复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第4期 8月 2011年
Vol. 28 No. 4 August 2011

文章编号：1000-3851(2011)04-0112-05

单壁碳纳米管/六角钡铁氧体复合材料的微波吸收性能

贺可强，郁黎明*，盛雷梅，安 康，赵新洛
（上海大学 物理系，低维碳材料与器件物理研究所，上海 200444）

摘 要： 用电弧法制备含铁的单壁碳纳米管(SWCNTs)，并将其提纯之后掺杂到用溶胶-凝胶自燃法制备的M型六角钡铁氧体($BaFe_{12}O_{19}$)纳米晶粉体中，得到了具有网状结构的复合材料。利用同轴法测试了样品的电磁参数，研究了不同混合比SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合材料的吸波性能。结果表明：复合粉体SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$的磁损耗主要是由于自然共振和交换共振引起的；当掺杂2%(质量分数)SWCNTs时，微波反射衰减最大值可以达到24.85 dB，高于10 dB的频带宽度可以达到6.30 GHz，具有较宽的吸波频段。

关键词： 单壁碳纳米管；铁氧体；复合材料；微波吸收
中图分类号： TM25 **文献标志码：** A

Microwave absorption properties of single-wall carbon nanotubes/barium hexaferrite composite

HE Keqiang, YU Liming*, SHENG Leimei, AN Kang, ZHAO Xinluo
(Department of Physics and Institute of Low-dimensional Carbons and Device Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The Fe-filled single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were fabricated by a DC arc discharge method. After purification process and then doped the very substance into the nanocrystalline M-type barium hexaferrite ($BaFe_{12}O_{19}$), which was synthesized by a sol-gel auto-combustion method. The electromagnetic parameters of the samples were tested using coaxial method, and microwave absorption properties of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ composite with different doping ratios were investigated. The results indicate that the magnetic loss of composite SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ is mainly attributed to the natural resonance and exchange resonance. When doping 2% mass fraction of SWCNTs, the maximum reflection loss of composite can reach 24.85 dB and the frequency band width of above 10 dB is 6.30 GHz, which is a wide microwave absorption frequency band.

Keywords: single-walled carbon nanotubes(SWCNTs); ferrite; composite material; microwave absorption

当今世界，雷达波隐身技术的发展受到了许多国家的高度重视，作为实现雷达隐身主要途径之一的雷达吸波材料的发展，成为各国军事技术领域的一个重大课题[1]。隐身技术对吸波材料(主要对吸波涂层而言)的综合要求可以简称为："薄、宽、轻、强"。纳米级钡铁氧体具有优良的磁性与雷达吸波性能，以及很低的导电率，是一种优良的磁性损耗吸波材料[2-3]。然而由于铁氧体本身质量较大，加上吸波频带较窄等缺点限制了其应用的空间。

自从1991年碳纳米管(CNTs)在日本NEC公司基础研究实验室被电子显微镜专家Iijima发现以来，一直成为研究的热点[4]。碳纳米管作为一维纳米材料，以其优异的力学性能、良好的电性能、优良的化学稳定性和热稳定性以及一维纳米结构所特有的纳米效应而成为研究的重要对象[5-6]。在微波吸收应用方面，由于碳纳米管特殊的结构和介电性质，碳纳米管与其他材料合成的复合材料的吸波性能，已表现出良好的应用前景[7-8]。但是过去所用的大多为多壁碳纳米管(MWCNTs)，而用单壁碳纳米管(SWCNTs)与其他材料复合在吸波方面的

收到初稿日期： 2010-07-14；**收到修改稿日期：** 2011-03-05
基金项目： 国家自然科学基金(10974131)；上海市教育委员会科技创新基金(09ZZ85)
通讯作者： 郁黎明，副教授，主要从事铁氧体磁性材料研究 E-mail：lmyu@shu.edu.cn

