

海胆状 MnO_2/RGO 复合材料的制备及吸波性能研究

黄海波, 沈勇*, 杨明荣, 徐丽慧, 王黎明, 王海洋
(上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

摘要: 利用水热法制备海胆状 MnO_2 及海胆状 MnO_2/RGO 复合吸波材料。FT-IR 表明, 石墨烯被还原并成功与海胆状 MnO_2 复合; XRD 测试结果表明, 海胆状 MnO_2 晶型结构属于 $\beta\text{-MnO}_2$; SEM 分析结果表明, 海胆状 MnO_2 的直径为 3~5 μm 。对比 MnO_2 、RGO 和海胆状 MnO_2/RGO 在 0~18 GHz 波段的电磁参数和反射率结果表明, 复合材料的吸波性能得到了显著提高, 厚度 1.5 mm 海胆状 MnO_2/RGO 具有最佳的反射损耗, 在 17.1 GHz 时达到 -19.2 dB, 同时材料片材厚度增加, 反射损失峰会低频移动。

关键词: 海胆状二氧化锰; 还原石墨烯; 电磁参数; 吸波性能

中图分类号: O643.36; TB321

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.035

Preparation and microwave absorbing properties of urchin-like MnO_2/RGO composite materials

HUANG Hai-bo, SHEN Yong*, YANG Ming-rong, XU Li-hui, WANG Li-ming, WANG Hai-yang
(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Urchin-like MnO_2 and urchin-like MnO_2/RGO composite microwave absorbing materials are prepared by the hydrothermal method. The FT-IR detection shows that graphene is reduced successfully and forms composite materials with urchin-like MnO_2 . XRD detection shows that the crystal structure of urchin-like MnO_2 belongs to $\beta\text{-MnO}_2$. SEM analysis shows that urchin-like MnO_2 has a diameter of 3~5 μm . The electromagnetic parameters and reflectivities of MnO_2 , RGO and urchin-like MnO_2/RGO composite material in the band range of 0~18 GHz are compared, showing that the microwave absorbing properties of MnO_2/RGO composite material is improved significantly. The urchin-like MnO_2/RGO with a thickness of 1.5 mm has the best reflection loss which reaches -19.2 dB at 17.1 GHz. As the thickness of MnO_2/RGO composite material increases, the reflection loss peak will move towards the low frequency direction.

Key words: urchin-like MnO_2 ; reduced grapheme; electromagnetic parameters; microwave absorbing properties

吸波材料是指能吸收、衰减入射的电磁波, 并将其电磁能转换成热能或其他形式的能量而耗散, 或使电磁波因干涉而消失的一类材料^[1]。随着微波和通讯技术的飞速发展, 微波吸收、屏蔽材料及其技术与应用受到广泛关注, 吸波材料在民用防电磁辐射产品中同样有着巨大的潜在市场。此外, 在国防和军事装备的电磁“隐身”技术中, 微波吸收材料扮演着十分重要的角色。因此, 迫切需要开发一种厚度薄、质量轻、频带宽、吸收强的吸波材料。过渡金属氧化物纳米材料因为成本较低、制取方法简易、微波吸收性能强等突出的优势, 成为了拥有广泛应用前景的一类吸波材料^[2-4]。以往的研究显示, 过渡金属氧化物纳米材料的吸波性能与其形貌十分相关, 复杂的三维纳米结构往往具有良好的吸

波能力^[5-7]。

现阶段学者研究的吸波材料集中在具备磁损耗的材料, 但对材料的微观形貌结构对电磁波的屏蔽影响的探索还不够深入。笔者利用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 通过水热法制备海胆状二氧化锰^[8], 再与还原后的石墨烯复合, 并对复合材料的形貌、结构、成分和电磁性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

材料: 高锰酸钾 (KMnO_4), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 硫酸锰 (MnSO_4), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 十二烷基

收稿日期: 2017-11-15; 修回日期: 2018-04-07

作者简介: 黄海波 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纺织品功能整理及生态加工, jshhb1@163.com; 沈勇 (1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纺织品功能整理及生态加工, 通讯联系人, shenyong@sues.edu.cn。

硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;尿素(CH₄N₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;水合肼(N₂H₄·H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;石墨烯(GO),苏州晶矽电子科技有限公司生产。

仪器:水热反应釜,200 mL,北京神泰伟业仪器设备有限公司生产;分析天平,EL204型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;冷冻干燥机,FD-1C-50型,北京博医康实验仪器有限公司生产;超声波清洗器,KH3200B型,昆山禾创超声仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,101FX-C型,上海树立仪器仪表有限公司生产。

1.2 海胆状 MnO₂ 的制备

取一定量过硫酸钾和硫酸锰置于烧杯中,加水搅拌,充分溶解混合后置入高压反应釜中,温度180℃下反应5 h,待反应完成后,产物分别用水和无水乙醇洗涤数次,烘干,即得海胆状 MnO₂。

1.3 还原石墨烯(RGO)制备

由于氧化石墨烯(GO)易团聚且导电性差,不具备良好的电磁屏蔽性能,先将氧化石墨烯在水中完全分散,加入少量十二烷基苯磺酸钠,搅拌一段时间后加入一定量的水合肼,温度控制在60℃,反应4 h后,将反应物抽滤洗涤,冷冻干燥,得到RGO。

1.4 海胆状 MnO₂/RGO 复合材料的制备

采用水热合成法制备二氧化锰/石墨烯复合材料,将二氧化锰和还原石墨烯按一定比例混合,以甲醇作为溶剂,混合液体移至高压反应釜中,调节烘箱温度以及反应时间。待反应完成后,产物分别用水和无水乙醇洗涤数次,干燥后的样品研磨,待用。

1.5 材料的表征及性能

1.5.1 红外测试

红外测试采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum-two FT-IR 光谱仪,KBr 压片,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

1.5.2 XRD 测试

XRD 测试采用荷兰帕纳科公司生产的 Pert High Score Plus 型的 X 射线衍射仪,Cu Kα 辐射,波长为0.154 06 nm,电压为40 kV,电流为40 mA,扫描角度为5~90°。

1.5.3 SEM 测试

SEM 测试采用日本电子生产的 JSM-6010L 型 SEM 扫描电镜,样品通过导电胶带粘在样品台上,并喷金处理后测试,加速电压为20 kV。

1.5.4 电磁参数测试

在 Agilent PNA N5224A 矢量网络分析仪上用同轴法测试材料的电磁参数。其中样品以1:1的壁垒制备并压制成内径为3.04 mm、外径为7.00 mm的同轴环进行测试,得到材料介电常数的实部和虚部参数(ε′、ε″)以及磁导率的实部和虚部参数(μ′、μ″),并计算不同厚度时材料的反射率(RL):

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tan h[j(2\pi f d/c) \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}] \quad (1)$$

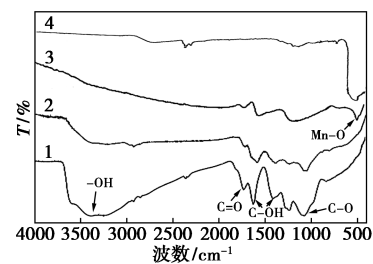
$$RL(\text{dB}) = 20 \lg |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (2)$$

其中:Z_{in}为界面处的传输阻抗;f为电磁波的频率;d为材料的厚度;c为光速;μ_r为吸波材料的复磁导率(μ_r=μ′-jμ″);ε_r为吸波材料的复介电常数(ε_r=ε′-jε″)。

2 结果与讨论

2.1 GO、RGO、海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的红外表征

GO、RGO、海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的红外测试图如图1所示。



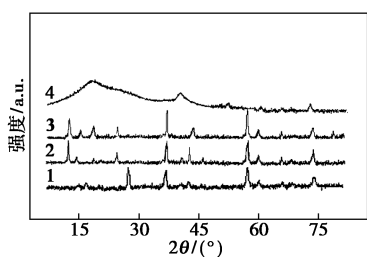
1—GO;2—RGO;3—RGO/MnO₂;4—MnO₂

图1 GO、RGO、RGO/MnO₂ 的红外光谱图

由图1中谱线1可以看出,在3 280 cm⁻¹处出现的宽泛的吸收峰与O—H伸缩振动一致;1 723 cm⁻¹处为C=O的射伸缩振动峰,1 428 cm⁻¹处的吸收峰是C—OH的弯曲振动;1 080 cm⁻¹附近为C—O—C振动引起的吸收峰。由图1中谱线2可以看出,经过水合肼的还原,RGO在3 280 cm⁻¹处的峰变窄,说明RGO中羟基变少,1 723、1 428、1 080 cm⁻¹等氧化集团消失,说明还原进行的比较彻底。由图1中谱线3可以看出,在552 cm⁻¹出现了Mn—O振动峰,且谱线4在400~600 cm⁻¹区间出现了振动峰,与文献报道的MnO_x纳米晶体材料相吻合。

2.2 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的 XRD 表征

在120、150、180℃条件下制备的MnO₂以及复合后的海胆MnO₂/RGO的XRD测试图如图2所示。



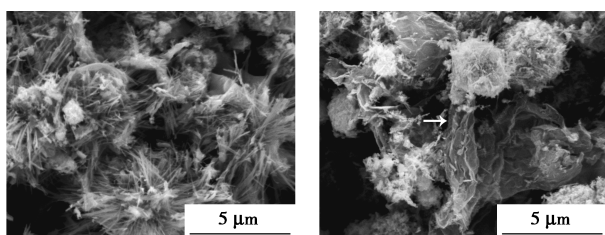
1—120℃、MnO₂; 2—150℃、MnO₂; 3—180℃、MnO₂; 4—RGO/MnO₂

图 2 MnO₂、RGO/MnO₂ 的 XRD 图

由图 2 中谱线 1、2、3 可以看出,在 120℃时,28、37°出现了 α-MnO₂ 特征峰,在 150℃时该处特征峰强度降低,180℃时,在 12.8°和 56°出现了较为明显的特征峰。结合 MnO₂ 标准卡片可知,180℃时衍射峰与四方晶系的 β-MnO₂ 相符。随着温度逐渐上升,β-MnO₂ 的特征峰越来越明显,说明最终产物是高纯度的 β-MnO₂。说明在较低温度 120℃时,产物大多为 α-MnO₂,在较高温度 180℃时,产物大多为 β-MnO₂。由图 2 中谱线 4 可以看出,经过水合肼的还原,RGO 在 18.6°附近出现衍射峰,37、43、57°和 73°处出现的衍射峰与标准卡片(JCPDS42-13n)对应的二氧化锰为 β-MnO₂ 的特征衍射峰一致。说明 RGO 与海胆状 MnO₂ 成功复合。

2.3 海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的 SEM 分析

海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的 SEM 图如图 3 所示。



(a) 海胆状 MnO₂

(b) 海胆状 MnO₂/RGO

图 3 海胆状 MnO₂、MnO₂/RGO 的 SEM 图

海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的 SEM 图像如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出,MnO₂ 为海胆状,直径约 3~5 μm,表面呈现絮状物,为杆状 MnO₂ 聚集而成。由于 RGO 比表面积大,表面能高,因此层状 RGO 会利用弯曲维持其热力学稳定性^[9-10]。由图 3(b) 可以看出,RGO 为透明层状结构,薄片表面有很多褶皱,均匀穿插在海胆状 MnO₂ 之间,所制备的海胆状 MnO₂/RGO 具有稳定的结构。

2.4 电磁参数及吸波性能分析

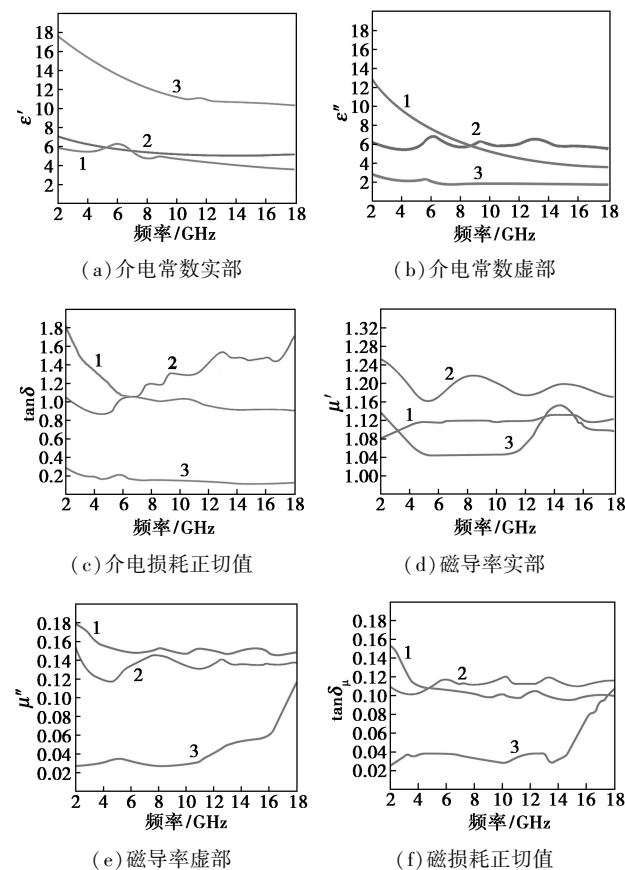
2.4.1 电磁参数分析

阻抗匹配和电磁波衰减是微波吸收的主要原因,其中电磁波的衰减用常数 α 衡量,α 值由材料的介电常数和磁损耗决定^[11]:

$$\alpha = (\sqrt{2}\pi f/c) \sqrt{\frac{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}}{2}} \quad (3)$$

衰减常数 α 表示积分衰减能力。强的介电损耗和磁损耗会导致高的 α 值,但高的 α 值不代表材料拥有强的介电损耗和磁损耗^[12-13]。

RGO、海胆状 MnO₂ 和海胆状 MnO₂/RGO 的电磁参数测试图如图 4 所示。



(a) 介电常数实部

(b) 介电常数虚部

(c) 介电损耗正切值

(d) 磁导率实部

(e) 磁导率虚部

(f) 磁损耗正切值

1—RGO; 2—海胆状 MnO₂/RGO; 3—海胆状 MnO₂

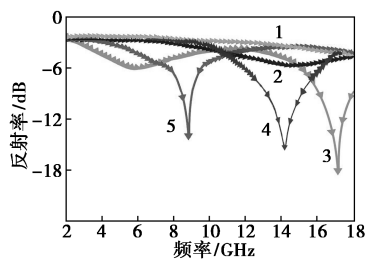
图 4 复介电常数和磁导率测试图

由图 4(a)、图 4(b) 可以看出,相比于 MnO₂/RGO 复合材料,RGO 和海胆状 MnO₂ 的 ε'、ε'' 值都大幅降低,这样大幅度的下降趋势对阻抗匹配是不利的。海胆状 MnO₂/RGO 的 ε'、ε'' 值介于 5~6 之间,波动幅度较小。由图 4(d)、图 4(e) 可以看出,海胆状 MnO₂/RGO 的 μ'、μ'' 值呈现出相似的趋势,保持在较高的水平上,此外 RGO 的 μ' 值小,μ'' 值却很大,MnO₂ 的 μ'、μ'' 值波动幅度最大。在微波吸收

中,使用介电损耗角正切角和磁损耗正切角来描述相应的介电和磁损耗能力。当 ε' 、 ε'' 值大并不表示拥有强的介电损耗,需要通过介电损耗正切角来判断介电损耗强弱。虽然海胆状 MnO₂ 的 ε' 值大,但其介电损耗角正切远小于 RGO 和海胆状 MnO₂/RGO,表现出差的介电损耗能力。因此通过比较图 4(c)、图 4(f) 可知,在 2~18 GHz 之间海胆状 MnO₂/RGO 相比于其他 2 种材料体现出优异的微波吸收能力,海胆状 MnO₂ 的最差,RGO 介于中间,在低频 2~4 GHz 时有较好的微波吸收能力。

2.4.2 吸波性能分析

根据测得的电磁参数,利用式(2)计算材料的反射率,结果如图 5 所示。



1—1.5 mm 的海胆状 MnO₂; 2—1.5 mm RGO;

3—1.5 mm 海胆状 MnO₂/RGO; 4—2 mm 海胆状 MnO₂/RGO;

5—3 mm 海胆状 MnO₂/RGO

图 5 海胆状 MnO₂、RGO 和海胆状 MnO₂/RGO 的反射率

由图 5 可以看出,在 1.5 mm 厚度下海胆状 MnO₂、RGO、海胆状 MnO₂/RGO 的反射率有明显差距。海胆状 MnO₂ 在 0~18 GHz 反射率稳定在 -3 dB 上下,RGO 在 16 GHz 最大反射率在 -6 dB,海胆状 MnO₂/RGO 在 5.2 GHz 反射率为 -6.3 dB,且在 17.1 GHz 处存在最大反射率 -19.2 dB。通过改变片材的厚度发现,随着厚度的增加,最大反射率向低频方向移动,且强度减弱。这种现象可以用 1/4 波长方程来解释^[14]:

$$t_m = nc/4f_m(\varepsilon_r\mu_r)^{1/2} \quad (3)$$

其中: t_m 和 f_m 分别表示厚度和频率,两者呈反比例关系; μ_r 和 ε_r 分别是磁导率和介电常数; c 代表光速。厚度 1.5 mm 的海胆状 MnO₂/RGO 具有最佳的反射损耗,在 17.1 GHz 时达到 -19.2 dB,并在 C 波段(4~8 GHz)以及 Ku(12~18 GHz)波段内都有很好的吸波性能,吸收强度与吸波频段比 MnO₂ 和 RGO 有了显著提升。

通过分析电磁参数和吸波性能可以看出,海胆状 MnO₂/RGO 优异的微波吸收性质主要源于介电

损耗。基于天线机制的衰减机制如图 6 所示。由图 6 可以看出,末端杆状结构类似于天线^[15-16]。当电磁波投射到该结构上时,电磁波能量以微电流的形式传递。制备的海胆状 MnO₂/RGO 复合材料能将更多的电磁能转化为微电流的形式。产生的微电流沿着杆状结构传输到球状结构中,球状结构对电磁波有反射、散射以及吸收等损耗机制,剩余的微电流将传递到下一个类似结构。在此过程中,石墨烯作为导电网络,一部分微电流也会在传输过程中损耗。海胆状 MnO₂/RGO 改善了与入射电磁波的阻抗匹配,独特的复合结构都提高了材料对电磁波的吸收性能。

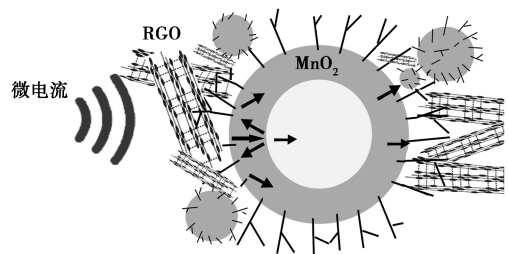


图 6 海胆状 MnO₂/RGO 吸波机制

3 结论

(1) 分别合成了海胆状 MnO₂,对 GO 进行了还原,制备了海胆状 MnO₂/RGO 复合材料。SEM 分析表明,RGO 成功与 MnO₂ 复合,且均匀地穿插在海胆状 MnO₂ 之间。

(2) 制备的海胆状 MnO₂/RGO 复合材料具有较宽的吸波频段和较强的吸收强度,在 17.1 GHz 处最大反射率达 -19.2 dB,并在 C 波段(4~8 GHz)内都有很好的吸波性能,片材厚度越厚,复合材料的吸收峰会向低频移动,海胆状 MnO₂/RGO 相比海胆状 MnO₂、RGO 吸波性能有了很大的提升。

参考文献

- [1] Xie Xiaofeng, Gao Lian. Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes [J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 45(12): 54-59.
- [2] Xu Chengjun, Li Baohua, Du Hongda, et al. Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method [J]. Journal of Power Source, 2008, 180(1): 664-670.
- [3] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.

(下转第 159 页)

脂剂进行脱脂,脱脂后用去离子水冲洗干净并电镀,得到镍金属板,放在室温中自然晾干备用。

1.2.3 基材表面成膜

将制得的有机硅树脂封闭剂稀释到2%,再将镍金属板放入稀释液中,浸板1 min,取出镍金属板,并自然室温下晾30 min,随后于120℃烘干成膜。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

取一定量的有机硅树脂封闭剂于120℃下成膜。利用Spectrum Two傅里叶变换红外光谱对其进行透射红外表征。

1.3.2 膜层硬度测试

利用铅笔硬度测试仪按照GB/T 6739—1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对镍金属板表面的封闭剂涂层硬度进行测试。

1.3.3 扫描电镜的表征

利用日本JEOL公司生产的JSM-7800F型(配有英国牛津仪器公司X-Max50能谱仪和背散射电子衍射分析仪)扫描电子显微镜对涂覆有机硅树脂封闭剂的基材板和无涂膜的基材板进行形貌表征,加速电压为15 kV。

1.3.4 耐腐蚀性电化学实验表征

利用CHI660D型电化学工作站对样品进行表征(EIS为交流阻抗,Tafel为极化曲线),测试数据用电化学工作站专用软件进行数据处理。

1.3.5 盐水浸泡实验表征

利用3.5%NaCl溶液对附有有机硅树脂封闭剂的镍金属板进行浸泡,观察并记录板面出现腐蚀的状态和时间,并对此进行分析。

2 结果与讨论

2.1 有机硅树脂封闭剂涂膜的红外分析

附有有机硅树脂封闭剂膜的镍金属板的红外分析结果如图1所示。

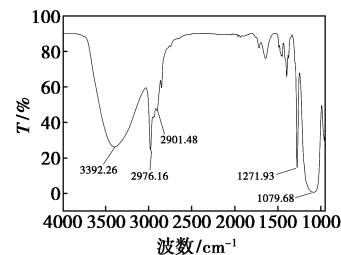


图1 有机硅树脂封闭剂涂膜的红外光谱

从图1可以看出,3392.26 cm^{-1} 处为—OH的吸收峰,2976.16 cm^{-1} 处为—CH₃的吸收峰,2901.48 cm^{-1} 处为—CH₂—的吸收峰,1271.93 cm^{-1} 处为—OH的吸收峰,1079.68 cm^{-1} 处为—Si—O—Si—的吸收峰^[12-13]。从红外谱图还可以看出,镍金属板表面与有机硅树脂封闭剂之间形成了强烈的共价键^[14],表明有机硅树脂封闭剂的水解聚合很彻底,并且与板材的附着力很强。

(上接第157页)

- [4] Saini P, Choudhary V. Electrostatic charge dissipation and electromagnetic interference shielding response of polyaniline based conducting fabrics[J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2013, (51): 112-117.
- [5] Yang Fangfang, Ma Li, Gan Mengyu, et al. Polyaniline-functionalized TiO₂-C supported Pt catalyst for methanol electrooxidation[J]. Synthetic Metals, 2015, 205: 23-31.
- [6] Zhou M, Zhang X, Wei J, et al. Morphology-controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchinlike α -MnO₂ nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 1398-1402.
- [7] Li W N, Yuan J K, Shen X F, et al. Hydrothermal synthesis of structure and shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(9): 1247-1253.
- [8] Machefaux E, Verbaere A, Guyomard D. Preparation of nanowires M substituted manganese dioxides by the electrochemical-hydrothermal method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5-6): 1315-1319.
- [9] Calvert C, Joesten R, Ngala K, et al. Synthesis, characterization, and Rietveld refinement of tungsten-framework-doped porous manganese oxide material[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20): 6382-6388.
- [10] Cai J, Liu J, Willis W S, et al. Framework doping of iron in tunnel structure cryptomelane[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(7): 2413-2422.
- [11] Jana S, Pande S, Sinha A K, et al. A green chemistry approach for the synthesis of flower-like Ag-doped MnO₂ nanostructures probed by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(4): 1386-1392.
- [12] Qu D Y, Diehl D, Conway B E, et al. Development of high-capacity primary alkaline manganese dioxide/zinc cells consisting of Bi-doping of MnO₂[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35(11): 1111-1120.
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [14] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [15] Klemens P G. Theory of thermal conduction in thin ceramic films[J]. International Journal of Thermophysics, 2001, 22(1): 265-275.
- [16] Lv Hualiang, Ji Guangbin, et al. A novel rod-like MnO₂@Fe loading on graphene giving excellent electromagnetic absorption properties[J]. Materials Chemistry, 2015, 3: 5056-5064. ■