的关系. 本文还采用了层状设计的方法提高了复合材料的吸波性能.

**关 键 词:** 碳纳米管; 复合材料; 电磁波吸收; 设计

**中图分类号:** TB 33 **文献标识码:** A

## Electromagnetic Wave Absorption Properties of Carbon Nanotube-Fused Silica Composites

XIANG Chang-Shu<sup>1,2</sup>, YANG Jiong<sup>1,2</sup>, ZHU Yong<sup>1,2</sup>, PAN Yu-Bai<sup>1</sup>, GUO Jing-Kun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Carbon nanotube-fused silica composite powders were synthesized by a sol-gel method, and then the composite powders were hot-pressed to obtain relatively dense composites. Complex permittivity spectra of these composites were obtained at 8–12GHz. The experimental results show that the complex permittivity increases as the volume content of carbon nanotube increases in the measured frequency region. High imaginary permittivity reveals that these composites exhibit considerable dielectric loss. Reflection loss of these composites calculated with transmission-line theory shows that these composites have obvious electromagnetic wave absorption ability and the reflection loss is sensitively relative to the thickness of composites and the volume content of carbon nanotube. The absorption properties of the composites are also improved by designing two-layer carbon nanotube-fused silica composites.

**Key words** carbon nanotube; composites; electromagnetic wave absorption properties; design

### 1 引言

碳纳米管自从被发现以来, 就以其超高的力学性能、优异的电学性能、场发射性能以及独特的结构, 得到科学家的广泛关注<sup>[1~4]</sup>. 碳纳米管具有超高的力学性能和大的长径比, 所以被认为是碳纤维的替代品以用作复合材料的增强体<sup>[5,6]</sup>. 碳纳米管

具有独特的电学性能, 根据不同的直径和手性角, 可以表现半导体和金属特性. 并且它的轴向导电性能远远大于径向<sup>[3]</sup>. 此外, 碳纳米管直径 <100nm, 可以表现出纳米效应, 具有独特的电磁性能. 碳纳米管的电磁性能, 特别在微波波段, 一直受到人们的关注. 近来发现轻质、高长径比、具有超高力学和独特电性能的碳纳米管是一种很有前途的电磁

收稿日期: 2006-03-22, 收到修改稿日期: 2006-05-23

基金项目: 上海市重大基础研究 (No.04DZ14002)

作者简介: 向长淑 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 潘裕柏, 研究员. E-mail: ybpan@mail.sic.ac.cn

波屏蔽与吸收剂<sup>[7,8]</sup>.

据报道将碳纳米管引入到有机聚合物基体中,有效改善了基体的力学性能,并且发现复合材料还具有优异的电磁波衰减性能<sup>[9~12]</sup>. Gupta 等<sup>[10]</sup>制备多壁碳纳米管/聚苯乙烯复合材料,复合材料在 8.2~12.4GHz 的最高屏蔽能力为 26dB. Joo 等<sup>[11]</sup>制备了多壁碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料,该复合材料在 50MHz~13.5GHz 的屏蔽能力达到 27dB,具有潜在的商业应用价值. 研究还发现该复合材料对电磁波的屏蔽主要是碳纳米管对电磁波的吸收. 我们将多壁碳纳米管分散到石英陶瓷基体中,成功制备了碳纳米管/石英复合材料. 碳纳米管的加入,极大地提高了石英的力学性能. 抗折强度和断裂韧性分别提高了 88% 和 146%<sup>[13]</sup>. 研究还发现碳纳米管/石英复合材料具有很好的电磁波衰减性能,在 8.2~12.4GHz 波段对电磁波的衰减值达到 33dB,是一种很有前途的电磁波屏蔽材料<sup>[14]</sup>. 该材料对电磁波衰减的主要机制为电损耗吸收,所以进一步研究该复合材料的电磁波吸收性能具有很大意义. 目前衡量电磁波吸收性能的主要参数为反射损耗 (Reflection loss), 它与材料的结构、电磁参数和厚度都有关,因此,单从实验出发研究材料的吸波性能特别大. 利用电磁波传输线理论,采用计算机辅助计算是一种简便有效的办法<sup>[15,16]</sup>. 本工作测试了复合材料在 8.2~12.4GHz 波段的电磁参数,根据传输线理论,采用 Fortran 语言编程序,将测试的材料电磁参数代入程式,计算出复合材料的电磁波吸收性能,研究不同成分、不同结构复合材料的电磁波吸收性能.

