

碳基吸波材料的研究进展

程金波, 赵海波, 李蒙恩, 李书亮, 王玉忠

(四川大学化学学院, 环境与火安全高分子材料省部共建协同创新中心, 高分子材料工程国家重点实验室,
环保型高分子材料国家地方联合工程实验室(四川), 四川 成都 610064)

摘 要: 随着微波技术的迅速发展, 吸波材料在电子设备可靠性、医疗保健与国防安全等方面发挥着越来越重要的作用。具有厚度薄、质量轻、吸波频带宽且吸收能力强等优异性能的吸波材料引起了研究者的极大兴趣。近年来, 碳基材料由于密度低、比表面积大、介电损耗强和导电性高等特点, 逐渐发展成为一类高性能吸波材料。首先, 简述了吸波材料的吸波机理, 并从还原氧化石墨烯(RGO)基、碳纳米管基与多孔碳基吸波材料 3 方面详细综述了近年来碳基吸波材料的研究进展。其次, 围绕电磁参数的调控、阻抗匹配特性的提高与多种损耗机制的创建等影响吸波性能的关键因素, 讨论分析了目前提高碳基材料吸波性能的方法。此外, 还指出了目前碳基吸波材料存在的缺点、面临的挑战和发展前景, 为吸波领域开展相关研究工作提供了借鉴。

关键词: 碳基复合材料; 吸波材料; 反射损耗; 阻抗匹配

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)09-0897-09

Research Progress on Carbon-Based Microwave Absorption Materials

CHENG Jinbo, ZHAO Haibo, LI Meng'en, LI Shuliang, WANG Yuzhong

(Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials(MoE),
State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory for Eco-Friendly
Polymer Materials(Sichuan), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: With the rapid development of microwave technology, microwave absorption materials (MAMs) are playing a more important role in electronic reliability, healthcare, national defense security. High performance MAMs with thin thickness, low density, wide microwave absorption bandwidth and strong absorption have attracted researchers' great interests. Recently, owing to their low density, high specific surface area, strong dielectric loss and high electronic conductivity, carbon-based materials have been gradually developed into a kind of high-performance MAMs. Firstly, the mechanism of microwave absorption was briefly described. And the research progress on carbon-based MAMs, including reduced graphene oxide(RGO) based composites, carbon nanotubes based composites and porous carbon based composites, was reviewed. Furthermore, the methods of improving the microwave absorbing performance for carbon-based materials were discussed and analyzed. It is mainly around the critical factors which have influence on microwave absorbing performance by regulating electromagnetic parameters, improving impedance matching and establishing various loss mechanisms. Moreover, the shortcomings, challenges, and prospects of carbon-based MAMs were also put forward, which laid the foundation for developing researches in related fields.

Key words: carbon-based composites; microwave absorption materials; reflection loss; impedance matching

收稿日期: 2019-04-02 修回日期: 2019-06-05

基金项目: 四川省科技计划项目(2019YJ0124); 中央高校基本研究业务费

第一作者: 程金波, 女, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王玉忠, 男, 1961 年生, 中国工程院院士,

Email: polymers@vip.126.com

赵海波, 男, 1987 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: haibor7@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201904003

1 前 言

近年来, 随着电磁波在人们生活中的广泛应用, 电磁污染已经成为越来越严重的问题。例如, 手机辐射的电磁波会影响精密电子医疗仪器的正常工作; 电磁波还会严重干扰飞机上的通讯设施; 计算机等电子设备的电磁泄露可能导致重要信息的泄露; 在军事方面, 基于电磁波的雷达探测技术的发展将严重威胁飞机、坦克、船

舰的生存能力;而且,电磁波对人体也有长期危害^[1-3]。因此,研制具有优异性能的吸波材料无论在军事方面还是民用方面都有重要的意义。

电磁吸波材料是指能使入射的电磁波进入并损耗于其中,从而减少其反射和透射的一类功能材料。随着社会的发展进步,吸波材料需要满足“薄、轻、宽、强”的要求,即厚度薄、质量轻、吸波频带宽、反射损耗能力强。此外,高性能吸波材料还要具有耐腐蚀、耐高温性能^[4,5]。

吸波材料按照吸波剂对电磁波的损耗机理可以分为磁损耗型、介电损耗型和导电损耗型 3 种。磁损耗型吸波材料包括铁氧体、磁性金属等,对电磁波的主要损耗机制是磁滞损耗、铁磁共振以及涡流损耗等;介电损耗型吸波材料包括碳化硅、钛酸钡等,主要通过介电极化效应引起的弛豫损耗等吸收电磁波;导电损耗型吸波材料包含电阻较小的碳材料、高分子导电聚合物及非磁性金属粉末等,这类材料在感应到外界电磁场时,内部会生成感应电流进而产生感应磁场,这些感应磁场可达到屏蔽外界电磁场的目的。其中铁氧体、磁性金属具有较高的反射损耗,但存在密度大(>1 g/cm³)、添加量高(50%~70%,质量分数,下同)的缺陷;陶瓷类吸波材料具有耐高温、耐腐蚀的优点,但存在密度大、反射损耗低的缺点;导电聚合物虽然密度较低,但反射损耗也较低。近年来,随着石墨烯、碳纳米管等材料的迅速发展,以碳材料为基体的低密度碳基吸波材料逐渐引起人们的关注。Wang 等^[6]合成了一种多孔纳米花状 NiO@石墨烯材料,当其在石蜡基材中的添加量为 25%、涂层厚度为 1.7 mm 时,最高反射损耗达到了-59.6 dB。Li 等^[7]将纳米 Fe₃O₄包覆在碳纳米管表面,使材料的有效吸波频带达到了 8.5 GHz。

