

GO/SCI/EP 双机制吸波性能复合材料的制备及其吸波性能研究

岳萌¹, 胡立新¹, 莫涯¹, 吴万超¹, 赵远东², 胡传群^{1*}

(1.湖北工业大学, 湖北 武汉 430068; 2.竹山县秦巴钡盐有限公司, 湖北 竹山 442200)

摘要:以具有电损耗性能的石墨烯(GO)和磁损耗性能的羰基铁(SCI)为吸波剂,以环氧树脂(EP)为基体,制备出具有双机制吸波性能的GO/SCI/EP复合材料,并通过SEM、XRD、TG、电阻率测试复合材料的形貌、结构、热稳定性、导电性,借助微波暗室及矢量网络分析仪分析材料的吸波性能并探究其吸波机理。结果表明,石墨烯、羰基铁的加入提高了复合材料的导电性和热稳定性。当石墨烯质量分数为10%、羰基铁质量分数为90%时,复合材料吸波性能最好,增大了阻抗匹配的性能,反射损耗最高可达-23.32 dB。

关键词:石墨烯;羰基铁;双吸波机制;阻抗匹配

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)10-0111-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.021

Preparation of GO/SCI/EP dual-mechanism wave-absorption composites and study on microwave-absorbing properties

YUE Meng¹, HU Li-xin¹, MO Ya¹, WU Wan-chao¹, ZHAO Yuan-dong², HU Chuan-qun^{1*}

(1.Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2.Zhushan County Qinba Barium Salt Co., Ltd., Zhushan 442200, China)

Abstract: Graphene (GO) with electrical loss performance and carbonyl iron (SCI) with magnetic loss performance are used as absorbers, and epoxy resin (EP) is used as the matrix to prepare GO/SCI/EP composite materials with dual mechanism wave-absorption performance. The morphology, structure, thermal stability, and conductivity of the composite materials are tested by means of SEM, XRD, TG, and electrical resistivity. The wave-absorption performance and mechanism of the composites are analyzed by means of microwave anechoic chamber and coaxial ring network vector analyzer. It is indicated by the results that the addition of graphene and carbonyl iron improves the conductivity and thermal stability of the composites. As the content of graphene is 10 wt. % and the content of carbonyl iron is 90 wt. %, the composite material has the best wave-absorption performance, with a maximum reflection loss of -23.32 dB and an enhanced impedance matching performance.

Key words: graphene; carbonyl iron; dual wave-absorption mechanism; impedance matching

随着电子信息技术和电子设备的广泛应用,电磁辐射导致的电磁干扰和电磁兼容问题日益明显^[1-2]。电磁辐射带来的严重环境问题也危害了国家安全和人类健康^[3-4]。因此,研究开发高效能电磁吸波材料成为亟待解决的问题。

目前,单一组分无法满足吸波材料所需要的最大衰减和阻抗匹配,多组分复合吸波材料已成为研究热点^[5-7]。羰基铁粉作为一种磁损耗型吸波材料,具有低成本、高饱和磁化强度、宽吸收带和良好的吸波效果,但其仍存在单损耗机制、密度大的缺点^[8-9]。碳系材料石墨烯、碳粉、碳纳米管等具有密

度低、电导率高、比表面积大和易加工优点^[10-11],可以与羰基铁磁性粒子结合增加界面极化效应,改善阻抗匹配,并且利用碳系材料的介电损耗,改善单磁性材料电导率和介电常数低的问题,形成双损耗机制吸波复合材料^[12-13]。而环氧树脂结构中存在较大的活性含氧基团和羟基官能团,其活性较强,容易与其他基团反应,有利于基团的构建。且环氧树脂具有优异的附着力以及很好的加工性能,可以与其他材料复合。加入吸波剂能够有效地调节介电常数、磁导率、导热率和电导率或厚度,从而提高吸波性能^[14]。笔者以环氧树脂为基体、石墨烯和羰

收稿日期:2024-01-26;修回日期:2024-07-29

基金项目:国家自然科学基金(51143005);湖北省自然科学基金(2010CDB05805)

作者简介:岳萌(1999-),女,硕士生,研究方向为环氧吸波、增韧材料,941165209@qq.com;胡传群(1974-),男,博士,讲师,研究方向为功能复合材料,通讯联系人,hucqchem@mail.hbut.edu.cn。

