碳纳米管/四针状纳米氧化锌复合涂层的 电磁波吸收特性*

王 建¹⁾ 李会峰¹⁾ 黄运华²⁾ 余海波²⁾ 张 跃^{1)2)†}

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室,北京 100083)
 2)(北京科技大学材料物理与化学系,北京 100083)
 (2009年6月2日收到;2009年7月6日收到修改稿)

以碳纳米管(CNT)和四针状纳米氧化锌(NT-ZnO)混合物作为吸收剂、环氧树脂(EP)为黏结剂制备吸波涂层, 研究不同 CNT和 NT-ZnO含量对吸波性能的影响.采用三次刷涂后,发现当 CNT含量达到 12%,NT-ZnO 的含量为 8%、涂层厚度为 1.5 mm时,吸波涂层的最小反射率为-23.07 dB,小于-10 dB 的吸波带宽为 5 GHz,涂层的面密 度 2 kg/m².复合涂层的吸波性能比纯 CNT和纯 NT-ZnO 涂层有显著的提高,并对其吸波机理进行了分析.

关键词:碳纳米管,四针状纳米氧化锌,吸波性能,反射率 PACC: 6140G, 5235H, 8250J, 7740

1. 引 言

随着现代电子工业和信息产业的高速发展,一些电子产品(如手机、电脑、微波炉等)的数量急剧增加,伴随其使用过程而产生的电磁污染越来越严重,不仅对一些电子设备产生信号干扰,而且也威胁着人类的健康.因此研究电磁屏蔽技术和电磁波吸收材料无论是在民用工业还是在国防工业方面都具有十分重要的意义^[1].传统吸波材料普遍存在吸收频带单一、比重大、吸收不强等缺点,新一代"频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强"的吸波材料就成为人们研究的热点^[2].

自 1991 年 Iijima 发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)^[3]以来,其特殊结构和介电性质,以及特有的螺旋、管状结构,表现出较强的宽带微波吸收性能^[4—9].四针状纳米氧化锌(nanoscaled tetrapod-shaped ZnO, NT-ZnO)具有独特的三维结构和优良的半导体、压电特性,这些特性赋予了 NT-ZnO 良好的电磁波吸收性能,NT-ZnO 作为吸波材料已有报道^[10—12].但是,CNT 与 NT-ZnO 复合涂层的电磁波吸收性能还鲜见报道.本工作将多壁 CNT 与

NT-ZnO 混合物作为吸收剂,用环氧树脂做黏结剂制备吸波涂层,研究不同含量的 CNT 和 NT-ZnO 的涂层对吸波性能的影响.

2. 实验部分

2.1. 实验原料

多壁 CNT(直径 10—30 nm、长度 5—15 μm,北 京纳辰公司),NT-ZnO(采用气相沉积法制得,见文 献[12]),环氧树脂(EP,WSR618),油酸,无水乙 醇,乙二胺(化学分析纯,北京化学试剂公司).

2.2. 吸波涂层制备

首先,称取一定量的 CNT 和 NT-ZnO,加入适量的无水乙醇和油酸,用超声波分散 30 min. 然后加入用无水乙醇溶解的环氧树脂,边搅拌边超声 30 min. 加热蒸发过量的乙醇,冷却后加入适量的固化剂乙二胺并不停的搅拌,最后将配制的涂料刷涂在尺寸为 180 mm × 180 mm × 3 mm 的铝板上,在室温下固化 24 h 制成吸波涂层.涂层的厚度控制在 1.5 mm 左右. 各样品涂层中的 CNT 和 NT-ZnO 分别占吸收

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936201),科技部国际重大合作与交流项目(批准号:50620120439,2006DFB51000)、国家自 然科学基金(批准号:50772011)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-07-0066)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

表 1 不问质重日分比的 CNT 和 N1-ZnO 的复合深层及其吸波性能							
样品	CNT/wt%	ZnO/wt%	EP/wt%	层数	反射率峰值/dB	吸收峰/GHz	
1 #	0	20	80	单层	- 3. 48	10. 24	
2*	4	16	80	单层	- 5. 40	14.00	
3#	8	12	80	单层	- 11. 21	16.16	
4 *	12	8	80	单层	- 13. 70	16.70	
5#	20	0	80	单层	- 8.18	17.78	
6#	12	8	80	三层	- 23. 07	12.16	

剂和黏结剂的质量百分比见表1所示.

