

碳纳米管

电磁波衰减实验研究

Experiment Studies on Microwave Attenuation of Carbon Nanotubes at 12-18 GHz

陈仁松, 何 彬, 王红霞

(第二炮兵工程学院, 西安 710025)

CHEN Ren-song, HE Bin, WANG Hong-xia

(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

摘要: 用电磁波穿透方法实验研究了长度为 2 m 和 15 m, 直径分别为 30, 60, 100nm 6 种碳纳米管 12~ 18GHz 电磁波衰减特性。实验结果表明: 直径为 30nm 时长度 15 m 碳纳米管的衰减能力大于长度 2 m 的; 直径为 60nm 时长度 2 m 碳纳米管衰减能力大于长度 15 m 的; 直径为 100nm 时长度 15 m 纳米管的电磁波衰减能力大于长度为 2 m 的。在长度相同的情况下, 不同直径碳纳米管的电磁波衰减能力为: 60nm > 100nm > 30nm。电磁波衰减效果最好的是 60nm 2 m 的碳纳米管; 最差的是 30nm 2 m 的碳纳米管。6 种碳纳米管的电磁波衰减能力为: 60nm 2 m > 60nm 15 m > 100nm 15 m > 100nm 2 m > 30nm 15 m > 30nm 2 m。

关键词: 碳纳米管; 电磁波穿透法; 电磁波吸收; 电磁波衰减

中图分类号: TB32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0041-04

Based on electromagnetic wave penetration method, the electromagnetic wave attenuation abilities of six kinds of Carbon Nanotubes(CNTs) were studied in experiment at 12~ 18GHz, whose diameter at 30nm, 60nm, 100nm and length at 2 m and 15 m. Such results are concluded from the experiment. With the same diameter 30nm, the absorption ability of CNTs with the length 15 m is better than which with the length 2 m; With the same diameter 60nm, the absorption ability of CNTs with the length 2 m is better than which with the length 15 m; With the same diameter 100nm, electromagnetic attenuation ability of CNTs with the length 15 m is better than which with the length 2 m. Electromagnetic attenuation ability order of CNTs with the same length is that 60nm > 100nm > 30 nm. On the absorption ability, the best is CNTs with 60nm 2 m, and the worst is CNTs with 30nm 2 m. At 12~ 18GHz, the absorption orders of the six kinds of CNTs is that 60nm 2 m > 60nm 15 m > 100nm 15 m > 100nm 2 m > 30nm 15 m > 30nm 2 m.

carbon nanotube; electromagnetic wave penetration method; electromagnetic wave absorption; electromagnetic wave attenuation

1991 年,日本 NEC 公司的 Iijima 教授通过石墨棒放电形成的阴极沉淀物进行电镜研究,首次发现了直径为 4~ 30nm,长度约为 1 m 的多层空心管状物——碳纳米管(CNTs)^[1]。自此在材料界、化学界的高新技术产业部门掀起了 CNTs 研究的热潮。

碳纳米管有广泛的应用前景,如制造高性能的复合材料、共聚物、量子导线、场效应管、单电子隧道管、电子开关、整流二极管、吸波材料、化学反应模板、催化剂载体等。目前研究比较深入的还有电子的场发射源^[2]、储氢^[3]以及分子传感器^[4]。对碳纳米管吸波特性的研究主要集中在碳纳米管/Polyester 复合材料^[5]、镀镍碳纳米管^[6]、镀 Ni-P 和 Ni-Ni 合金碳纳米管

复合材料^[7]的微波吸收性能等方面。对不同结构的碳纳米管吸波性能的对比研究较少。本工作采用电磁场穿透法实验研究了 6 种纯碳纳米管的电磁波衰减能力,分析对比了这 6 种碳纳米管的电磁波衰减特性的差异,以及碳纳米管本身的长度和直径等对电磁波衰减的影响。

实验

实验装置

采用电磁波穿透方法,实验测试了材料的电磁波衰减特性,实验系统如图 1 所示。

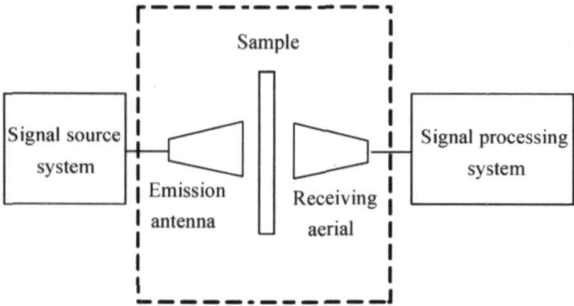


图 1 碳纳米管电磁波衰减实验系统图
Fig. 1 The experiment system of
electromagnetic-wave attenuation of CNTs