基铁为吸波剂,采用溶剂混合法制备了 GO/SCI/EP 复合材料,研究分析了复合材料的电磁性能和吸波机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

环氧树脂 E51,环氧值为 0.48~0.54,南通星辰合成材料有限公司生产;聚酰胺树脂 650 固化剂,镇江丹宝树脂有限公司生产;石墨烯片,>90%,工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;羰基铁粉,1 μm ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;二月桂酸二丁基锡,>95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 实验方案

用溶剂共混法将一定比例的石墨烯、羰基铁、环氧加入丙酮中机械搅拌 1 h,待样品混合均匀后,按环氧固化剂质量比为 1:1 加入固化剂 Pa-650,并加入催化剂二月桂酸,继续机械搅拌 2 h,并微微加热直至丙酮完全蒸发,得到 GO/SCI/EP 复合胶液,将胶液倒入聚四氟乙烯板上,并均匀涂抹,放入烘箱 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h。按石墨烯质量分数为 0%、5%、10%、15%、20%,样品分别标记为 EP、GO/SCI/EP₁、GO/SCI/EP₂、GO/SCI/EP₃、GO/SCI/EP₄。

1.3 测试方法

利用 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,扫描范围 2θ 为 5~80 $^{\circ}$;利用 SEM 对样品断面形貌进行观察;利用热重分析仪分析样品的热稳定性,氮气流速为 5 mL/min,温度以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600 $^{\circ}\text{C}$;利用矢量网络分析仪分析样品的吸波性能;借助矢量网络分析仪分析复合材料的介电损耗和磁损耗;利用高阻计分析样品的导电率。

1.4 复合材料电阻随 GO 质量分数的变化

石墨烯环氧复合涂层和石墨烯羰基铁环氧复合涂层的电阻曲线如图 1 所示。由图 1 可知,当石墨烯质量分数为 5% 时,电阻没有明显变化;当石墨烯质量分数达到 10% 时,电阻下降了 3 个数量级,这是因为当石墨烯质量分数为 5% 时并没有形成导电网络,当石墨烯质量分数达到 10% 时,导电网络开始形成,电阻大幅度下降。当导电网络形成后,电阻随着石墨烯质量分数的增加平稳下降,当石墨烯质量分数为 20% 时,电阻为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当石墨烯质量分数相同时,石墨烯羰基铁环氧复合材料的电阻几乎没有发生变化,两者曲线的下降趋势几乎

相同,表明该复合材料的导电率主要由石墨烯决定,电阻下降主要由于石墨烯的高电阻率和导电网络的形成^[15]。

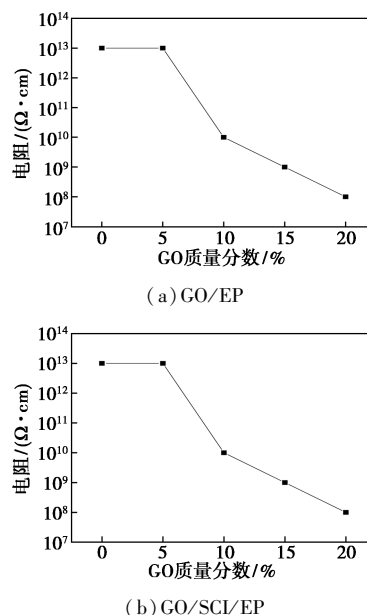


图 1 GO/EP、GO/SCI/EP 复合材料电阻随 GO 质量分数变化关系

1.5 复合材料的 XRD 分析

环氧涂层和石墨烯羰基铁环氧复合涂层的 XRD 谱图如图 2 所示。

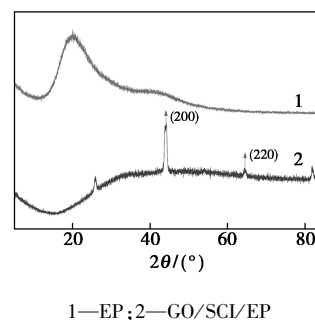


图 2 EP、GO/SCI/EP XRD 谱图

从图 2 可知,环氧在 20 $^{\circ}$ 处出现衍射峰。羰基铁分别在 44.6 $^{\circ}$ 和 65.0 $^{\circ}$ 处出现衍射峰,分别对应于立方 $\alpha\text{-Fe}$ 的 (200) 和 (220) 晶面,表明在实验过程中 SCI 的晶体结构保持完整。石墨烯在 26.5 $^{\circ}$ 处出现衍射峰,由于石墨烯添加量低,衍射峰强度不明显^[16]。当环氧与石墨烯羰基铁混合时,环氧的衍射峰消失不见,一部分原因是填料加入过多,环氧在表面的分布占比大幅下降,表层组分、结构发生大的改变;另一部分原因是铁氧体的强烈信号淹没了较弱的环氧峰。