本文综述了碳基吸波材料近年来的研究进展,详细讨论了还原氧化石墨烯基、碳纳米管基与多孔碳基 3 种碳基吸波材料的设计与构建方法,并根据其吸波损耗机理进行归类论述。最后,提出了碳基吸波材料所面临的挑战和发展前景。

2 吸波机理

吸波材料通过电损耗和磁损耗将入射电磁波的能量耗散,从而减少电磁波的反射率与透射率。因此,吸波材料必须具备两个特性:①阻抗匹配特性,即要求材料具备特殊的边界条件,在电磁波经过吸波材料表面时尽可能减少反射,使电磁波进入材料内部;②衰减特性,即电磁波进入吸波材料内部后,使电磁波的能量尽量损耗,避免电磁波的再次反射与透射。

当电磁波垂直进入吸波材料界面时,反射系数 R 可用式(1)表示:

$$R = \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| = \left| \frac{Z - 1}{Z + 1} \right| \quad (1)$$

其中, Z_{in} 表示电磁波在吸波材料中的传输阻抗; Z_0 为电磁波在空气中的传输阻抗; $Z = Z_{in}/Z_0$,为界面处的传输阻抗。如果要求反射系数 R 为 0,能量耗散则要求 $Z_{in} = Z_0$,即要求吸波材料与空气的传输阻抗相等。因此,在设计吸波材料时,应使吸波材料的阻抗尽量接近自由空间的阻抗,从而减少电磁波的反射。

根据传输线理论,单层吸波材料的反射损耗(reflection loss, RL)可用式(2)表示:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z - 1}{Z + 1} \right| \quad (2)$$

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left(\frac{j2\pi f d}{c \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \right) \quad (3)$$

μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$)表示材料的复数磁导率, ε_r ($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)表示材料的复数介电常数, f 指电磁波的频率, d 指吸波材料涂层的厚度, c 指电磁波的传输速度。 μ_r 和 ε_r 为材料的本身特性,决定了材料的吸波性能。 μ' 和 ε' 代表材料对电磁波的储存能力, μ'' 和 ε'' 代表材料对电磁波的损耗能力,通过测试材料的电磁参数,可以研究其吸波性能及吸波机理。当 $RL < -10$ dB 时,90%的电磁波被吸收,相对应的频带被定义为有效吸波频带(effective microwave absorption bandwidth, EAB)。

电磁波在吸波材料内部传输时的损耗衰减主要通过材料介质的极化弛豫和共振吸收将电磁波转化为热能。一般用 $\tan \delta$ 表示材料的损耗能力,损耗因子又分为电损耗因子($\tan \delta_\varepsilon$)和磁损耗因子($\tan \delta_\mu$),分别如式(4)和(5)所示:

$$\tan \delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4)$$

$$\tan \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (5)$$

由公式(1)得出,当材料的传输阻抗与空气的传输阻抗相等时,材料的反射率为 0,即电磁波完全进入材料内部。损耗因子代表电磁波在材料内部的损耗,在尽量满足阻抗匹配的条件下使损耗因子越大,越有利于电磁波的衰减^[8]。

碳基吸波材料主要包括还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)、碳纳米管(carbon nanotube, CNT)和多孔碳(porous carbon)3 类。这 3 类碳基材料均具有优异的导电性,但其阻抗匹配特性不佳,导致入射电磁波易发生反射而不易进入吸波材料内部。此外,碳材料的损耗机制单一,不利于吸收电磁波。因此,提高碳基材料吸波性能的关键在于:①提高碳基材料的阻抗匹配性;②在碳基材料中引入新的损耗机制。目前具体的方法主

要包括: ① 引入介电材料, 利用介电材料相对低的导电性与碳基材料相对高的导电性来调节材料的介电常数, 提高阻抗匹配性的同时引入新的损耗机制; ② 引入磁性材料, 赋予碳基材料适当的磁导率来调节其阻抗匹配特性, 同时使其具有磁损耗; ③ 构建多孔结构, 通过孔隙结构调控材料阻抗匹配特性, 同时引入更多界面极化损耗。

3 碳基吸波材料

3.1 RGO 基吸波材料

石墨烯是一种具有二维结构的碳材料, 由碳原子按照六元环的形式堆积形成平面二维结构, 相邻的碳原子以 sp^2 杂化成键, 具有密度低、比表面积大、导电性高等特点^[9]。然而, 单纯将石墨烯作为吸波材料时, 存在阻抗匹配性低、损耗机制有限和在基材中分散性差的缺点, 吸波能力较弱。RGO 由于结构中存在大量的缺陷与残余含氧官能团, 更有利于电磁波的吸收和损耗, 因而受到研究者的广泛关注。Wang 等^[10]以石墨为原料, 通过化学氧化还原法制备了 RGO 吸波材料, 研究表明 RGO 中存在的缺陷和残余的含氧基团不仅可以提高材料的阻抗匹配性能, 还能产生缺陷极化弛豫和含氧官能团的电磁偶极极化弛豫, 有效提高了石墨烯的吸波性能。目前, 提高 RGO 基吸波材料的阻抗匹配性和增加其损耗机制主要是通过引入介电或磁性材料、构建多孔来实现。

3.1.1 RGO/介电复合材料

引入介电材料如 NiO ^[6]、聚苯胺 (PANI)^[11]、 CuS ^[12]、 ZnO ^[13]、 Fe_2O_3 ^[14]、 SiC ^[15] 等修饰 RGO 基吸波材料是提高其吸波性能最有效的方法之一。Cao 课题组首先用 Hummers 法制备氧化石墨烯 (GO), 然后在 GO 表面原位生长无机纳米粒子 (CuS ^[12]、 $\alpha-Fe_2O_3$ ^[14]、 $\alpha-MnS$ ^[16] 等) 并同时还原成 RGO。这些无机纳米粒子的引入能改善 RGO 片层在基材中分散性差的问题, 还可以调节材料阻抗匹配性, 提高 RGO 的吸波性能。除了将 RGO 与无机粒子复合, 他们还将 PANI 纳米棒垂直生长在 RGO 片层上, 当涂层厚度为 2.5 mm 时, RGO/PANI 纳米棒的最大反射损耗达到 -45.1 dB, $RL < -20$ dB 的频带达到了 10.6 GHz。