2.3. 样品测试与表征

NT-ZnO, CNT 以及制备的复合涂层的微观结构 通过扫描电子显微镜(SEM, JEOL-6490, Japan)进行 表征.吸收剂的电磁参数和涂层的反射率测试采用 雷达吸波材料反射率扫描测量系统 HP83751B,综 合信号源与 HP8757E 标量网络分析仪,扫描范围为 2—18 GHz,最大衰减为40 dB.

3. 结果及讨论

3.1. NT-ZnO, CNT 以及复合涂层的微观结构

图 1(a) 为 NT-ZnO 的 SEM 图,从图中可以观 察到 NT-ZnO 尺寸均一,针长大约 3—10 μm,针的 直径约 200—500 nm. 图 1(b) 为多壁 CNT 的 SEM 图,从图中可以看出 CNT 尺寸均一且没有杂质.图2 (a),(b)为复合涂层 6^* 样品的表面形貌图,白色区 域为 NT-ZnO 和 CNT 的聚集区,黑色的区域为环氧 树脂.因吸收剂和树脂的密度不同,目黏稠状的环 氧树脂固化需要一定时间,在固化过程中有一部分 NT-ZnO 及缠绕在一起的 CNT 会慢慢往下沉降,导 致复合涂层的表面不均匀,从而在涂层表面形成如 图中所示的明暗相间的岛状结构^[13].这种情况可能 有利于阻抗匹配并对涂层的吸波性能产生一定的 影响.同时,吸收剂的向下沉降导致表层环氧树脂 比例增大,环氧树脂为有机物,在扫描时受到电子 束的照射会发生灼烧,使表层在电镜下很难看得清 晰.图2(c),(d)为复合涂层的截面图,图2(c)可 清晰的看到6[#]样品的三层结构,每层之间存在明 显的固化界面.图2(d)为涂层截面的放大图,CNT 均匀分布其中,形成导电网络.一部分 NT-ZnO 与 CNT 缠绕在一起,形成团聚.



图 1 吸收剂的形貌 (a) NT-ZnO SEM 图; (b) CNT SEM 图

3.2. CNT 和 NT-ZnO 的电磁参数

通常吸波材料的电磁特性可用电磁损耗角正 切因子 tanδ、复介电常数 ε、复磁导率μ、电导率 σ 以 及材料的特征阻抗 Z 等参量来表征.在进行吸波材 料的设计与制备时需要综合调节吸波材料的电磁 参数,使得吸波复合体系获得最佳的等效电磁参 量,从而提高其吸波效能.为了更好的理解 CNT/ NT-ZnO 复合涂层的电磁波吸收机理,我们测量了 CNT 和 NT-ZnO 的电磁参数.图3(a),(b)分别为



图 2 CNT/NT-ZnO 复合涂层样品 SEM 图 (a)涂层表面 500 倍形貌;(b)涂层表面 1500 倍形貌;(c)涂 层截面的三层结构形貌;(d)涂层截面的 50000 倍



图 3 吸收剂的电磁参数 (a) NT-ZnO 的介电常数与频率的关系图; (b) NT-ZnO 的磁导率与频率的关系图; (c) CNT 的介电常数与频率的关系图; (d) CNT 的磁导率与频率的关系图

CNT 的介电常数、磁导率与频率的分布图;图 3(c), (d) 分别为 NT-ZnO 的介电常数、磁导率与频率的 分布图.从图中可以看出 CNT 和 NT-ZnO 的复介电 常数 ε "远远大于复磁导率 $\mu''(\mu''趋于 0)$,因此电损 耗正切值 $\tan \delta_{E}(\varepsilon''/\varepsilon')$ 大于 $\tan \delta_{M}(\mu''/\mu')$ 磁损耗正 切值,并且磁损耗值对于能量损耗基本没有贡 献^[10],所以 CNT 和 NT-ZnO 对电磁波的吸收主要是 介电损耗.