## 2 实验

### 2.1 复合材料制备与其复介电常数测试

实验使用的碳纳米管为深圳纳米港有限公司提供的催化裂解法制备的多壁碳纳米管,直径为

20~40nm, 长度为 5~15 $\mu$ m. 实验采用溶胶-凝胶法制备碳纳米管/石英复合粉体,具体实验过程如下:将称量好的碳纳米管加到十六烷基三甲基溴化铵阳离子表面活性剂水溶液中超声分散 1h, 然后加入正硅酸乙酯,磁力搅拌. 在磁力搅拌的同时,滴入盐酸促进正硅酸乙酯的水解,继续搅拌 3h,待正硅酸乙酯充分水解后,滴入氨水使其凝胶化. 静置 1h 后,将凝胶破碎,采用去离子水 and 无水乙醇洗涤以除去胶体中的氯离子. 然后将洗涤后的凝胶在 110 $^{\circ}$ C 烘箱中干燥 24h, 研磨过筛后,在 500 $^{\circ}$ C, 空气中煅烧 1h 得到碳纳米管/石英复合粉体. 最后将不同含量的碳纳米管/石英复合粉体装入石墨模具中,在 1300 $^{\circ}$ C, 25MPa, 氩气条件烧结 0.5h 得到块体复合材料.

复合材料的复介电常数测试采用 HP8722ES 矢量网络分析仪,测试频率为 8.2~12.4GHz(X 波段). 将制备的复合材料精确加工成 22.86mm $\times$ 10.16mm $\times$ 2.00mm,放入矩形波导里进行测试.

### 2.2 反射损耗的计算机模拟<sup>[16]</sup>

电磁波入射到材料表面时,由于自由空间与材料的特性阻抗不一致,会产生界面反射,作为吸波材料来说,减少界面反射大有必要. 为了降低界面反射,一般需采用多层设计. 层状设计是将与自由空间特性阻抗相近的材料放在外层,减少电磁波的界面反射,然后再逐渐增加材料对电磁波的损耗,达到提高电磁波的吸收效果. 设计的模型如图 1 所示,  $\varepsilon_i$ ,  $\mu_i$ ,  $d_i$  分别为第  $i$  层的复介电常数、复磁导率和厚度. 此模型的背景材料为电磁波的全反射体-金属良导体 (如铝板等). 根据传输线理论,第  $i$  层的阻抗为:

$$Z_i = \eta_i \frac{Z_{i-1} + \eta_i \tanh(\gamma_i d_i)}{\eta_i + Z_{i-1} \tanh(\gamma_i d_i)} \quad (1)$$

其中:

$$\eta_i = \eta_0 \sqrt{\frac{\mu_{ri}}{\varepsilon_{ri}}} \quad (2)$$

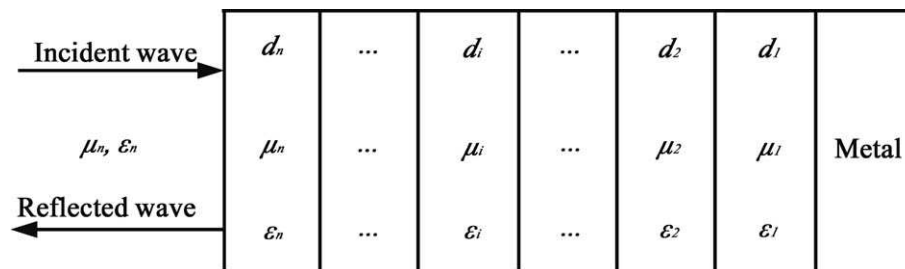


图 1 电磁波与多层吸收材料的作用图

Fig. 1 Illustration of interaction between electromagnetic wave and multilayer absorber

$$\gamma_i = j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu_{ri} \varepsilon_{ri}} \quad (3)$$

$\eta_0$  为自由空间的特性阻抗,  $\varepsilon_{ri}$ ,  $\mu_{ri}$  分别为第  $i$  层相对于自由空间的复介电常数和复磁导率, 且:  $\varepsilon_{ri} = \varepsilon'_{ri} - j\varepsilon''_{ri}$ ,  $\mu_{ri} = \mu'_{ri} - j\mu''_{ri}$ . 那么, 第一层的阻抗为:  $Z_1 = \eta_1 \tanh(\gamma_1 d_1)$ . 根据传输线理论反射损耗为:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_n - \eta_0}{Z_n + \eta_0} \right| \quad (4)$$

将公式 (1)~(3) 代入 (4) 式就得到反射损耗  $RL$ . 采用 Fortran 语言编制计算程式, 将测试得到的材料电磁参数代入 (4) 式, 就可以获得不同条件下该复合材料的反射损耗.

