

文章编号: 1000-7032(2018)10-1347-05

聚苯胺与还原石墨烯复合材料的微波吸收性能

高 磊, 何大伟*, 王永生

(北京交通大学光电子技术研究所 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 采用化学氧化法制备聚苯胺与还原石墨烯复合材料。复合材料的结构、晶型和电磁参数分别通过 X 射线衍射仪及 HP8722ES 型矢量网络分析仪进行表征、测试与分析。结果表明,同聚苯胺相比,聚苯胺与还原石墨烯复合材料的介电损耗明显增加。而且在复合材料中,石墨烯的含量越大,材料的微波吸收性能越好,在频率波段(9.5 ~ 13.4GHz)反射损耗均小于 -10 dB,并在频率为 11.2 GHz 时达到最大反射损耗 -29.69 dB。聚苯胺与还原石墨烯的复合使得材料的载流子迁移率变大,吸波特性得到改善。

关键词: 微波吸收; 石墨烯; 聚苯胺

中图分类号: TN204

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183910.1347

Microwave Absorption Property of Polyaniline/Reduced Grapheme

GAO Lei, HE Da-wei*, WANG Yong-sheng

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education,
Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

* Corresponding Author, E-mail: duhe@bjtu.edu.cn

Abstract: The composite of polyaniline and reduced graphene was prepared through the chemical oxidation synthesis. The structure and electromagnetic parameters of the composites were investigated by XRD and HP8722ES network analyzer. The results show that the dielectric loss of the composite material is significantly higher than polyaniline. When the content of graphene is increased in the composite, the microwave absorption property of the material becomes better. The composite material has a much higher reflection loss and wider bandwidth than pure polyaniline in the frequency range(9.5 – 13.4 GHz). The combination of polyaniline and reduced grapheme improves the carrier mobility of the material and enhances microwave absorption property of the material consequently.

Key words: microwave absorption; grapheme; polyaniline

1 引 言

导电聚合物自从 20 世纪 70 年代中期被发现以来^[1],关于导电聚合物的研究就变得越来越热门^[2]。聚苯胺(PANI)作为导电聚合物的一种,因其导电性优良、合成原料便宜、合成方法简便、

稳定性良好等优点,更是成为研究最为广泛的材料之一^[3-4]。国内外的许多专家学者已经就聚苯胺及其复合物在隐身方面的应用进行了深入的研究^[5-8]。

石墨烯作为一种新型材料,自从 2004 年被成功地剥离出来后,由于其机械性能、比表面积、电

收稿日期: 2018-03-06; 修订日期: 2018-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(61527817,61335006,61378073)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61527817,61335006,61378073)

学性能等方面的优异表现,关于石墨烯的诸多应用研究也越来越受到关注^[9-11]。在微波隐身方面,还原态氧化石墨烯(RGO)材料内部虽存在缺陷,但在微波作用下,其表面大量的含氧官能团使得材料具有较高的介电损耗,产生良好的微波吸收特性^[12-13]。

本文采用化学氧化法制备聚苯胺与还原石墨烯复合材料。复合材料的结构、晶型和电磁参数分别通过 X 射线衍射仪以及 HP8722ES 型矢量网络分析仪进行表征、测试与分析。结果表明,随着复合材料中还原石墨烯含量的增加,复合材料的介电损耗随之增加,材料的微波吸收性能也变得越来越好。聚苯胺与还原石墨烯复合材料同聚苯胺相比,在频率波段(9.5 ~ 13.4 GHz)反射损耗均小于 -10 dB。材料的载流子迁移率由于还原石墨烯与聚苯胺的复合得到了提高,进而改善了材料的吸波特性。

2 实 验

2.1 聚苯胺/石墨烯复合材料的制备

采用 Hummer 法制备氧化石墨烯后^[14],在高温条件下通过氢气还原得到石墨烯。聚苯胺与还原石墨烯复合材料在石墨烯和盐酸环境下通过化学氧化法制备。具体过程如下:将一定量的还原石墨烯粉末加入到浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液中进行超声分散之后进行冰浴,保持温度在 0 ~ 5 °C,加入一定量的苯胺,搅拌 10 min。慢慢滴加配置好的过硫酸铵溶液,滴加过程中要保持冰浴温度低于 5 °C。滴加完成后保持冰浴温度 0 ~ 5 °C,继续搅拌反应 6 h。之后离心,抽滤,洗涤,烘干,得到粉末状复合材料。