1.6 复合材料的 SEM 表征

GO/SCI/EP 复合材料及羰基铁的 SEM 表征结

果如图3所示。

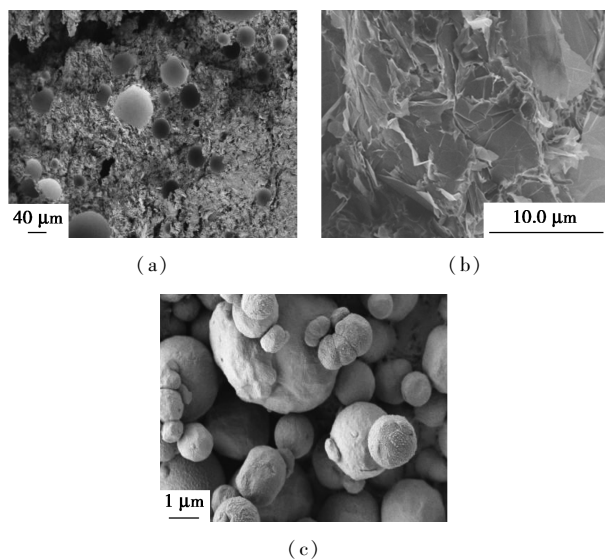


图3 GO/SCL/EP 复合材料 SEM 照片

从图3中可以看出,基体表面几乎被石墨烯覆盖,石墨烯发生了少量的团聚,对环氧整体结构性能造成一定的破坏。羰基铁被包裹在石墨烯中,解决了其单独分散基体中存在的密度大、容易沉淀导致的分散不均匀的问题。这主要归因于由石墨烯薄片形成的三维网络阻止了重羰基铁粒子的沉淀和聚集^[17]。并且孤立的羰基铁粒子被相互连接的石墨烯片包围,形成了由互联的石墨烯网络和磁粒子组成的独特结构,有望对吸波性能有良好的效果。

1.7 复合材料的 TG 分析

EP、GO/SCL/EP 复合材料的 TG 曲线如图4所示。

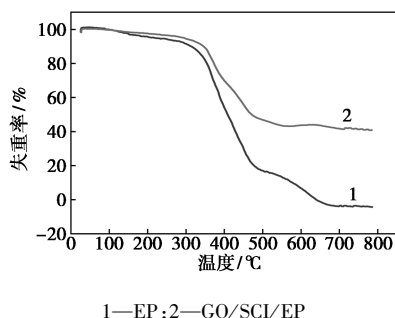


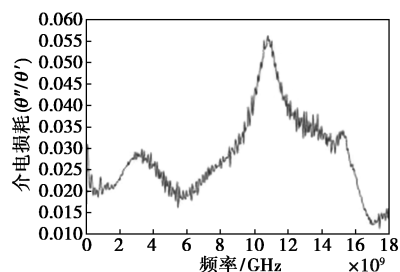
图4 EP、GO/SCL/EP 复合材料的 TG 曲线

从图4中可以看出,在较高的温度下,聚合物的分子质量降低,其力学性能降低。由于EP有含氧官能团(羟基、羰基和羧基),其稳定性差导致热降解。在218°C到500°纯EP的TG曲线快速下降。加入了GO/SCL后,复合材料的初始分解温度达到了295°,相比于纯EP有了明显的提高,这是由于石墨烯本身具有良好的导热性能,可以使材料的部分

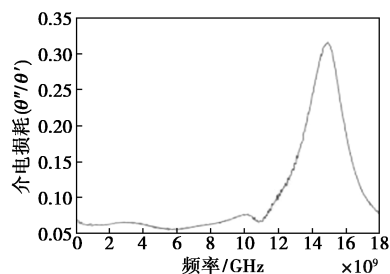
受热转移到石墨烯上。石墨烯的加入对复合材料的热稳定性的提升起到了良好的增强效果。