### 3 结果和讨论

实验使用的碳纳米管为经过纯化处理后的碳纳米管, 发射光谱仪 (И С П -28) 测试结果表明碳纳米管的纯度很高, 达到 98%, 磁性催化剂含量很少, 所以制备得到的碳纳米管 / 石英复合材料的磁导率  $\mu'$  约为 1,  $\mu''$  接近 0, 磁损耗很小, 近似可以忽略, 在这里不讨论复合材料磁损耗对电磁波损耗的贡献. 测试得到的碳纳米管 / 石英复合材料的复介电常数如图 2 所示. 我们知道纯石英的介电性能很优良, 在 8~10GHz 它的介电常数约为 3.3, 介电损耗为  $4 \times 10^{-4}$ [17]. 从图可以看出, 随着碳纳米管体积分含量的增加, 复合材料的介电常数急剧提高. 当加入 2.5vol% 的碳纳米管, 介电常数的实部提高到 8 左右, 约提高了 2 倍. 当碳纳米管体积分含量继续增加到 10vol%, 介电常数实部提高至 35 以上. 更值得注意的是该复合材料的介电常数虚部都  $>1$ , 对 10vol% 碳纳米管 / 石英复合材料, 最大虚部值达到 45 左右. 这表明导电碳纳米管的加入, 极大地提高了石英基体的电损耗. 该复合材料在电磁波辐射的条件下产生较大的漏导电流, 对电磁波产生损耗, 因此, 该复合材料对电磁波 (微波) 具有吸收作用 [14]. 此外, 当碳纳米管体积分含量  $<10\%$ , 复合材料的复介电常数随着频率的变化几乎保持不变. 但当碳纳米管体积分含量达到 10vol% 时, 介电常数的实部与虚部都表现明显的波动现象, 这说明随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的电导迅速提高. 当电磁波辐射到其表面时, 表现出明显的趋肤效应.

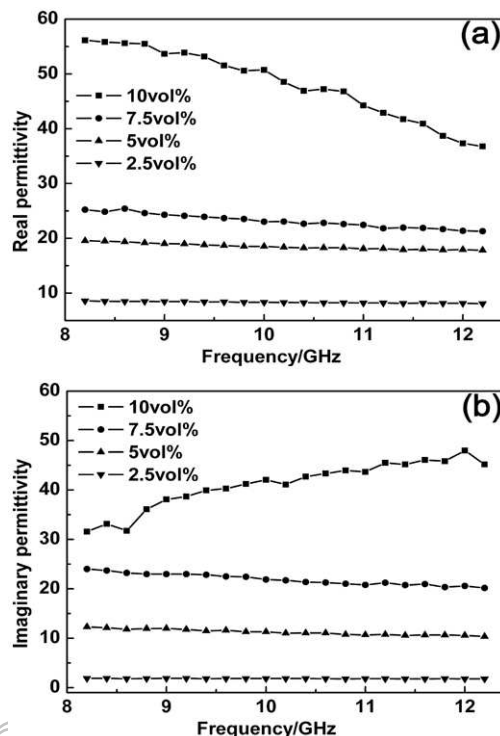


图 2 碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 波段的复介电常数谱

Fig. 2 Complex permittivity spectra of carbon nanotube/fused silica composites at 8.2~12.4GHz  
(a) Real permittivity; (b) Imaginary permittivity

由于实验制备的碳纳米管 / 石英复合材料磁损耗可以忽略, 所以碳纳米管 / 石英复合材料对电磁波主要表现为介电损耗. 将图 2 列出的数据代入公式 (4), 编制 Fortran 语言程式计算得到碳纳米管 / 石英复合材料的反射损耗. 图 3 是 2mm 厚单层碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 的反射损耗图. 从图 3 可以看出, 该复合材料对 8.2~12.4GHz 波段的电磁波具有吸收效果. 复合材料的反射损耗对碳纳米管的含量很敏感. 随着碳纳米管体积分含量的增加, 材料对电磁波的反射损耗先是增加, 最大达到 8dB (5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料在 8.4GHz 处的反射损耗), 然后反射损耗又逐渐减小. 这主要是由于材料与自由空间的阻抗匹配性. 碳纳米管体积分含量提高, 复合材料的复介电常数相应增加, 介电损耗能力增强, 材料的电磁波衰减能力提高. 但是, 当复介电常数进一步增大, 与自由空间的阻抗匹配性变差, 电磁波在材料的表面反射增强, 进入材料内部的电磁波锐减, 材料的吸波性能变差, 在图中体现出反射损耗值变小. 此外, 从图 3 还可以看出, 在 2mm 厚度的情况下, 随着碳纳米管的含量的增加, 复合材料的谐振频率逐渐向低频移动.

