



可控制备阵列碳纳米管的几何特征及其吸波性能

万 胜^{1,2}, 徐 路^{1,2}, 冯青青², 倪庆清^{1,2}

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312000)

摘 要: 为获得具有稳定且优异电磁波吸收性能的碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)材料,采用磁控溅射、化学气相沉积两步法(Magnetron sputtering-Chemical vapor deposition, MS-CVD)制备了长度均一、几何特征可控的阵列 CNTs;通过原子力显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱仪和 X 射线光电子能谱对铁催化剂的形貌和阵列 CNTs 的形貌和结构进行了表征,采用矢量网络分析仪测定了阵列 CNTs 的电磁参数,并探讨了相关吸波机理。结果表明:以 100、150 W 和 200 W 的直流溅射功率溅射催化剂后,所制备的阵列 CNTs 密度分别为 2.5×10^9 、 6.4×10^9 根/cm² 和 1.21×10^{10} 根/cm²,平均曲率分别为 1.64×10^2 、 1.35×10^2 /m 和 0.53×10^2 /m,长度分别为 120、300 μ m 和 500 μ m,管壁数分别为 25、20 个和 13 个,管径分别为 29、25 nm 和 20 nm;当石蜡介质中阵列 CNTs 的质量分数仅为 0.5%、长度为 300 μ m 时,2.0 mm 的样品具有一43.16 dB 的最小反射损耗值,且有效吸收频宽为 3.3 GHz。该文可为阵列 CNTs 在电磁防护领域的应用研究提供一定的理论指导。

关键词: 磁控溅射;化学气相沉积;阵列碳纳米管;可控制备;吸波性能

中图分类号: TB32

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 05-0305-10

引文格式: 万胜,徐路,冯青青,等. 可控制备阵列碳纳米管的几何特征及其吸波性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(3):305-314.

Reference Format: WAN Sheng, XU Lu, FENG Qingqing, et al. Geometric characteristics and absorption performance of controllable arrayed carbon nanotubes[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(3): 305-314.

Geometric characteristics and absorption performance of controllable arrayed carbon nanotubes

WAN Sheng^{1,2}, XU Lu^{1,2}, FENG Qingqing², NI Qingqing^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology (Jianhu Laboratory), Shaoxing 312000, China)

Abstract: The arrayed carbon nanotubes (CNTs) with uniform length and controllable geometric characteristics were achieved by using a two-step method of magnetron sputtering and chemical vapor deposition (MS-CVD) to obtain materials of CNTs with stable and excellent electromagnetic wave absorption performance. The morphology of iron catalysts and the morphology and structure of arrayed CNTs were characterized by atomic force microscope, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The electromagnetic parameters of arrayed CNTs were measured by using a vector network analyzer, and the related absorption mechanisms were explored. It can be seen from the experimental results that the densities of the prepared arrayed CNTs were 2.5×10^9 /cm², 6.4×10^9 /cm², and 1.21×10^{10} /cm², the average curvatures were 1.64×10^2 /m, 1.35×10^2 /m, and 0.53×10^2 /m, the lengths were 120m, 300 μ m, and 500 μ m, their wall numbers were 25, 20, and 13, and their tube diameters were 29 nm, 25 nm, and 20 nm, respectively

收稿日期: 2024-04-15 网络出版日期: 2024-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(52073259)

作者简介: 万 胜(1996—),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事纳米材料方面的研究。

通信作者: 倪庆清, E-mail: nqq@zstu.edu.cn

when the direct-current sputtering power of the catalyst was 100 W, 150 W, and 200 W. The 2.0 mm samples showed the minimum reflection loss of -43.16 dB and the effective absorbing bandwidth was 3.3 GHz when the content of arrayed CNTs in a paraffin medium was 0.5% and the length of CNTs was 300 μm . This article provides some theoretical guidance for the application research of arrayed CNTs in electromagnetic protection.

Key words: magnetron sputtering; chemical vapor deposition; arrayed carbon nanotubes; controllable preparation; absorbing performance

0 引言

电子信息技术的高速发展给人们带来极大便利的同时,也带来了不可忽视的电磁波污染问题^[1-3]。电磁波吸收材料可高效吸收进入材料内部的电磁波,并将其转化为其他形式的能量,从而在一定程度上解决电磁波污染问题。He 等^[4]采用喷雾法制备了金属磁性微粉末包裹蜂窝夹层结构的电磁波吸收材料,该材料在 2.6~18.0 GHz 范围内反射损耗小于 -5 dB;陈康华等^[5]采用铝基板阳极氧化-电沉积法制备了磁性铁纳米线阵列吸波材料,当该材料吸波层厚度为几十微米时,最小反射损耗达到 -6.5 dB。该类金属材料存在密度大、易腐蚀以及吸波性能不佳等缺点。因此,设计制备具有轻量化、耐腐蚀等特点的新型高性能吸波材料已成为当下的研究热点^[6-7]。

碳纳米管(Carbon nanotubes,CNTs)具备低密度、高长径比、优异的导电性等优点,是一种理想的电磁波吸收材料^[8-9]。Chen 等^[10]以铁氧体镍(NiFe_2O_4)、长度小于 5 μm 的多壁 CNTs 与石蜡进行混合,制备出 CNTs/磁性氧化物复合材料,当 CNTs 质量分数为 10.0% 时,该复合材料在相同频率下吸波性能最佳。王建等^[11]将纳米四足形氧化锌和长度为 5~15 μm 的多壁 CNTs 进行混合,并以环氧树脂作为黏结剂制得吸波涂层材料,当 CNTs 质量分数达到 12.0% 时,该材料的最小反射损耗达到 -23.07 dB,有效吸收频宽达到 5.0 GHz。Jiang 等^[12]采用原位聚合法,将平均长度为 20 μm 的 CNTs 分散在聚酰亚胺溶液中,合成了聚酰亚胺/CNTs 复合薄膜,当 CNTs 质量分数为 6.0% 时,该薄膜达到最小反射损耗 -18.62 dB。鉴于制备的 CNTs 存在长度等几何特征均一性不足的问题,尽管已有关于以短 CNTs(<50 μm)为原料的吸波材料的研究成果,但 CNTs 吸波材料仍面临着性能稳定性欠佳的挑战;另外,短 CNTs 在吸波材料中所需含量较高,极易引发团聚现象,使得 CNTs 吸波材料性能无法达到预期效果^[13-14]。