3.3. CNT/NT-ZnO 复合涂层的电磁波吸收性能

图 4 为不同质量百分比的 CNT/NT-ZnO 复合涂 层在厚度为 1.5 mm 时的反射率曲线. 1^* 和 5^* 分别 为NT-ZnO/环氧树脂吸波涂层和 CNT/环氧树脂吸 波涂层的反射率曲线,两个样品的最小反射率分别 为-3.48 dB和-8.18 dB, 对应的频率为10.24 GHz 和 17.78 GHz, 说明 CNT 的电磁波衰减性能优 于 NT-ZnO. NT-ZnO 吸收集中在 7-14 GHz 范围, 而 CNT 吸收集中在 8—18 GHz 范围. 2[#], 3[#], 4[#]样品为 CNT/NT-ZnO 复合涂层曲线,且 CNT 的质量百分比 由 4% 增大到 12%, NT-ZnO 的质量百分比由 16% 减小到 8%.2[#]样品的反射率最小值为-5.40 dB,出 现在 14.00 GHz 位置;3[#]样品的反射率最小值为 -11.21 dB,出现在16.16 GHz 位置;4[#]样品的反射 率最小值为-13.70 dB,出现在16.70 GHz 位置,小 于-10 dB的带宽达到 2.12 GHz. 图 5 为 CNT 和 NT-ZnO 含量与反射率峰值之间的关系,从图中可 以看出复合涂层电磁波衰减性能随着 CNT 含量的 增加而增强,随着 NT-ZnO 含量的减小而减弱.当 CNT 含量达到 12%, NT-ZnO 含量为 8% 时吸波性能 达到最大值.继续增大 CNT 含量和减小 NT-ZnO 的 含量时电磁波衰减性能反而开始衰弱,表明在 CNT



图 4 不同吸收剂质量百分比的 CNT/NT-ZnO 复合涂层的吸波 特性比较



图 5 CNT 和 NT-ZnO 含量与反射率峰值之间的关系

加入适量的 NT-ZnO,能合理调配吸收剂的阻抗匹配 和衰减特性^[14],从而使复合涂层的吸收性能得到显 著改善.

图 6 为经过三层刷涂的 CNT/NT-ZnO 复合涂层 的反射率曲线,厚度为 1.5 mm. 6[#]样品的反射率最 小值为 - 23.07 dB,出现在 12.16 GHz 位置,小于 -10 dB的带宽达到 5 GHz.同时测得该样品的面密 度为 2 kg/m²,比传统吸波材料面密度小得多.比较 4[#]和 6[#]样品,多层吸波涂层的电磁波吸收性能明显 优于单层吸波涂层,且反射率峰值的位置由 16.70 GHz 移向 12.16 GHz.在涂层的制备过程中,每层刷 涂都会形成一个固化界面,在这种多层吸波涂层 中,电磁波每遇到一个界面都会发生折射和反射, 层数越多,这种反射及折射越多,电磁波的衰减就 会越强.



图 6 单层与三层的 CNT/NT-ZnO 复合涂层的吸波特性比较

3.4. CNT/NT-ZnO 复合涂层的电磁波吸收机理

通过对 CNT 和 NT-ZnO 电磁参数以及复合涂层

电磁波吸收的测试,CNT/NT-ZnO 复合涂层的电磁 波吸收机理可归结为以下几个方面:1)CNT 的高比 表面积能造成多重散射,从而增强吸收,由于碳链 上的 π 电子垂直于 CNT 表面, 微波电场使正负电荷 沿着相反方向移动,在 CNT 材料的表面可以形成电 偶极子,这些偶极子和微波场相互作用引起晶格振 动,以发热的形式引起微波损耗.2)CNT和 NT-ZnO 的直径为纳米量级,2-18 GHz 电磁波的波长为厘 米量级,CNT和NT-ZnO尺寸比波长小得多,因此吸 收剂与微波作用时产生瑞利散射,使入射微波在各 个方向上被基体吸收.3)宏观量子隧道效应的存在 使得 NT-ZnO 与 CNT 的电子能级分裂, 分裂的能级 间隔正好处于微波的能量范围内 $(10^{-2}-10^{-4} \text{eV})$, 这为 CNT-NT-ZnO/环氧树脂涂层的吸波创造了新 的吸波通道.4) NT-ZnO, CNT 与环氧树脂之间有松 散连接,所形成的介电介质-CNT/NT-ZnO 和聚合物 含有多重共振,总的电极化率是这些共振贡献的叠 加,在微波段可产生多重共振吸收.5)涂层表面形成 的 CNT 和 NT-ZnO 聚集的岛状结构, CNT 的导电性能 明显强于 NT-ZnO,形成导电性能的不均匀,从整体上降低复合材料的导电性能,以满足阻抗匹配的要求,使更多的电磁波进入涂层中,也一定程度上增强了CNT/NT-ZnO 复合涂层的电磁波吸收性能.

4. 结论

将 CNT 和 NT-ZnO 作为吸收剂,与环氧树脂黏 结剂混合,制备了吸波涂层,分析了不同 CNT 和 NT-ZnO 含量对吸波性能的影响.在涂层厚度为1.5 mm,CNT 含量为12%,NT-ZnO 含量为8%时,涂层 的电磁波吸收性能较好,小于 – 10 dB 的带宽达到 2.12 GHz. 当采用三次刷涂时,涂层的吸波性能得到 显著的提高,最小反射率为 – 23.07 dB,小于 – 10 dB 的带宽达到5 GHz,面密度2 kg/m².适量的 NT-ZnO 与 CNT 复合作为吸收剂,优化调整了材料的阻 抗匹配和衰减特性,通过界面极化、瑞利散射、多重 共振等实现涂层对电磁波的吸收.

- [1] Liu S H, Cui X D, Zhao Y B 2006 Acta Phys. Sin. 55 5764 (in Chinese) [刘顺华、崔晓东、赵彦波 2006 物理学报 55 5764]
- [2] Zou Y H, Jiang L, Wen S H, Shu W X, Qing Y J, Tang Z X 2008 Appl. Phys. Lett. 93 261115
- [3] Iijma S 1991 Nature 354 56
- [4] Zhao D L, Shen Z M 2008 Mater. Lett. 62 3704
- [5] Xiang C S, Pan Y B, Liu X J 2005 Appl. Phys. Lett. 87 123103
- [6] Fan Z J, Luo G H, Zhang Z F, Zhou L, Wei F 2006 Mater. Sci. Eng. B 132 85
- [7] Nanni F, Travaglia, Valentini M 2009 Compos. Sci. Technol. 69 485
- [8] Xie G Y, Xia P 2007 Acta Phys. Sin. 56 7070 (in Chinese)
 「谢根全、夏 平 2007 物理学报 56 7070]

- [9] Zhao D L, Zeng X W, Shen Z M 2005 Acta Phys. Sin. 54 3678
 (in Chinese) [赵东林、曾宪伟、沈曾民 2007 物理学报 54 3678]
- [10] Cao J W, Huang Y H, Zhang Y, Liao Q L, Deng Z Q 2008 Acta Phys. Sin. 57 3641 (in Chinese) [曹佳伟、黄运华、张 越、 廖庆亮、邓战强 2008 物理学报 57 3641]
- [11] Zhou Z W, Liu J J, Hu S C 2006 Mater. Sci. Eng. B 126 93
- [12] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, Nan C W 2002 Chem. Phys. Lett. 358 8
- [13] Zhou S W, Chen W Q 2008 Chem. Eng. Equi. 57 1737 (in Chinese) [周诗文、陈文钦 2008 材料工程与装备 57 1737]
- [14] Yusoff A N, Abdullah M H 2002 J. Appl. Phys. 92 876

Wang Jian¹⁾ Li Hui-Feng¹⁾ Huang Yun-Hua²⁾ Yu Hai-Bo²⁾ Zhang Yue^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 2 June 2009; revised manuscript received 6 July 2009)

Abstract

Microwave absorbing coating samples were fabricated with carbon nanotube (CNT) and nanoscaled tetrapod-shaped ZnO (NT-ZnO) as the absorbents and epoxy resin as the binder. The influence of the content of CNT and NT-ZnO in the absorbing coatings on microwave absorbing property was investigated. After 3-layer coating, when the content of CNT reached 12%, NT-ZnO reached 8% and the coating thickness was 1.5 mm, the results showed that the minimum reflection was -23.07 dB. The frequency width reached 5 GHz below -10 dB and the area density was 2 kg/m². The microwave absorbing performance has obviously improved compared with that of the pure carbon nanotube and nano tetrapleg ZnO coating. Finally, the absorbing mechanism was discussed.

Keywords: carbon nanotube, nanoscaled tetrapod-shaped ZnO, microwave absorbing, reflection PACC: 6140G, 5235H, 8250J, 7740

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB936201), the Funds for International Cooperation and Exchange of Science and Technology of China (Grant Nos. 50620120439, 2006DFB51000), the National Natural Science Foundation of china (Grant No. 50772011) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-07-0066).

[†] Corresponding author. E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn