

# 碳基材料吸波性能研究进展

黄巨龙, 周 亮, 陈 萌, 梁梦妍

(长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

**摘 要:** 随着雷达探测技术的迅猛发展和电磁波辐射污染的日益加剧, 新型吸波材料的研究和开发成为各国研究的热点。单一吸收剂存在吸波频带窄和吸收强度低等缺点, 无法满足新型吸波材料频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强的要求。碳材料具有密度低和吸波性能好等优点, 通过与其他吸收剂的双组分、多组分复合, 或对复合材料的微观结构进行设计, 碳系复合材料表现出优异的吸波性能。简要介绍了吸波材料的工作机理, 然后分别从炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯和其他碳系材料等 5 个方面综述了碳系材料在电磁波吸收中的应用和发展, 归纳了碳系材料吸波性能的最新研究进展, 最后提出了当前研究中存在的不足并明确了研究方向。

**关键词:** 吸波机理; 碳材料; 电磁波; 复合材料; 吸波性能

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2020)02-0138-08

## Research Progress on Electromagnetic Wave Absorption Properties of Carbon Materials

HUANG Julong, ZHOU Liang, CHEN Meng, LIANG Mengyan  
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** With the rapid development of radar detection technology and increasing impact of electromagnetic radiation pollution, the research and development of new microwave absorption materials have become the hotspot in each country. A single absorbent has the disadvantages of narrow absorption bandwidth and weak absorption intensity, which cannot meet the requirements of wide bandwidth, thin thickness, light weight and strong absorption of the new microwave absorption materials. Carbon materials have the advantages of light weight and excellent microwave absorption properties. Carbon composites exhibit excellent microwave absorption properties by virtue of two-component, multi-component composites with other absorbent components, or the structure design of composites. In this paper, the application and development of carbon materials in microwave absorption field are reviewed from five aspects: carbon black, carbon fiber, carbon nanotube, graphene and other carbon materials. The recent research progress of the electromagnetic wave absorption properties of carbon materials was summarized and analyzed, and the shortcomings of the current research and the direction of further research were put forward.

**Key words:** electromagnetic wave absorption mechanism; carbon materials; electromagnetic wave; composites; electromagnetic wave absorption properties

## 1 前 言

随着无线电和雷达系统的应用与发展, 电磁波辐射问题日趋严重。为了解决电磁波污染, 电磁波吸收材料的研究引起了人们的重视。吸波材料是指对入射电磁波实现有效吸收, 将电磁能转换为热能或其他形式能量消

散的功能性材料。吸波材料按照损耗机理主要分为磁损耗、介电损耗和电导损耗 3 类, 磁损耗材料, 如 Fe, Co, Ni 或它们的氧化物, 可以使电磁波有效进入, 避免高频下的趋肤效应, 以磁滞损耗、剩余损耗和涡流损耗吸收电磁波; 介电损耗材料, 如 ZnO、BaTiO<sub>3</sub>, 具有介电损耗高、密度低、热稳定性和化学稳定性高的特点, 以介质的界面极化或电子极化吸收电磁波<sup>[1]</sup>; 电导损耗吸波材料, 如碳系材料(炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、碳球等)、导电聚合物, 具有低密度和优异的电性能, 以漏导损耗和多重散射损耗衰减电磁波。优异的吸波材料要求满足频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强等特点, 而单一吸波材料由于吸波频带窄和吸收强度低等缺点, 因此不能满足这些要求。碳系材料由于具有轻质、高比表

收稿日期: 2018-07-04      修回日期: 2018-10-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302018); 中央高校基本科研业务费资助项目(300102319309)

第一作者: 黄巨龙, 男, 1990 年生, 硕士

通讯作者: 周 亮, 男, 1983 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zhouliang@chd.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201807003

面积和电子迁移率高等特点, 引起了研究人员的极大关注<sup>[2]</sup>。而碳系材料单独使用时存在阻抗匹配差、吸波频带窄和吸收性能差等缺点, 通过对碳材料进行表面改性, 将其与其他材料进行复合以及微观结构设计等, 可以提高碳系复合材料的吸波性能。

## 2 电磁波吸收机理

吸波材料要具有两个特性: 阻抗匹配和衰减特性。阻抗匹配意味着入射电磁波可以最大程度地进入材料内部; 衰减特性表示电磁波进入材料内部后可以被吸波材料衰减吸收。根据传输线理论, 反射损耗  $RL$  (单位 dB) 可通过公式(1)表示:

$$RL = 20\log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (1)$$

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

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (4)$$

其中,  $Z_{in}$  为入射波在自由空间与材料界面处的阻抗,  $Z_0$  为入射波在自由空间的阻抗,  $\mu_r$  与  $\varepsilon_r$  分别表示材料相对复磁导率与复介电常数,  $f$  为自由空间中电磁波频率,  $d$  是样品厚度,  $c$  是自由空间中的光速。 $RL$  绝对值越大, 说明材料反射的电磁波越少, 即材料的吸波性能越好。由公式(1)可知, 当介质材料的入射波阻抗  $Z_{in} = Z_0$  时,  $RL$  为  $-\infty$ , 即复合材料的有效介电常数等于有效磁导率。在这种理想情况下, 材料对电磁波无反射(阻抗匹配)。而在通常情况下, 材料的  $RL < 0$  则说明材料具备一定吸波性能(衰减特性)。当材料的  $RL$  值达到  $-20$  dB 以下, 吸波材料对入射电磁波的能量衰减可以达到 99%<sup>[3]</sup>。

## 3 传统碳材料

### 3.1 炭黑电磁波吸收材料

在二战期间, 炭黑(CB)就应用于飞机蒙皮的夹层中充当电磁波吸收材料, 其在高频范围内具有良好的电磁波吸收特性, 并且还具有良好的导电性能稳定持久、分散性好、比表面积大、密度低和价格便宜等特点。但其电导率较高, 单独使用时对电磁波反射较强。根据电磁波吸收机理可知, 将炭黑作为吸收剂弥散分布在透波材料中可以改善阻抗匹配。Gupta 等<sup>[4]</sup>在聚氨酯中添加炭黑, 研究不同质量分数炭黑/聚氨酯复合材料的电磁波吸收性能, 发现当炭黑质量分数为 6.55%、厚度为 1.3 mm 时, 其在 17 GHz 频率处获得最小反射损耗值  $-31.39$  dB, 其中小于  $-20$  dB 的频带宽度为 2 GHz。通过在炭黑中添加磁损耗材料, 使其同时具备电导损耗和磁损耗, 不仅满足阻

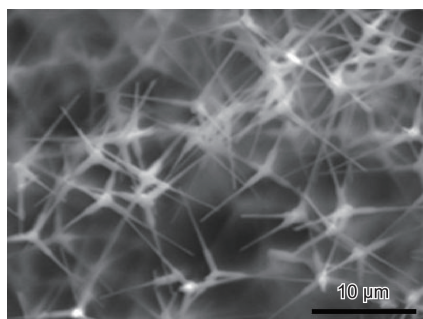
抗匹配方面的要求, 还能提高其吸波性能。Liu 等<sup>[5]</sup>以环氧树脂为基体, 羰基铁和炭黑分别作为磁损耗和电导损耗吸收剂, 研究了羰基铁/炭黑/环氧树脂复合材料在 2~18 GHz 范围内的吸波性能。结果显示, 随着羰基铁含量的增加, 吸收频带向低频移动; 当羰基铁和炭黑的质量分数各为 25% 时, 反射损耗小于  $-4$  dB 的频带宽度达到 10.1 GHz。Tsay 等<sup>[6]</sup>在炭黑(质量分数 5%)/环氧树脂复合材料中添加具有巨磁效应的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 发现厚度为 5 mm、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  质量分数为 80% 时, 复合材料在频率为 7.87 GHz 处反射损耗达到  $-26.63$  dB, 反射损耗小于  $-10$  dB 的频带宽度为 1.75 GHz。Al-Ghamdi 等<sup>[7]</sup>以天然橡胶为基体, 通过浸渍获得不同比例的导电炭黑和磁铁矿复合材料, 发现当导电炭黑和磁铁矿的比为 9:1 时, 复合材料具有最佳的电导损耗和磁损耗。Datt 等<sup>[8]</sup>以聚乙烯醇(PVA)为基体, 将  $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒负载在炭黑表面共同作为吸收剂, 研究了 8~18 GHz 范围内复合材料的吸波性能, 结果表明复合材料的吸波性能增强, 这归因于磁各向异性的引进和匹配特性的改善。此外, 在复合材料表面制备频率选择表面(FSS), 且通过调整 FSS 的形状、尺寸和周期等, 也可以提高吸波性能。Yang 等<sup>[9]</sup>采用方型 FSS 提高炭黑/硅橡胶(CBSR)复合涂层的吸波性能, 结果表明吸波性能的提高取决于 FSS 的尺寸和周期结构。

纳米材料具有表面效应、量子尺寸效应和极高的电磁波吸收性能, 是一类新型吸波材料, 其本质是将吸收剂制成纳米尺寸, 其比常规吸收剂具有更强的吸波性能和更低的匹配厚度。Liu 等<sup>[10]</sup>研究了不同质量分数纳米 SiC 掺杂纳米炭黑/环氧树脂的电磁波吸收性能, 发现 SiC 的加入使得炭黑/环氧树脂复合材料的渗流阈值降低, 在质量分数为 5% 的炭黑中添加质量分数为 50% 的 SiC, 复合材料在频率为 9 GHz、厚度为 2 mm 时的反射损耗峰值达到  $-41$  dB, 其中小于  $-10$  dB 的频带宽度为 6 GHz。此外, 通过调节吸收剂的结构也可以提高复合材料的吸波性能。Qin 等<sup>[11]</sup>研究发现以四脚架结构 T-ZnO 晶须(图 1)和炭黑共同作为吸收剂的环氧树脂基复合材料具有多孔结构, 易于电磁波的多重散射。T-ZnO 晶须弥散分布在环氧树脂基体中, 界面电子极化增强, 并且晶须的针状腿拥有更强的电子极化, 显著增加了对电磁波的有效吸收。

尽管近年来对炭黑吸波材料的研究并不多, 但炭黑/磁损耗复合材料仍具有一定的应用前景, 其吸波机理仍需要继续研究。此外, 将炭黑与纳米吸收剂、特殊结构吸收剂复合仍具有一定的研究意义。

### 3.2 碳纤维电磁波吸收材料

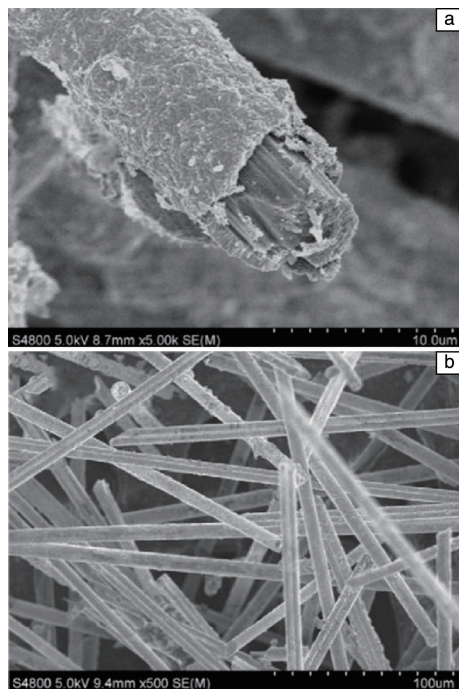
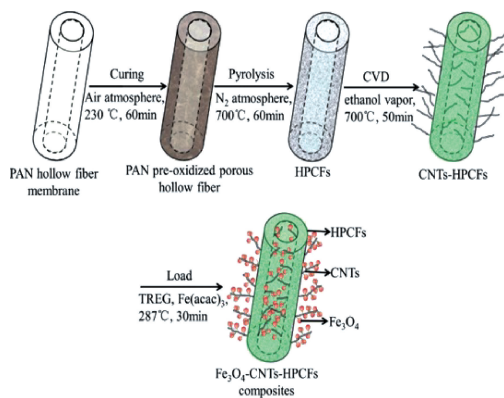
碳纤维(CFs)吸波材料是具有高强度、高模量、低

图 1 T-ZnO 晶须的 SEM 照片<sup>[11]</sup>Fig. 1 SEM image of T-ZnO whiskers<sup>[11]</sup>

密度、热膨胀系数小、耐腐蚀性和优异电性能的多功能材料。碳纤维在电磁场的作用下易于形成较大的连续传导电流，是雷达波的强反射体。碳纤维在单独使用时，因其吸波性能差而不能直接用于吸波材料，只有经过特殊处理后才能应用在吸波材料领域。目前，一般将其与磁损耗型吸收剂如磁性金属及其氧化物<sup>[12, 13]</sup>、羰基铁<sup>[14]</sup>等复合，制备低密度、吸收强的复合材料。通过对碳纤维表面进行化学掺杂或表面改性，沉积涂覆一层磁性粉末以改善其磁导率，从而获得优异的吸波性能。Liu 等<sup>[15]</sup>通过 Co 包覆 CFs 合成  $\text{CoO}_x/\text{CFs}$  复合材料(图 2)，发现其在频率为 13.41 GHz、厚度为 1.5 mm 时反射损耗峰值达到 -45.16 dB，其中小于 -10 dB 的频带宽度为 13.96 GHz，小于 -20 dB 的频带宽度为 3.23 GHz。Zhao 等<sup>[16]</sup>在碳纳米纤维表面通过原子层沉积多层梯度纳米薄膜得到复合材料，该复合材料的吸波性能得到显著提高，在频率为 16.2 GHz、厚度为 1.8 mm 时反射损耗峰值达到 -58.5 dB。碳纳米纤维表面负载磁性纳米颗粒，既满足阻抗匹配的要求又增加了复合材料的吸波性能<sup>[17]</sup>。Xiang 等<sup>[18]</sup>在碳纳米纤维(CNF)表面均匀负载 Fe/Co/Ni 纳米磁性颗粒制得 CNF-Fe、CNF-Co 和 CNF-Ni 复合材料，它们分别在频率为 16.6、12.9 和 13.1 GHz 处达到最小反射损耗值 -67.5、-63.1 和 -61.0 dB，匹配厚度分别为 1.3、1.6 和 1.7 mm。将 FSS 嵌入中空多孔碳纤维(HPCF)中，亦可显著提高复合材料的吸波性能<sup>[19]</sup>。Xie 等<sup>[20]</sup>研究了一系列嵌入了 FSS 的 HPCF 复合材料的吸波性能，结果表明没有 FSS 的 HPCF 复合材料反射损耗值低于 -10 dB 的频带宽度为 0 GHz，而此时嵌入了 FSS 的 HPCF 复合材料的频带宽度高达 10 GHz。

为进一步提高碳纤维复合材料的吸波性能，在其表面涂覆磁性吸收剂的基础上，研究人员将具有特殊电磁效应的碳纳米管链接在碳纤维表面上，制备了多孔、轻质、吸收强的复合材料，利用它们之间的介电极化、磁损耗、界面相互作用最大程度地损耗电磁波能量。Qiu 等<sup>[21]</sup>采用热还原和化学气相沉积技术在 HPCFs 上链接

碳纳米管和负载磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒，制备出树枝状结构复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-HPCFs}$ (图 3)，然后将其分散在石蜡基体中，测定其介电常数和磁导率。结果表明，在厚度为 2.5 mm、频率为 14.03 GHz 处获得最佳反射损耗值 (-50.9 dB)，其中小于 -15 dB 的频带宽度为 7.8 GHz。他们还研究了磁性 Ni 纳米颗粒负载 CNTs-HPCFs 的吸波性能，发现在频率为 13.1 GHz、厚度为 2.0 mm 时复合材料的反射损耗峰值达到 -43.45 dB<sup>[22]</sup>。

图 2  $\text{CoO}_x/\text{CFs}$  复合材料的 SEM 照片<sup>[15]</sup>Fig. 2 SEM images of  $\text{CoO}_x/\text{CFs}$  composites<sup>[15]</sup>图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-HPCFs}$  复合材料制备示意图<sup>[21]</sup>Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CNTs-HPCFs}$  composites<sup>[21]</sup>

螺旋形碳纤维是手性吸波材料中的一种，具有特殊手征参数  $\beta$ ，易实现阻抗匹配，频率选择敏感性低于介电常数和磁导率，易达到宽频吸收，可以引起电磁场的



交叉极化, 从而具备更好的吸波特性和特性。赵东林等<sup>[23]</sup>研究了线圈状和麻花状结构螺旋形碳纤维在 X 波段的电磁波介电特性, 研究表明, 复合材料的手性特征是损耗角增加的主要原因, 线圈状比麻花状碳纤维的螺旋直径和螺距大, 手性特征更明显, 因此吸波性能更好。他们还以螺旋形碳纤维作为吸收剂制备了 Nomex 蜂窝夹芯结构<sup>[24]</sup>, 复合材料在反射损耗值低于 -10 dB 的吸波频带宽度达到了 14.6 GHz (3.4~18 GHz), 在 10.4 GHz 处获得最小反射损耗值(-21.62 dB)。为了进一步改善阻抗匹配和衰减能力, Zheng 等<sup>[25]</sup>在螺旋形碳纤维表面负载纳米 Ni 颗粒, Ni 颗粒增强了手性碳纤维的交叉极化, 使介电常数和磁导率接近, 提高了匹配性能, 吸收性能增强。Wang 等<sup>[26]</sup>在碳纳米线圈(CNC)的基础上, 制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNC}$  和  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNC}$  同轴多层壳核纳米结构, 得益于电导损耗和磁损耗的协同作用、手性吸波特性和多重结构的反射, 复合材料的吸波性能显著增加。

碳纤维复合材料是一种电导损耗吸波材料, 介电常数和电阻率的控制是提高其吸波性能的重点和难点, 通过对碳纤维进行表面改性和结构设计, 以满足新型吸波材料的要求。螺旋形碳纤维由于特殊的手性结构受到研究人员的关注, 这种特殊结构为以后的吸波材料结构设计提供了新的思路。但碳纤维复合材料的吸波机理还需进一步研究突破。

### 3.3 碳纳米管电磁波吸收材料

碳纳米管(CNTs)是由碳原子层弯曲成管状形成的一种新型碳材料, 管壁由六边形排列的碳原子组成, 具有特殊的螺旋结构、手征性、特殊的电磁性能以及优异的力学性能和稳定的物化性能。与炭黑和碳纤维相比, 碳纳米管的独特结构使它拥有高比表面积效应和小尺寸效应, 在吸波材料领域具有广阔的应用前景。碳纳米管作为典型的电导损耗材料, 具有差的磁损耗特性, 这使得它们不能满足作为理想吸收体的要求<sup>[27]</sup>。

CNTs 与磁损耗材料复合可形成 CNTs-磁性吸收剂复合材料, 弥补了 CNTs 磁导率较小的不足, 且实现电导损耗和磁损耗双重衰减电磁波的目的<sup>[28-30]</sup>。Zhao 等<sup>[31]</sup>研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  在 2~18 GHz 频率范围内的吸波性能, 发现在 8.56 GHz 频率处反射损耗值达到 -35.8 dB, 且低于 -10 dB 的频带宽度为 2.32 GHz。尖晶石  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $M$ :  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ ) 相比磁性金属氧化物具有更高的电阻率、磁导率和矫顽力, 可以更加显著地提高复合材料的吸波性能<sup>[32, 33]</sup>。在此基础上, 通过添加其他元素可进一步调节复合材料的吸波性能。Sutradhar 等<sup>[34, 35]</sup>通过  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂 Ni-Zn、Li-Zn 铁氧体, 提高了铁氧体初始的磁导率和电阻率, 复合材料的吸波性能得到提高。

Wang 等<sup>[36]</sup>采用溶胶-凝胶法将  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  涂覆在 CNTs 上, 发现最小反射损耗值达到 -15.9 dB, 吸波效果不明显。因此研究人员采用多种合金元素掺杂, 对 CNTs 复合材料的吸波性能的提高做了更进一步的研究<sup>[37-39]</sup>。此外, 通过设计特殊三元壳核结构, 制备  $\text{SiO}_2$  为壳、CNTs 和磁性吸收剂为核的复合材料, 其抗氧化性能和阻抗匹配性能得到了极大的改善<sup>[40]</sup>。

与介电损耗材料复合是提高 CNTs 吸波性能的另一途径, 其中  $\text{BaTiO}_3$  由于具有高介电常数和良好的铁电性能, 常被用来与 CNTs 复合。Melvin 等<sup>[41]</sup>发现  $\text{BaTiO}_3$  阻止了 CNTs 的团聚, 纳米复合材料的高界面面积增加了界面极化和多次散射。厚度为 1.1 mm、CNTs 质量分数为 60% 时, 复合材料在 13.2 GHz 处反射损耗峰值达到 -56.5 dB。Ni 等<sup>[42]</sup>研究了不同结构  $\text{BaTiO}_3$ -CNTs 复合材料的吸波性能, 发现双层结构比单层结构具有更大的反射损耗峰值, 其中双层  $\text{BaTiO}_3$ -CNTs 复合材料在频率为 13.7 GHz 处, 反射损耗峰值达到 -63.7 dB (超过 99.9999% 的吸收)。研究人员将 CNTs- $\text{BaTiO}_3$  与聚苯胺(PANI)复合, 利用 PANI 具有可控的电导率, 使得复合材料具有良好的阻抗匹配和吸波性能<sup>[43]</sup>。

CNTs 是吸波材料领域具有发展潜力的吸收剂, 通过对其进行复合改性和结构优化, 可以制备高性能的吸波材料。目前, 国内外研究人员在 CNTs 的制备、结构优化和复合改性等方面有了长足进步, 但其与电磁波之间的作用机理仍需要进一步的研究, 且存在在基体中易团聚的问题。通过更深层次地探究吸波机理, 研究有效的制备技术、改性工艺和结构设计, 是 CNTs 吸波材料重要的发展方向。

## 4 新型碳材料

### 4.1 石墨烯电磁波吸收材料

石墨烯(GN)是由单层碳原子构成的理想二维晶体, 为平面碳六元网络结构, 具有缺陷少、导电导热性佳、稳定性好及力学强度高等优点, 且具有高介电常数、高电子迁移率和超大比表面积。此外, 石墨烯还可以促进电磁波的多重散射, 从而提高了石墨烯复合材料的吸波性能<sup>[44]</sup>。石墨烯和其他碳材料一样都面临着阻抗匹配差的特点, 且存在易团聚的困扰, 为了提高石墨烯复合材料的吸波性能必须解决这两个问题。将磁性颗粒和石墨烯掺杂, 或者将磁性纳米颗粒负载在石墨烯表面, 使其同时具有电导损耗和磁损耗, 可有效改善其阻抗匹配特性, 制备出高性能吸波材料<sup>[45, 46]</sup>。此外, 对石墨烯进行氧化还原处理制备还原氧化石墨烯(rGO), 由于 rGO 中含有少量的残余极氧官能团, 故可以显著提高其吸波性

能<sup>[47-50]</sup>。石墨烯/磁损耗吸收剂复合材料的吸波性能如表 1 所示。

为改善石墨烯分散性差的特点,研究人员将一维碳纳米管和二维石墨烯复合构建三维复合结构。Chen 等<sup>[51]</sup>研究采用相同方法制备 rGO/MWCNTs 和片状石墨 (GNP)/MWCNTs 三维复合材料,发现 MWCNTs 有效抑制了石墨烯的堆积,在石墨烯基体中形成了更多的导电通道和大量的反射界面,提高了复合材料的介电性能和吸波性能。通过添加磁损耗材料和构建三维结构,不仅可以改善阻抗匹配,还解决了易团聚的问题。Zhang 等<sup>[52]</sup>制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs/rGO 三维结构复合材料,研究发现 MWCNTs 纤维包含在三维多孔网络石墨烯中,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒均匀地分散在 MWCNTs/rGO 表面上,在厚度为 2.0 mm、频率为 13.44 GHz 处获得最小反射损耗值 -36 dB,且小于 -10 dB 的频带宽度为 11.4 GHz。Huang

等<sup>[53]</sup>通过添加少量碳微管,有效防止了石墨烯的团聚,结果表明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO/碳微管复合材料在 4 GHz 频率处的反射损耗峰值达到 -50 dB。

改善石墨烯阻抗匹配和分散性问题的另一途径是将其与磁性材料和导电聚合物(如 PANI、聚吡咯 (PPy)、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT)) 复合,通过调整吸收剂含量和类型等调控复合材料的电磁参数,从而获得优异的吸波性能。其中,通过化学方法将纳米磁性颗粒负载在石墨烯-导电聚合物复合材料的表面是当下最常采用的方式。Yan 等<sup>[54]</sup>将 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负载在 rGO-导电聚合物片层上,Liu 等<sup>[55-60]</sup>制备了铁氧体/导电聚合物/石墨烯三元复合材料。石墨烯/磁损耗吸收剂/导电聚合物复合材料的吸波性能如表 2 所示,由表可知大部分复合材料的最小反射损耗值超过 -45 dB,这是因为纳米复合材料阻抗匹配的改进和多层结构引起了额外的界面极化<sup>[61]</sup>。

表 1 石墨烯/磁损耗吸收剂复合材料的吸波性能

Table 1 Microwave absorption properties of graphene/magnetic loss absorbent composites

Materials	RL/dB	$f_m$ /GHz	$d_m$ /mm	Bandwidth (RL<-10 dB)/GHz	Ref.
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GN	-39.0	10.9	2.0	4.7(9.6~14.3)	[45]
FePCB/GN	-21.1	6.7	3.0	5.4(10.1~15.5)	[46]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	-53.6	11.4	2.5	5.0(12.2~17.2)	[47]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	-40.0	6.8	4.0	2.7(5.8~8.5)	[48]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO	-44.1	15.6	1.6	4.7(13.3~18)	[49]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO	-49.05	14.16	2.08	4.6(11.9~16.5)	[50]

表 2 石墨烯/磁损耗吸收剂/导电聚合物复合材料的吸波性能

Table 2 Microwave absorption properties of graphene/magnetic loss absorbent/conducting polymer composites

Materials	RL/dB	$f_m$ /GHz	$d_m$ /mm	Bandwidth (RL<-10 dB)/GHz	Ref.
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO/PANI	-49.7	12.4	2.4	5.3(10.9~16.2)	[54]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO/PPy	-44.8	14.9	1.7	5.2(12.8~18.0)	[54]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /rGO/PEDOT	-45.4	15.6	2.0	3.8(13.5~17.3)	[54]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GN/PANI	-43.9	11.4	2.5	11.0(5.4~16.4)	[55]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GN/PPy	-56.9	6.6	5.3	15.1(2.98~18)	[56]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GN/PEDOT	-56.5	8.9	2.9	3.0(7.6~10.6)	[57]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GN/PANI	-47.7	14.9	1.6	5.7(12.3~18)	[58]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GN/PPy	-50.8	14.5	1.5	4.2(12.7~16.9)	[59]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GN/PEDOT	-43.2	9.4	2.4	3.1(8.2~11.3)	[60]

除了与电导损耗或磁损耗材料复合外,采用 FSS 损耗电磁波能量也受到人们的关注<sup>[62]</sup>。Chen 等<sup>[63]</sup>采用化学气相沉积法制备了多层石墨烯 FSS,通过改变多层石墨烯的生长温度、设计石墨烯层的模式,以满足不同频率下的阻抗匹配条件。Ye 等<sup>[64]</sup>制备了一种具有多尺度分层结构的宽带吸波复合材料,其中夹在两层环氧玻璃纤维层压板之间的 rGO 薄膜用作 FSS,在整个 X 波段和

Ku 波段反射损耗值都小于 -10 dB,在 10.2 GHz 频率处最小反射损耗值达到 -32 dB,在 8~18 GHz 范围内平均反射损耗值达到 -22.8 dB,通过引入 FSS 以及层状石墨烯膜的极化和电导损耗,即改善阻抗匹配,也有助于吸收性能的提高。

继碳纳米管吸波材料之后,石墨烯吸波材料是一类崭新的电磁波吸收材料,其应用前景广阔。三元复合材

料的吸波性能总体优于二元复合材料，但存在与基体难以分散均匀和界面相容性差等问题，其吸波机理也需要进一步探究。今后应深入研究制备方法和重要物理性能以及石墨烯基复合材料的吸波机理，从而制备高性能吸波材料。

4.2 其他碳系电磁波吸收材料

碳材料作为典型的电导损耗介质，一直是电磁波吸收的最有吸引力的候选者。除了炭黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯等主要碳系材料外，碳球、介孔碳及碳前驱体等复合材料的吸波性能也是目前研究的热点。Liu 等<sup>[65]</sup>研究了多孔碳封装 Fe 纳米颗粒在 2~18 GHz 范围内的吸波性能，研究表明，包裹 Fe 纳米颗粒的多孔石墨网络的形成能够赋予复合材料非常高的介电常数和介电损

耗，反射损耗值低于-20 dB 的频带宽度为 7 GHz，在 10 GHz 处达到最小反射损耗值-43 dB。Zhou 等<sup>[66]</sup>制备了具有可调尺寸的中空碳纳米球(HCNs)，研究不同尺寸的 HCNs 对吸波性能的影响，发现外径为 70 nm、内径为 30 nm 的 HCNs 具有最佳的电磁波吸收性能。此外，研究人员将磁性颗粒与碳微球掺杂复合，制备了吸波性能更好的复合材料。Wang 等<sup>[67]</sup>在碳微球(Cs)表面涂覆了一层 CoFe 磁性纳米颗粒，材料的吸波性能得到明显改善。Lv 等<sup>[68]</sup>在中空碳球(HCs)表面制备了一层 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米颗粒涂层。Li 等<sup>[69-71]</sup>对多孔活性碳球(PACB)掺杂磁性纳米颗粒进行了一系列的研究。磁性颗粒掺杂涂覆碳球的吸波性能如表 3 所示，由表可知空心球比实心球的吸波性能更好，这归因于空心腔内的多重反射。

表 3 碳球/磁损耗吸收剂复合材料的吸波性能  
Table 3 Microwave absorption properties of Carbon Ball/magnetic loss absorbent composites

Materials	RL/dB	$f_m$ /GHz	$d_m$ /mm	Bandwidth (RL<-10 dB)/GHz	Ref.
CoFe/Cs	-16	8.5	—	2.0(7.6~9.6)	[67]
Fe/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HCs	-40	6.9	1.5	5.2(8.6~13.8)	[68]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Co <sub>3</sub> Fe <sub>7</sub> /PACB	-32	15.6	5.5	2(14.6~16.6)	[69]
Fe/Co/Ni/PACB	-50.1	16.4	1.3	3.0(15.0~18.0)	[70]
Fe <sub>0.64</sub> Ni <sub>0.36</sub> /FeNi/PACB	-30	10.2	1.7	4.8(12.4~17.2)	[71]

壳核结构有利于特征阻抗的匹配，在匹配的特征阻抗下可以获得理想的电磁波损耗能力，核心和壳体之间的多次反射可以改善复合材料的介电损耗，从而显著提高复合材料的吸波性能<sup>[72-74]</sup>。力国民等<sup>[75]</sup>以葡萄糖为碳源，制备了 Co<sub>3</sub>Fe<sub>7</sub>/C 核壳结构复合材料，研究其吸波性能，结果显示复合材料在厚度为 2 mm 处，反射损耗峰值达到-43.5 dB。Li 等<sup>[76]</sup>以 C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>CoO<sub>8</sub> 为碳源，制备了 3D 蜂窝状 FeCo/C 核壳复合材料，在厚度为 2.3 mm、频率为 10.8 GHz 处获得最小反射损耗值-54.6 dB，低于-10 dB 频带宽度为 5.3 GHz。Lv 等<sup>[77]</sup>以酚醛树脂作为前驱体，制备了 C/Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 壳核复合材料，在厚度为 2 mm 时，最小反射损耗值可达-23 dB，低于-10 dB 频带宽达到 7 GHz (11~18 GHz)。Du 等<sup>[78]</sup>以酚醛树脂作为前驱体，制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 核壳复合材料。碳壳包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球不仅可以提高其复介电常数，还可以改善特征阻抗，从而在这些复合材料中产生多重弛豫过程，从而大大提高这些复合材料的吸波性能。Chen 等<sup>[79]</sup>采用水热法以葡萄糖为碳源，制备了纳米棒状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C 核壳复合材料，厚度为 2.0 mm 的复合材料在 14.96 GHz 处的最小反射损耗值约为-27.9 dB，反射损耗值低于-18 dB 的吸收频带宽度高达 10.5 GHz。Qiang 等<sup>[80]</sup>制备了核壳结构 C/C 微球吸波材料(图 4)，发现在频率为 16.2 GHz 处获得最小反射损耗值为-39.4 dB，且小于-20 dB 的频带宽度

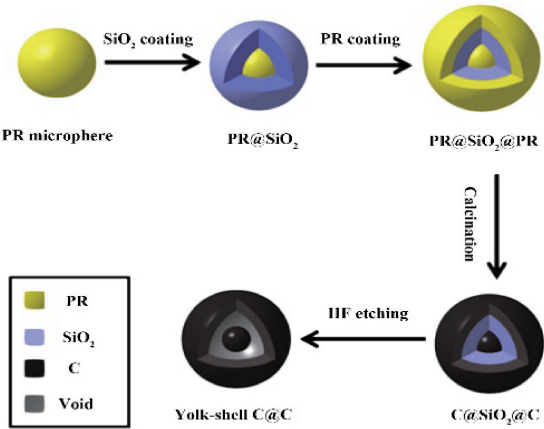


图 4 核壳结构 C/C 微球的制备流程示意图<sup>[80]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the preparation of core-shell C/C microspheres<sup>[80]</sup>