实验材料

6 种碳纳米管均由深圳纳米港有限公司生产, 采用以钴(Co)、钼(Mo)等作催化剂的催化裂解法制备。6 种样品纯度均 95% (质量分数, 下同), 灰分 0.2%, 无定型碳含量 < 3%, 比表面积约为 40~300m²/g。分别将几种样品记作 100L, 100S, 60L, 60S, 30L 和 30S, 具体尺寸参数如表 1 所示。所用的厚约 3cm 的聚乙烯泡沫和胶带纸(27cm×27cm)经实验测定对 12~18GHz 频段的电磁波透明。

表 碳纳米管样品参数

Table 1 Parameter of carbon nanotubes sample

CNTs sample	Diameter / nm	Length / m
100L	60-100	5-15
100S	60-100	1-2
60L	40-60	5-15
60S	40-60	1-2
30L	10-30	5-15
30S	10-30	1-2

实验方法及实验步骤

样品制作

取一定量碳纳米管均匀撒在胶带纸上, 上面再覆一层胶带纸, 并将其固定在 50cm×50cm 泡沫板上中间位置。按照同样的方法每种材料制作 3 块, 共制作了 18 块样品。分别用 1, 2, 3 表示各块。

测试步骤

- (1) 加 12~18GHz 喇叭, 移动转台位置, 使发射天线和接收天线对准, 距离约 0.5m; 天线为水平极化。
- (2) 系统加电, 预热 30min, 使系统稳定。
- (3) 调节天线的输出频率从 12.7GHz 开始依次加

0.4GHz 直到 17.9GHz, 共变化 14 次。每变化一次频率读取输出电平(分贝数)。测不加样品时的系统输出的电平(分贝数)得到标准输出: A₁, A₂, A₃, ..., A₁₄。

(4) 将 100L 竖直放到两个喇叭中间, 使有材料的一面朝向发射喇叭, 从 12.0GHz 开始依次增加天线频率至 18.0GHz, 记录输出数分贝值: B₁, B₂, B₃, ..., B₁₄。

(5) 在 100L 后面在放入 100L, 并使两块材料紧贴, 测两块材料的衰减, 记录数据 C₁, C₂, C₃, ..., C₁₄。

(6) 再在 100L 的后面放入 100L, 使三块紧贴。记录输出分贝值: D₁, D₂, D₃, ..., D₁₄。

(7) 重复(3)~(6)测其余 5 种样品的衰减。

数据处理

用 B₁-A₁, B₂-A₂, ..., B₁₄-A₁₄ 得出 100L 在 8.0~12.0GHz 的衰减分贝数。同样 D₁-B₁, D₂-B₂, D₃-B₃, ..., D₁₄-B₁₄, 可得到 100L 在 12.0~18.0GHz 的衰减分贝数。这样就可以得出各块材料的衰减分贝数。

定义材料的衰减效率为 η=1-T; T 为材料的电磁波透过率, T=V₁/V₁₀, 其中: V₁ 为放入材料后测得的电平数; V₁₀ 为未放入材料所测得的电平数。则材料的衰减效率为:

$$\eta = 1 - \frac{V_1}{V_{10}}$$

实验中发射天线输入的电平为 V₀, 未放入材料接收天线接收得到电平数为 V₁₀, 则系统实际输出的分贝数: A₁= -10lg(V₁₀/V₀), 即为步骤(3)记录的数值。放入样品后接收天线接收得到的电平数为 V₁, 系统输出的分贝数为: B₁= -10lg(V₁/V₀), 即为步骤(4)记录的数据。则

$$B_1 - A_1 = -10\lg(V_1/V_0) + 10\lg(V_{10}/V_0)$$

上式变换可得到:

$$\frac{V_1}{V_{10}} = 10^{\frac{B_1 - A_1}{10}}$$

所以衰减效率

$$\eta = 1 - 10^{\frac{B_1 - A_1}{10}}$$

B₁-A₁ 即为材料的衰减分贝数。用此法可以求出各块材料的衰减效率。

作出直径相同, 长度不同的各种碳纳米管的衰减图, 如图 2; 作出长度相同, 直径不同各种碳纳米管的衰减图, 如图 3。

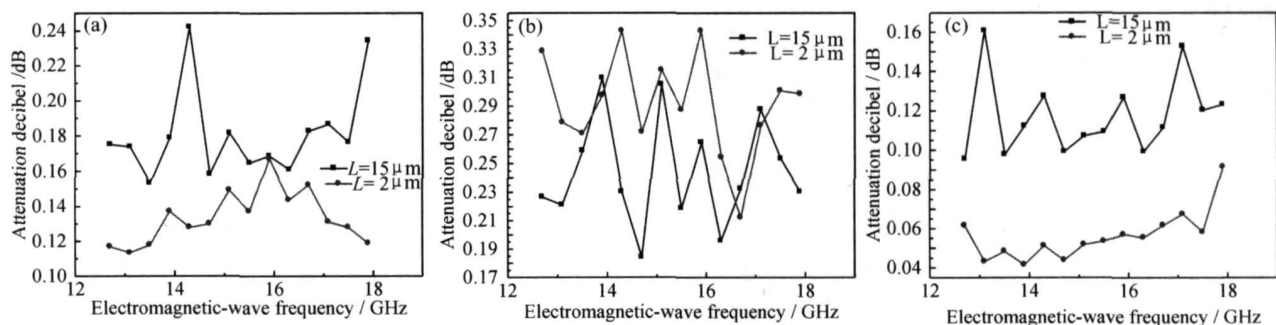


图2 直径相同长度不同的各类碳纳米管衰减比较图

(a)CNTs with $D=100\text{nm}$; (b)CNTs with $D=60\text{nm}$; (c)CNTs with $D=30\text{nm}$

Fig. 2 Attenuation figure of CNTs with equal diameter and different lengths

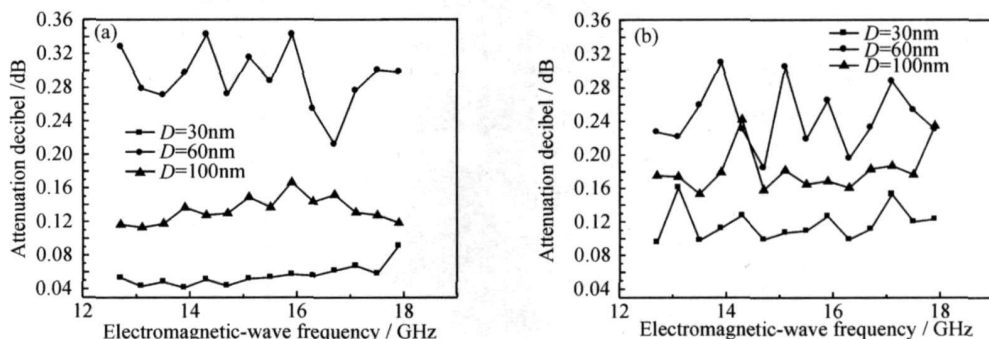
(a)CNTs with $D=100\text{nm}$; (b)CNTs with $D=60\text{nm}$; (c)CNTs with $D=30\text{nm}$ 

图3 长度相同直径不同的各类碳纳米管衰减比较图

(a)CNTs with $L=2\mu\text{m}$; (b)CNTs with $L=15\mu\text{m}$

Fig. 3 Attenuation figure of CNTs with equal length and different diameter

(a)CNTs with $L=2\mu\text{m}$; (b)CNTs with $L=15\mu\text{m}$

数据分析

实验测出了各种材料衰减分贝和衰减效率与电磁波频率的关系, 以及不同厚度材料的衰减分贝和衰减效率与电磁波频率的关系。直观地得出了各种材料碳纳米管对电磁波频率响应特性, 以及同种材料不同密度的衰减特性, 因篇幅所限此处不作讨论。

长度和直径对碳纳米管衰减电磁波能力的影响

首先求出不同材料的平均衰减, 即将每类材料的平均衰减分贝除以平均密度得到平均衰减(单位为 $\text{dB}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$)。在相同的密度条件下比较材料的不同参数(长度和直径等)对衰减性能的影响。

4.1.1 长度对碳纳米管衰减电磁波的影响

选取相同直径的各类碳纳米管依次作图。由图2可以得出: (1) 直径为 100nm 左右的碳纳米管在 12~18GHz, 较长的 5~15 m 碳纳米管的衰减曲线明显在较短的 1~2 m 碳纳米管的上方。说明直径为 100nm 碳纳米管在 12~18GHz 长 5~15 m 管的电磁波

衰减能力明显高于长度较短 1~2 m 的碳纳米管。

(2) 直径为 60nm 左右的碳纳米管的在 12~18GHz, 长度 1~2 m 的碳纳米管对电磁波的衰减能力强于长度 5~15 m 的管。(3) 直径为 30nm 左右的碳纳米管表现出的衰减特性与直径为 100nm 和 60nm 的相反, 即长度较长的 5~15 m 管的衰减能力明显强于长度较短的 1~2 m 管的衰减能力。

4.1.2 径长对碳纳米管衰减电磁波能力的影响

下面分析长度相同的情况下, 不同直径碳纳米管的电磁波衰减能力与电磁波频率的关系, 如图 3。

长度相同时, 规律表现出较强的一致性, 即在 12~18GHz 频段, 直径为 60nm 左右的碳纳米管的衰减曲线明显在直径为 100nm 和 30nm 之上; 而直径为 100nm 的要明显高于直径为 30nm 的。即在长度相同时, 直径为 60nm 的电波衰减能力要大于直径为 100nm 的, 直径为 100nm 的电磁波衰减能力要大于直径为 30nm 的。说明径长因素是决定碳纳米管电磁波衰减能力的重要因素。