研究较少。据文献报道[9]，MWCNTs 的阻抗匹配不好，而 SWCNTs 的吸波峰较宽。因此，本文作者利用直流电弧放电法制备了大量含铁的 SWCNTs，并用空气氧化法提纯后直接掺杂到 M 型六角钡铁氧体($BaFe_{12}O_{19}$)纳米晶粉体中，制备了网状结构的 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合材料，并研究了这种新结构材料的微波吸收性能。

1 实 验

1.1 样品的制备

利用制备好的含铁的圆柱形碳电极棒，在 H_2∶Ar(体积比)等于 2∶3，气压为 26.6 kPa 条件下的真空碳纳米管制备系统中，用直流电弧放电生长含铁的单壁碳纳米管[10]，所加电流 50～100 A。为除去在制备过程中形成的无定形碳等杂质，采用空气氧化法提纯，即在空气中 400 ℃氧化 30 min 之后，用浓盐酸超声 2 h，将溶液用蒸馏水抽滤直至为中性，干燥、研磨获得提纯后的 SWCNTs 粉体；利用溶胶-凝胶自燃法制备 $BaFe_{12}O_{19}$纳米晶粉体，材料退火温度为 1100 ℃。具体制备过程参见文献[11]；最后将提纯后的 SWCNTs 粉体与 $BaFe_{12}O_{19}$纳米晶粉体按一定质量比例放入乙醇中，超声 10 h 使其混合均匀，得到复合粉体。制备了四种比例的复合粉体，其中碳纳米管在复合粉体中的质量分数分别为 0、1%、2%、3%。

1.2 测试与表征

利用日本 RENISHAW 共焦显微拉曼光谱仪对典型复合粉体(掺杂质量分数为 2% 的 SWCNTs 的复合粉体)进行表征，所用激光的波长为 785 nm。该典型复合粉体的形貌采用 JSM-6700F 高分辨扫描电子显微镜，15.0 kV，放大倍数为 5 万倍和JEOL 200CX 高分辨透射电子显微镜表征，200 kV，放大倍数为 10 万倍。

将所制得的四种复合粉体分别与石蜡按质量比 1∶1 的比例加热混合，冷却后压制成外径为7 mm，内径为 3 mm，厚度为 3 mm 的圆柱环，将这四种圆柱环状的复合材料样品分别标号为 1#、2#、3#和 4#。采用 HP8722ES 矢量网络分析仪测试材料的电磁参数，测量方法为同轴法。将测得的数据代入下式即可计算样品的吸波性能[12]：

$$RL = 20\lg\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \tag{1}$$

由同轴测量原理可得到

$$Z_{in} = \left(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}\right)^{1/2}\tanh\left[j\left(\frac{2\pi fd}{c}\right)(\mu_r\varepsilon_r)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{2}$$

其中：Z_{in}为入射阻抗；ε_r 为材料介电常数；μ_r 为材料磁导率；c 为光速；f 为微波频率，d 为样品厚度。根据式(1)和式(2)计算可知：反射衰减为 10 dB 时，对应吸收微波可以达到 90%。因此反射衰减高于 10 dB 的区域越大，材料的吸波性能越好。

2 结果与讨论

2.1 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合粉体的物相分析和微观形貌

图 1 为 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合粉体的激光拉曼图，其中嵌入的小图为提纯后 SWCNTs 的激光拉曼图(所用激光波长为 785 nm)。可以看到，在设定的热处理工艺下，铁氧体形成了单一的磁铅石型结构，结晶性良好。同时，在 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合粉体中，可以看到在 1307 和 1587 cm^{-1}附近有明显的分别是 SWCNTs 的 D 峰和 G 峰。复合材料中的 SWCNTs 的 D 峰比 G 峰高，这是由于在复合材料中 $BaFe_{12}O_{19}$与 SWCNTs 形成了一种特殊的结构，这相当于增加了 SWCNTs 的缺陷。从嵌入的 SWCNTs 的激光拉曼图可以看出 G 峰的劈裂是很明显的，这是单壁碳纳米管的特征，这充分证明了复合材料是由 SWCNTs 和 $BaFe_{12}O_{19}$组成的。利用公式 $d = 234/(\omega-10)$(其中 d 为碳管直径，ω 为激光拉曼波数)，从嵌入图的碳纳米管的呼吸峰(RBM)可以计算出 SWCNTs 的直径大多数为 1.7～1.8 nm，也有部分直径为 1.1～1.3 nm[13]。

图 2 为 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合粉体的 SEM 图和 SWCNTs 的 HRTEM 图。从图 2(a)中可以看出制备的 $BaFe_{12}O_{19}$颗粒大小比较均匀，粒径尺寸

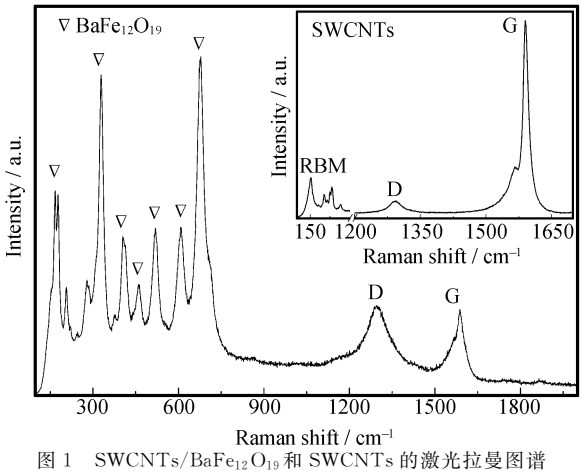

图 1 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$和 SWCNTs 的激光拉曼图谱

Fig. 1 Raman spectra of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ and SWCNTs

在 100～200 nm 之间。SWCNTs 分布于铁氧体颗粒中，并与 $BaFe_{12}O_{19}$ 颗粒形成了一种网状结构。从图 2(b) 中可以看出成束的碳管是由很多根 SWCNTs 组成的，每根单壁碳管的直径为 1.5～2 nm，并且在碳管种还残存有少量的铁颗粒。

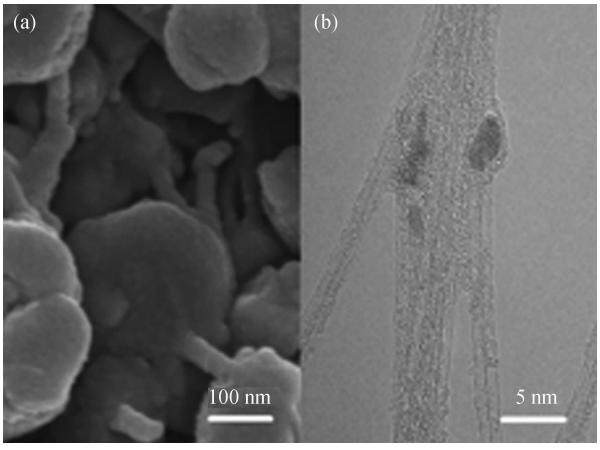

图 2　SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合材料的 SEM 图(a)和 SWCNTs 的高分辨透射电镜图(b)

Fig. 2　SEM image of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ composite(a) and HRTEM of SWCNTs (b)

2.2　SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合粉体的电磁参数

图 3 为 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 的复介电常数和复磁导率随频率的变化曲线。从图 3(a)可以看到，所有样品的介电实部 ε' 随频率都呈现下降的趋势。随着掺入碳纳米管的增加，不同样品的介电实部相对增加，这是由于碳纳米管是介电型为主的材料。而介电虚部 ε''（如图 3(b)）在 4～10 GHz 之间都有一个较大的峰，且掺杂质量分数为 2% 的碳纳米管时有最高值。根据自由电子理论，$\varepsilon'' \approx 1/(2\pi\varepsilon_0\rho f)$ [14]，ρ 是电阻系数，ρ 越大则 ε'' 越小。电阻系数的增大可能是由于单壁碳管本身的缺陷和复合材料的结构引起的。实际上较高的电阻系数和适当的介电损耗对微波吸收有增加作用。

从图 3(c)样品的磁导率实部可以看出，在 7～12 GHz 范围内，样品的磁导率实部 μ' 无明显差异。这是由于碳纳米管本身没有磁性，只是在提纯之后碳管上残余的少量铁颗粒才显示这种较小的差别。而对于磁导率虚部 μ'' 如图 3(d)，所有样品在 6～13 GHz范围内都有一个较宽的峰，当掺杂 2%

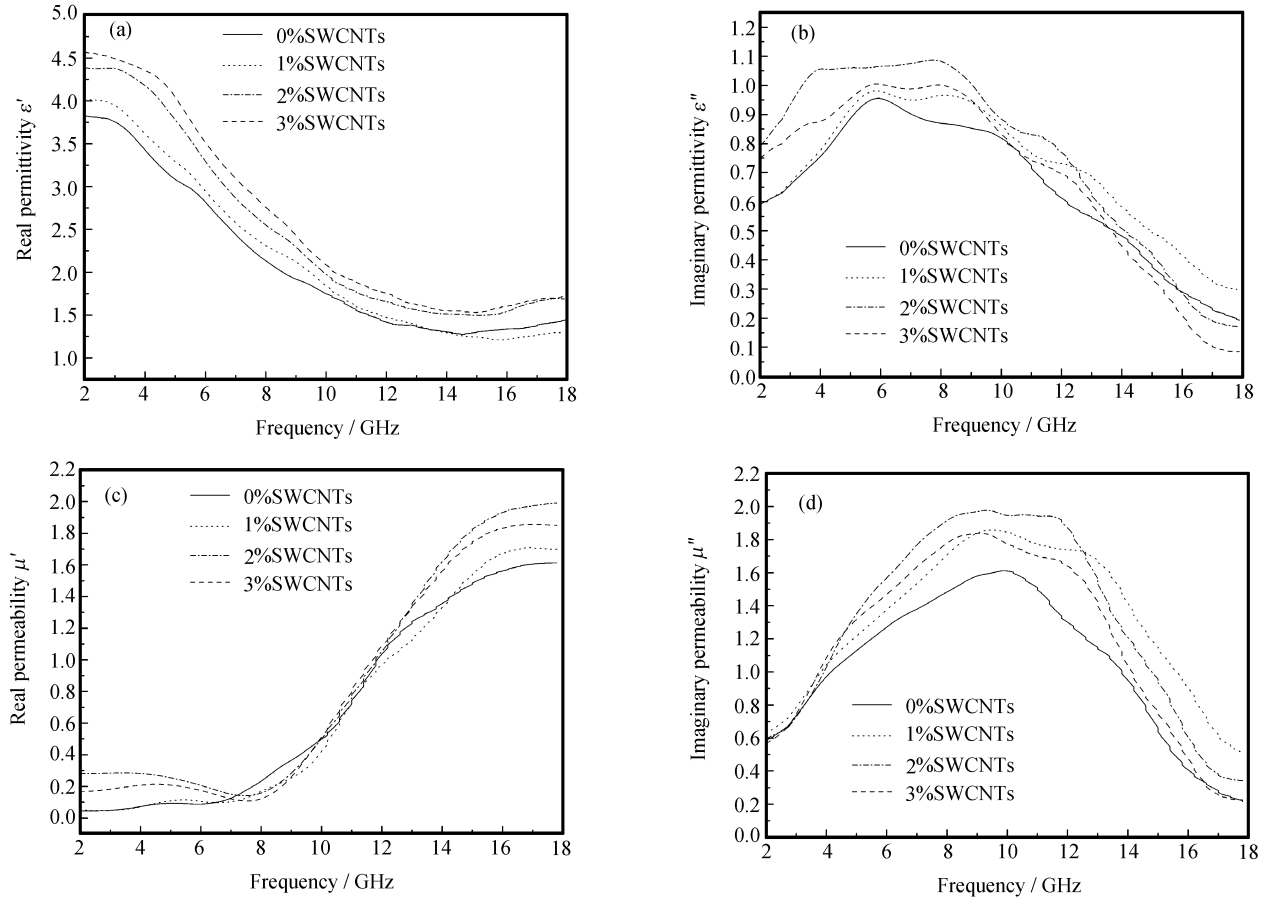

图 3　掺杂不同量的 $SWCNT_S$ 的 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合材料的复介电常数和复磁导率

Fig. 3　Complex permittivity and complex permeability measurements of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ with different mass fractions of $SWCNT_S$

碳纳米管时，具有最大峰值。如此高、宽的磁损耗峰预示着样品将具有较好的微波吸收性能。因为在高频段材料的磁损耗主要是由磁滞损耗、畴壁共振损耗、涡流损耗、自然共振和交换共振损耗引起的[15]。磁滞损耗主要来自不可逆磁化，在弱场中相对很弱，畴壁损耗主要发生在多畴结构而不是单畴结构，因此这都不是复合粉体 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$磁损耗的原因。涡流损耗与粒子的直径（d）和电导率（σ）有关，其关系为 $\mu'' \approx 2\pi\mu_0(\mu')^2\sigma d^2 f/3$[16]，其中 μ_0 为真空中的磁导率。如果磁损耗主要是由于涡流损耗引起的话，C_0（$C_0 = \mu''/(\mu')^2 f = 2\pi\mu_0\sigma d^2/3$）随频率的变化应该是一个常数，但是通过计算得出（如图 4），C_0 是随着频率变化的，因此也不是磁损耗的主要原因。自然共振的关系为 $2\pi f = \gamma H_k$，γ 是旋磁比，H_k 是各项异性场。已经知道 $BaFe_{12}O_{19}$ 的自然共振峰在 9 GHz 左右，而纯碳管几乎对自然共振没有贡献。因此除了自然共振，应该还有交换共振，其共振的频率要比自然共振的高，这也符合 Aharoni 的理论[17]。因此认为，复合粉体SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$的磁损耗主要是由于 $BaFe_{12}O_{19}$ 的自然共振和 SWCNTs 与 $BaFe_{12}O_{19}$ 的交换共振引起的。

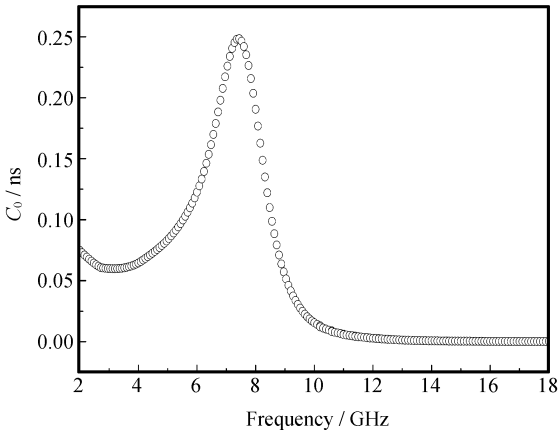

图 4　掺杂 2%$SWCNT_S$ 的 $SWCNT_S/BaFeO_{19}$复合材料的 C_0 随频率的变化曲线（$C_0 = f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$）

Fig. 4　Dependence of C_0 on the frequency of $SWCNT_S/BaFeO_{19}$ composite with 2%$SWCNT_S$（$C_0 = f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$）

2.3　SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合粉体的吸波性能

图 5 为 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合材料的吸波曲线。可以发现，纯磁铅石型 $BaFe_{12}O_{19}$铁氧体（1# 样品）在 8.64 GHz 处有反射衰减峰 16.18 dB。而掺入 SWCNTs 后，吸波性能有了明显改变，随着材料中 SWCNTs 含量的增加，材料的吸波强度在增加，但当加入的 SWCNTs 量过多时，材料的吸波

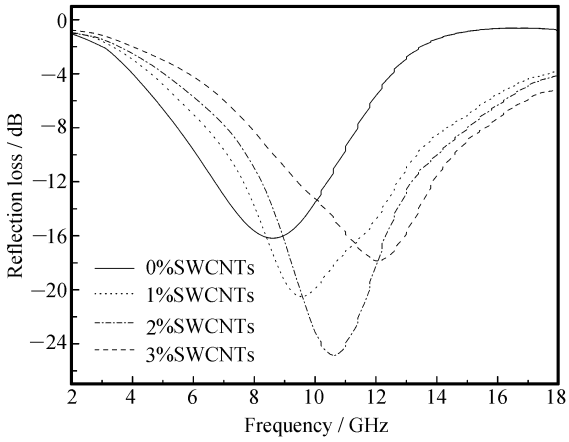

图 5　掺杂不同量的 SWCNTs 后 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合材料的吸波曲线

Fig. 5　Reflection loss curves of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ composites with different mass fractions of SWCNTs

性能反而下降。这可能是由于过多的碳管破坏了材料的阻抗匹配特性。当 SWCNTs 的质量分数为 2%时，在 10.60 GHz 处具有反射衰减峰，其值可以达到 24.85 dB，高于 10 dB 的频带宽度可以达到 6.30 GHz，具有较宽的吸波频段。

图 6 为碳纳米管的掺杂量与 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合材料吸收峰位置的关系曲线。可以发现，随着 SWCNTs掺入的增加，复合材料的反射衰减峰逐渐向高频移动，从 8.64 GHz 移动到 12.10 GHz，几乎接近线性关系。从中可以推断：SWCNTs 的反射衰减峰所对应的频率位置要比纯磁铅石型 $BaFe_{12}O_{19}$ 铁氧体纳米晶粉体的反射衰减峰位置高，故随掺入单壁碳纳米管量的增加，峰值向高频移动。直径几

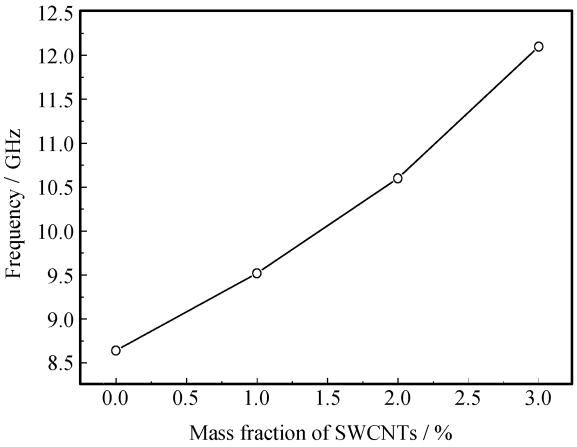

图 6　$SWCNT_S$ 的掺杂量与 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ 复合材料吸收峰位置的关系

Fig. 6　Position of maximum losses of SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$ composites for different mass fractions of SWCNTs

纳米、长几微米的 SWCNTs 与 100 多纳米大小的六角形钡铁氧体纳米颗粒在复合时形成了一种新的网状结构，这种结构中磁性离子在空间无序分布；SWCNTs表面的缺陷和其高活性还会引起其表面电子扩散、表面偏振极化和多重散射，这些都是 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合材料能表现出高频、宽频微波反射衰减性的原因。

3 结　论

(1) 将用电弧法制备的含铁 SWCNTs 提纯后掺杂到用溶胶-凝胶自燃法制备的 $BaFe_{12}O_{19}$纳米晶粉体中合成 SWCNTs/$BaFe_{12}O_{19}$复合材料，该复合材料形成了一种新的网状结构

(2) 利用同轴法测试了样品在 2～18 GHz 频率范围的电磁参数。结果表明磁导率虚部在 6～13 GHz频率范围有一个较宽的峰，这是由 $BaFe_{12}O_{19}$的自然共振和 SWCNTs 与 $BaFe_{12}O_{19}$的交换共振共同引起的。

(3) SWCNTs 比 $BaFe_{12}O_{19}$粉体具有更高的微波反射衰减峰位置，当掺杂不同量的 SWCNTs 时，复合材料的微波反射衰减峰向高频方向移动；SWCNTs掺杂质量分数为 2% 时反射衰减最大值可以达到 24.85 dB，10 dB 以上的频带宽度达 6.30 GHz，具有较宽的吸波频段。