为 13.5 GHz(4.5~18.0 GHz)。

由于其独特的结构特征，碳微球、介孔碳类碳材料受到人们的关注，其中通过前驱体制备碳/磁性颗粒壳核结构复合材料成为又一种碳材料应用方向。通过原位生成碳/磁性颗粒壳核结构复合材料解决了碳分布的不均匀性，通过调节碳化温度等控制石墨生成量以及碳厚度，从而控制复合材料的吸波性能，但其吸波机理还有待于研究。这类材料对后续制备高性能的吸波材料做出了探



索,开拓了新的制备思路,这种优异的微波吸收复合材料可作为新型微波吸收材料的候选材料。

## 5 结 语

碳系吸波材料具有轻质、电导率高、制备工艺简单等优点,但单一碳材料无磁损耗,直接应用会出现阻抗匹配失衡,吸波性能反而不好,人们通常通过对碳材料进行表面改性和掺杂改性,与不同类型的损耗材料复合制备吸波性能更加优异的碳系复合材料。为了满足新型吸波材料“宽、薄、轻、强”的要求,碳系材料将朝着以下方面发展:

(1)碳材料与电磁波之间的作用机理还需要进一步研究。通过深入理解碳材料与电磁波的作用机理,从材料选择、涂层厚度、尺寸大小等方面着手,进一步改进制备工艺,提高复合材料的吸收性能。

(2)对碳系材料进行表面改性或掺杂改性,调节其电磁参数。碳系材料易团聚的特性,阻碍了其应用与发展,通过对碳材料进行改性,改善其在基体中的分散,调节复合材料的电磁参数以提高其吸波性能。

(3)通过对材料微观结构的合理设计提升其性能。探究结构和形貌对复合材料吸波性能的影响,其中核壳结构有利于特征阻抗匹配,核心和壳体之间的多重反射可以提高复合材料的吸波性能。

(4)采用多元复合材料提高其吸波性能。从吸波性能上看,三元复合材料优于二元复合材料和单一材料,因此,研究和开发多元复合吸波材料将成为主流。

## 参考文献 References

- [1] WANG W, CAO M H. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 177: 198–205.
- [2] 陶睿, 刘朝辉, 班国栋, 等. *表面技术*[J], 2017, 46(3): 165–171.  
TAO R, LIU C H, BAN G D, *et al.* *Surface Technology*[J]. 2017, 46(3): 165–171.
- [3] LI S M, WANG B, LIU J H, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2012, 28(11): 2754–2760.
- [4] GUPTA K K, ABBAS S M, ABHYANKAR A C. *Journal of Industrial Textiles*[J], 2016, 46(2): 510–529.
- [5] LIU L D, DUAN Y P, MA L X, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2010, 257(3): 842–846.
- [6] TSAY C Y, HUANG Y H, HUNG D S. *Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 3947–3951.
- [7] AL-GHAMDI A A, AL-HARTOMY O A, AL-SOLAMY F R, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2016, 96: 231–241.
- [8] DATT G, KOTABAGE C, ABHYANKAR A C. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2017, 19(31): 20699–20712.

- [9] YANG Z N, LUO F, GAO L, *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(10): 5017–5023.
- [10] LIU X X, ZHANG Z Y, WU Y P. *Composites Part B: Engineering*[J], 2011, 42(2): 326–329.
- [11] QIN H, LIAO Q L, ZHANG G J, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 286(4): 7–11.
- [12] QIANG C W, XU J C, ZHANG Z Q, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 93–97.
- [13] LIU D W, QIANG R, DU Y C, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 514: 10–20.
- [14] ZHANG Z Y, LIU X X, ZHANG H F, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2015, 26(9): 6518–6525.
- [15] LIU Y, ZHANG Z Q, XIAO S T, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(17): 7678–7683.
- [16] ZHAO S C, YAN L L, TIAN X D, *et al.* *Nano Research*[J], 2018(1): 1–12.
- [17] ZENG J, XU J C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 493(1/2): L39–L41.
- [18] XIANG J, LI J L, ZHANG X G, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(40): 16905–16914.
- [19] SHA Y, JOSE K A, NEO C P, *et al.* *Microwave & Optical Technology Letters*[J], 2002, 32(4): 245–249.
- [20] XIE W, CHENG H F, CHU Z Y, *et al.* *Materials & Design*[J], 2009, 30(4): 1201–1204.
- [21] QIU J, QIU T T. *Carbon*[J], 2015, 81(1): 20–28.
- [22] QIU J, WU X Y, QIU T T. *Ceramics International*[J], 2016, 42(4): 5278–5285.
- [23] 赵东林, 沈曾民. *无机材料学报*[J], 2003, 18(5): 1057–1062.  
ZHAO D L, SHEN Z M. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2003, 18(5): 1057–1062.
- [24] 赵东林, 高云雷, 沈曾民. *功能材料信息*[J], 2011(4): 17–21.  
ZHAO D L, GAO Y L, SHEN Z M. *Functional Materials Information*[J], 2011(4): 17–21.
- [25] ZHENG T L, WANG Y H, ZHENG K Y, *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2007, 20(6): 559–563.
- [26] WANG G Z, GAO Z, TANG S W, *et al.* *ACS Nano*[J], 2012, 6(12): 11009.
- [27] 刘颀, 汪刘应, 程建良, 等. *材料工程*[J], 2015, 43(1): 104–112.  
LIU G, WANG L Y, CHENG J L, *et al.* *Journal of Materials Engineering*[J], 2015, 43(1): 104–112.
- [28] SUN Z G, QIAO X J, WAN X, *et al.* *Applied Physics A*[J], 2016, 122: 87–100.
- [29] SUTRADHAR S, DAS S, ROYCHOWDHURY A, *et al.* *Materials Science and Engineering: B*[J], 2015, 196: 44–52.
- [30] TONG G X, WU W H, HUA Q, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(2): 451–456.
- [31] ZHAO C Y, ZHANG A B, ZHENG Y P, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2012, 47(2): 217–221.
- [32] FENG J T, WANG Y C, HOU Y H, *et al.* *Ceramics International*[J],