为了获得具有稳定且优异电磁波吸收性能的 CNTs 材料,本文通过磁控溅射以及化学气相沉积两步法(Magnetron sputtering-Chemical vapor deposition, MS-CVD)制备长度均一、几何特征可控的阵列 CNTs。通过原子力显微镜表征催化剂的形貌与分布,采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜测试表征阵列 CNTs 形貌与物理结构,采用拉曼光谱和 X 射线光电子能谱进行 CNTs 的化学结构分析,并通过矢量网络分析仪测试阵列 CNTs 的电磁参数,探究不同催化剂直流溅射功率对阵列 CNTs 几何特征的影响,并研究阵列 CNTs 几何特征与电磁波吸收性能之间的构效关系,以制备在 0.5% 低质量分数下具有高效电磁波吸收性能的 CNTs 吸波材料。本文为阵列 CNTs 的可控制备及其在电磁防护领域的相关应用提供了理论依据和数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

1.1.1 实验材料

硅片(单面抛光,含 200 nm 氧化膜)购自上海立晶电子有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;氧气(O_2 , 纯度 99.999%)、乙烯(C_2H_4 , 纯度 99.95%)、氢气(H_2 , 纯度 99.999%)和氩气(Ar, 纯度 99.999%)购自上海浦江特种气体有限公司。

1.1.2 实验仪器

超声波清洗器(KQ-250DE, 昆山超声仪器有限公司);高真空磁控溅射设备(VCT300 升级版, 沈阳鹏程真空技术有限责任公司);质量流量控制器(D07-19B, 北京七星华创流量计有限公司);质量流量控制仪(D08-3F, 北京七星华创流量计有限公司);双温区管式炉(TL1200-1200 50 \times 600, 南京博运通仪器科技有限公司)和真空烘箱(DZF-6050, 上海多禾试验设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 缓冲层和催化剂的制备

采用磁控溅射工艺在硅基底(含 200 nm 氧化

层)上溅射氧化铝缓冲层和铁催化剂薄膜,具体流程如下:

a)对硅片表面进行清洁。将硅片放入超声波清洗器中,在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液的浸泡下超声清洗 15 min 并烘干。

b)通过 Ar 辉光放电对硅片进行再次清洁。首先将洁净的硅片装载到磁控溅射设备的真空室中,进行抽真空操作,待腔室内压力达到 7×10^{-4} Pa 后,通入 25 sccm 的高纯 Ar 作为溅射气体。之后打开托盘遮挡板,并将偏压电源调至 750 W,进行持续 30 min 的辉光放电清洁。

c)在硅片的清洁工作完成之后,开始进行氧化铝缓冲层的镀膜操作。首先抽真空使腔室内压力达到 7×10^{-4} Pa 以下。随后打开加热电源,升高托盘温度至 500 $^{\circ}\text{C}$ 以活化预溅射基底表面。然后分别通入 25 sccm 的溅射气体 Ar 和 3 sccm 的反应气体 O_2 。最后将射频电源和偏压电源功率分别调整至 100 W 和 120 W,并打开托盘挡板以及 Al 靶材挡板溅射 1 h,以形成氧化铝缓冲层。

d)进行铁催化剂的溅射。再次抽真空,使腔室内压力达到 7×10^{-4} Pa 以下后,通入 25 sccm 的溅射气体 Ar。在 100、150 W 和 200 W 的直流电源功率、120 W 的偏压电源功率下打开托盘挡板以及 Fe 靶材挡板,在缓冲层的基础上进行催化剂溅射 10 s,最终得到 3 种不同直流溅射功率下的催化剂试样。

1.2.2 阵列 CNTs 的制备

在化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 系统中进行阵列 CNTs 的制备。

a)进行实验前准备工作。将涂有缓冲层和催化剂层的硅片装入一个小石英舟中,推至具有一英寸内径的石英管中心位置,并设置管式炉升温 and 降温程序。

b)升温及催化剂退火处理。注入 Ar (200 sccm) 作为保护气体,并以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热管式炉到 CNTs 的生长温度 750 $^{\circ}\text{C}$ 。之后通入 H_2 (80 sccm),退火处理 10 min。

c)阵列 CNTs 的生长。将碳源气体 C_2H_4 (180 sccm) 注入管式炉中,并通过 Ar (70 sccm) 将水蒸气以连续鼓泡的方式输入管式炉内,生长过程持续 30 min。

d)降温并取出样品。关闭 H_2 和 C_2H_4 气体,待管式炉温度降至室温即可取出样品。经过 CVD 工艺,100、150 W 和 200 W 3 种不同功率下制备出的催化剂试样生长成长度约为 100、300 μm 和 500 μm 不同长度的阵列 CNTs。由于阵列 CNTs 长度存在一定的波动,本文将长度范围在 80~120、280~320 μm 以及 480~520 μm 的 CNTs 记为 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500。

1.3 测试与表征

采用原子力显微镜、场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜对铁催化剂以及阵列的形貌和物理结构进行观察,并通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜图对阵列 CNTs 的几何特征量进行测量和统计。利用拉曼衍射仪和 X 射线光电子能谱仪对 CNTs 进行化学结构分析。通过矢量网络分析仪对试样进行电磁参数测试,测试频率为 2~18 GHz,方法如下:分别将 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 以质量分数 0.5% 与 120 mg 石蜡进行混合后,通过模具制备成内径 3 mm、外径 7 mm 的同轴环。

2 结果与讨论

2.1 催化剂以及阵列 CNTs 的微观形貌分析

铁催化剂是影响阵列 CNTs 生长的重要因素,其密度和粒径决定了阵列 CNTs 的密度、长度、直径和管壁数等几何特征参数^[15]。图 1 为退火前硅基底表面的 AFM 图。从图 1 可见:基底表面存在细微的颗粒状物质,这是溅射在基底表面的铁催化剂被空气氧化而形成的氧化铁颗粒;随着直流溅射功率的提升,氧化铁颗粒的数量增加并且分布逐渐集中,这表明直流溅射功率与溅射的氧化铁颗粒密度呈正相关。

