

单壁碳纳米管-CoFe₂O₄ 双层复合材料的微波吸收特性

孙星, 盛雷梅*, 方阳皓, 安康, 赵新洛

(上海大学 物理系 低维炭材料与器件物理研究所, 上海 200444)

摘 要: 通过直流电弧放电法制备了高结晶性单壁碳纳米管(SWCNTs), 采用溶胶凝胶自燃法制备 CoFe₂O₄, 并将两种材料复合制成 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层吸波材料。使用 Raman 光谱、XRD、SEM、TEM 和矢量网络分析仪对 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的形貌、结构和电磁性能进行了表征, 并利用传输线理论分析了 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层吸波材料在 2~18 GHz 频带内的微波吸收性能。结果表明, 相对于单一材料, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的吸波性能得到了极大提高。当 CoFe₂O₄ 作为匹配层、SWCNTs 作为吸收层时, 通过调节匹配层和吸收层的厚度, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的最强反射损耗可以达到 -61.13 dB, 低于 -10 dB 的吸收带宽达到 7 GHz (8~15 GHz)。因此, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料是一种新型的有应用前景的高吸收宽频带吸波材料。

关键词: 单壁碳纳米管(SWCNTs); CoFe₂O₄; 微波吸收; 电磁干扰; 复合材料

中图分类号: TM 25 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1279-09

Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes-CoFe₂O₄ double-layer composites

SUN Xing, SHENG Leimei*, FANG Yanghao, AN Kang, ZHAO Xinluo

(Institute of Low-dimensional Carbons and Device Physics, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The high crystalline single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) were prepared by direct current arc-discharge method and the CoFe₂O₄ nanoparticles were prepared by sol-gel method. The double-layer composites for microwave absorption were fabricated by compositing SWCNTs and CoFe₂O₄. Their phase structures, surface morphologies and electromagnetic parameters were characterized by Raman spectrum, XRD, SEM, TEM and vector network analyzer. The microwave absorption properties of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites were calculated according to transmission line theory in the frequency range of 2~18 GHz. The results show that the absorption property of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites is improved greatly. The best reflection loss of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composite reaches -61.13 dB as the match layer is CoFe₂O₄ and the absorbing layer is SWCNTs. The absorbing bandwidth with the reflection loss values below -10 dB of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites is 7 GHz which from 8 GHz to 15 GHz. SWCNTs-CoFe₂O₄ nanoparticles double-layer composites could be described as an excellent absorbing material with high reflection loss and broad absorbing bandwidth.

Keywords: single-walled carbon nanotubes (SWCNTs); CoFe₂O₄; microwave absorption; electromagnetic interference; composites

随着科学技术及现代电子工业的快速发展, 各类电子设备和网络通讯带来的电磁辐射也越来

重, 电磁波成为了一种备受关注的新污染源。另外, 现代军事产业武器装备的隐身性能也越来越成

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-05; 网络出版时间: 2017-06-20 14:35

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51202137)

通讯作者: 盛雷梅, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳纳米材料物性及应用 E-mail: shenglm@staff.shu.edu.cn

引用格式: 孙星, 盛雷梅, 方阳皓, 等. 单壁碳纳米管-CoFe₂O₄ 双层复合材料的微波吸收特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1279-1287.
SUN Xing, SHENG Leimei, FANG Yanghao, et al. Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes-CoFe₂O₄ double-layer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1279-1287 (in Chinese).

为关注重点。因此,高性能的电磁波吸收材料^[1-4]的研制与开发成为近期研究的热点话题。

单元吸波材料的研究^[5-6]已有很多,但由于其材料本身性质的限制,通常很难同时拥有高吸收、宽频带和低厚度的性能。因此,多元材料成为了该研究的重点。多数研究工作集中于各向同性均匀混合复合材料的微波吸收性能^[7-12],Lu等^[8]设计了多壁碳纳米管负载 ZnO 纳米颗粒的复合材料,其最佳反射损耗能够达到 -20 dB,并且小于 -10 dB 的频带可以覆盖整个 X 波段。对于多层复合材料^[13-14]微波吸收性能的研究也逐渐展开,Melvin等^[14]设计了 Ag/碳纳米管单层和双层复合材料,研究结果表明,其最佳反射损耗达到了 -52.9 dB。相较于单元吸波材料,多元复合材料表现出了更强的微波吸收性能。

电弧法制备的单壁碳纳米管(SWCNTs)结晶性高,介电性能好,且质量较轻,并拥有独特的微观结构^[15]。但受限于其较差的阻抗匹配,SWCNTs 的吸波性能较差。尖晶石型铁氧体磁损耗大,阻抗匹配高,被广泛应用于电磁波吸收领域,但其密度高和介电性能差的缺点限制了其吸波性能的提升。本文利用 SWCNTs 和 CoFe_2O_4 组成了双层吸波材料,结合两种材料各自优点,分析评估了其电磁特性和微波吸收性能。