参考文献：

[1] 刘顺华，崔晓东，赵彦波. 涂层球体混合体系的等效介电常数计算及应用 [J]. 物理学报，2006，55(11)：5764-5768.
Liu Shunhua，Cui Xiaodong，Zhao Yanbo. Study on the electromagnetic and absorption properties of the mixture filled with carbon coated EPS [J]. Acta Physica Sinica，2006，55(11)：5764-5768.

[2] Mu G H，Shen H G，Qiu J X，et al. Microwave absorption properties of composite powders with low density [J]. Applied Surface Science，2006，253(4)：2278-2281.

[3] Harris V G，Geiler A，Chen Yajie，et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2009，321(14)：2035-2047.

[4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature，1991，354(6348)：56-58.

[5] 谢根全，夏　平. 基于微极性弹性力学的碳纳米管中波的传播特性 [J]. 物理学报，2007，56(12)：7070-7077.
Xie Genquan，Xia Ping. Characteristics of wave propagating through carbon nanotubes investigated on the basis of micropolar elasticity [J]. Acta Physica Sinica，2007，56(12)：7070-7077.

[6] 赵东林，卢振明，沈曾民. 镀 Ni-P 和 Ni-N 合金碳纳米管的磁性能及其复合材料的微波吸收性能 [J]. 复合材料学报，2004，21(3)：54-58.
Zhao Donglin，Lu Zhenming，Shen Zengmin. Magnetic property of Ni-P and Ni-N alloy coated carbon nanotubes microwave absorbing property of their composites [J]. Acta Materiae Composite Sinica，2004，21(3)：54-58.

[7] Che R H，Peng L M，Duan X F，et al. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes [J]. Advanced Materials，2004，16(5)：401-405.

[8] Tellakula R A，Varadan V K，Shami T C，et al. Carbon fiber and nanotube based composites with polypyrrole fabric as electromagnetic absorbers [J]. Smart Materials Structures，2004，13(5)：1040-1044.

[9] 张增富，罗国华，范壮军，项　荣，周　丽，魏　飞. 不同结构碳纳米管的电磁波吸收性能研究 [J]. 物理化学学报，2006，22(3)：296-300.
Zhang Zengfu，Luo Guohua，Fan Zhuangjun，Xiang Rong，Zhou Li，Wei Fei. Complex permittivity and permeability spectra of different kinds of carbon nanotubes [J]. Acta Physico-Chimica Sinica，2006，22(3)：296-300.

[10] Zhao X L，Inoue S，Jinno M，et al. Macroscopic oriented web of single-wall carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letter，2003，373(3/4)：266-271.

[11] Yu L M，Cao S X，Liu Y S，et al. Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrite synthesis in different atmospheres [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2005，301(1)：100-106.

[12] Michielssen E，Sager J M，Ranjithan S，et al. Design of lightweight，broad-band microwave absorbers using genetic algorithms [J]. IEEE Trans Microw Theory Tech，1993，41(6)：1024-1031.

[13] Dresselhaus M S，Dresselhaus G，Saito R，et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes [J]. Physics Reports，2005，409(2)：47-99.

[14] Ramo S，Whinnery J R，Duzer T V. Fields and waves in communication electronics [M]. New York：Wiley，1984.

[15] Yi H B，Wen F S，Qiao L. Microwave electromagnetic properties of multiwalled carbon nanotubes filled with Co nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics，2009，106(10)：103922-1-103922-4.

[16] Wu M Z，Zhang Y D，Hui S. Microwave magnetic properties of $Co_{50}/(SiO_2)_{50}$ nanoparticles [J]. Applied Physics Letter，2002，80(23)：4404-4406.

[17] Aharoni A. Exchange resonance in a ferromagnetic sphere [J]. Journal of Applied Physics，1991，69(11)：7762-7764.