

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.029

石墨烯复合材料在电磁领域的应用研究进展

王雯¹, 黄成亮¹, 郭宇¹, 宋宇华¹, 张颖异¹, 刘玉凤¹, 杜汶泽²

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 总装备部装甲兵驻济南地区军代室, 济南 250031)

摘要: 石墨烯以其独特的二维结构和优异的力学、电学、光学、热学性能成为材料领域的研究热点, 石墨烯复合材料是石墨烯应用领域中重要的研究方向。概括了国内外石墨烯复合材料在电磁波吸收及电磁屏蔽领域的应用研究进展, 并展望了未来石墨烯复合材料在此领域的发展趋势。

关键词: 石墨烯; 石墨烯复合材料; 微波吸收; 电磁屏蔽; 应用

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0143-04

Application Research Progress of Graphene Composites in Electromagnetic Fields

Wang Wen¹, Huang Chengliang¹, Guo Yu¹, Song Yuhua¹, Zhang Yingyi¹, Liu Yufeng¹, Du Wenzhe²

(1. CNGC Institute, Jinan 250031, China; 2. Jinan Regional Office of Armoured Force Military Representative Bureau, Jinan 250031, China)

Abstract: Graphene has become a hot research spot at home and abroad in recent years due to its unique two-dimensional structure and excellent mechanical, electrical, optical and thermal properties. Graphene composites is an important research direction in the area of graphene application. The application research progress in the microwave absorption and electromagnetic interference shielding fields of graphene composites were summarized. The developmental trend of graphene composites in the fields was expected.

Keywords: graphene; graphene composite; microwave absorption; electromagnetic interference shielding; application

石墨烯是单层碳原子紧密堆积而形成的一种超薄碳质新材料, 厚度只有 0.34 nm, 是目前世界上最薄的二维材料^[1-2]。自 2004 年英国曼彻斯特大学的物理学教授 A. Geim 和 K. Novoselov 等用机械剥离方法观测到单层石墨烯, 其独特的物理性能和在电子领域的潜在应用成为国际研究的热点, 并引起科学界新一轮“碳”热潮^[3-6]。

碳材料是电磁屏蔽和吸波材料研究的重要内容, 对于石墨、碳纤维、碳纳米管等材料的电磁屏蔽和吸收性能的研究已经相当广泛。然而, 作为一种新型碳材料的石墨烯具有纵横比、电导率和热导率高、比表面积大、密度低等特点, 其本征强度高达 130 GPa, 常温下的电子迁移率可达到 $15000 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, 是目前电阻率最小的材料。并且石墨烯具有室温量子霍尔效应和良好的铁磁性^[7-10], 与石墨、碳纤维、碳纳米管等材料相比, 拥有独特性能的石墨烯可以突破碳材料原有的局限, 成为一种新型有效的电磁屏蔽和微波吸收材料^[11-14]。因此, 以石墨烯为研究方向, 结合金属纳米材料或聚合物材料, 通过结构设计研制性能优异的石墨烯复合材料, 有望广泛应用于电磁波吸收及电磁屏蔽等民用及军事领域。笔者根据国内外学者的研究情况, 重点介绍石墨烯复合材料在电磁波吸收以及电磁屏蔽领域中的研究进展, 并对未来石墨烯复合材料的发展进行了展望。

1 石墨烯复合材料在电磁波吸收领域中的应用

随着无线电探测技术和探测手段的发展以及其它非可见光探测技术和各种反伪装技术的逐渐完善和应用, 传统武器装备的生存受到严峻的挑战。因此, 研制高效吸收雷达波的轻型材料是提高武器装备系统生存能力的有效途径之一, 是现代战争中最具有价值、最有效的战术突防手段。可见, 高性能轻型微波吸收材料研制及在武器装备中的应用至关重要。

二维片状的石墨烯具有高的比表面积 ($2630 \text{ m}^2 / \text{g}$)^[9] 以及特异的热、电传导功能, 对微波能产生较强的电损耗。与传统吸收剂相比, 石墨烯材料以其优异的电磁性能成为一种有效的新型微波吸收材料。传统的铁磁类吸收剂, 如 Fe, Ni, Co, Fe_3O_4 , Co_3O_4 等铁磁性纳米物质对电磁波具有较强的磁损耗。通过结构设计, 将石墨烯与此类纳米粒子复合后, 得到石墨烯片中镶嵌强吸收电磁波纳米磁性粒子结构的复合材料, 并且可实现对微波较强的介电损耗和磁损耗。此类复合材料将石墨烯与磁性纳米粒子的优异性能结合在一起, 有效提高了石墨烯材料的磁损耗, 并可显著提高我国吸

联系人: 王雯, 工程师, 博士, 主要从事新型碳材料的制备及应用方面的研究

收稿日期: 2015-06-22

波材料的多频谱兼容技术水平以及满足现代武器装备对于吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求,是一种极有发展前途的新型吸收剂^[15-19]。其吸波机制主要为对微波的电导损耗、多重散射、界面极化、畴壁共振、电子能级分裂等^[20]。目前,国内外均开展了石墨烯微波吸收特性的研究工作,但尚处于起步阶段。

方建军等^[21]采用化学还原液相悬浮氧化石墨法制备了石墨烯,并研究了石墨烯材料的微波吸收性能。研究表明,当吸波涂层厚度为1 mm时,在7 GHz左右反射率最大衰减值可达到-6.5 dB。为了提高石墨烯的电磁波吸收能力,将石墨烯进行亲水处理后,在石墨烯表面采用化学镀Ni的方法沉积纳米Ni颗粒。当石墨烯/Ni纳米复合材料的厚度为1.5 mm时,在12 GHz左右的最大反射损耗为-16.5 dB,并且在9.5~14.6 GHz频段范围内的反射损耗均低于-10 dB。李国显等^[22]探讨了液相沉积法制备石墨烯负载不同纳米磁性粒子复合材料的技术,通过微波辅助加热方法,采用水合肼还原氧化石墨和镍盐得到了石墨烯负载纳米Ni粒子复合材料,测试了复合材料的电磁参数,分析了其在2~18 GHz范围内的微波吸收性能。研究表明,Ni的引入可以增加石墨烯对电磁波的磁损耗,提高复合材料的微波吸收特性。涂层厚度为2.0 mm时,在16.3 GHz有最大反射损耗,其峰值可达到-34.4 dB,反射损耗低于-10 dB的有效吸收带宽达到3.9 GHz。后续的研究表明^[23],采用氧化还原法制备氧化石墨,经超声分散于水中,并在氧化石墨悬浮液中加入 Fe_3O_4 纳米粒子,利用水合肼作为还原剂,在家用微波炉中辐照反应,得到石墨烯/ Fe_3O_4 纳米复合材料。分析了复合材料在0.1~18 GHz频段内的电磁参数。当复合材料中石墨烯和 Fe_3O_4 纳米粒子的质量比达到10:1、吸收层厚度在2~2.5 mm之间时,复合材料在6.5~8.7 GHz频段范围内的反射损耗均小于-20 dB。通过调节 Fe_3O_4 粒子在复合材料中的质量比和吸收层厚度,可使其最大反射损耗的峰值达到-49.7 dB。巩艳秋等^[24]采用水热法和超声混合法制备了兼具介电损耗和磁损耗的石墨烯/钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)复合材料。经球磨和水热还原后,复合材料中石墨烯和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 均形成多层结构, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 附着在石墨烯片层上或片层之间,此结构有利于衰减电磁波。研究发现,石墨烯的含量对石墨烯/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合材料的微观组织形貌以及材料的电磁性能有较大影响。随着石墨烯含量的增加,复合材料的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力降低;同时,复合材料的反射损耗峰值降低,有效吸收带宽减小,且反射损耗吸收峰向低频段移动。当石墨烯质量分数为10%时,在12.74 GHz有反射损耗最大值,其峰值可达到-22.98 dB,反射损耗低于-10 dB的有效吸收带宽达

到4.26 GHz。Xu Huailiang等^[25]采用溶剂热法化学合成了石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料,分析了在2~18 GHz频段内复合材料的吸波性能。当涂层厚度为2.0 mm, Fe_3O_4 空心半球的质量分数为30%时,在12.9 GHz左右出现最大反射损耗峰,其峰值可达到-24 dB,且反射损耗小于-10 dB的有效吸收带宽达到4.9 GHz。通过比较分析纯石墨烯、石墨烯/ Fe_3O_4 空心半球以及石墨烯/ Fe_3O_4 实心球三种复合材料的反射损耗随频率变化的趋势可知,石墨烯/ Fe_3O_4 空心半球复合材料有较好的微波吸收能力, Fe_3O_4 空心半球的引入不仅可提高石墨烯复合材料对电磁波的吸收损耗,同时还能有效拓宽吸收频带。Zhang Dongdong等^[17]采用水热法制备了石墨烯/CdS纳米复合材料,其中CdS镶嵌在石墨烯薄片,颗粒尺寸为20~70 nm,并研究了其微波吸收性能。当涂层厚度为3.3 mm时,在9.95 GHz有最大反射损耗,其峰值可达到-48.4 dB,反射损耗低于-10 dB的有效带宽可达到6 dB。Liu Panbo等^[26]采用溶剂热法制备了石墨烯/聚苯胺/ Co_3O_4 三元纳米复合材料。研究表明, Co_3O_4 纳米粒子可以有效改善石墨烯/聚苯胺的微波吸收性能,当涂层厚度为3 mm时,在6.3 GHz有最大反射损耗,其峰值可达到-32.6 dB,在4.8~8 GHz频段范围内的反射损耗均低于-10 dB。在后续的研究^[16]中,进一步制备了石墨烯/聚吡咯/ NiFe_2O_4 三元纳米复合材料。 NiFe_2O_4 纳米颗粒的引入提高了石墨烯/聚吡咯的微波吸收性能,拓宽了有效吸收频带。当涂层厚度为1.75 mm时,反射损耗最大值可达到-44.7 dB,在12.6~17.3 GHz频带的反射损耗均低于-10 dB。

上述研究结果表明,磁性纳米材料的引入可以有效改善石墨烯的电磁性能,提高其微波吸收效果。必须从磁性材料的组分、磁性材料的结构以及复合材料的结构方面进一步研究,才能得到高性能的石墨烯磁性纳米粒子复合吸波材料。

2 石墨烯复合材料在电磁屏蔽领域中的应用

空中存在着各种波长和种类的电磁波,这些电磁波的存在会给电子通讯造成干扰,特别是在现代信息化战争条件下,电磁波的干扰和泄露可能会影响一场战争的胜负。采取有效措施,对特定电磁波进行屏蔽传输,减少有害电磁波对武器装备的侵袭,从而保证通讯的畅通至关重要^[27]。电磁屏蔽材料通过对电磁波在传输过程中的衰减实现屏蔽效果。其屏蔽效能主要由反射损耗、吸收损耗以及界面间的多重反射损耗三部分组成。金属材料作为传统的电磁屏蔽材料,存在着高密度、易腐蚀、不易加工等缺点^[28]。聚合物材料具有力学性能好、质量轻、可柔性化等特点,在很多领域开始逐步替代一些传统材料。将具有电磁屏蔽性能的材料加入到聚

合物材料中形成复合材料,是人们寻求新型电磁屏蔽材料的一种解决方法。目前,众多研究表明,向聚合物基体中引入石墨烯纳米材料,可显著改善材料的综合性能,提高复合材料的电磁屏蔽性能。此类复合材料主要是将吸收的电磁波能量转化为热能,从而起到电磁屏蔽的效果,电磁波的反射效能所起的作用较小^[29-33]。随着石墨烯材料制备工艺的日渐成熟,此类新型石墨烯纳米复合屏蔽材料已成为当今研究的热点。