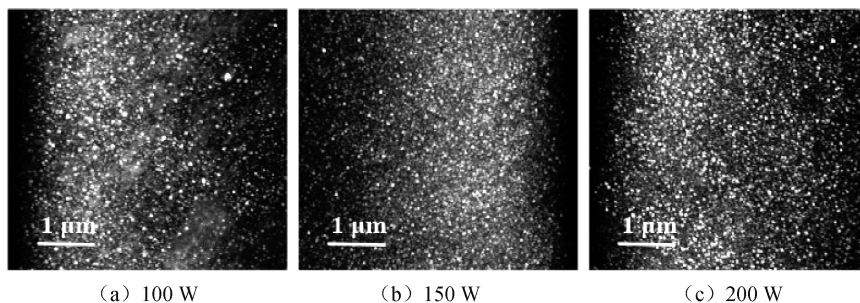


图 1 退火前不同溅射功率下基底表面的催化剂的 AFM 图

图 2 为退火后基底表面的 AFM 图。图 2 表明:在退火过程中氧化铁颗粒被 H_2 还原,并聚集形成一个个孤立且分布均匀的“铁岛”;以 100 W 的直流溅射功率涂敷铁催化剂时,催化剂铁岛粒径约为 100 nm(图 2(a));当催化剂直流溅射功率为 200 W 时,铁岛粒径为 30~40 nm(图 2(c));随着功率从 100 W 提高 200 W,硅片上“铁岛”的空间分布逐渐

密集,并且单个“铁岛”的尺寸变得更加精细,这表明高直流溅射功率下形成的铁催化剂具备高密度、小粒径的特点。众所周知,高密度催化剂易于生长高密度 CNTs,而催化剂粒径的降低则有利于高长度、低管径和少壁数的高质量 CNTs 的生产^[16]。因此,以高直流溅射功率的催化剂样品生长的阵列 CNTs,具备高密度、高长度、低管径和少壁数特性。

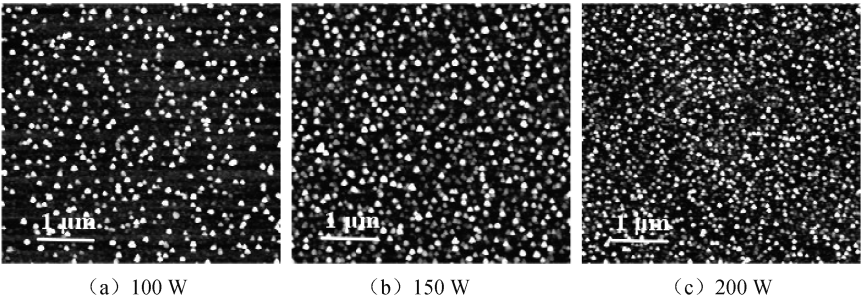


图 2 退火后不同溅射功率下基底表面的催化剂的 AFM 图

以 C_2H_4 为碳源,采用 CVD 法在直流溅射功率为 100、150 W 和 200 W 的催化剂样品上生长的 3 种阵列 CNTs 的 SEM 图如图 3 所示,在催化剂直流溅射功率为 100、150 W 和 200 W 时,生长出的 CNTs 长度分别为 120、300 μm 和 500 μm 。阵列长度的差异源自阵列 CNTs 不同生长模式,生长模式则会受到催化剂粒径的影响。相关研究表明,阵列 CNTs 在生长时顶端生长模式和底端生长模式同时存在,高阵列 CNTs 主要以顶端模式生长^[17]。由于 100 nm 的大粒径铁岛与基底接触面积大,强黏附力

使得 C_2H_4 分解的碳原子簇在铁岛表面生长时难以将其顶起,此时阵列 CNTs 主要以底端模式生长,催化剂活性较低,故 100 W 直流溅射功率的催化剂样品生长的阵列 CNTs 长度仅为 120 μm (图 3(a));而 30~40 nm 的小粒径铁岛与基底接触面积小,较弱的黏附力使得生长过程中碳原子簇将铁岛颗粒顶起,阵列 CNTs 主要以顶端模式生长,而催化剂摆脱了基底的影响使得阵列 CNTs 能够沿着垂直向上的方向持续生长,因而 200 W 功率的催化剂样品生长的阵列 CNTs 长度达到 500 μm (图 3(g))。

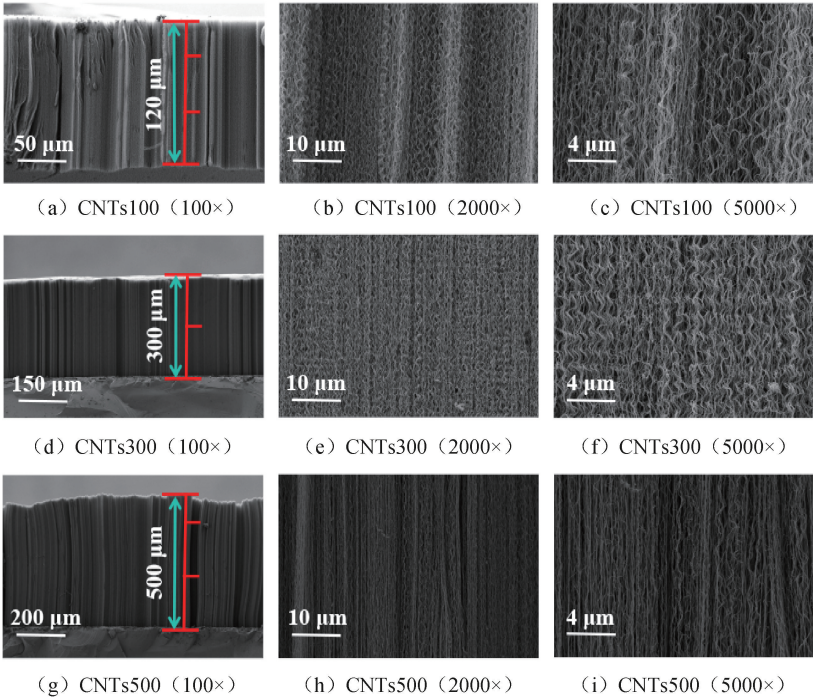


图 3 3 种阵列的 100、2000 倍和 5000 倍 SEM 图

从图 3 可知:阵列 CNTs 分布均匀,取向一致,相同长度 CNTs 的弯曲程度相近,这表明其密度和曲率相对均一;随着长度的增加,阵列 CNTs 的分布更加密集且弯曲程度降低(图 3(c)、图 3(f)和图 3(i)),这表明阵列 CNTs 长度的增加伴随着其密度提高和曲率下降。铁岛颗粒密度的提高是阵列 CNTs 密度提高的主要原因,并且由于相邻 CNTs 之间的相互作用,CNTs 垂直阵列的密度影响阵列 CNTs 的弯曲度,