- 2016, 42(15): 17814–17821.
- [33] SARKAR D, BHATTACHARYA A, NANDY P, *et al.* Materials Letters[J], 2014, 120(4): 259–262.
- [34] SUTRADHAR S, DAS S, CHAKRABARTI P K. Materials Letters[J], 2013, 95(3): 145–148.
- [35] SUTRADHAR S, MUKHOPADHYAY K, PATI S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 576: 126–133.
- [36] WANG W T, LI Q L, CHANG C B. Synthetic Metals[J], 2011, 161(1/2): 44–50.
- [37] WANG L X, ZHANG J, ZHANG Q T. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2015, 26(3): 1895–1899.
- [38] NIKMANESH H, MORADI M, BORDBBAR G H, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(13): 14342–14349.
- [39] ROSTAMI M, MORADI M, ALAM R S, *et al.* Materials Research Bulletin[J], 2016, 83: 379–386.
- [40] LV H L, JI G B, ZHANG H Q, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(94): 76836–76843.
- [41] MELVIN G J H, NI Q Q, NATSUKI T. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 615: 84–90.
- [42] NI Q Q, MELVIN G J H, NATSUKI T. Ceramics International[J], 2015, 41(8): 9885–9892.
- [43] NI Q Q, ZHU Y F, YU L J, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2015, 10(1): 174.
- [44] 李庆, 陈志萍, 杨晓峰, 等. 材料导报[J], 2015, 29(19): 28–35.  
LI Q, CHEN Z P, YANG X F, *et al.* Materials Review[J], 2015, 29(19): 28–35.
- [45] ZHANG S L, JIAO Q Z, HU J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 630(1): 195–201.
- [46] CHUAI D, LIU X F, YU R H, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2016, 89: 33–39.
- [47] ZHANG N, HUANG Y, LIU P B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 692: 639–646.
- [48] LIU Z Y, XU G L, ZHANG M, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2016, 27(9): 9278–9285.
- [49] ZONG M, HUANG Y, ZHANG N. Applied Surface Science[J], 2015, 345: 272–278.
- [50] HUANG Y, DING X, LI S P, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(15): 17116–17122.
- [51] CHEN Y J, ZHANG A B, DING L C, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2017, 108: 386–392.
- [52] ZHANG H, HONG M, CHEN P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 665: 381–387.
- [53] HUANG X, YAN X, XIA L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 120: 107–111.
- [54] YAN J, HUANG Y, CHEN X F, *et al.* Synthetic Metals[J], 2016, 221: 291–298.
- [55] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 596: 25–31.
- [56] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 617: 511–517.
- [57] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Materials Letters[J], 2014, 129: 35–38.
- [58] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Synthetic Metals[J], 2015, 201: 76–81.
- [59] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Materials Letters[J], 2014, 136: 298–301.
- [60] LIU P B, HUANG Y, ZHANG X. Powder Technology[J], 2015, 276: 112–117.
- [61] LIU P B, HUANG Y, YANG Y W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 662: 63–68.
- [62] QU M J, SONG J M, YAO L D, *et al.* Radio Science[J], 2018, 53(2): 183–189.
- [63] CHEN H, LU W B, LIU Z G, *et al.* IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques[J], 2018, 66(8): 3807–3816.
- [64] YE F, SONG C Q, ZHOU Q, *et al.* Materials[J], 2018, 11(9): 1771–1783.
- [65] LIU Q L, CAO B, FENG C L, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2012, 72(13): 1632–1636.
- [66] ZHOU C, GENG S, XU X W, *et al.* Carbon[J], 2016, 108: 234–241.
- [67] WANG C, XU T T, WANG C A. Ceramics International[J], 2016, 42(7): 9178–9182.
- [68] LV H L, JI G B, LIU W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(39): 10232–10241.
- [69] LI G M, WANG L C, LI W X, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2014, 16(24): 12385–12392.
- [70] LI G M, WANG L C, LI W X, *et al.* Chemphyschem[J], 2015, 16(16): 3458–3467.
- [71] LI G M, WANG L C, LI W X, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(11): 8248–8257.
- [72] LI W X, WANG L C, LI G M, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2015, 163: 431–438.
- [73] ZHANG D F, XU F X, LIN J, *et al.* Carbon[J], 2014, 80(1): 103–111.
- [74] DING D, WANG Y, LI X D, *et al.* Carbon[J], 2017, 111: 722–732.
- [75] 力国民, 朱保顺, 梁丽萍, 等. 物理化学学报[J], 2017, 33(8): 1715–1720.  
LI G M, ZHU B S, LIANG L P, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2017, 33(8): 1715–1720.
- [76] LI D R, LIANG X H, LIU W, *et al.* Journal of Colloid & Interface Science[J], 2017, 507: 131–138.
- [77] LV H L, JI G B, ZHANG H Q, *et al.* Scientific Reports[J], 2015, 5: 18249.
- [78] DU Y C, LIU W W, QIANG R, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(15): 12997–13006.
- [79] CHEN Y J, XIAO G, WANG T S, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(28): 13603–13608.
- [80] QIANG R, DU Y C, WANG Y, *et al.* Carbon[J], 2016, 98: 599–606.