1 实验材料及方法

1.1 SWCNTs 的制备

利用直流电弧放电法制备单壁碳纳米管(SWCNTs)。主要制备过程如下:将一定质量的石墨粉与作为催化剂的纯度为 99.8% 的 Ni 粉、99.99% 的 Y_2O_3 粉及 99.8% 的 Co 粉按 C : Ni : Y : Co 原子比为 94 : 4 : 1 : 1 的比例进行混合并球磨 48 h,而后将球磨好的粉末压塑成棒。以含催化剂石墨棒为阳极,以纯石墨棒为阴极,在充满 200 torr 氦气保护气的电弧炉内进行直流电弧放电。为了保持电弧的稳定,阳极与阴极之间的间距保持在 1~2 mm,并维持 120 A 的直流电流。在直流电弧放电过程中,阳极将会一直被消耗,棉絮状的产物不断生成,最终沉积到电弧炉内壁上。沉积的棉絮状物质就是制备得到的 SWCNTs。

1.2 CoFe_2O_4 纳米颗粒的制备

CoFe_2O_4 纳米颗粒的制备是利用硝酸盐柠檬酸溶胶凝胶自燃法^[16]。其主要过程是将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比为 1 : 2 进行称量并溶于去离子水中,之后称量与金属离子摩尔数等量的柠檬酸加入到混合溶液,适当加热搅拌,使其完全溶解。然后向目标溶液逐滴加入乙二醇使溶液 pH 值升高到 7,将溶液倒入坩埚加热,待溶液形成凝胶,继续加热,凝胶发生自燃,最终得到纳米级 CoFe_2O_4 。

1.3 电磁性能测试及样品制备

将一定质量的 SWCNTs 与 CoFe_2O_4 纳米颗粒分别按质量比为 1 : 1 与石蜡均匀混合,而后在室温下压强为 3 MPa 条件下,压制成外径为 7 mm、内径为 3.05 mm、厚度为 2.5 mm 左右的硬质圆环样品,用于电磁性能测试。

1.4 测试与表征

SWCNTs 的结构和形貌的表征主要利用带有能量色散分析仪(EDS, Oxford Inca)的场发射扫描电镜(FESEM, JEOL JSM-7500F)、场发射透射电镜(FETEM, JEOL JEM-2100F)及拉曼光谱仪(激光波长为 633 nm,功率为 10 mW, RENISHAW, In Via Plus)。 CoFe_2O_4 纳米颗粒的磁性和结构表征利用了 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-2000)和振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7407)。另外,对圆环样品的电磁性能测试使用矢量网络分析仪(VNA, Agilent E8363B)。

2 结果与讨论

2.1 SWCNTs 和 CoFe_2O_4 纳米颗粒的形貌与结构

图 1 是 SWCNTs 的 SEM 和 TEM 图像。由图 1(a)可以观察到,大量的纳米颗粒附着在棉絮状的 SWCNTs 管束上。由图 1(b)可以清楚看到网状的碳纳米管束,并且在管壁上负载了很多金属纳米颗粒。金属纳米颗粒和碳纳米管束的直径分别在 3~34 nm 和 2~30 nm 之间。由图 1(c)可以清晰看到 SWCNTs 管束,直径约在 1~2 nm 左右。图 2 为 SWCNTs 的 EDS 扫描图谱。发现 SWCNTs 样品中催化剂 Ni 和 Co 的含量较高,而 Y 的含量很低。对样品某一区域的 EDS 面扫描可以看到, C、Ni 和 Co 元素在扫描区域内都有较密集的分布,而 Y 元素的分布则较稀薄。因此,出现在碳纳米管管束上的纳米颗粒多数为 Ni-Co 金属颗粒。

图 3(a)为 SWCNTs 的拉曼光图谱。可以看出,碳纳米管的呼吸模(RBM)特征峰在 190 cm^{-1} 处。根据 RBM 特征峰频率与 SWCNTs 直径 d (nm)的关系^[17]:

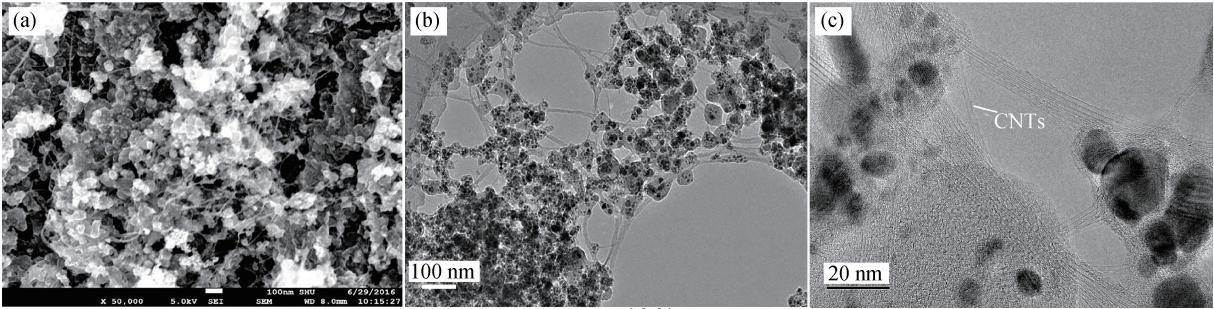


图 1 SWCNTs 的 SEM (a)、TEM (b) 及 HRTEM (c) 图像
Fig. 1 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of SWCNTs