阵列弯曲度随着密度的增加而线性增大^[18]。为进一步分析单根纳米管的微观结构,采用透射电子显微镜观察其图像,结果如图 4 所示。由图 4 可知:随着 CNTs 长度的增加,其管径降低、管壁数减少,在顶端或底端生长模式中,纳米管总是以小于催化剂直径的管径顶起或沿着催化剂向上生长,因而 CNTs 管径降低和管壁数减少的根本原因在于铁颗粒粒径的降低^[17,19]。

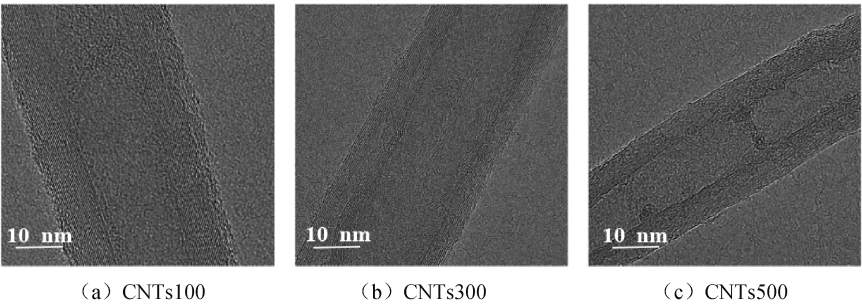


图 4 3 种阵列的 TEM 图

表 1 为催化剂直流溅射功率与相应条件下生长的阵列 CNTs 的几何特征量。表 1 显示:CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的平均曲率分别为 1.64×10^2 、 $1.35\times10^2/\text{m}$ 和 $0.53\times10^2/\text{m}$,低长度的阵列 CNTs 具备高曲率的特性,高曲率可以增加入射电磁波与 CNTs 的接触,延长入射电磁波传播路径,进而提升其电磁波损耗能力;3 种阵列 CNTs 的面积密度分别为 2.5×10^9 、 6.4×10^9 根/

cm^2 和 1.21×10^{10} 根/ cm^2 。通过观察透射电镜图像,可以得到 CNTs 的管壁数和管径大小。从图 4 和表 1 可知:CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的管壁数分别为 25、20 个和 13 个,管壁数量是影响 CNTs 吸波性能的重要因素,多的管壁数将会增加 CNTs 内部的界面极化弛豫现象,从而提升其电磁波损耗能力;同时,3 种 CNTs 的管径分别为 29、25 nm 和 20 nm。

表 1 3 种磁控溅射直流溅射功率下的阵列 CNTs 的几何特征量

3 种磁控溅射催化剂 直流溅射功率/W	阵列密度/ (根·cm ⁻²)	CNTs 曲率/ m ⁻¹	CNTs 管 壁数/个	CNTs 直径/ nm	CNTs 长度/ μm
100	2.5×10^9	1.64×10^2	25	29	120
150	6.4×10^9	1.35×10^2	20	25	300
200	1.21×10^{10}	0.53×10^2	13	20	500

2.2 阵列 CNTs 的拉曼光谱分析

通过拉曼光谱分析阵列 CNTs 的化学结构以及排列密度,结果如图 5 所示。由图 5 可知:CNTs 试样在 1337 、 1571 cm^{-1} 和 2681 cm^{-1} 处呈现特征峰,分别对应碳材料的 D 峰、G 峰和 2D 峰,其中:D 峰表示阵列的缺陷程度,G 峰表示阵列的结晶度,2D 峰表示石墨烯层厚度^[20]。D 峰和 G 峰强度的比值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$)表示其缺陷程度的变化,2D 峰和 G 峰强度的比值($I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$)则表示石墨烯层密集程度的变化。

表 2 为 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的拉曼强峰比值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 和 $I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$)表。结合表 2 和图 5

可知:伴随着阵列长度从 $120\text{ }\mu\text{m}$ 上升 $500\text{ }\mu\text{m}$,阵列 CNTs 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值从 $120\text{ }\mu\text{m}$ 时的 0.73 下降到 0.62,这表明阵列长度与 CNTs 的缺陷程度呈负相关,而对于吸波材料,缺陷的存在有助于产生偶极子极化损耗; $I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值从 0.60 增加到 0.69,表明长度增加的同时伴随着阵列密度增加,这与前述 SEM 图得出的结论相吻合。

表 2 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的拉曼强峰比值

长度/μm	$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$	$I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$
120	0.73	0.60
300	0.70	0.64
500	0.62	0.69

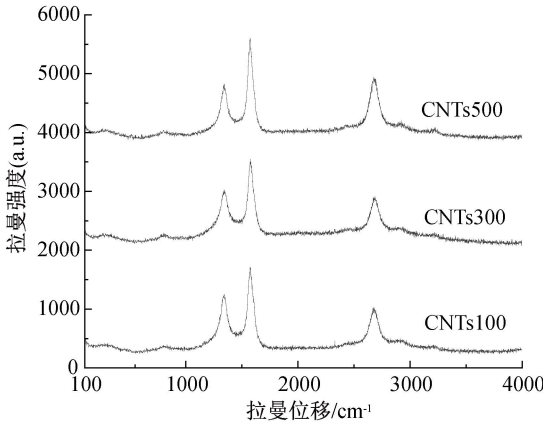


图 5 3 种阵列的拉曼谱图

2.3 阵列 CNTs 的 XPS 分析

阵列 CNTs 的 XPS 谱图如图 6 所示。由图 6 可知:在 285 eV 处可以观察到强 C 1s 峰,这是由光电子产生的 CNTs 典型碳峰^[21];此外,在 533 eV 处也出现了低强度的 O 1s 峰,文献[22]认为这是 CNTs 合成过程中产生的氧污染造成的。C 1s 峰和 O 1s 峰比值(C_C/C_O)的变化表示 CNTs 中 C 元素和 O 元素含量比例的变化。从 XPS 曲线可以看出,伴随着阵列长度从 120 μm 增加到 300 μm 和 500 μm ,XPS 图像上 C_C/C_O 比值从 8.29 下降到 7.51 和 7.16。本文推测,高密度和超高长度阵列 CNTs 可以防止外部环境中的氧原子进入阵列内部,这是氧污染减少的原因。这也和拉曼图像得出的结论一致。