Chen 等^[14]在 RGO 片层表面原位生长 $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米球 (RGO- Fe_2O_3), 其制备过程如图 1 所示。首先, 利用水合肼还原制备经聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 改性的 RGO 片层, RGO 和 PVP 之间强的 $\pi-\pi$ 作用赋予 RGO 高的化学稳定性和优异的分散性; 然后, $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米球与 RGO 表面的残余含氧基团或 PVP 的亲水基团之间的静电作用促使 Fe_2O_3 沉积在 RGO 表面; 最后, Fe_2O_3 纳米颗粒嵌入 RGO 片层中并被其包裹起来形成特殊的核壳结构。图 2b 表示这种方法制备的 RGO- Fe_2O_3 在石蜡基材中添加量为 15% (质量分数) 时的吸波性能, 当涂层厚度为 4.5 mm 时,

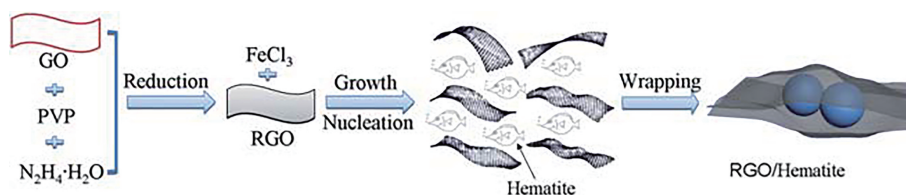


图 1 RGO- Fe_2O_3 复合材料的制备过程示意图^[14]

Fig. 1 Preparing process illustration of RGO- Fe_2O_3 composites^[14]

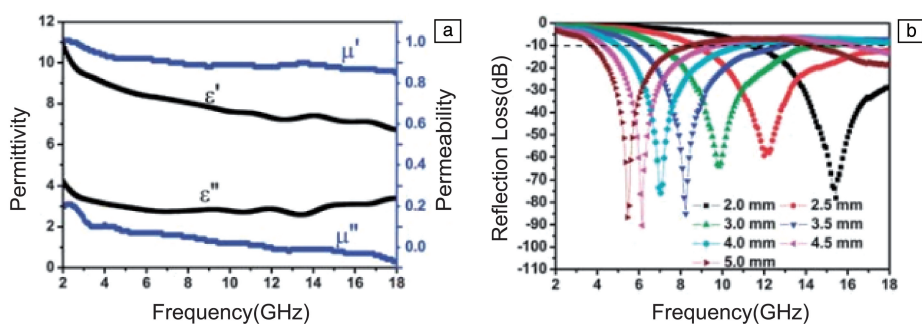


图 2 RGO- Fe_2O_3 在石蜡基材中添加量为 15% (质量分数) 时的电磁参数 (a) 和 RL 曲线 (b)^[14]

Fig. 2 Complex permittivity and permeability of RGO-hematite-wax composites at a loading of 15wt% (a) and reflection loss curves (b) of the RGO-hematite-wax composites with different thickness^[14]

RG0-Fe₂O₃最大反射损耗在 6.1 GHz 下达到-90.2 dB; 当涂层厚度为 2 mm 时, 最大反射损耗达到-78 dB, *EAB* 为 6.7 GHz (11.3~18 GHz)。相比纯的 RG0, RG0-Fe₂O₃ 具有更优异的吸波性能, 这归因于 Fe₂O₃ 核与 RG0 壳之间独特的核壳结构增加了 RG0-Fe₂O₃ 的界面极化损耗, 并且 Fe₂O₃ 与 RG0 的协同作用进一步提升了复合材料的吸波性能。综上所述, 将介电材料引入 RG0 片层中在一定程度上可以改善 RG0 分散性差的问题, 更重要的是可以提高 RG0 的阻抗匹配性, 同时增加界面极化损耗, 最终获得优异的吸波性能。

3.1.2 RG0/磁性复合材料

将磁性材料 (Co₃O₄^[17]、CoFe₂O₄^[18]、Fe₃O₄^[19]、MnFe₂O₄^[20]、Ni^[21]等) 与 RG0 复合, 赋予材料适当的磁导率, 也被用来改善 RG0 的阻抗匹配特性。Fu 等^[22]用离子液体辅助法制备了 NiFe₂O₄ 纳米棒-RG0 复合材料, 其饱和磁化强度达到了 22.5 emu/g; 当涂层厚度为 2 mm, 复合材料在 16.1 GHz 时最大反射损耗达到-29.2 dB, *EAB* 为 4.4 GHz (13.6~18 GHz)。Qu 等^[23]将中空 Fe₃O₄-Fe 纳米球与 RG0 片层复合, 制备的复合材料在涂层厚度为 4.6 mm 时最大反射损耗达到了-58 dB。磁性材料的引入能有效改善 RG0 的阻抗匹配性, 同时引入磁损耗机制, 最终有效提高 RG0 的吸波性能。

在 RG0 中同时引入磁性和介电损耗材料构建多组分 RG0 吸波材料也引起了研究者的关注。Pan 等^[24]构建了 Fe₃O₄@SiO₂@RG0 纳米复合材料, 当其添加量为 20% 时, 最大反射损耗达到了-26.6 dB。Ren 等^[25]设计了一种由 RG0、Fe₃O₄@Fe 核壳纳米颗粒和 ZnO 纳米颗粒构成的四组分吸波材料, 当其添加量为 20% 时, 这种四组分吸波材料在 *RL*<-20 dB 时频带达到了 7.3 GHz。构建多元吸波材料能够充分利用不同组分间的协同作用、多个界面间的极化作用及相邻组分间的电荷转移作用实现优异的吸波效果。然而, 多组分的引入使制备工艺复杂化, 同时还会带来分散性差、界面相容性差等问题。

3.1.3 多孔 RG0 基复合材料

构建多孔结构一方面能降低材料的密度, 另一方面可通过孔隙结构调控材料的阻抗匹配特性。Zhang 等^[3]制备了一种超轻的弹性 3D RG0 泡沫, 其密度低至 1.4 mg/cm³, 孔隙率达 99%, *EAB* 达到了 52.2 GHz, 比大部分已知吸波材料的吸波频带更宽。

同时构建多孔结构并引入磁性材料也是提高 RG0 吸波性能的一种方法。作者课题组将 CoNi 合金纳米颗粒负载在 RG0 表面, 制备的 CoNi/RG0 气凝胶具有超低的密度 (7 mg/cm³), 在低添加量 (7%) 和超低涂层厚度 (0.8 mm) 下

实现了优异的吸收性能 (*RL* = -53.3 dB)^[26]。将 RG0 构建多孔结构, 有效增加了界面极化损耗, 而且磁性纳米颗粒的负载进一步提高了 RG0 对电磁波的吸收, 进而增强其吸波性能。然而 RG0 复合材料目前的制备工艺较复杂且价格较昂贵, 难以实现大规模应用。表 1 总结了近年来 RG0 基复合材料的吸波性能。

表 1 近年来文献中的 RG0 基复合材料的吸波性能

Table 1 Microwave absorption performance of RG0 based composites in recent published papers

Materials	Contents /wt%	<i>RL</i> _{min} /dB	Efficient bandwidth /GHz	Thickness /mm	Ref.
RG0/PANI	20	-45.1	—	2.5	[11]
RG0/CuS/PVDF	5	-32.7	—	2.5	[12]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @RG0	20	-26.6	3.4	3	[26]
RG0-Fe ₂ O ₃	15	-90.2	—	4.5	[14]
RG0/ZnO	15	-54.2	6.7	2.4	[13]
RG0/NiFe ₂ O ₄	60	-29.2	4.4	2	[22]
RG0/CoNi	7	-53.3	3.5	0.8	[26]

3.2 CNT 基吸波材料

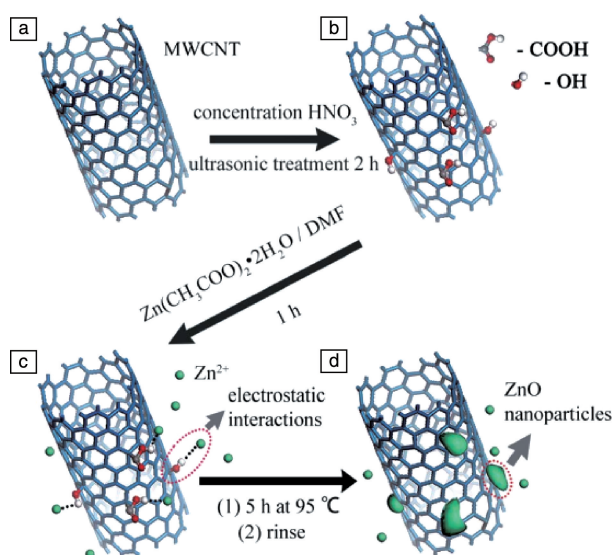
CNT 因其优异的物理化学性能引起了研究者们广泛的关注, 而且一维管状结构和高的导电性使其具有低的渗透阈值和优异的导电损耗性能。因此, CNT 被认为是轻质耐高温吸波材料的潜在候选材料之一。Singh 等^[27]在碳纤维表面通过化学气相沉积法生长了碳纳米管 (CNTCF), 当 CNTCF 在环氧树脂中的添加量为 0.35% 时, 复合材料的最大反射损耗达到了-42 dB; 添加量为 0.5% 时, *EAB* 达到了 X 波段的 4.5 GHz。

对 CNT 而言, 其优异的导电性使电磁波易被反射而不利于电磁波的吸收, 且损耗机制主要来源于极化引起的介电损耗和导电损耗, 因此可以通过引入其他介电/磁性材料改善阻抗匹配特性和增加损耗机制。Lu 等^[28]在多壁碳纳米管 (MWCNTs) 表面修饰 ZnO, 调控它们之间的界面极化性能和介电常数, 具体制备方法如图 3 所示。Kong 等^[29]用钴配合物来改性 CNT, 有效减少了材料表面对电磁波的反射而使其进入材料内部。

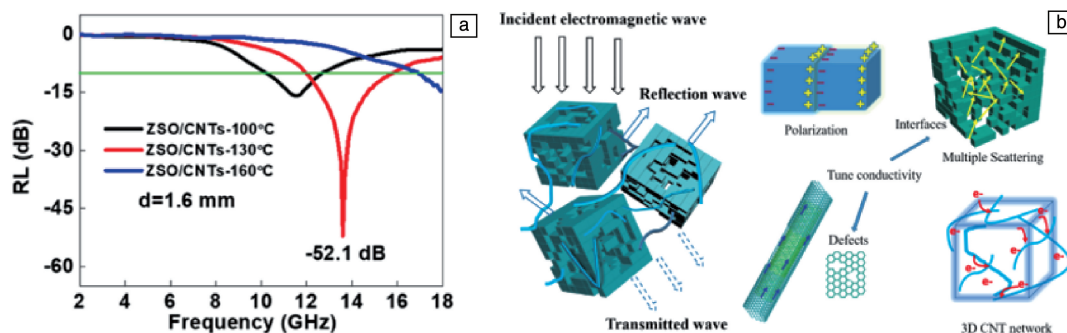
相比 RG0, 对 CNT 多孔结构的研究较少, 改善 CNT 的吸波性能主要有两种方法: 一是与介电材料复合; 二是与磁性材料复合。

3.2.1 CNT/介电复合材料

近年来, 研究者通过在 CNT 上修饰介电材料来适当调整 CNT 的电磁参数进而提高其吸波性能。Wang 等^[30]将中空的立方型的 ZnSnO₃ (ZSO) 包覆在 MWCNTs 表面, 制

图3 ZnO 纳米颗粒沉积在 MWCNTs 上的示意图^[28]Fig. 3 Schematic illustration of the deposition of ZnO nanocrystals on MWCNTs^[28]

备了 ZSO@CNT 复合材料, 通过改变反应温度调节复合材料的结构, 进而改善样品的吸波性能。图 4 为不同温度下制备的 ZSO@CNT 的 RL 曲线和吸波机理示意图。其

图4 不同温度下制备的 ZSO@CNT 在石蜡中添加量为 50% (质量分数)、涂层厚度为 1.6 mm 时的 RL 曲线 (a); ZSO@CNT 的吸波机理示意图 (b)^[30]Fig. 4 RL curves of ZSO@CNT composites fabricated at different temperature with the thickness of 1.6 mm and mass fraction of 50% in paraffin (a); Microwave absorption mechanism illustration in the ZSO@CNT system (b)^[30]

同时将磁性和介电损耗材料引入 CNT 中也是提高其吸波性能的有效方法。Yang 等^[33] 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{CNTs}$ 复合材料, 引入磁性的 Fe_3O_4 与导电的 PPy, 有效改善了 CNTs 的吸波性能。Sun 等^[34] 将 0D 的 Ni 纳米球和 2D 的 MoS_2 依次修饰到 1D 的 CNT 上制备了 201- MoS_2 -Ni-CNTs 复合材料, 这种“201”结构提供了大的比表面积、强的介电损耗和合适的阻抗匹配, 使 201- MoS_2 -Ni-CNTs 表现出优异的吸波性能。表 2 总结了近年来文献中报道的 CNT 基复合材料的吸波性能。

中, ZSO@CNT-130 °C 具有适中的介电常数和损耗, 在 13.5 GHz 时, 最大反射损耗达到了 -52.1 dB, 如图 4a。ZSO@CNT-130 °C 的损耗机理主要归因于 (图 4b): ① 材料制备过程中内部结构的坍塌导致 ZSO@CNT-130 °C 中存在大量的界面, 产生的正负电荷中心增加了偶极极化; ② 独特的中空结构产生了许多界面和缺陷, 提供足够的活性位点用于电磁波的反复散射; ③ 构建的 3D 导电网络结构增加了导电损耗。

3.2.2 CNT/磁性复合材料

通过引入磁性金属或磁性金属氧化物, 也可以改善 CNT 的电磁吸波性能。由于结合了磁性金属的磁损耗和 CNT 的电损耗, 通过简单的化学法制备的 CNT/Fe、CNT/Co、CNT/Ni 均表现出优异的吸波性能^[31, 32]。

此外, 形貌、几何形状或微孔结构也影响材料的吸波性能。Li 等^[7] 通过水热法分别制备了堆积密集的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (nano Fe_3O_4 compact-coated CNTs, FCCs) 和堆积宽松的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (nano Fe_3O_4 loose-coated CNTs, FLCs)。研究表明, FCCs 中由于 Fe_3O_4 纳米颗粒更小, 具有更大的曲率更有利于电磁波进入材料内部; 在 Fe_3O_4 与 CNTs 界面处能积累更多空间电荷进而产生更多界面极化损耗, 有利于提高吸波性能, 如图 5 所示。

表 2 近年来文献中的 CNT 基复合材料的吸波性能

Table 2 Microwave absorption performance of CNT based composites in recent published papers

Materials	Contents /wt%	RL_{\min} /dB	Efficient bandwidth /GHz	Thickness /mm	Ref.
CNTCF	0.35 (in epoxy)	-42	2.7	2.5	[27]
ZSO@CNTs	70	-52.1	—	1.6	[30]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$	30	-43	8.3	1.5	[7]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{CNT}$	20	-25.9	4.5	3	[33]
MoS_2 -Ni-CNTs	30	-50.8	6.04	2.4	[34]

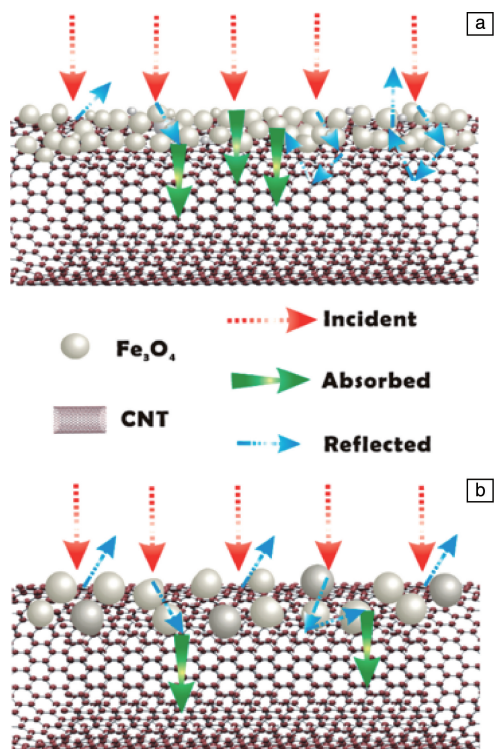


图 5 堆积密集的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (a) 和堆积宽松的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (b) 的吸波损耗机理示意图^[7]

Fig. 5 Microwave absorption mechanism illustration of nano Fe_3O_4 compact-coated CNTs (a) and nano Fe_3O_4 loose-coated CNTs (b)^[7]

在上述 CNT 基复合材料中, 纳米粒子通常被封装在 CNT 内部空腔或附着在其外壁上。CNT 的合成方法一般是化学气相沉积(CVD)或电弧放电法, 常需要特殊的设备和复杂的工艺, 目前发展相对简便的方法来制备 CNT 基复合吸波材料仍然具有挑战性。

3.3 多孔碳类吸波材料

多孔碳材料具有高的比表面积, 被广泛应用在催化、能源储存等多个方面。多孔结构也使多孔碳成为一种理想的吸波材料: 首先, 多孔结构使材料具有低密度和适中的介电常数, 使得大部分电磁波能够进入多孔材料内部; 其次, 多孔结构可以制造更多的界面极化损耗, 进一步增强材料对电磁波的吸收。

简单的多孔碳材料仍存在损耗机制单一和阻抗不匹配的问题, 许多研究者将其他损耗材料引入到多孔碳材料中以改善其吸波性能。Fang 等^[35]利用米糠作为碳源制备了多孔碳(rice husk-based porous carbon, RHPC), 并通过后处理改性引入 Fe 和 Co, 分别制备了 RHPC/Fe 和 RHPC/Co。对于 RHPC/Fe, 当涂层厚度为 1.4 mm 时, 最大反射损耗为 -21.8 dB, EAB 达到了 5.6 GHz; 对于 RHPC/Co, 涂层厚度为 1.8 mm 时, 最大反射损耗达到了 -40.1 dB, EAB 为 2.7 GHz。

与 RGO、CNT 不同, 目前多孔碳的制备过程通常伴随着与其他损耗材料的合成, 因此根据多孔碳的制备方法可以将多孔碳类吸波材料分为 3 种: 一是以金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)为模板, 通过修饰 MOFs 并进行热解得到多孔碳复合材料; 二是以多孔的泡沫或气凝胶为模板, 通过热裂解法制备多孔碳复合材料; 三是构造核壳微球结构并通过刻蚀除去核并炭化得到中空的多孔碳。

3.3.1 MOFs 制备的多孔碳复合材料

MOFs 具有多种形貌和高的比表面积, 热解 MOFs 模板是制备多孔碳基吸波材料的一种最常用方法。Qiang 等^[36]用 ZIF-67 裂解制备了 Co/C 复合材料, 研究表明电磁参数与热解温度有关, 如图 6 所示。介电常数的实部和虚部均随着热解温度的升高而增大, 介电损耗角($\tan \delta_e = \epsilon''/\epsilon'$, 代表材料介电损耗能力)也呈增大趋势。随着热解温度的升高, Co/C 复合材料的石墨化程度增加, 导电性提高, 介电常数增加。相较于介电常数, 不同温度下制备的 Co/C 复合材料的磁导率变化较小, 磁导率随频率的波动表明磁损耗的引入。Co/C-800 具有适中的介电常数, 吸波性能最优异。

Ji 课题组^[37-39]用 MOFs 为模板制备了一系列金属及金属氧化物/碳复合材料。例如, 他们将抗坏血酸包覆的 Fe_3O_4 沉积在 ZIF-67 上, 经原位炭化得到 Fe-Co/纳米多孔碳(nanoporous carbon, NPC)复合材料。通过调节 Fe_3O_4 的添加量来控制 Fe/Co 的比例, 得到的 Fe-Co/NPC 在涂层厚度为 1.2 mm 时的最大反射损耗达到了 -21.7 dB^[37]。Ma 等^[38]以 ZIF-67 为模板制备了 CuO@NPC 复合材料, CuO 的引入提高了多孔碳的阻抗匹配性能。当涂层厚度为 1.55 mm 时, CuO@NPC 的最大反射损耗达到了 -57.5 dB。此外, Liu 等^[39]用 Ni 基 MOFs 作为模板, 炭化制备出了多孔 Ni/C 复合材料, 通过调节炭化温度来调控电磁参数, 实现最佳阻抗匹配性能。当炭化温度为 500 °C, 涂层厚度为 2.6 mm 时, 多孔 Ni/C 复合材料最大反射损耗达到了 -51.8 dB, EAB 为 3.48 GHz。热解 MOFs 制备的多孔碳材料热解后的材料通常是多孔碳与金属或金属氧化物的复合材料, 通过调节热解温度和金属或金属氧化物的含量可以控制材料的电磁参数, 进而改变材料的吸波性能。

3.3.2 泡沫/气凝胶制备的多孔碳复合材料

以泡沫或气凝胶为模板也是制备多孔碳材料的一种有效方法。作者课题组制备了一系列磁性金属/碳复合气凝胶或泡沫。作者^[40]用超临界法制备了一种海藻酸盐- Ni^{2+} 泡沫材料, 并以此为前驱体, 通过热裂解制备了 Ni/C 泡沫, 这种制备方法绿色简单, Ni 纳米颗粒均匀分布在多孔碳的表面且不团聚。而且, 其密度低至 0.1 g/cm³,