1.8 复合材料电磁特性和反射损耗

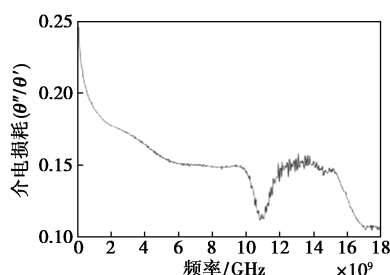
复合材料电磁特性和反射损耗如图5所示。



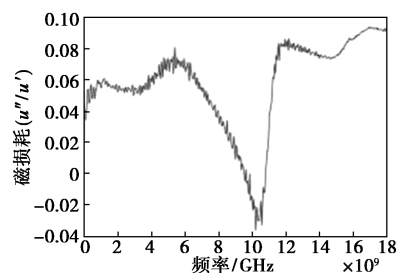
(a) GO/SCL/EP₁ 介电损耗图



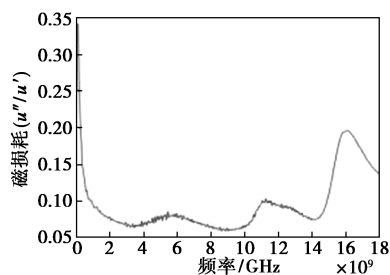
(b) GO/SCL/EP₂ 介电损耗图



(c) GO/SCL/EP₃ 介电损耗图



(d) GO/SCL/EP₁ 磁损耗图



(e) GO/SCL/EP₂ 磁损耗图

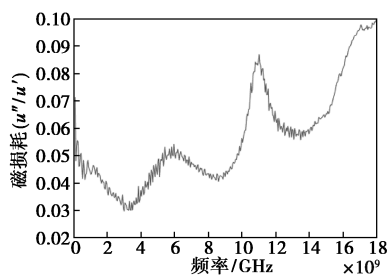
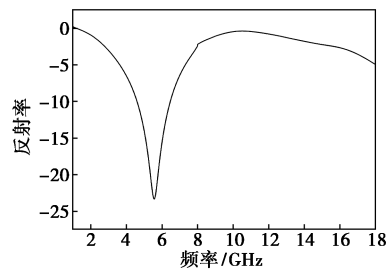
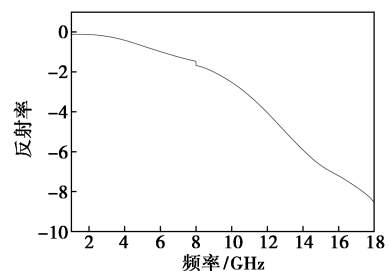
(f) GO/SCL/EP₃ 磁损耗图(g) GO/SCL/EP₂ 反射损耗图(h) GO/SCL/EP₄ 反射损耗图

图 5 复合材料电磁特性和反射损耗

注:GO/SCL/EP₁-GO 含量为 5%,SCL 含量为 90%;GO/SCL/EP₂-GO 含量为 10%,SCL 含量为 90%;GO/SCL/EP₃-GO 含量为 15%,SCL 含量为 90%;GO/SCL/EP₄-GO 含量为 20%,SCL 含量为 90%。

从图 5(a)~图 5(f)中可以看出,石墨烯质量分数从 5%到 10%时,导电网络形成,介电损耗快速增大,与复合材料导电图相对应,而且由于石墨烯中还残留着碳氧键 C—O 和碳氧双键 C=O 等含氧基团,具有高电导率和导电网络,增加介电损耗能力。过大或过小的介电损耗都不利于吸波性能。羰基铁质量分数都为 90%,磁损耗几乎保持不变。从图 5(g)中可以看出,石墨烯添加质量分数为 10%的反射损耗图中,石墨烯羰基铁复合材料在低频 4.61 GHz 到 6.47 GHz 频率下出现小于 -10 dB 的有效吸收,同时也出现了小于 -20 dB 的吸收频段,最小值为 -23.32 dB。材料的吸波性能是由于磁损耗型的羰基铁粉与电损耗型的石墨烯达到协同作用,复合材料实现双损耗机制,兼具 2 种吸波特性和改善复合材料的电磁参数频散特性,从而得到良好的阻抗匹配特性。而且由于石墨烯具有高表面积的优点,重羰基铁粒子被包裹在石墨烯中,防止羰基铁下沉聚集,

增大了羰基铁粉粒子有效区域。从图 5(h)中可以看出,石墨烯添加质量分数为 20%的反射损耗图中,整体出现小于 -10 dB 的吸收频段,这是由于石墨烯添加质量分数过多,出现团聚现象,介电损耗过大,不利于阻抗匹配条件的实现,不利于复合材料的整体吸波性能^[18]。

2 总结

成功制备了以石墨烯和羰基铁为吸波、环氧树脂为基体的复合吸波材料。石墨烯的导电和羰基铁的导磁性能产生协同作用,改善了阻抗匹配特性,且利用了石墨烯高比表面积和密度小的特点,包裹住重羰基铁粒子,防止下沉,增大有效区域,实现了双吸波机制复合材料的制备。当石墨烯质量分数为 10%、羰基铁质量分数为 90%时,吸波性能达到最好,在低频 4.61 到 6.47 GHz 频率下出现小于 -10 dB 的有效吸收,最小值为 -23.32 dB。且石墨烯、羰基铁的加入提高了复合材料的热稳定性。

参考文献

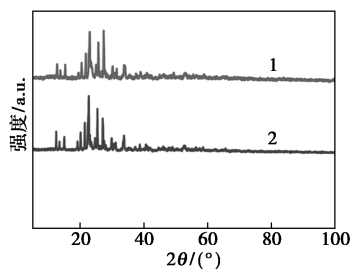
- [1] Hu T, Wang J, Wang J, *et al.* Electromagnetic interference shielding properties of carbonyl iron powder-carbon fiber felt/epoxy resin composites with different layer angle [J]. *Materials Letters*, 2015, 142:242-245.
- [2] 徐东卫,王瑞琪,陈平.石墨烯基吸波复合材料的研究进展[J]. *材料研究学报*, 2023, (6):1-16.
- [3] Naqvi S T A, Singh C, Godara S K. Functionalization and synthesis of biomass and its composites as renewable, lightweight and eco-efficient microwave-absorbing materials: A review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968:171991.
- [4] Ye Z, Wang K, Li X, *et al.* Preparation and characterization of ferrite/carbon aerogel composites for electromagnetic wave absorbing materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893:162396.
- [5] Du H, Zhang W, Wang L, *et al.* Heterostructured C @ Fe₃O₄ @ FeSiCr composite absorbing material derived from MIL-88(Fe) @ FeSiCr [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968:172129.
- [6] Duan Y, Pang H, Zhang H. Structure and composition design on ternary CNT @ ZnFe₂O₄ @ ZnO composite utilized as enhanced microwave absorbing materials [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120:108701.
- [7] Jiao Z, Yao Z, Zhou J, *et al.* Enhanced microwave absorption properties of Nd-doped NiZn ferrite/polyaniline nanocomposites [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(16):25405-25414.
- [8] Zhu J, Wang X, Wang X, *et al.* Carbonyl iron powder/ethyl cellulose hybrid wall microcapsules encapsulating epoxy resin for wave absorption and self-healing [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214:108960.

(下转第 118 页)

剂烧结,造成多孔道结构坍塌,暴露的表面减少,比表面积大幅减小,导致催化剂失去活性;若焙烧温度过低,则催化剂结构不稳定,在反应过程中组分易流失,造成催化剂使用寿命低、催化效率差。

2.4 催化剂成型方式的影响

在催化剂评价过程中,钼元素易从体系中流失而造成催化剂粉碎、床层阻塞、床层压降大等问题,由此引发的催化剂活性低、稳定性差、评价周期短等结果,使催化剂催化效率低下。在已有相关研究的基础上,使用拉西环成型方式有效地解决了此类问题,在提高了与反应物的接触面积的同时,多孔道结构使各反应组分能有效地吸脱附和流通,提高了催化剂的稳定性,延长了反应周期。催化剂在 800 h 寿命试验前后的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,催化剂反应前后主要出峰位置和强度未见明显变化,主要催化活性结构未被破坏,组分几乎没有流失,证实催化剂具有优异的稳定性。



1—催化剂反应前;2—催化剂反应后

图 4 催化剂反应前后 XRD 图谱

3 结论

通过对催化剂制备过程中的各组分滴加方式、滴加 pH、金属摩尔比、焙烧温度以及催化剂成型方式等影响因素的优化和筛选,确定了在并流滴加过

程中,控制 pH 为 2.5、金属铁钼元素最佳摩尔比为 1:3.4、催化剂焙烧温度为 450℃ 并以拉西环成型催化剂的最佳工艺,所制催化剂甲醛产率可达 96% 以上,使用寿命至少为 800 h。该制备工艺简单、原料廉价易得,适合用于工业生产。