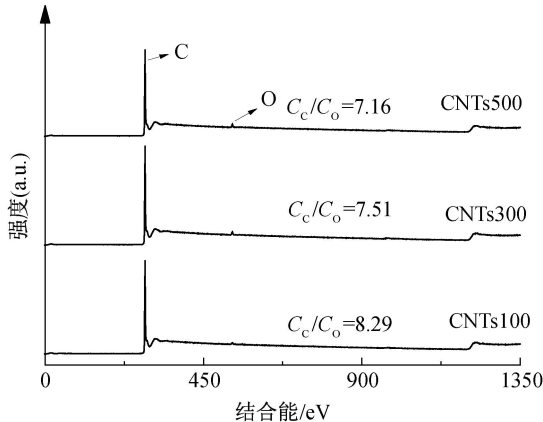


图 6 3 种阵列的 XPS 谱图

2.4 阵列 CNTs 的吸波性能分析

评价试样的反射损耗 L_r ,一般通过传输线理论公式进行计算,如式(1)~(2):

$$L_r(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \quad (1)$$

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

其中: Z_0 为自由空间的特征阻抗, Z_{in} 为材料阻抗, ϵ_r 为复介电常数,而 μ_r 为复磁导率。 f 为电磁波频率,Hz; d 为材料的厚度,m; c 为自由空间中的光速,m/s。

通过上述公式可计算出材料的反射损耗^[23-24]。图 7(a)~(c) 显示了质量分数 0.5% 的 3 种阵列 CNTs 在 2~18 GHz 频率范围内的反射损耗图像。图 7 表明:相比 CNTs100 和 CNTs500,CNTs300 表现出优异的吸波性能,在厚度仅为 2.0 mm 且频率为 17.4 GHz 时,其最大反射损耗达到 -43.16 dB,可以实现 99.99% 以上的电磁波吸收,同时在此条件下对应的有效吸收频宽达到 3.3 GHz (小于 -10 dB)。

2.5 阵列 CNTs 的电磁参数分析

CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的复介电常数的实部和虚部如图 8(a)~(b) 所示。图 8(a)~(b) 显示:在 14.0~18.0 GHz 范围内,CNTs100 和 CNTs300 的 ϵ' 值和 ϵ'' 值相近,与 CNTs500 的 ϵ' 值和 ϵ'' 值相差较大。由石蜡包裹的阵列 CNTs 可以看成由 CNTs 之间形成的微电容器组合而成的多电容器模型:随着长度的增加,CNTs 数量降低,这增加了由 CNTs 组成的极板的平均距离,导致微型电容器电容值的减少,即储存电荷的能力减弱,因而 CNTs500 的 ϵ' 值相对较小;由于高长度的 CNTs 提高了试样内载流子迁移的密度,促进了 CNTs 内部的电荷转移,从而提高了电导率,故 CNTs500 的 ϵ'' 值相对较大。在导电性较好的高长度 CNTs 网络中,电荷载流子可以在交变场的每半个周期中找到更多的平均自由路径,从而导致了更高的能量耗散^[25-27]。随着频率的增加各试样的 ϵ' 值和 ϵ'' 值呈现下降趋势,这可能是由于交变电场下偶极子极化频率滞后于电场频率所引发的频散效应^[28]。图 8(c) 为 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的介电损耗角正切值,在 14.0~18.0 GHz 范围内,CNTs500 拥有相对较高的介电损耗能力;过高的介电性能也可能对材料的电磁波吸收性能造成不利影响。

在电磁波损耗过程中,材料中的各类极化、弛豫现象起主要作用。对于介电损耗而言,德拜弛豫起主要作用^[29]。德拜弛豫主要过程如下:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j2\pi f \tau} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

其中: ϵ_r 是复介电常数, ϵ' 和 ϵ'' 分别是介电常数实部和介电常数虚部, ϵ_s 和 ϵ_∞ 为静态介电常数和相对介电常数,而 f 和 τ 则是频率和极化弛豫时间。 ϵ' 和 ϵ'' 可以表示为:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \tag{4}$$

$$\epsilon'' = \frac{2\pi f \tau (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \tag{5}$$

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2}\right)^2 \tag{6}$$

由 ϵ' 和 ϵ'' 组成的曲线中出现的半圆称为 Cole-Cole 半圆。

因此,可推导出 ϵ' 和 ϵ'' 的关系:

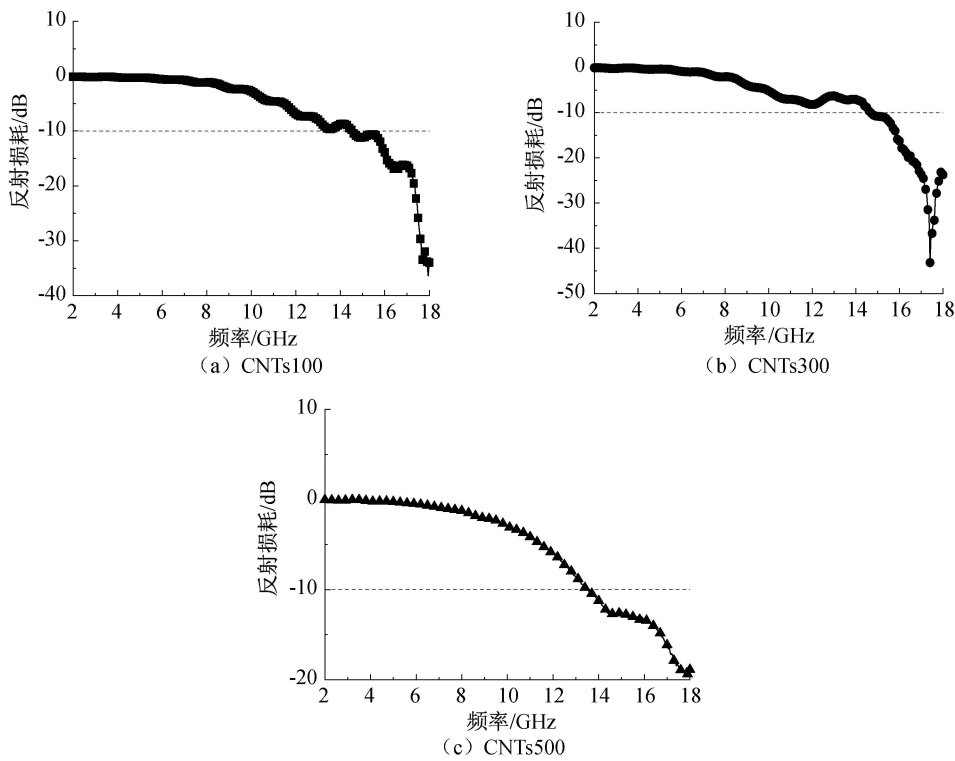


图 7 3 种阵列 CNTs 在 2.0 mm 厚度下的反射损耗图

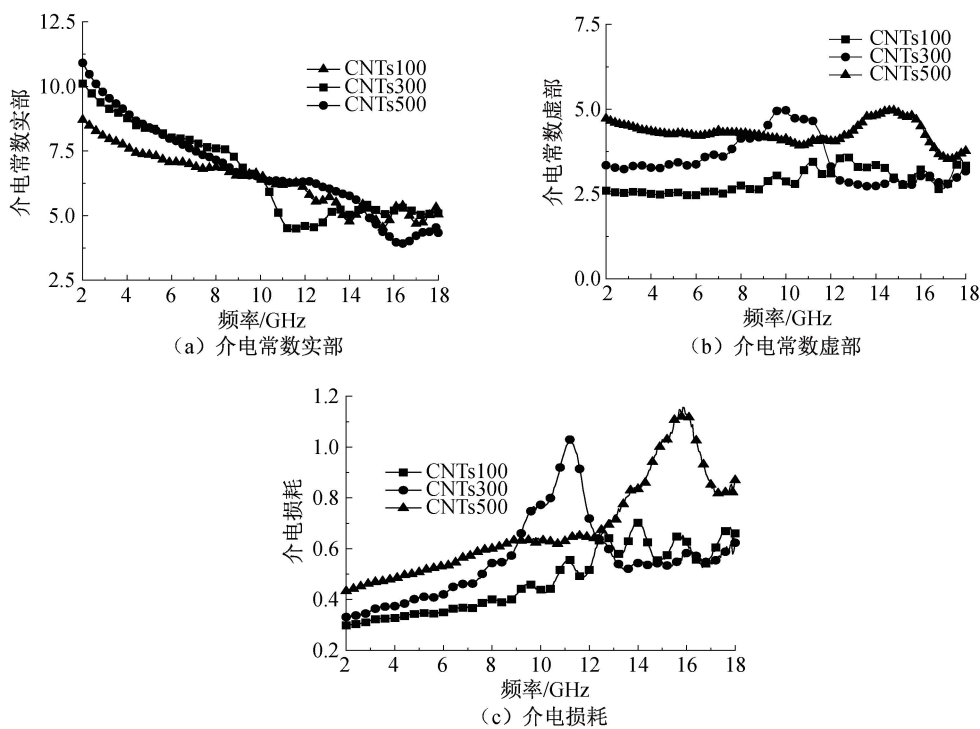


图 8 3 种阵列 CNTs 的介电参数

图 9 为 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的 Cole-Cole 曲线。图 9 显示: CNTs100 有 3 个半圆, CNTs300 存在 7 个扭曲程度较高的半圆, CNTs500 存在 5 个半圆, 这些半圆对应着德拜弛豫过程, 它们的存在部分源于一定曲率下入射电磁波在 CNTs 的管壁与管壁之间产生的界面极化现象以及 CNTs

的管壁和石蜡之间产生的弱界面极化现象; CNTs100 和 CNTs300 中可以观察到较多的类半圆形, 这是由于 CNTs 结构中缺陷过多而引起的偶极子极化现象; Cole-Cole 曲线的拖尾现象则是由于 CNTs 相互重叠引起的传导损耗。

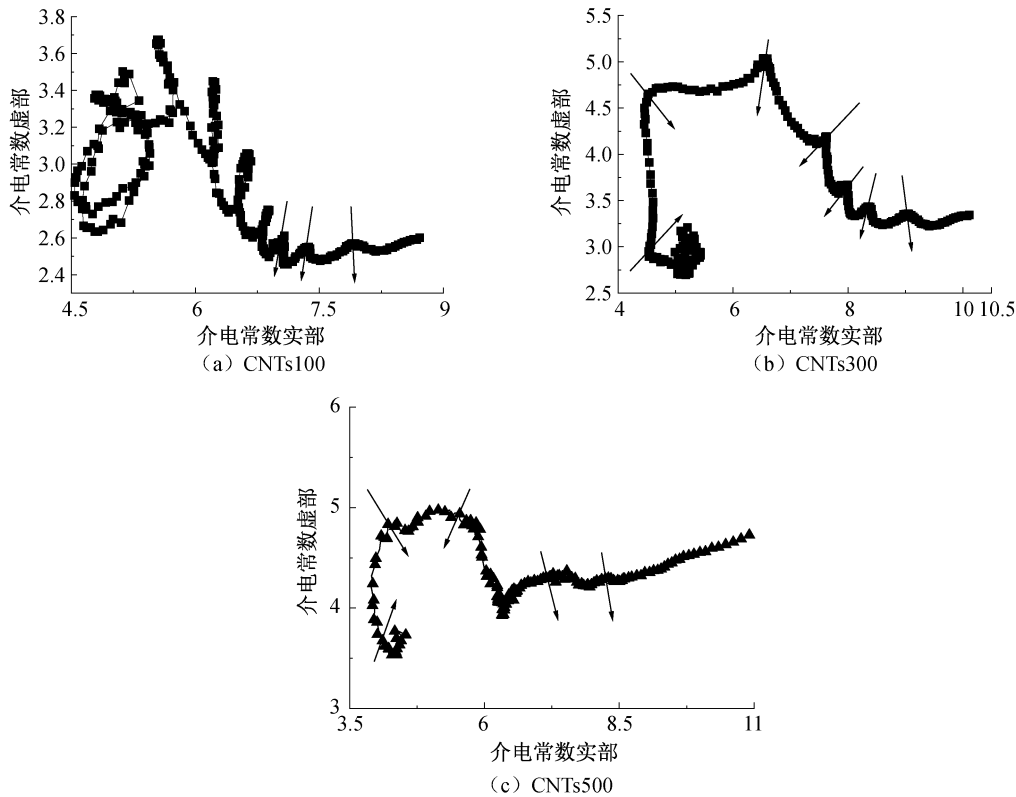


图 9 3 种阵列 CNTs 的 Cole-Cole 曲线

衰减因子是评价材料吸波性能的重要因素之一。基于传输线理论, 衰减因子^[30]可用于表征材料对电磁波的损耗能力, 如式 (7):

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{c} \pi f \sqrt{(\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu') + \sqrt{(\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu')^2 + (\epsilon''\mu' - \epsilon'\mu'')^2}} \quad (7)$$

其中: α 是材料的衰减因子, f 是频率, ϵ' 、 ϵ'' 、 μ' 和 μ'' 分别为材料的介电实部、介电虚部、磁导实部和磁导虚部。良好的衰减因子表示进入试样内部的电磁波可以更好地被衰减。图 10(a) 是 2~18 GHz 频率范围内试样的衰减因子曲线, 在 14.0~18.0 GHz 范围内 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 的衰减因子达到 170~290, 这表明 3 种 CNTs 都有较好的电磁波衰减能力。

除衰减因子之外, 阻抗匹配性能是决定试样吸波性能的关键因素^[31-33]。当电磁波达到材料表面时, 一部分电磁波会进入材料内部, 另一部分会被反

射掉, 理想的吸波材料会完全吸收入射的电磁波。单层吸波材料的归一化阻抗如式 (8):

$$Z = |Z_{in} - Z_0| \quad (8)$$

其中: Z 为归一化阻抗值, Z_{in} 为吸波材料的阻抗匹配值, Z_0 为自由空间的阻抗匹配值。归一化阻抗值越接近 1, 则表示材料的阻抗值和空间的阻抗值越接近。图 10(b) 为质量分数 0.5% 的 CNTs100、CNTs300 和 CNTs500 阻抗匹配图。由图 10(b) 可知: 在 14.0~18.0 GHz 范围内, CNTs100 和 CNTs500 的阻抗匹配值偏离 1 较远, 阻抗匹配性能较差, 入射电磁波无法有效地进入材料内部, 因而 CNTs100 和 CNTs500 吸波性能较差; CNTs300 的阻抗匹配在此范围内更靠近 1, 表明其阻抗匹配性能更佳, 入射电磁波能够有效地进入 CNTs300 试样内部并通过各种损耗机制被转化为其他形式的能量。综合考虑 3 种材料的衰减因子和阻抗匹配性能, 可知 CNTs300 具备较好的电磁波吸收能力。

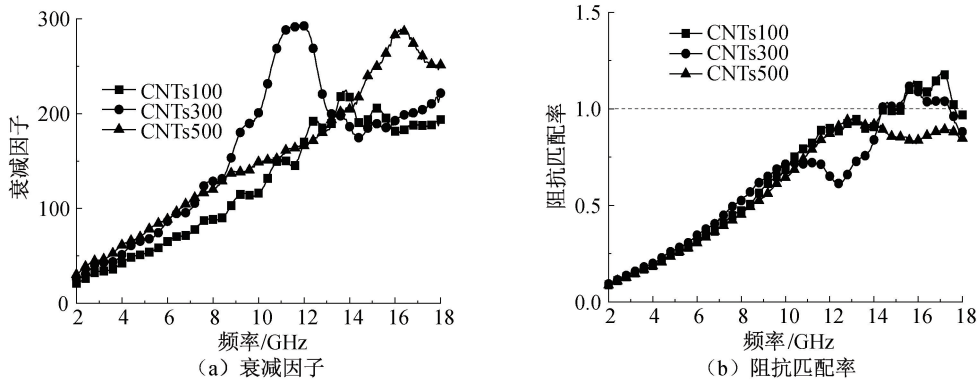


图 10 3 种阵列 CNTs 的衰减因子和阻抗匹配率

3 结 论

为制备高性能 CNTs 吸波材料,本文以磁控溅射和化学气相沉积两步法制备具有不同几何特征的阵列 CNTs,用纯阵列 CNTs 作为吸波材料测试其性能,并分析长度等几何特征对其吸波性能的影响。主要结论如下:

a)高直流溅射功率使催化剂具备高密度的特点,生长出的阵列 CNTs 受此影响具备高密度和低曲率的特性。当直流溅射功率 100、150 W 和 200 W 时,阵列 CNTs 密度分别为 2.5×10^9 、 6.4×10^9 根/ cm^2 和 1.21×10^{10} 根/ cm^2 ;阵列 CNTs 平均曲率分别为 1.64×10^2 、 $1.35 \times 10^2/\text{m}$ 和 $0.53 \times 10^2/\text{m}$ 。

b)高直流溅射功率下的催化剂粒径较小,而小粒径催化剂使阵列 CNTs 更多以顶端模式生长,阵列 CNTs 具备高长度、少管壁数以及低管径的特性。在 100、150 W 和 200 W 直流溅射功率下,阵列 CNTs 长度分别为 120、300 μm 和 500 μm ;管壁数分别为 25、20 和 13;管径分别为 29、25 nm 和 20 nm。

c)300 μm 长度的阵列 CNTs 在 0.5% 低质量分数下拥有优异的吸波性能。其较好的吸波性能主要归因于阵列 CNTs 与其多管壁结构形成的良好阻抗匹配特性和多重极化协同效应。当厚度为 2.0 mm 时,在 17.4 GHz 频率下最小反射损耗达到 -43.16 dB,并且有效吸收频宽达到 3.3 GHz。

综上所述,本文制备的阵列 CNTs 长度均一、几何特征可控,作为吸波材料以较低的含量即可实现稳定的高吸波性能。本文可为高性能 CNTs 吸波材料开发提供新思路。

参考文献:

[1] Han M K, Gogotsi Y. Perspectives for electromagnetic radiation

protection with MXenes[J]. Carbon, 2023, 204: 17-25.

[2] Yan K D, Xu L. Electrospun composite nanofiber membranes for electromagnetic protection [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(5):4615-4629.

[3] Wang M Q, Shu J C, Wan X, et al. Thermally derived hierarchical nanoplates for electromagnetic protection and waste energy recovery device[J]. Small, 2023, 19(43): e2303186.

[4] He Y F, Gong R Z, Cao H, et al. Preparation and microwave absorption properties of metal magnetic micropowder-coated honeycomb sandwich structures[J]. Smart Material Structures, 2007, 16(5): 1501-1505.

[5] 陈康华, 范令强, 李金偏, 等. 铝基磁性铁纳米线阵列吸波材料的制备与吸波性能[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1386-1388.

[6] Xia Q S, Han Z, Zhang Z C, et al. High temperature microwave absorbing materials [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(14): 4552-4569.

[7] Zeng X J, Cheng X Y, Yu R H, et al. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers[J]. Carbon, 2020, 168: 606-623.

[8] Chen X J, Liu H Y, Hu D C, et al. Recent advances in carbon nanotubes-based microwave absorbing composites[J]. Ceramics International, 2021, 47(17): 23749-23761.

[9] Wei H, Li W H, Bachagha K. Component optimization and microstructure design of carbon nanotube-based microwave absorbing materials: A review[J]. Carbon, 2024, 217: 118651.

[10] Chen M D, Yu H Z, Jie X H, et al. Optimization on microwave absorbing properties of carbon nanotubes and magnetic oxide composite materials [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1321-1326.

[11] 王建, 李会峰, 黄运华, 等. 碳纳米管/四针状纳米氧化锌复合涂层的电磁波吸收特性[J]. 物理学报, 2010, 59(3): 1946-1951.

[12] Jiang M, Lin D L, Jia W, et al. Preparation and properties of polyimide/carbon nanotube composite films with electromagnetic wave absorption performance[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61(10): 2691-2700.

[13] Yu K L, Zeng M, Yin Y C, et al. MWCNTs as conductive network for monodispersed Fe_3O_4 nanoparticles to enhance the wave absorption performances [J]. Advanced Engineering

- Materials, 2018, 20(2): 1700543.
- [14] Afzali A, Mottaghitalab V, Afghahi S S, et al. The coating of composite nanoparticles of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /multi-walled carbon nanotubes using silicon matrix on nonwoven substrate for radar absorption in X and Ku bands [J]. Journal of Industrial Textiles, 2018, 47(8): 1867-1886.
- [15] Chen G H, Futaba D N, Hata K J. Catalysts for the growth of carbon nanotube "forests" and superaligned arrays[J]. MRS Bulletin, 2017, 42(11): 802-808.
- [16] Kim J H, Jang H S, Lee K H, et al. Tuning of Fe catalysts for growth of spin-capable carbon nanotubes[J]. Carbon, 2010, 48(2): 538-547.
- [17] 张锦, 张莹莹. 碳纳米管的结构控制生长[M]. 北京: 科学出版社, 2019: 77-96.
- [18] Zhao B, Futaba D N, Yasuda S, et al. Exploring advantages of diverse carbon nanotube forests with tailored structures synthesized by supergrowth from engineered catalysts[J]. ACS Nano, 2009, 3(1): 108-114.
- [19] 李清文, 吕卫帮, 张骁骅, 等. 高性能纤维技术丛书: 碳纳米管纤维[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018: 82-83.
- [20] Asif M, Tan Y, Pan L J, et al. Thickness controlled water vapors assisted growth of multilayer graphene by ambient pressure chemical vapor deposition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(6): 3079-3089.
- [21] Hu J N, Liu Z Y, You Y Y, et al. Root characterization of Fe-based catalyzed carbon nanotube forests[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2023, 53: 100703.
- [22] Acosta S, Casanova-Chafer J, Sierra-Castillo A, et al. Low kinetic energy oxygen ion irradiation of vertically aligned carbon nanotubes[J]. Applied Sciences, 2019, 9(24): 5342.
- [23] He J, Liu S, Deng L W, et al. Tunable electromagnetic and enhanced microwave absorption properties in CoFe_2O_4 decorated Ti_3C_2 MXene composites[J]. Applied Surface Science, 2020, 504: 144210.
- [24] Cai Z X, Su L, Wang H J, et al. Alternating multilayered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ aerogels for broadband and high-temperature electromagnetic wave absorption up to 1000 °C [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(14): 16704-16712.
- [25] Wang X R, Zhang L, Li Q F, et al. Fabrication and microwave absorption performance of magnetic functionalized xylem fibers/ Fe_3O_4 nanocomposites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(8): 6817-6825.
- [26] Wang X X, Ma T, Shu J C, et al. Confinedly tailoring Fe_3O_4 clusters-NG to tune electromagnetic parameters and microwave absorption with broadened bandwidth [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 321-330.
- [27] Keshmiri N, Ahmadian Hoseini H A, Najmi P, et al. Highly conductive polystyrene/carbon nanotube/PEDOT: PSS nanocomposite with segregated structure for electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2023, 212: 118104.
- [28] Tian C H, Du Y C, Xu P, et al. Constructing uniform core-shell PPY @ PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(36): 20090-20099.
- [29] Ye F, Song Q, Zhang Z C, et al. Direct growth of edge-rich graphene with tunable dielectric properties in porous Si_3N_4 : ceramic for broadband high-performance microwave absorption [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(17): 1707205.
- [30] Feng A L, Jia Z R, Zhao Y, et al. Development of $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ C composite with excellent electromagnetic absorption performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 547-554.
- [31] Zhao B, Zhao W Y, Shao G, et al. Morphology-control synthesis of a core-shell structured NiCu alloy with tunable electromagnetic-wave absorption capabilities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(23): 12951-12960.
- [32] 程金波, 赵海波, 李蒙恩, 等. 碳基吸波材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(9): 897-905.
- [33] Zhang Y, Huang Y, Zhang T F, 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.

(责任编辑:张会巍)