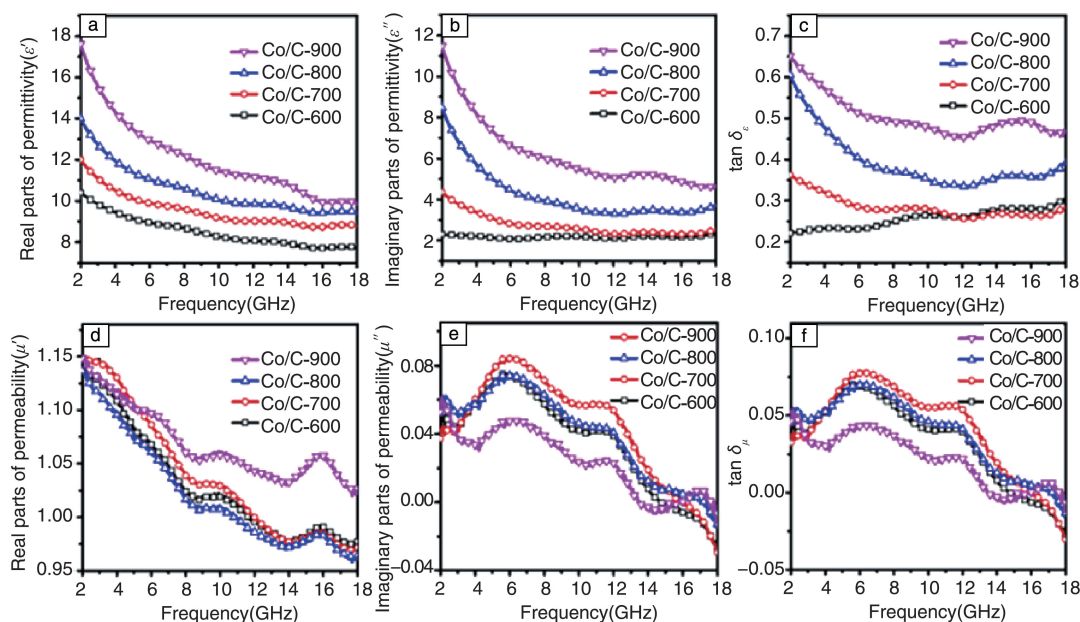


图6 不同裂解温度下得到的 Co/C 复合材料的电磁参数：介电常数(a, b)，介电损耗角(c)，磁导率(d, e)和磁损耗角(f)^[37]

Fig.6 Complex permittivity (a, b), dielectric loss tangents(c), complex permeability (d, e), and magnetic loss tangents(f) of Co/C composites pyrolyzed at different temperature^[37]

比表面积高达 451 m²/g。当其在石蜡中的添加量为 10%、涂层厚度为 2 mm 时，其最大反射损耗达到了 -45 dB，EAB 为 4.5 GHz。使用相似的方法，作者^[41]还制备了 Co@ crystallization carbon@ carbon 气凝胶，提高了 Co 的热氧稳定性并实现了优异的吸波性能。

由于泡沫或气凝胶本身具有稳定的骨架和均匀的孔结构，通过炭化泡沫或气凝胶制备的多孔碳材料具有一定的力学性能，有望进一步发展成为轻质柔性材料，可应用在高负荷隐形作战中。

3.3.3 刻蚀核壳结构制备的多孔碳复合材料

通过构建核壳结构然后刻蚀掉核也可以制备多孔碳材料。Qiang 等^[42]制备了酚醛树脂@ SiO₂@ 酚醛树脂微球，经炭化、刻蚀 SiO₂得到中空的 C@ C 微球，其具有高的比表面积(629 m²/g)和大的孔体积(0.8 cm³/g)。与酚醛直接炭化的碳相比，这种中空的 C@ C 微球具有更优异的吸波性能。

相比石墨烯和 CNTs，多孔碳材料价格低廉，更易实现工业化。且多孔碳类吸波材料种类繁多、比表面积大、改性方法简单，为制备高性能轻质吸波材料提供了思路。表 3 总结了近年来多孔碳复合材料的吸波性能。

4 结 语

碳基吸波材料在吸波材料领域的研究与应用越来越多，已引起研究者的广泛关注。本文重点介绍了近年来多种碳基复合材料的研究进展。研究表明，将碳基材

表 3 近年来文献中多孔碳基复合材料的吸波性能

Table 3 Microwave absorption performance of porous carbon based composites in recent published papers

Materials	Contents /wt%	RL _{min} /dB	Efficient bandwidth /GHz	Thickness /mm	Ref.
C@ C	50	-39.2	5.4	1.85	[42]
PHPC/Fe	25	-21.8	5.6	1.4	[35]
PHPC/Co	25	-40.1	2.7	1.8	[35]
Ni/C foam	10	-45	4.6	2	[40]
Co/C-800	30	-32.4	3.8	2	[36]
CuO@ NPC	50	-57.5	4.7	1.55	[38]

料与其他损耗材料(导电聚合物、磁性金属、铁氧体和陶瓷等)复合可改善碳基材料的阻抗匹配特性，并引入更多的损耗机制(如磁损耗、更多种类的极化损耗等)，有效提升材料的吸波性能。在碳基材料中同时引入多种磁性或介电组分可进一步提升碳基复合材料的吸波性能，但引入多组分会增加制备工艺复杂性，同时带来分散性和界面相容性差等问题。此外，吸波材料的形貌与尺寸也会影响材料的导电损耗、磁损耗、介电松弛、界面极化和阻抗匹配性，进而对吸波性能产生一定的影响。最近的研究表明构建中空结构或多孔结构(泡沫、气凝胶、海绵)也是提高阻抗匹配性和吸波性能的一种有效方法。

目前,构建同时具备“薄、轻、宽、强”的高性能吸波材料仍是吸波材料领域主要关注的问题。因此,利用碳基材料本身的优异性能,构建多孔结构并结合碳基材料与其他损耗材料的协同作用共同提高吸波性能是一种有效的解决方法。另外,现在的吸波材料主要关注对 2~18 GHz 波段电磁波的吸收。然而随着米波和毫米波探测技术的发展,对吸波材料的多频段吸收提出了更高的需求,吸波材料应兼具对米波、厘米波、红外光和激光等多波段的吸收。最后,兼具其他功能(如耐高温、耐腐蚀、超疏水等)的吸波材料是碳基吸波材料未来发展的另一重要方向,研究者需要开发适应不同苛刻环境的吸波材料。随着科技的发展,单频带、单功能的吸波材料将难以满足未来的需求,发展多功能多频带隐身材料会是未来的发展趋势。

参考文献 References

- [1] 林帅. 石墨烯基金属及金属氧化物复合吸波材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
LIN S. Preparation and Microwave Absorbing Properties of Metal and Metal Oxides Composites Based on Graphene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [2] 张晓林. 石墨烯基复合材料的制备及吸波性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
ZHANG X L. Preparation and Microwave Absorbing Properties of Reduced Graphene Oxide Composite Materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [3] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(12): 2049–2053.
- [4] DONG Z, ZHANG W Z, ZHANG X H, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2018, 354: 767–776.
- [5] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, *et al.* Carbon[J], 2010, 48(3): 788–796.
- [6] WANG L, XING H L, GAO S T, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(8): 2005–2014.
- [7] LI N, HUANG G W, LI Y Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(3): 2973–2983.
- [8] 刘顺华, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸收材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
LIU S H, LIU J M, DONG X L, *et al.* Electromagnetic Wave Shielding and Absorbing Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [9] LIANG X H, LIU W, CHENG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 749: 887–899.
- [10] WANG C, HAN X J, XU P, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2011, 98(7): 072906.
- [11] YU H L, WANG T S, WEN B, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(40): 21679.
- [12] ZHANG X J, WANG G S, WEI Y Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(39): 12115–12122.
- [13] FENG W, WANG Y M, CHEN J C, *et al.* Carbon[J], 2016, 108: 52–60.
- [14] CHEN D, WANG G S, HE S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(19): 5996–6003.
- [15] HAN M K, YIN X W, HOU Z X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(13): 11803–11810.
- [16] CHEN D Z, QUAN H Y, WANG G S, *et al.* ChemPlusChem[J], 2013, 78(8): 843–851.
- [17] WANG G S, WU Y, WEI Y Z, *et al.* ChemPlusChem[J], 2014, 79(3): 375–381.
- [18] LIU Y, CHEN Z, ZHANG Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(16): 13860–13868.
- [19] SONG W L, GUAN X T, FAN L Z, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2015, 72: 316–323.
- [20] ZHANG X J, WANG G S, CAO W Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(10): 7471–7478.
- [21] XIONG L L, YU M, LIU J H, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(24): 14733–14741.
- [22] FU M, JIAO Q Z, ZHAO Y. Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(18): 5577–5586.
- [23] QU B, ZHU C L, LI C Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(6): 3730–3735.
- [24] PAN Y F, WANG G S, YUE Y H. RSC Advances[J], 2015, 5(88): 71718–71723.
- [25] REN Y L, WU H Y, LU M M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2012, 4(12): 6436–6442.
- [26] ZHAO H B, CHENG J B, ZHU J Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2019, 7(2): 441–448.
- [27] SINGH S K, AKHTAR M J, KAR K K. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(29): 24816–24828.
- [28] LU M M, CAO W Q, SHI H L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(27): 10540–10547.
- [29] KONG L, WANG C, YIN X W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(30): 7479–7488.
- [30] WANG L, LI X, LI Q Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(26): 22602–22610.
- [31] WEN F S, ZHANG F, LIU Z Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(29): 14025–14030.
- [32] LV H L, JI G B, ZHANG H Q, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(94): 76836–76843.
- [33] YANG R B, REDDY P M, CHANG C J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2016, 285: 497–507.
- [34] SUN Y, XU J L, QIAO W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(46): 31878–31886.
- [35] FANG J Y, SHANG Y S, CHEN Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(19): 4695–4705.
- [36] QIANG R, DU Y C, CHEN D T, *et al.* Journal of Alloys and Com-

- pounds[J], 2016, 681: 384–393.
- [37] ZHANG X M, JI G B, LIU W, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(30): 12932–12942.
- [38] MA J N, ZHANG X M, LIU W, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(48): 11419–11426.
- [39] LIU W, SHAO Q W, JI G B, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 313: 734–744.
- [40] ZHAO H B, FU Z B, CHEN H B, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 8(2): 1468–1477.
- [41] ZHAO H B, CHENG J B, WANG Y Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 736: 71–79.
- [42] QIANG R, DU Y C, WANG Y, *et al.* *Carbon*[J], 2016, 98: 599–606.
- (编辑 王 瑶 惠 琼)

青年园地



特约撰稿人赵海波

赵海波:男, 1987年生, 四川大学化学学院副研究员。入选中国科协第四届青年人才托举工程, 获2018年教育部



特约撰稿人曹瀚宏

自然科学一等奖(排名第3), 作为项目负责人承担过国家自然科学基金青年基金、重大项目子课题、重点研发专项子

课题等项目。以第一/通讯作者在 *Journal of Materials Chemistry*, *ACS Applied Materials & Interfaces* 等学术刊物上发表SCI论文20余篇, 以第一发明人获授权发明专利5项。主要研究方向为功能化气凝胶及阻燃高分子材料等。

曹瀚宏:男, 1986年生, 浙江工业大学教授。主要从事二维纳米材料的合成及其在能源、环

境、传感器等方面的应用。在 *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Energy Environ. Sci.* 等期刊发表SCI论文58篇, 其中ESI热点论文3篇、高被引论文20篇, 他引8400余次(H因子36)。他引次数超过100次的论文22篇, 1篇论文入选Small期刊“10年内最受关注的十大论文之一”。目前主持国家基金

2项, 浙江省杰青项目1项。担任浙江省材料研究学会理事、浙江工业大学“至真计划”创新团队负责人、先进材料研究中心二维功能材料研究室负责人。获国家优秀留学生奖学金, 入选省千人计划、“钱江学者”省特聘教授、“151人才”第一层次。2018年入选“全球高被引学者”(综合学科, 科睿唯安)。