2.2 测试

样品的晶格结构通过 XRD 分析,X 射线衍射仪的型号为 Bruker D8 Advance 型。样品的电磁参数通过同轴传输线法进行测试。待测样品按照 40% 的比例与石蜡混合,压制成圆片,在 1 ~ 18 GHz 范围内,采用 HP8722ES 型矢量网络分析仪测出样品的复介电常数(ϵ_r)和相对磁导率(μ_r),通过模拟计算出理论反射损耗。

3 结果与讨论

为方便起见,未掺杂石墨烯的纯聚苯胺用 PANI 表示,掺杂不同含量的石墨烯(加入石墨烯

的质量比例为 1:2:5)的复合材料分别用 PCG₁、PCG₂、PCG₅ 表示。

3.1 XRD 表征

图 1 为聚苯胺、石墨烯以及聚苯胺与石墨烯复合材料 PCG 的 XRD 谱图。石墨烯的衍射峰在 22.8° 处, PANI 的衍射峰在 14.5°、20.5°、25.3° 处,分别对应聚苯胺翠绿亚胺盐(011)、(020)、(200)晶面,聚苯胺的衍射峰均可以在聚苯胺/石墨烯复合物(PCG)的 XRD 谱图中观测到,而且没有出现新的衍射峰,证明在复合过程中并没有改变聚苯胺与石墨烯的化学结构,聚苯胺和石墨烯成功复合。

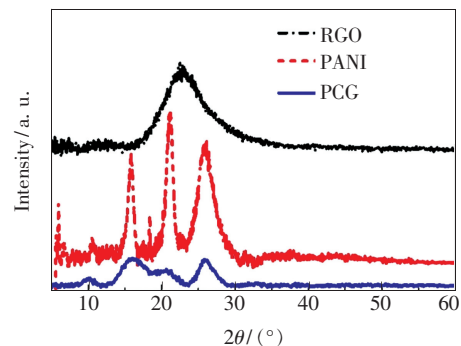


图 1 聚苯胺、石墨烯、复合材料 PCG 的 XRD 谱图。
Fig. 1 Typical XRD patterns of PANI, RGO and PCG, respectively.

3.2 电磁参数

材料的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)、介电损耗角($\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗角($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$)决定了材料的微波吸收性能。复介电常数和相对磁导率的实部 ϵ' 和 μ' 主要与材料的能量存储性能相关,而虚部 ϵ'' 和 μ'' 则体现了微波入射时材料内部由于分子共振和弛豫所产生的能量损耗^[15]。当测试电磁波的频率在 1 ~ 18 GHz 时, PANI 和复合材料 PCG₁、PCG₂、PCG₅ 的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)、相对磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)、介电损耗角($\tan\delta_\epsilon$)和磁损耗角($\tan\delta_\mu$)的特性曲线如图 2 所示。从图 2(a)和图 2(b)中可以看到,复合材料在加入 RGO 后, ϵ' 有了较大增强,而 ϵ'' 也有明显增加,表明复合材料 PCG 的介电损耗增大。而且随着复合材料中石墨烯含量的增加,材料的复介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')都随之变大。纯 PANI 材料的复介电常数实部(ϵ') 在 2.74 ~ 2.88 之间变化,虚部(ϵ'') 在 0.01 ~ 0.13 之间变化,复合材料 PCG₁、

PCG₂、PCG₅ 的复介电常数实部和虚部一直在增加,其中复合材料 PCG₅ 的介电常数实部和虚部的变化最为明显,实部(ϵ') 在 7.22 ~ 12.85 之间变化,虚部(ϵ'') 在 3.28 ~ 10.39 之间变化。这是由于聚苯胺发生聚合时直接进入到了石墨烯的层间,形成了插层状的结构,增加了材料的电性能,利于电子的传输。图 2(c) 和图 2(d) 表明,PANI 和复合材料 PCG₁、PCG₂、PCG₅ 的复磁导率实部