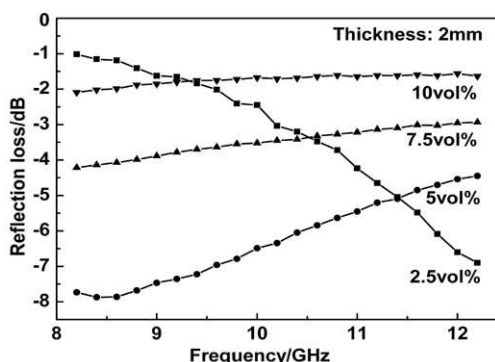


图 3 单层碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 的反射损耗 (厚度: 2mm)

Fig. 3 Calculated reflection loss of single-layer carbon nanotube/fused silica composites at 8.2–12.4GHz (thickness: 2mm)

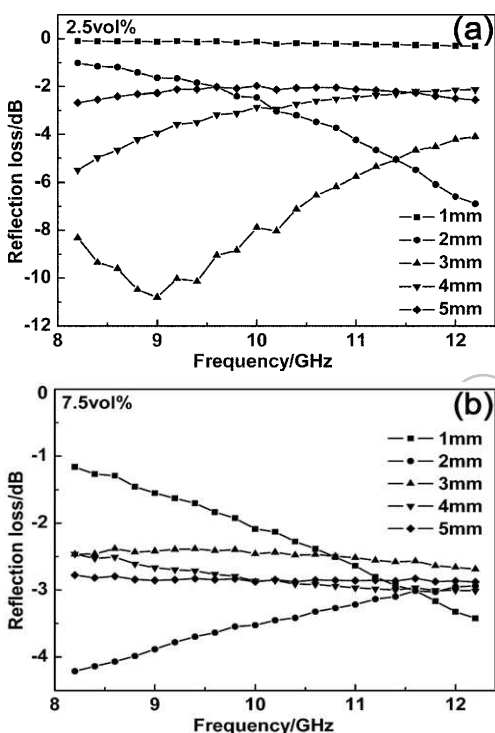


图 4 (a)2.5vol% 和 (b)7.5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 的反射损耗随厚度的变化图

Fig. 4 Reflection loss of (a) 2.5vol% and (b) 7.5vol% carbon nanotube/fused silica composites as a function of thickness in the frequency range from 8.2 to 12.4GHz

图 4 为 2.5vol% 与 7.5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料反射损耗随厚度的变化图. 复合材料的反射损耗对厚度也相当敏感. 不同厚度的情况下, 材料对电磁波的反射损耗差别很大. 如 2.5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料, 在厚度为 1mm 的情况下, 材料对电磁波的吸收很小, 如图 4(a) 所示, 在整个波段范围内反射损耗约为 0.2dB 左右. 但在厚度为 3mm 的情况下, 该材料对该波段的电磁波吸收性迅速提高, 最大的值如图 4(a) 中所示的 11dB(9GHz

处), 并且在该厚度情况下出现一个大的吸收峰. 随着厚度的继续增加, 复合材料的吸收性能逐渐下降. 对于 7.5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料, 如图 4(b) 所示, 复合材料在厚度为 2mm 的情况下达到最好的吸收效果. 因此, 不同成分的材料具有不同的匹配厚度, 设计厚度对制备吸波材料相当重要. 此外, 从图 4 还可以看出, 随厚度的增加复合材料的谐振频率逐渐向低频移动. 这是因为 2.5vol%, 7.5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 波段的电磁参数几乎不随频率变化, 接近常数, 如图 2 所示, 结合公式 (1) 和 (4) 就可以分析出这一现象.