S. T. Hisao 等^[27]使用十八烷基三甲基氯化铵对化学还原法制得的石墨烯进行表面修饰,将修饰后的石墨烯与聚氨基甲酸酯复合,制得一种具有电磁屏蔽特性的柔性复合材料。当石墨烯的质量分数为 7.7% 时,复合材料的电导率可达到 5.1 S/m,电磁屏蔽效能为 32 dB。Zhang Haobin 等^[30]采用熔融共混法将石墨烯与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 混合,利用 CO₂ 作为发泡剂,制备了 PMMA/石墨烯多孔泡沫复合材料。结果表明,当石墨烯体积分数达到 1.8% 时,在 X 波段 (8.2 ~ 12.4 GHz) 的反射损耗均在 13 ~ 19 dB 之间,对电磁波的屏蔽机制主要是吸收损耗。Chen Zongping 等^[31]采用化学气相沉积的方法在泡沫镍板的表面上生长高品质的石墨烯,并将聚二甲基硅氧烷覆盖在生长有石墨烯的泡沫镍板上,然后利用盐酸腐蚀掉金属镍基体板,形成多孔的石墨烯复合材料。采用此方法制备的石墨烯复合材料的密度仅为 0.06 g/cm³。并且在石墨烯质量分数小于 0.8% 的情况下,其最高屏蔽效能可达到 30 dB,在连续弯折 10 000 次后,其电磁屏蔽的效能基本保持不变。袁冰清等^[33]采用直流电弧放电法制备了高结晶性的石墨烯,利用乙醇助溶分散-压制法得到聚苯胺/石墨烯电磁屏蔽复合材料,分析了在 2 ~ 18 GHz 范围内,石墨烯和聚苯胺的含量对复合材料导电性和电磁屏蔽性能的影响。研究表明,复合材料的电导率随石墨烯含量的增加而增大。当石墨烯质量分数增加到 25% 时,复合材料的电导率达到 19.4 S/cm,其总屏蔽效能由 19.8 dB 增至 34.2 dB;并且复合材料的电磁屏蔽效能随着石墨烯含量的增加而增强,且在较高频率段,其屏蔽效能较强。分析其电磁屏蔽机制可知,聚苯胺/石墨烯复合材料的电磁屏蔽性能主要以电磁波吸收为主,占总屏蔽效能的 66% ~ 81%。Liang Jiajie 等^[34]采用化学氧化还原法制备了石墨烯,并将石墨烯加入到环氧树脂基体中,研究了在 8.2 ~ 12.4 GHz 频段范围内复合材料的电磁屏蔽性能。结果表明,环氧树脂/石墨烯复合材料具有较低的渗透阈值 (0.52%),当石墨烯质量分数增加至 15% 时,电磁屏蔽效能可以达到 21 dB,是一种有效的电磁辐射屏蔽材料。A. P. Singh^[35]等利用化学气相沉积法在 SiO₂ 基板上生长碳纳米管,并采用滴涂方式填充 Fe₃O₄ 磁性颗粒,然后在材料的上

下表面利用滴涂方式生成石墨烯薄膜,形成一种三明治网络结构的复合材料。经测试表征,在 12.4 ~ 18 GHz 内其电磁屏蔽效能大于 37 dB,具有优异的电磁屏蔽性能。

综合分析以上研究结果表明,在聚合物基体中添加石墨烯可以有效改善复合材料的电性能,提高其屏蔽效能。为了进一步提高复合材料的屏蔽性能,可以在聚合物基体中加入多组分材料,使石墨烯和聚合物材料之间形成导电网络,减少材料间的界面效应,进一步发挥石墨烯的电性能,增强复合材料的电磁屏蔽效果。