(μ') 均在 1.05 ~ 0.90 之间,虚部(μ'') 均在 0.11 ~ 0.01 之间,且随频率的变化不大,说明石墨烯的加入对材料的相对磁导率影响不大。由图 2(e) 和图 2(f) 对比可知,PANI 和 PCG 的介电损耗角 $\tan\delta_\epsilon$ 都比磁损耗角 $\tan\delta_\mu$ 大得多,随着石墨烯含量的增加,介电损耗角明显增大,磁损耗角始终在同一区间变化,可以推断出 PANI 和 PCG 的损耗是以介电损耗为主^[16]。

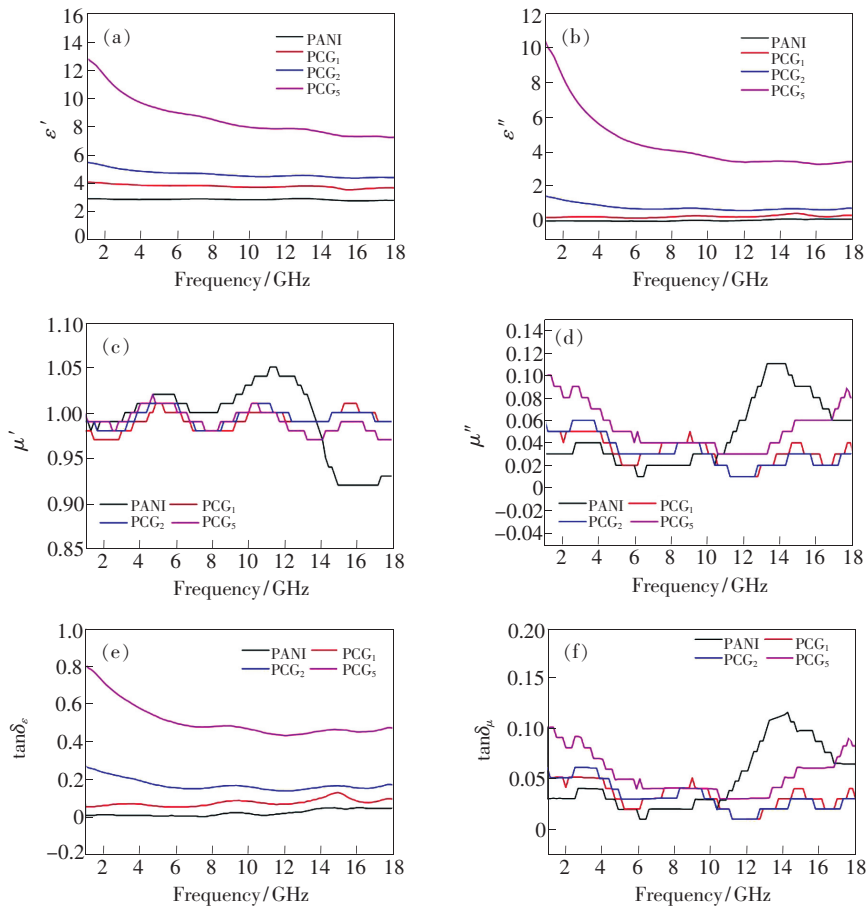


图 2 PANI 和复合材料 PCG₁、PCG₂、PCG₅ 复介电常数的实部(a)、虚部(b)、复磁导率的实部(c)、虚部(d)、介电损耗正切角(e)和磁损耗正切角(f)。

Fig. 2 Complex permittivity real part(a), imaginary part(b), complex permeability real part(c), imaginary part (d), dielectric loss tangent(e), and magnetic loss tangent(f) of PANI and PCG₁, PCG₂, PCG₅, respectively.

3.3 微波吸收特性

材料吸波特性的好坏可以通过材料的反射率 (R) 来判断。材料微波损耗 (R_L) 的理论模拟计算公式:

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh[(j2\pi fd/c) \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}] - 1}{\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh[(j2\pi fd/c) \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}] + 1} \right|, \quad (1)$$

其中 f 为入射电磁波的频率, c 为真空中的光速, d

为材料的厚度^[17]。

根据所测的电磁参数,图 3 为 $d = 3 \text{ mm}$ 时模拟计算出的聚苯胺与复合材料 PCG₁、PCG₂、PCG₅ 的反射损耗曲线。由图 3 可知,当复合材料中石墨烯含量增加时,复合材料的最大反射损耗不断增加,微波吸收性能也越来越好。当材料的厚度不变、测试波频率不变、复磁导率变化不大时,随着复介电常数实部和虚部的增加,材料的反射损耗会变大。在测试波频率为 1 ~ 18 GHz 时,材料的