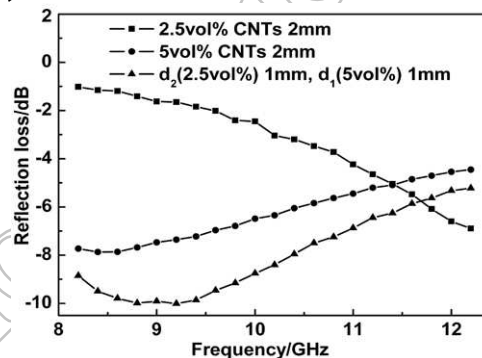


图 5 单层与两层碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 波段的反射损耗对照图

Fig. 5 Comparison of reflection loss of single layer and two-layer carbon nanotube/fused silica composites at 8.2–12.4GHz

由于阻抗不匹配, 造成电磁波在材料界面上产生反射. 为了改善电磁波与材料的特性阻抗匹配性, 提高材料的吸波性能, 本工作从理论上设计了二层碳纳米管 / 石英复合材料. 两层复合材料的外层为 2.5 vol% 碳纳米管 / 石英复合材料, 与自由空间接触, 内层为 5vol% 碳纳米管 / 石英复合材料, 目的是加强复合材料对入射电磁波的衰减. 图 5 列出了理论计算的单层与两层碳纳米管 / 石英复合材料的反射损耗对照图. 从图中可以清楚地看出, 采用两层设计很明显提高了该复合材料对电磁波的吸收效果, 在 8.2~12.4GHz 整个波段的反射损耗都大幅度提高, 最大值达到 10dB. 这说明阻抗匹配的层状设计是一种有效提高复合材料吸波性能的方法. 从以上的讨论中可以看出, 碳纳米管 / 石英复合材料虽然具有很大的介电损耗, 但是由于复合材料的磁导率实部为 1, 虚部接近 0, 而介电常数较大, 所以与自由空间的阻抗匹配性能较差, 吸波性能很难提高. 碳纳米管是一种中空的一维纳米材料, 它的中空结构提供了填充纳米磁

性颗粒的可能. 目前, 一些工作已经报道了纳米磁性颗粒填充碳纳米管, 并取得了可喜的结果, 这为制备高性能碳纳米管吸波材料提供了有价值的参考<sup>[18,19]</sup>.

#### 4 结论

碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 的复介电常数随着碳纳米管体积分含量的增加而成倍提高. 当碳纳米管体积分含量达到 10% 时, 复合材料的电导获得数量级的提高, 其介电常数的实部与虚部随着电磁波频率的提高出现波动, 表现出明显的趋肤效应, 具有很大的介电损耗. 传输线理论计算复合材料的反射损耗表明碳纳米管 / 石英复合材料在 8.2~12.4GHz 具有吸波性能, 最大的反射损耗达到 8dB. 随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的介电损耗增加, 但阻抗匹配性变差, 所以反射损耗先增加后减少. 此外, 复合材料还表现出明显的厚度匹配性和频率匹配性, 随着厚度的增加, 谐振频率逐渐向低频移动. 本文还根据传输线理论设计了两层碳纳米管 / 石英复合材料, 有效提高了复合材料的吸波性能.

#### 参考文献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56–58.
- [2] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, *et al.* *Science*, 2000, **287**: 637–640.
- [3] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68** (10): 1579–1581.
- [4] Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: L346–L348.
- [5] Kamalakaran R, Lupo F, Grobert N, *et al.* *Carbon*, 2003, **41**: 2737–2741.
- [6] Flahaut E, Peigney A, Laurent Ch, *et al.* *Acta Mater.*, 2000, **48**: 3803–3812.
- [7] Grimes C A, Mungle C, Kouzoudis D, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**: 460–464.
- [8] 李 聘, 李泉注, 张先锋, 等 (LI Dan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 165–169.
- [9] Che R C, Peng L M, Duan X F, *et al.* *Adv. Mater.*, 2004, **16** (5): 401–405.
- [10] Yang Y L, Gupta M C, Dudley K L, *et al.* *J. Nanosci. Nanotech.*, 2005, **5** (6): 927–931.
- [11] Kim H M, Kim K, Lee C Y, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (4): 589–591.
- [12] Wu J H, Kong L B. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (24): 4956–4958.
- [13] Ning J W, Zhang J J, Pan Y B, *et al.* *Ceram. Int.*, 2004, **30**: 63–67.
- [14] Xiang C S, Pan Y B, Liu X J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 123103.
- [15] Yusoff A N, Abdullah M H. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **269**: 271–280.
- [16] Shen G Z, Xu Z, Li Y. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **301** (2): 325–330.
- [17] Walton Jr J D. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1974, **53** (3): 255–258.
- [18] Kim B M, Qian S Z, Bau H H. *Nano Lett.*, 2005, **5** (5): 873–878.
- [19] Korneva G, Ye H H, Gogotsi Y, *et al.* *Nano Lett.*, 2005, **5** (5): 879–884.