参考文献

- [1] 房鼎业. 甲醇的化学加工与工业应用(调研报告)[J]. 中氮肥, 1987, (1): 51-85.
- [2] Kuo P, Lin Y, Yang M, *et al.* Enhanced antifungal bioactivity of coptis rhizome prepared by ultrafining technology [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, (2014): 67-68.
- [3] 杨娟. 氨基甲酸甲酯绿色合成[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [4] 赵玄熙, 杨清涛, 郑虎. 碱性甲醇法在人造革基布定量分析中的应用探究[J]. 中国纤检, 2021, (10): 68-73.
- [5] 谢勤. 纸浆漂白用二氧化氯制备方法及国产化[J]. 中国造纸, 2020, 39(1): 66-70.
- [6] 朱琼芳. 我国甲醇及其下游产品市场分析与展望[J]. 煤化工, 2019, 47(6): 52-57.
- [7] 田桂丽, 王宇博. 我国甲醛行业现状与发展趋势[J]. 化学工业, 2018, 36(5): 19-22, 44.
- [8] 齐少宁, 李士雨. 甲醇制甲醛过程的模拟及能效优化[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 143-146.
- [9] 毛琳, 尹学功. 银法制甲醛生产中问题及解决措施探讨[J]. 山东化工, 2020, 49(5): 126-127.
- [10] 宋龙飞. 铁钼法制备甲醛技术的优势分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 36(9): 115-116.
- [11] 冯世宏, 贾太轩, 刘自力. 钨铁催化剂对二甲苯气相选择性氧化的研究[J]. 现代化工, 2008, (2): 38-40.
- [12] 韩双双, 闫真真, 孔令涛, 等. 球磨时间对甲醇氧化制甲醛铁钼催化剂结构及性能的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(10): 114-117.
- [13] 范捷. 甲醛生产工艺及节能优化设计分析[J]. 当代化工研究, 2018, (6): 96-97.
- [14] Fredrik Rietz, 张华民. 铁钼法制备甲醛技术的优势探讨[J]. 林产工业, 2016, 43(1): 44-46.
- [15] 张华. 浅谈甲醛生产工艺及节能优化设计[J]. 化学工程与装备, 2008, (7): 35-37, 18.
- [16] 李贺, 张利杰, 张凯, 等. 甲醇氧化制甲醛工艺及催化剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 12-18. ■
- [14] 王顺顺, 张喆, 王霏, 等. 环氧基复合吸波涂层的制备与性能研究[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 325-334.
- [15] Wu N, Che S, Li H, *et al.* A review of three-dimensional graphene networks for use in thermally conductive polymer composites: Construction and applications [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(5): 911-926.
- [16] Ye X, Gao Q, He E, *et al.* Graphene/carbonyl iron powder composite microspheres enhance electromagnetic absorption of 3D printing composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 937: 168443.
- [17] Chen Y, Zhang H B, Huang Y, *et al.* Magnetic and electrically conductive epoxy/graphene/carbonyl iron nanocomposites for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 118: 178-185.
- [18] 潘云星. 基于羰基铁和石墨烯宽频吸波涂层制备及耐温抗氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021. ■

(上接第 114 页)

- [9] 徐银, 周涛, 姜菁菁. 羰基铁在微波吸收领域中的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(5): 44-46.
- [10] 王喜花, 黄丽, 张彦超, 等. 轻质碳基电磁屏蔽与吸波材料研究进展[J]. 化工新材料, 2023, 51(11): 251-256.
- [11] Wei H, Li W, Bachagha K. Component optimization and microstructure design of carbon nanotube-based microwave absorbing materials: A review [J]. *Carbon*, 2023, 217: 118651.
- [12] Zhu J, Wang X, Wang X, *et al.* Carbonyl iron powder/ethyl cellulose hybrid wall microcapsules encapsulating epoxy resin for wave absorption and self-healing [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214: 108960.
- [13] Wang X, Li Q F, Su Z J, *et al.* Enhanced microwave absorption of multiferroic Co₂Z hexaferrite-BaTiO₃ composites with tunable impedance matching [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 643: 111-115.