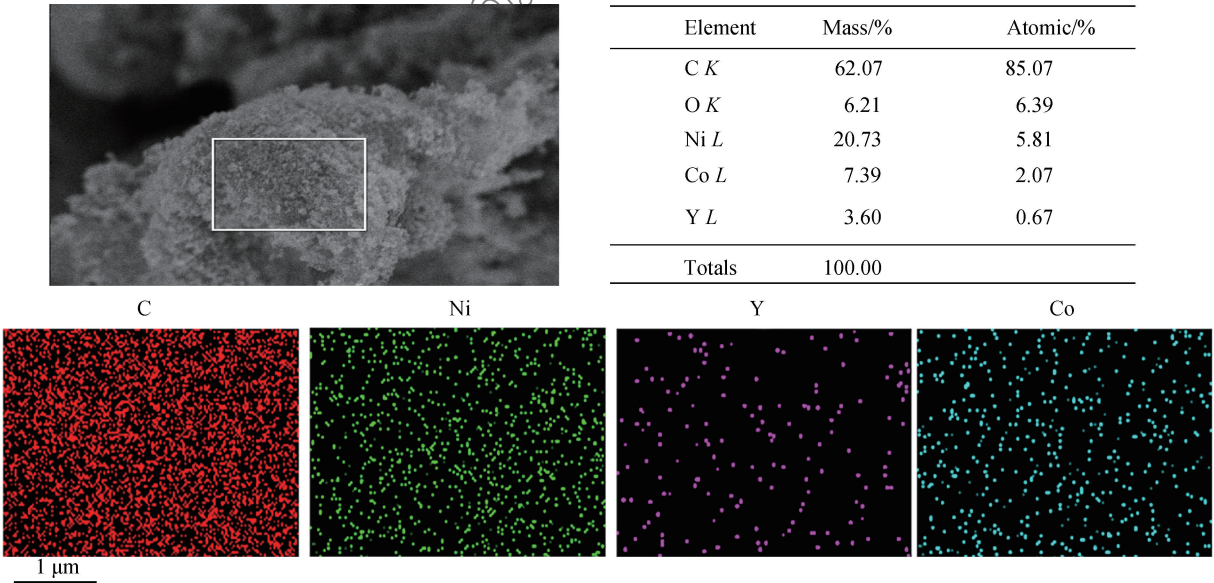


图 2 SWCNTs 的 EDS 分析及元素面扫描图
Fig. 2 EDS analysis of SWCNTs and element mapping

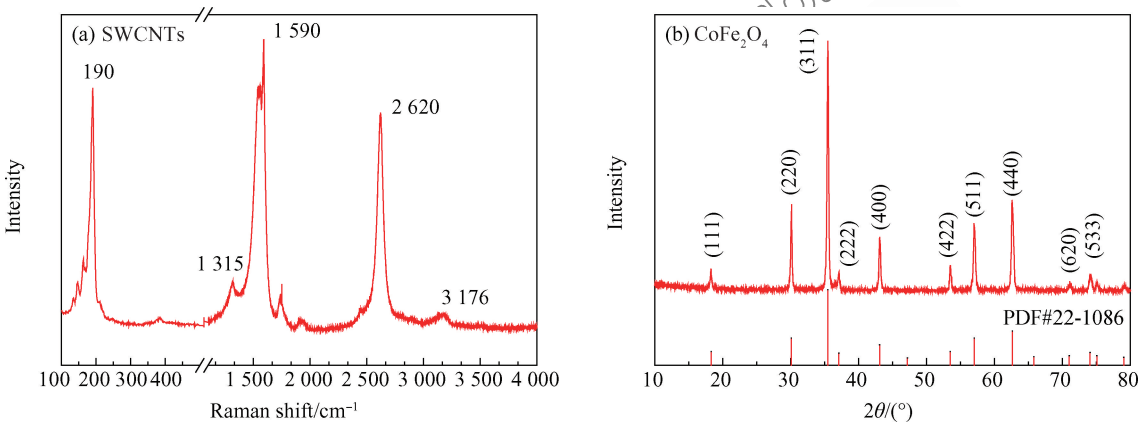


图 3 SWCNTs 的拉曼光谱 (a) 和 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的 XRD 图谱 (b)
Fig. 3 Raman spectrum of SWCNTs (a) and XRD patterns for pristine CoFe₂O₄ nanocrystals (b)

$f_{\text{RBM}} = 234/d + 10$ (1)
计算出此样品中 SWCNTs 的 RBM 特征峰对应的管径约为 1.3 nm。另外碳纳米管的 G 峰在

1 590 cm⁻¹ 左右, D 峰在 1 315 cm⁻¹ 左右。从 D 峰与 G 峰的强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 的值可以反映出碳纳米管的缺陷含量, 对于该 SWCNTs, 其 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值为 0.17,

说明其结晶性非常好，缺陷很少。

图 3(b)是 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的 XRD 图谱。通过与 PDF 卡 JCPDS-22-1086 对比, CoFe₂O₄ 纳米颗粒的所有衍射峰都与其相符合, 表现出了完美的尖晶石型铁氧体晶格结构。根据谢勒公式^[18]:

$$D = k\lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \tag{2}$$

式中: D 为颗粒平均粒径大小; k 为一常数, 其值为 0.9; λ 是 X 射线的波长; $\beta_{1/2}$ 是 (311) 峰的半高宽; θ 是入射角。利用 XRD 数据计算纳米颗粒的平均粒径, 得到 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的平均粒径为 32 nm。

2.2 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料电磁性能

材料的电磁性能可以用相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)决定, 其中 ϵ' 和 μ' 分别与介质的电场能量和磁场能量储存能力有关, ϵ'' 和 μ'' 分别与介质对电场能量和磁场能量的损耗能力有关^[19]。对于纯 SWCNTs 和纯 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的电磁性能测试可以利用材料的圆环样品在网络适量分析仪中完成, 并利用 Nicolson-Ross-Weir (NRW) 算法^[20] 计算得出材料的与频率相关的介电常数和磁导率。图 4 分别是 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的复介电常数和复磁导率。从图

4(a)和图 4(b)可以得出, SWCNTs 在 2~18 GHz 的测试范围内拥有较高的介电性能。根据自由电子理论^[21], $\epsilon'' \approx 1/2\pi\epsilon_0\rho f$ (ρ 是电阻率, ϵ_0 是真空介电常数), SWCNTs 具有极佳的导电性能, 因此电阻率较低, 这也就解释了其拥有较大的 ϵ'' 值的原因。但是 SWCNTs 的磁性能较差, 仅有碳管中残留的催化剂颗粒带来的微弱磁性, 其磁导率实部约为 1, 磁导率虚部稍高于 0。CoFe₂O₄ 纳米颗粒的电磁参数可从图 4(c)和图 4(d) 中得出, 作为一种典型的尖晶石型铁氧体, 其介电性能很差, 复介电常数数值维持在 5 以下, 表明其较差的电损耗能力。而其复磁导率与碳材料相比有了明显的变化, 尤其是 μ'' , 有明显提高, 说明该磁性材料有明显的磁损耗效应。

此外, 对于这种介电常数与磁导率数值相当的材料来说, 其阻抗匹配程度较高。阻抗匹配值可由下式得出:

$$Z = \frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tag{3}$$

式中: μ_r 和 ϵ_r 分别为材料的复磁导率和复介电常数, 当 Z 值越接近于 1 时, 材料的阻抗匹配程度越

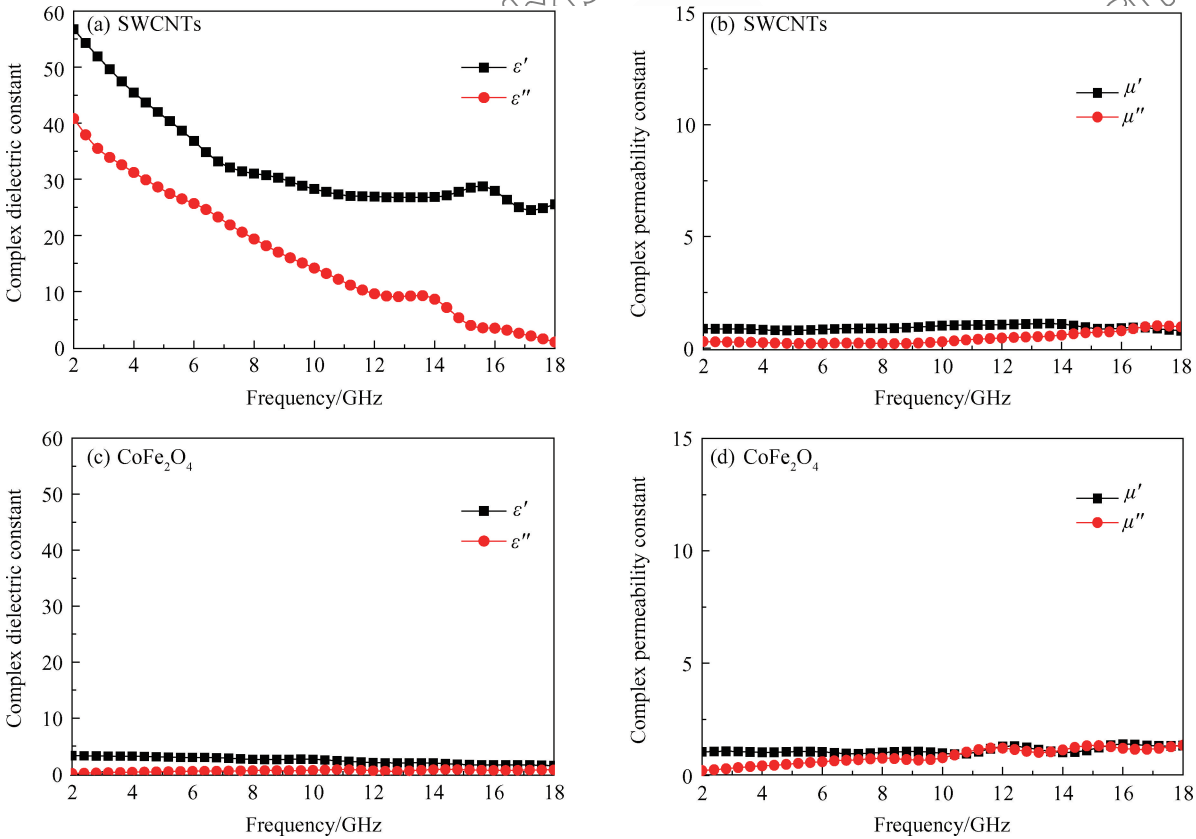


图 4 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的复介电常数和复磁导率

Fig. 4 Complex permittivity and complex permeability of SWCNTs and CoFe₂O₄ nanocrystals

好, 说明材料导入电磁波能力越高, 也就是说, 电磁波会更容易进入到材料内部, 而不是被直接反射。

图 5 分别为 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 在 2~18 GHz 范围内的阻抗匹配和反射损耗。由图 5(a) 可见, CoFe₂O₄ 的阻抗匹配值更加接近于 1, 并且随着测试频率的提升, 该值不断向 1 靠近; 反观 SWCNTs,

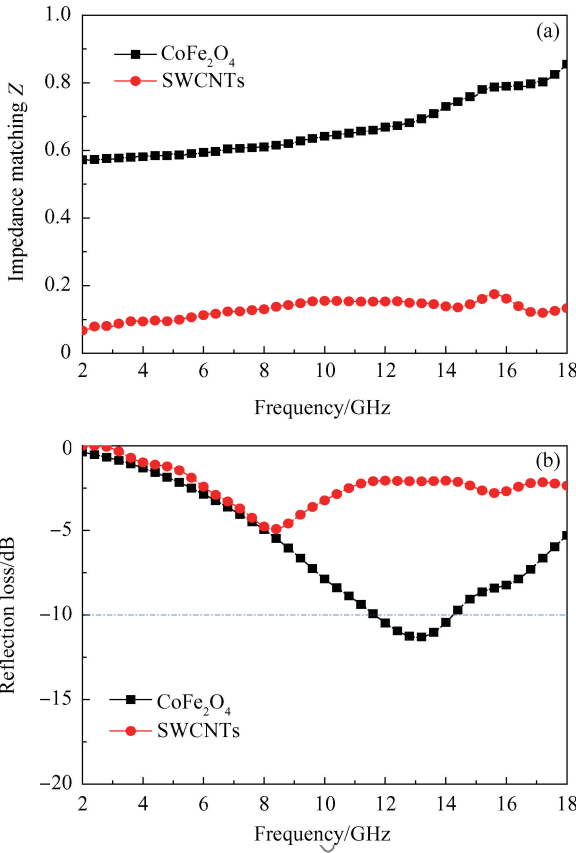


图 5 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的阻抗匹配(a)及其反射损耗(2 mm 厚度)(b)

Fig. 5 Impedance matching (a) and reflection loss (b) of SWCNTs and CoFe₂O₄

$$Z_{in} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \left(\sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_1}{c} \right) \sqrt{\mu_1 \epsilon_1} \right] + \sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_2}{c} \right) \sqrt{\mu_2 \epsilon_2} \right] \right)}{\sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} + \sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_1}{c} \right) \sqrt{\mu_1 \epsilon_1} \right] \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_2}{c} \right) \sqrt{\mu_2 \epsilon_2} \right]} \quad (6)$$

式中: μ_1 、 ϵ_1 和 μ_2 、 ϵ_2 分别是各层材料的相对复磁导率和相对复介电常数; d_1 和 d_2 分别为各材料的厚度。SWCNTs-CoFe₂O₄ 复合材料的反射损耗由式(5)给出。

图 7 为 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合吸波材料的组装示意图。图 7(a) 为将 SWCNTs 作为匹配层、CoFe₂O₄ 作为吸收层的示意图。由于碳纳米管较差的阻抗匹配性能, 在电磁波射入时, 会出现较

其阻抗匹配值一直保持在 0.2 以下。这说明 CoFe₂O₄ 相较于 SWCNTs 来说是非常好的阻抗匹配材料。当将这两种材料单独应用于微波吸收中时, 其反射损耗值利用下式给出^[22]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (4)$$

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (5)$$

式中: Z_{in} 为入射阻抗; c 为光速; d 为样品厚度; f 为微波频率。反射损耗值越小, 微波吸收性能越好。另外, 以 -10 dB 以下(90%微波能量耗散)的吸收带宽为一个指标, 这个频带越宽, 该材料适用范围越广。图 5(b) 为计算得出的 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 在 2 mm 材料厚度时 2~18 GHz 的反射损耗值。可以看出, 两种材料的反射损耗均不是很理想。CoFe₂O₄ 的反射损耗能力略强于 SWCNTs, 但其有效吸收也仅仅出现在 13 GHz 左右, 而且反射损耗极值也仅仅到 -12 dB 左右。因此, 单独的 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 材料并不能成为很好的电磁波吸收材料。

图 6 为 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层微波吸收复合材料。该模拟图分为三部分: 位于最上层的为匹配层, 其主要功能是负责电磁波的引入, 使入射电磁波最大限度的导入材料内部来减少反射; 第二层为吸收层, 其主要负责电磁波的衰减, 使入射电磁波在材料内部实现能量转化, 将电磁波的能量以热能的形式耗散, 从而达到吸波效果; 第三层则为一金属基板, 对电磁波有全反射效应。在双层材料中, 每层材料都拥有各自独立的电磁参数和厚度, 其电磁参数已经在文章前段给出。

双层材料的复合阻抗 Z_{in} 可由下式给出^[13]:

多的反射, 这就使该组装方式无法达到足够优异的反 射损耗性能。表 1 为该组合方式下, 选取的不同层厚配比样品的计算结果。为了使 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料能够满足实际需求, 尽可能保证组合出的材料总厚度在 5 mm 以下。S1~S3 为给定 L1 厚度、改变 L2 厚度的样品, 其反射损耗性能很差, 甚至都没有超过 -5 dB。S4~S5 为给定 L2 厚度、改变 L1 厚度的样品, 同样, 反射损耗性能也

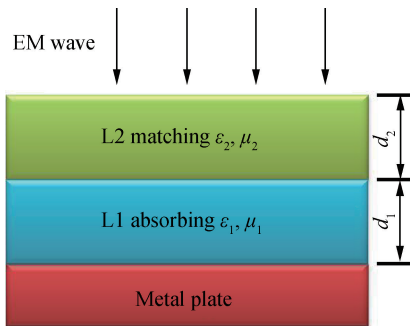


图 6 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层微波吸收复合材料
组装模型示意图
Fig. 6 Assembly model of SWCNTs-CoFe₂O₄ double layers
microwave absorbing composites

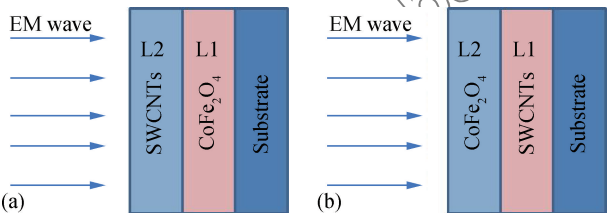


图 7 双层复合吸波材料组装示意图
Fig. 7 Assembly schematic of double-layer microwave
absorbing materials

很差。这说明当匹配层使用具有一定厚度阻抗失配的碳材料时,SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的吸波性能很难得到提升。

这种较差的反射损耗主要是由于匹配层的阻抗失配,因此尝试尽可能降低 L2 层的厚度,使电磁波可以透射进入吸收体,从而避免直接在材料表面被反射,然后再计算其反射损耗值。

表 2 为将 L2 降低为 0.1 mm 后的一组 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料反射损耗数据。可以

表 1 图 7(a)模式下 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的
微波吸收性能

Table 1 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe ₂ O ₄ double-layer composites in Fig. 7(a) mode				
	d_1 (CoFe ₂ O ₄)/mm	d_2 (SWCNTs)/mm	RL value/ dB	RL peak/ GHz
S1	2.4	1.0	-4.93	3.68
S2	2.4	1.1	-4.72	3.28
S3	2.4	1.2	-4.57	3.28
S4	2.7	1.8	-3.86	2.56
S5	2.8	1.8	-3.88	2.24
S6	2.9	1.8	-3.96	2.24

Notes: d_1 —Thickness of absorbing layer; d_2 —Thickness of matching layer; RL value—Best reflection loss value; RL peak—Frequency value under the best reflection loss value (similarly hereinafter).

表 2 图 7(a)模式下降低匹配层厚度后 SWCNTs-CoFe₂O₄
双层复合材料的微波吸收性能

Table 2 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe ₂ O ₄ double-layer composites after reducing the matching layer thickness in Fig. 7(a) mode		
d_1 (CoFe ₂ O ₄)/mm	d_2 (SWCNTs)/mm	RL value/dB
1.0	0.1	-33.39
1.2	0.1	-26.73
1.4	0.1	-41.22
1.6	0.1	-38.78
1.8	0.1	-30.02
2.0	0.1	-27.65
2.2	0.1	-30.92
2.4	0.1	-33.59
2.6	0.1	-32.60
2.8	0.1	-33.81
3.0	0.1	-28.67

表 3 图 7(b)模式下 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的
微波吸收性能

Table 3 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe ₂ O ₄ double-layer composites in Fig. 7(b) mode				
	d_1 (SWCNTs)/mm	d_2 (CoFe ₂ O ₄)/mm	RL value/ dB	RL peak/ GHz
S7	1.5	2.4	-38.60	11.80
S8	1.6	2.4	-43.85	9.84
S9	1.7	2.4	-30.69	8.96
S10	1.6	2.1	-25.40	12.30
S11	1.6	2.7	-28.05	11.30

看到,当匹配层降低到 0.1 mm 后,双层复合材料的反射损耗有了明显提升。并且,随着吸收层厚度的变化,反射损耗值依然保持在较高水平。对于这种性能的显著提升,主要是由于较薄的厚度避免了电磁波的直接反射,使尽可能多的电磁波进入吸收体内部。当电磁波进入吸收体后,材料本身的界面效应带来了单一材料所无法拥有的反射损耗^[23-24]。这种界面效应主要是界面极化和多层反射。另外,纯铁氧体与碳纳米管中较多的 Ni-Co 颗粒产生的自然共振和交换共振带来了较强的磁损耗,从而使电磁波能量得到衰减^[25-28]。

改变双层复合材料的匹配层和吸收层的组装模式,令 SWCNTs 作为吸收层、CoFe₂O₄ 作为匹配层,其组装示意图如图 7(b)所示。而后,对双层材料的不同层的厚度进行了几组匹配,得到了如表 3 所示的结果。S7~S9 为给定 L2 厚度、改变 L1 厚度的三组样品,S8、S10 和 S11 为给定 L1 厚度、改变 L2 厚度的三组样品。从表 3 可以看出,整体上,

对于 CoFe₂O₄ 作为匹配层的复合材料吸收体, 均有不错的反射损耗值, 其最强的反射损耗均低于 -20 dB, 并且对于 S8 样品, 最强反射损耗值为 -43.85 dB。当双层材料总厚度偏离 4 mm (S8) 时, 最强反射损耗值降低, 说明此种双层复合材料的理论最优厚度为 4 mm。

图 8(a) 为 S7~S9 样品的反射损耗值随频率的变化。S7~S9 样品的匹配层厚度为 2.4 mm, 吸收层则从 1.5~1.7 mm 进行调节。对于这三种组合, 其反射损耗值都处于不错的水平, 并且都拥有两个明显的损耗峰, 低于 -10 dB 的吸收带宽达到 7 GHz (8~15 GHz)。随着复合材料整体厚度的提升 (S7~S9), 损耗峰的位置明显向低频移动, 其有效带宽频率范围也向低频移动, 这种性质满足下式^[13]:

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (7)$$

式中: t_m 是材料厚度; c 是真空光速; f_m 是反射损耗极值对应频率。从式 (7) 可以看出, 随着厚度提

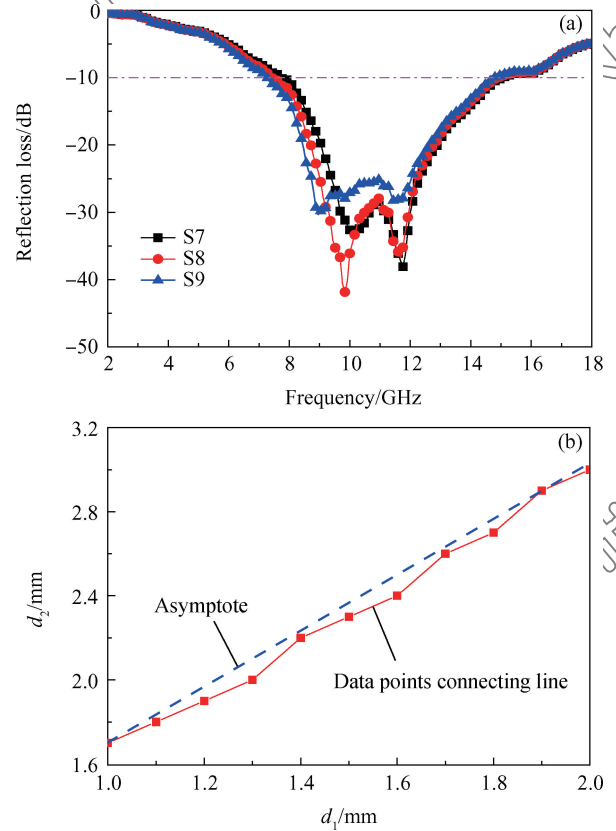


图 8 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料 S7~S9 反射损耗值(a)和 d_1 与 d_2 在最强反射损耗值时的对应关系(b)

Fig. 8 Reflection losses of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer material S7~S9(a) and relationship of d_1 and d_2 with the best reflection loss(b)

升, 其最大峰值对应频率向低频移动。对于以 CoFe₂O₄ 为匹配层、SWCNTs 为吸收层这种组合模式, 通过改变各层的厚度, 计算得出了 d_1 在 1~2 mm 变化取得最佳反射损耗时 d_2 的厚度值, 如表 4 所示。可以看出, 对应一直上升的 d_1 值, 其取得最佳反射损耗值时所对应的 d_2 值也相应上升, 并且其反射损耗最佳值并没有减弱, 一直处于较高水平, 最强反射损耗可达到 -61.13 dB。

表 4 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料最佳反射损耗下 d_1 与 d_2 各自厚度对比

Table 4 Thickness of d_1 and d_2 when samples possess best reflection loss		
d_1 (SWCNTs)/mm	d_2 (CoFe ₂ O ₄)/mm	RL value/dB
1.0	1.7	-38.74
1.1	1.8	-58.43
1.2	1.9	-50.07
1.3	2.0	-44.30
1.4	2.2	-53.93
1.5	2.3	-53.64
1.6	2.4	-43.85
1.7	2.6	-52.11
1.8	2.7	-61.13
1.9	2.9	-46.85
2.0	3.0	-57.94

图 8(b) 为 d_1 与 d_2 在最佳反射损耗值时的对应关系。随着 d_1 厚度的提升, 双层材料对应最佳反射损耗时的 d_2 厚度也与之对应, 其厚度基本处于一种线性上升关系。这说明对于双层复合材料, 其两种组分的厚度存在一定的线性关系, 在这样的线性关系下, 将会拥有最佳的反射损耗值, 若脱离了这种线性关系, 复合材料的反射损耗能力将会降低。双层复合材料的微波吸收性能不是依托于单独一种材料的变化, 而是双层材料的相互协同。

3 结 论

- (1) 单壁碳纳米管(SWCNTs)拥有较好的介电性能, CoFe₂O₄ 纳米颗粒则拥有较好的阻抗匹配。但这两种单一材料的微波吸收性能均表现很差。结合两种材料的优异性能, 将两种材料进行了双层组装, 获得了高吸收性能的 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料。
- (2) 当以 CoFe₂O₄ 作为匹配层、以 SWCNTs 作为吸收层时, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料拥有极佳的吸波性能。
- (3) SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料性能的

提升首先是由于匹配层材料高的阻抗匹配减少了入射电磁波的直接反射；其次， CoFe_2O_4 本身的自然共振与交换共振带来的磁损耗和 SWCNTs 优越的介电性能带来的电损耗的结合；最后，双层材料间的界面效应及 SWCNTs 构建的网状结构增加了电磁波在吸收体内部的反射，从而最终实现了电磁波能量的衰减。

(4) SWCNTs- CoFe_2O_4 双层复合材料是一种具有应用前景的微波吸收材料。

参考文献：

- [1] LV H, LIANG X, CHENG Y, et al. Coin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ CoFe_2O_4 core-shell composites with excellent electromagnetic absorption performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4744-4759.
- [2] LI G, SHENG L, YU L, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes and CoFe_2O_4 nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2019, 193: 153-159.
- [3] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [4] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6949-6956.
- [5] CHE R C, 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.
- [6] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 053115.
- [7] HE H, LUO F, QIAN N, et al. Improved microwave absorption and electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -poly(vinylidene fluoride) composites by incorporating reduced graphene oxides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(8): 085502.
- [8] LU M M, CAO W Q, SHI H L, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: Mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10540-10547.
- [9] 贺可强, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 单壁碳纳米管/六角铁氧体复合材料的微波吸收性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 112-116.
- [10] 王睿, 万怡灶, 何芳, 等. 碳纤维连续镀镍生产工艺及其屏蔽复合材料[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(5): 19-23.
- [11] WANG R, WAN Y Z, HE F, et al. Nickel-plated carbon fiber continuous production process and its shielding composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(5): 19-23 (in Chinese).
- [12] CHEN Y H, HUANG Z H, LU M M, et al. 3D Fe_3O_4 nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(24): 12621-12625.
- [13] LU M M, CAO M S, CHEN Y H, et al. Multiscale assembly of grape-like ferroferric oxide and carbon nanotubes: A smart absorber prototype varying temperature to tune intensities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19408-19415.
- [14] LIU P, NG V M H, YAO Z, et al. Microwave absorption properties of double-layer absorbers based on $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and reduced graphene oxide composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 570: 841-849.
- [15] MELVIN G J H, NI Q Q, NATSUKI T, et al. Ag/CNT nanocomposites and their single- and double-layer electromagnetic wave absorption properties[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 209: 383-388.
- [16] MIAO W, ZHAO X, MASATO O, et al. Carbon nanotubes grown on the surface of cathode deposit by arc discharge[J]. *Fullerenes Nanotubes & Carbon Nanostructures*, 1996, 4(5): 1027-1039.
- [17] YU L, CAO S, LIU Y, et al. Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrite synthesis in different atmospheres[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 301(1): 100-106.
- [18] KUZMANY H, PLANK W, HULMAN M, et al. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode[J]. *The European Physical Journal B*, 2001, 22(3): 307-320.
- [19] RAJENDRAN M, PULLAR R C, BHATTACHARYA A K, et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2001, 232(1-2): 71-83.
- [20] HASAR U C. A new microwave method based on transmis-

- sion scattering parameter measurements for simultaneous broadband and stable permittivity and permeability determination[J]. *Progress in Electromagnetics Research*, 2009, 93(4): 161-176.
- [20] LUUKKONEN O, MASLOVSKI S I, TRETYAKOV S A. A stepwise Nicolson-Ross-Weir-based material parameter extraction method[J]. *IEEE Antennas & Wireless Propagation Letters*, 2011, 10(4): 1295-1298.
- [21] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nano-capsules[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 053115.
- [22] WU F, XIA Y, WANG Y, et al. Two-step reduction of self-assembled three-dimensional (3D) reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO) nanocomposites for electromagnetic absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(47): 20307-20315.
- [23] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites [J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788-796.
- [24] SONG W L, CAO M S, HOU Z L, et al. High dielectric loss and its monotonic dependence of conducting-dominated multi-walled carbon nanotubes/silica nanocomposite on temperature ranging from 373 to 873 K in X-band[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(23): 233110.
- [25] XIANG J, LI J, ZHANG X, et al. Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nano-particles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 16905-16914.
- [26] JING L, WANG G, DUAN Y, et al. Synthesis and electromagnetic characteristics of the flake-shaped barium titanate powder[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 475(1): 862-868.
- [27] LIU J, CAO M S, LUO Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D Nets from nickel chains at elevated temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(34): 22615-22622.
- [28] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013, 65: 124-139.