实验结果分析

因为 8~18GHz 的波长范围在 1.6~2.5cm, 而纳米管的长度为 1~15 μm, 所以电磁波的波长与管长比在 $10^3 \sim 10^4$ 之间, 这个比值较大, 因而很难用半波偶极子(谐振子)的方法来解释。这种损耗可以理解为碳纳米管独特的网状结构、高的比表面积(实验中所用的碳纳米管比表面积达 $300\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、量子尺寸效应、小尺寸效应、活跃的碳纳米管外层碳原子的 π 电子等造成的吸收、散射和极化等损耗。

电磁波衰减效果最好的是 60S; 最差的 30S。原因: 直径为 60nm 长为 1~2 μm, 长径比不大, 因此能将碳纳米管的特性充分表现出来。如多孔的网状结构造成电磁波的多重散射, 以及易于极化形成偶极子, 另外缺陷偶极子电场的作用下偏转取向于电场的方向而消耗能量。30S 管径较小, 碳纳米管对电磁波响应的特殊结构不明显导致了衰减能力的降低。

在高频 12~18GHz 电磁波衰减能力的比较顺序为: 60S > 60L > 100L > 100S > 30L > 30S。其中 60L 和 100S 的比较可以通过具体的数据得出, 也很明显。100S 和 30L 的比较也可以由实验数据明显得出。对于直径为 100nm 的材料的衰减性能要低于 60nm 可以这样理解: 其管径较大, 体积较大, 在堆积时造成的空隙比较多, 从而导致电磁波透过得较多, 因而衰减的效果要差一些。

对于 30L 的损耗性能大于 30S 的损耗性能解释如下。由实验数据明显发现 30S 的损耗明显与纳米碳粉的损耗程度相似, 表明直径为 30nm 的碳纳米管长度 1~2 μm 损耗机理类似纳米碳粉。而长度较大的 5~15 μm 碳纳米管更能显示出碳纳米管的特性, 其更容易散射衰减。

总之, 碳纳米管的电磁衰减能力是管径长、管长、密度和本身结构特征等因素综合作用的结果。

误差原因分析: 由于制备材料时直接将碳纳米管沾在胶带上, 加上碳纳米管本身的结团现象, 这种情况下材料涂覆不均匀; 具有较大体积的材料中间存在较大的间隙, 从而导致电磁波直接通过的比较多。另外, 系统测量采用点测法, 即显示测得的最大电平数, 因而输出到显示屏的数据在不断变化, 在一定范围内浮动, 导致一定的读取误差。

结论

(1) 电磁波衰减效果最好的是 60S; 最差的 30S。在高频 12~18GHz 电磁波衰减能力的比较顺序为: 60S > 60L > 100L > 100S > 30L > 30S。

(2) 100S 和 60S 的长径比较小, 约为 20 和 33, 且两者差不多, 实验结果显示它们的电磁波吸收能力较强; 而 30S 的长径比为 666.6, 长径比较大, 实验结果显示电磁波衰减能力较弱; 但电磁波衰减能力与长径比没有简单的线性关系。长度 5~15 μm 的碳纳米管表现出如上述同样的规律。

(3) 对于某一直径的碳纳米管存在一定的管长与之相对应能很好地衰减电磁波。如对于直径 100nm 的来说, 较长的长度的 5~15 μm 显然比较短的 1~2 μm 更适合于电磁波的衰减; 对于 60nm 的来说, 较短长度 1~2 μm 更适合电磁波的衰减。这种效果比不是一成不变的, 还要受到电磁波频率的影响。

参考文献

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] RINZLER A G, HAFNER J H, NIKOLAEV P, et al. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire[J]. Science, 1995, 269: 1550-1553.
- [3] HISCER M, BECHER M, HALUSKA M, et al. Hydrogen storage in sonicated carbon material[J]. Appl Phys A, 2001, 72(2): 129-132.
- [4] XU J M. Highly ordered carbon nanotube arrays and IR detection[J]. Infrared Physics & Technology, 2001, 42: 485-488.
- [5] 曹茂盛, 高正娟, 朱静. CNTs/Polyester 复合材料的微波吸收特性研究[J]. 材料工程, 2003, (2): 34-36.
- [6] 沈曾民, 赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. 新型炭材料, 2001, 16(1): 2-3.
- [7] 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.

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-07-15

作者简介: 陈仁松(1980-), 男, 博士, 主要从事纳米吸波材料方面的研究工作, 联系地址: 西安市第二炮兵工程学院 102 教研室(710025), E-mail: hcbinep@163.com