反射损耗曲线的峰值也会逐渐增加。对于复合材

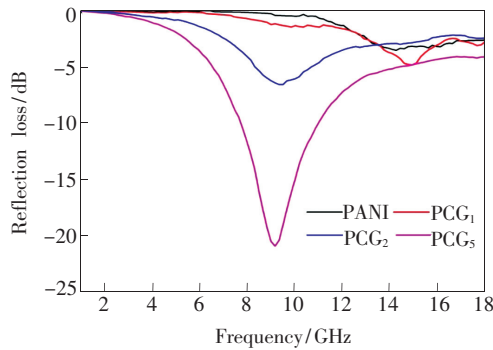


图 3 $d = 3$ mm 时, PANI 和 PCG_1 、 PCG_2 、 PCG_5 的理论反射损耗曲线。

Fig. 3 Reflection loss curves of PANI, PCG_1 , PCG_2 , PCG_5 ($d = 3$ mm), respectively.

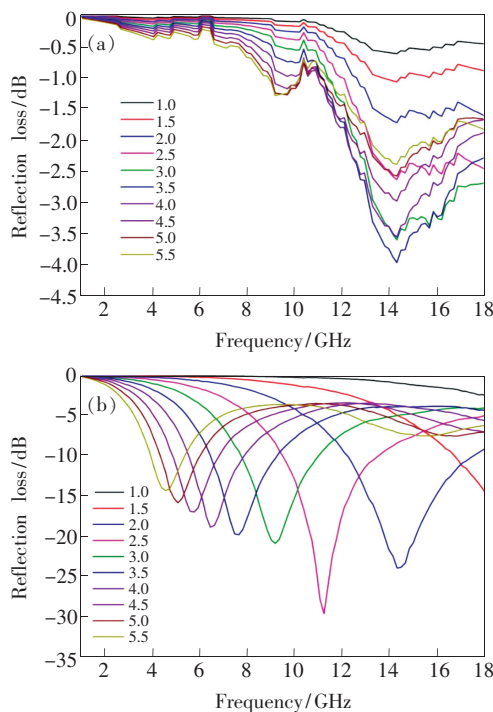


图 4 PANI (a) 和复合材料 PCG_5 (b) 在厚度 1 ~ 5.5 mm 下的微波损耗

Fig. 4 Reflection loss of PANI (a) and PCG_5 (b) at 1 ~ 5.5 mm

料 PCG_5 来讲,其最大理论反射损耗在 8.99 GHz 处达到 -20.56 dB,且反射损耗小于 -10 dB 的频带宽度可达 3.23 GHz,微波吸收性能远高于聚苯胺。图 4 为 PANI 和复合材料 PCG_5 在厚度为 1 ~ 5.5 mm 时根据其材料的电磁损耗模拟计算出的微波损耗。从图 4(a)可以看出, PANI 在厚度 3.5 mm、频率 14.26 GHz 时达到最大反射损耗 -3.97 dB。在图 4(b)中,复合材料 PCG_5 在厚度 2.5 mm、频率波段(9.5 ~ 13.4 GHz)时,反射损耗均小于 -10 dB,并在频率为 11.2 GHz 时达到最大反射损耗 -29.69 dB。对比 PANI,复合材料 PANI/RGO 复合材料 PCG_5 的反射损耗均有所提高。这是由于 PANI 与 RGO 的紧密复合使得材料间不连续的电子通道增多,在电磁场作用下,材料的电子损耗能量增加,复合材料的微波吸收性能得到了提高^[18]。通过上述分析可知,在 1 ~ 18 GHz 频率范围内, RGO 的加入可以明显改善材料的微波吸收性能。

4 结 论

采用化学氧化法制备聚苯胺与还原石墨烯复合材料。聚苯胺与还原石墨烯复合材料的介电损耗会随着复合材料中石墨烯含量的增加而增加,但是磁损耗变化不大。当材料厚度不变时,石墨烯含量越多,材料的微波吸收性能越好,材料的反射损耗峰值逐渐变大,峰位发生红移。对于同一种复合材料,材料的反射损耗峰值会随着材料的厚度发生改变,并且峰位会随着厚度的增加发生红移。聚苯胺与还原石墨烯复合材料同聚苯胺相比,当材料为 PCG_5 、厚度为 2.5 mm 时,在频率波段(9.5 ~ 13.4 GHz)范围内反射损耗均小于 -10 dB,并在频率为 11.2 GHz 时达到最大反射损耗 -29.69 dB。还原石墨烯的加入增加了材料的载流子迁移率,使得材料的介电损耗变大,提高了复合材料在 1 ~ 18 GHz 频率范围内的微波吸收性能。