3 结语

作为新一代碳材料的石墨烯,不仅具有独特的物理结构和优异的力学、电磁性能,还具有良好的微波吸收性能,将其与磁性纳米粒子复合后可以得到一种兼具磁损耗和电损耗的新型吸收剂,可极大地提高石墨烯复合材料的微波吸收性能。因此,开展多功能石墨烯以及磁性片状石墨烯复合材料的研制,是未来新型吸收剂材料应用研究的重点。此外,在聚合物基体中引入石墨烯,不仅可提高复合材料的结构性能,并且能显著提高其电磁屏蔽性能。目前,国内外石墨烯复合材料在微波吸收和电磁屏蔽领域中的研究尚处于起步阶段,随着研究的深入,石墨烯复合材料将会在军事及民用领域中有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Dai Liming, et al. Small, 2012, 8:1 130-1 166.
- [2] Novoselov K S, et al. Nature, 2012, 490:192-200.
- [3] Singh V, et al. Progress in Materials Science, 2011, 56:1 178-1 271.
- [4] Zhao Yunhong, et al. Composites:Part A, 2015, 72:200-206.
- [5] Zhang Xinfeng, et al. Carbon, 2014, 66:201-209.
- [6] Jia Jingjing, et al. ACS Nano, 2014, 8(6):5 774-5 783.
- [7] Balandin A A, et al. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [8] Schadler L S, et al. Applied Physics Letters, 1998, 73(26):3 842-3 847.
- [9] Chae H K, et al. Nature, 2004, 427:523-527.
- [10] Weitz R T, et al. Nature Nanotechnol, 2010, 5:699-700.
- [11] Zhan Yingqing, et al. Materials Letters, 2011, 65:1 737-1 740.
- [12] Liu Panbo, et al. Materials Letters, 2013, 112:117-120.
- [13] Sun Xin, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(4):765-777.
- [14] Singh A P, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(10):3 581-3 593.
- [15] Ma Erlong, et al. Materials Letters, 2013, 91:209-212.
- [16] Liu Panbo, et al. Materials Letters, 2014, 120:143-146.
- [17] Zhang Dongdong, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589:378-383.
- [18] Liu Panbo, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 596:25-31.
- [19] Zheng Jing, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2014,

- 589:174-181.
- [20] Du Aijun, et al. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(8):894-899.
- [21] 方建军,等.无机材料学报,2011,26(5):467-471.
Fang Jianjun, et al. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(5):467-471.
- [22] 李国显,等.航空学报,2011,32(9):1 732-1 739.
Li Guoxian, et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(9):1 732-1 739.
- [23] 李国显.石墨烯/磁性纳米复合材料的制备及吸波性能[D].南京:南京航空航天大学,2012.
Li Guoxian. Synthesis and microwave absorbing properties of graphene / magnetic-particle nanocomposite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [24] 巩艳秋.石墨烯-钕铁氧体复合材料的制备及吸波性能[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
Gong Yanqiu. Preparation and microwave absorption properties of graphene-barium ferrite composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [25] Xu Huailiang, et al. Journal of Applied Physics, 2012, 111:07A522.
- [26] Liu Panbo, et al. Synthetic Metals, 2013, 177:89-93.
- [27] Hisao S T, et al. Carbon, 2013, 60:57-66.
- [28] Singh AP, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(10):3 581-3 593.
- [29] Jiang Guozhan, et al. Composites Part A, 2002, 33(5):745-751.
- [30] Zhang Haobin, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3:918-924.
- [31] Chen Zongping, et al. Advanced Materials, 2013, 25:1 296-1 300.
- [32] Chen Zongping, et al. Nature Materials, 2011, 10:424-428.
- [33] 袁冰清,等.复合材料学报,2013(1):22-26.
Yuan Bingqing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013(1):22-26.
- [34] Liang Jiajie, et al. Carbon, 2009, 47:922-925.
- [35] Singh A P, et al. Carbon, 2015, 85:79-88.

警惕生活中的仿瓷餐具危害

仿瓷餐具也叫密胺餐具,是目前一种在餐馆、家庭广泛使用的新型餐具。很多人家里都有,有的人专门用这种碗吃饺子、面条或是放调料,还有的家庭直接拿来给小孩吃饭用,因为它不怕摔坏,端起来不会烫手;而且有些外表图案很卡通,孩子们非常喜欢。但是它真的有这么好吗?

国际食品包装协会常务副会长董金狮与记者一道做了一个试验:

将超市和批发市场买的两种仿瓷碗,分别倒入温度超过 230℃ 的加热食用油,甲醛测试仪显示数据分别为 0.44, 1.99 mg/m³。而且碗底均出现类似于沸腾的状态,冒出气泡。根据国家规定居室内空气甲醛浓度 ≤ 0.08 mg/m³。

这两个餐具倒入热油后甲醛都严重超标。仿瓷是一种高分子材料,叫三聚氰胺-甲醛树脂,简称密胺树脂,它是无毒的,可以用于食品包装。一般来说,仿瓷餐具的耐温在 -30 ~ 120℃ 之间,而当油温超过 230℃ 时,已经远远超出了它的耐受温度,因此释放的甲醛超标。

现在市面上还有一种仿瓷,是用国家禁用的原料尿素甲醛树脂做成的。尿素甲醛树脂,耐温只有 80℃ 左右。批发市场上的仿瓷碗就是尿素甲醛树脂,所以同样的油温会释放出更多甲醛。

虽然仿瓷餐具中的三聚氰胺和甲醛含量很低,但在高温条件下,释放出来对人体是肯定有害的。

如何鉴别真假仿瓷碗? (1) 认场所。最好去大型商场或超市购买正规产品; (2) 看标签。碗底标签上有一个 QS 标志(企业食品生产许可); (3) 看价格。尿素甲醛树脂一般 5 000 元/t,而密胺树脂 14 500 元/t 左右。所以正规的仿瓷碗一般在 10 元左右,10 元以下基本为假货; (4) 挑颜色。目前在市场上卖的仿瓷碗颜色最鲜艳的或是最吸引人的,往往用的是尿醛树脂。

仿瓷碗买回后,在沸水里加醋煮 2 ~ 3 min,或常温下用

醋浸泡 2 h,不要长时间盛放酸性、油性、或碱性食物。

清洗密胺餐具时,要用柔软的布,最好不要使用百洁布、钢丝球、去污粉等,以免擦划餐具表面,造成有毒物质的污染。此外,需要引起警惕的是,即便是合格的密胺餐具,一旦出现掉色、发白、开裂现象也不要再使用。最好在使用 3 ~ 5 a 后进行更换。(工程塑料网)

西班牙公司推出两款新型高性能尼龙 3D 打印线材

近日,西班牙的 3D 打印线材厂商 My Mat 公司推出了两款新型的尼龙 3D 打印线材—Ultra Nylon 和 Soft Nylon。据了解,这两款线材不但拥有很高的强度和很好的通用性,而且可以避免一些常见的打印问题,比如翘边和弯曲,还能够极大地提升打印物体的机械性能。

Ultra Nylon 线材因为含有碳纤维成分,所以非常适合于打印对耐久性有很高要求的高温产品。使用它打印出的物体不仅拥有极佳的机械性能和对高温的耐受力,而且在外观上也非常优美。

My Mat 公司表示, Ultra Nylon 非常适合于重型制造领域,比如汽车、航空航天,以及 3D 打印无人机等等。它的最佳打印设置为: 0.4 mm 口径喷嘴 270℃,或更大口径喷嘴 250℃。

Soft Nylon 线材有着自然的白色,表面非常光滑,打印出的物体表面也很优美。它具备很高的耐磨性和弹性,在机械性能上也有所提升。此外在测试中,它还在带有普通漆的玻璃或镜子上表现出了很好的表面粘附性。

根据 My Mat 公司的建议, Soft Nylon 的最佳打印设温度 0.4 mm 口径喷嘴 270℃,或更大口径喷嘴低于 250℃。

由于具备很高的质量和很好的通用性,这两款尼龙线材均能够帮助使用者解决 3D 打印的一些常见问题。

除了推出新型的尼龙线材, My Mat 公司还提供有一项名为“点对点线材解决方案”的设计和生服务,可以根据客户的具体需求制造定制化的专用线材。(工程塑料网)