参 考 文 献:

- [1] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, *et al.*. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977(16):578-580.
- [2] WALLACE G G, SPINKS G M, KANE-MAGUIRE L A P, *et al.*. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems* [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2007:7-8.
- [3] BHADRA S, KHASTGIR D, SINGHA N K, *et al.*. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline

- [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34(1):783-810.
- [4] 万梅香. 微纳米结构的导电聚合物 [M]. 北京:清华大学出版社, 2008:16.
WAN M X. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008:16. (in Chinese)
- [5] SAINI P, CHOUDHARY V, SINGH B P, *et al.*. Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113(2-3):919-926.
- [6] 廖海星, 喻克雄, 刘敏. 不同质子酸掺杂聚苯胺的吸波性能研究 [J]. 襄樊学院学报, 2005, 26(2):32-35.
LIAO H X, YU K X, LIU M. Studies on microwave absorption properties of different proton acid doped polyaniline [J]. *J. Xiangfan Univ.*, 2005, 26(2):32-35. (in Chinese)
- [7] VHANAKHANDE B B, JADHAV S V, KULKAMI D C, *et al.*. Investigations on the microwave properties of electropolymerised polyaniline thin film [J]. *Microw. Opt. Technol. Lett.*, 2008, 50(3):761-766.
- [8] JADHAV S, JAMADADE S, PURL V. Microwave properties of polyaniline thin film coated on alumina [C]. *Proceedings of International Conference on Microwave: Recent Advances in Microwave Theory and Applications, Jaipur, India*, 2008: 130-131.
- [9] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, *et al.*. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(35):3906-3924.
- [10] 李云飞, 陈洋, 毕宴钢, 等. 还原石墨烯氧化物-银纳米线柔性复合电极的制备与性能研究 [J]. 发光学报, 2015, 36(5):545-551.
LI Y F, CHEN Y, BI Y G, *et al.*. Fabrication and characterization of reduced graphene oxide/silver nanowires flexible hybrid electrodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(5):545-551. (in Chinese)
- [11] ZHOU G M, WANG D W, YIN L C, *et al.*. Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(4):3214-3223.
- [12] WANG L, HUANG Y, LI C, *et al.*. Hierarchical composites of polyaniline nanorod arrays covalently-grafted on the surfaces of graphene@Fe₃O₄@C with high microwave absorption performance [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 108:1-8.
- [13] LUO J H, XU Y, YAO W, *et al.*. Synthesis and microwave absorption properties of reduced graphene oxide-magnetic porous nanospheres-polyaniline composites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 117:315-321.
- [14] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6):1339.
- [15] YANG H J, CAO W Q, ZHANG D Q, *et al.*. NiO Hierarchical nanorings on SiC: enhancing relaxation to tune microwave absorption at elevated temperature [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2015, 7(13):7073-7077.
- [16] HUANG X G, ZHANG J, LAI M, *et al.*. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 627:367-373.
- [17] 鞠长滨, 王永生, 何大伟, 等. 盐酸掺杂聚苯胺薄膜的隐身性能 [J]. 发光学报, 2011, 32(10):998-1003.
JU C B, WANG Y S, HE D W, *et al.*. Stealthy property of polyaniline film doped by hydrochloric acid [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(10):998-1003. (in Chinese)
- [18] DING X, HUANG Y, ZONG M. Synthesis and microwave absorption enhancement property of core-shell FeNi₃@SiO₂ decorated reduced graphene oxide nanosheets [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 157:285-289.



高磊 (1988 -), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 2009 年于北京交通大学获得学士学位, 主要从事聚苯胺及其复合材料的理论与应用方面的研究。
E-mail: 10118371@bjtu.edu.cn



何大伟 (1960 -), 男, 北京人, 教授, 博士生导师, 1998 年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位, 主要从事复合发光的动力学、能量传递、瞬态光谱及发光材料和器件方面的研究。
E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn