聚吡咯纳米线/石墨烯复合材料的电磁波吸收特性

王依然^{1,2}, 陈玉金^{2*}, 朱春玲^{2*}

1. 哈尔滨第九中学, 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨工程大学, 材料科学与化学工程学院, 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001

* 联系人, 陈玉金, E-mail: chenyujin@hrbeu.edu.cn; 朱春玲, E-mail: zhuchunling@hrbeu.edu.cn

收稿日期: 2017-01-05; 接受日期: 2017-02-14; 网络出版日期: 2017-06-12

国家自然科学基金(编号: 51572051)资助项目

摘要 利用简单的低温聚合方法合成了聚吡咯纳米线/石墨烯(PPy/G)纳米复合材料, 它们可以作为轻质的电磁波吸收剂. 扫描电镜图表明, PPy纳米线的长度为数微米, 与石墨烯之间存在较好的接触界面. 该复合材料在厚度2.0–5.0 mm范围内, 所有的最小反射损耗值均低于−20.0 dB. 例如, 当复合材料的厚度为3.0 mm、频率为11.28 GHz时, 最小的反射损耗为−38.9 dB; 当厚度为3.5 mm、频率为9.36 GHz时, 最小的反射损耗为−39.1 dB, 远优于PPy纳米线和之前报道的石墨烯复合材料. 此外, PPy/G纳米复合材料在基质中的添加量仅为5 wt%, 低于之前报道的石墨烯复合纳米材料. 这种增强的电磁波吸收特性可以由复合材料间的界面极化以及1/4波长匹配模型来解释. 本文的研究结果可以为轻质电磁波吸收材料的实际应用提供参考.

关键词 石墨烯, 聚吡咯, 电磁波吸收特性

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

石墨烯(Graphene, G)优异的机械、电、热、光学特性已经引起了相当广泛的关注^[1–5]. 但是, 纯石墨烯的电磁波吸收性能较差^[6,7]. 将其他材料生长在石墨烯表面上, 可以有效地提高电磁波吸收性能. 但是通常情况下, 这些石墨烯纳米复合材料在石蜡基质中的添加量一般大于20 wt%, 从而增加了吸波材料的重量^[6,7]. 因此, 合成轻质电磁波吸收材料仍是面临的挑战.

本文将聚吡咯(polypyrrole, PPy)纳米线生长在石墨烯表面, 形成纳米复合材料(PPy/G), 该材料具有较好的电磁波吸收特性. 具体合成过程如下: 将石墨

烯分散于300 mL的HCl溶液(1.0 mol/L); 然后分别加入0.1 mL吡咯单体、0.1 mg硫代乙酰胺以及1.0 g十六烷基三甲基溴化铵. 在聚合反应过程中, 温度控制在0°C, 聚合时间为12 h. 最后, 将得到产物用水和乙醇反复清洗, 真空干燥.

图1(a)是典型的PPy/G纳米复合材料的扫描图, 可以看出石墨烯表面生长了形貌均一的PPy纳米线, 其中, PPy纳米线的长度约数微米. 图1(b)为纯PPy纳米线的扫描电子显微镜图. 与纯PPy纳米线相比较, PPy/G纳米复合材料中的PPy纳米线在形貌和尺寸上没有明显差别. 图1(c)为PPy/G纳米复合材料的低倍透射电子

引用格式: 王依然, 陈玉金, 朱春玲. 聚吡咯纳米线/石墨烯复合材料的电磁波吸收特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 127201
Wang Y R, Chen Y J, Zhu C L. Electromagnetic wave absorption property of polypyrrole nanowires/graphene composite (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 127201, doi: [10.1360/SSPMA2017-00003](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00003)

显微镜图, 可以看出石墨烯与PPy纳米线存在良好的界面. 高倍透射电子显微镜图显示, PPy纳米线的直径约为50 nm, 如图1(d)所示.

为了研究材料的电磁波吸收性能, 将PPy/G纳米复合材料和纯PPy纳米线分别与石蜡进行混合, 复合材料在石蜡中的添加量为5 wt%. 利用矢量网络分析仪(MS4644A)测试样品的电磁参数, 采用以下公式进行计算样品的反射损耗值(R_L):

$$Z_{in} = Z_0(\mu_r / \varepsilon_r)^{\frac{1}{2}} \tanh \left[j(2\pi f d / c) \left((\mu_r / \varepsilon_r)^{\frac{1}{2}} \right) \right], \quad (1)$$

$$R_L = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (2)$$

其中, Z_0 为自由空间的阻抗, Z_{in} 是电磁波吸收材料输入阻抗, $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 为相对复介电常数, $\mu_r = \mu' - j\mu''$ 为相对复磁导率, c 为真空中电磁波的传播速度, f 为电磁波的频率, d 为吸波材料的厚度.

图1(f)为PPy/G纳米复合材料在厚度为1.0–5.0 mm时的反射损耗 R_L 随频率的变化曲线. 从图中可以看出, 该复合材料具有较好的电磁波吸收特性. 例如, 当复合材料的厚度为3.0 mm、频率为11.28 GHz时, 最小的反射损耗为-38.9 dB; 当厚度为3.5 mm、频率为9.36 GHz时, 最小的反射损耗为-39.1 dB. 此外, 在样品厚度2.0–5.0 mm范围内, 复合材料的最小反射损耗均低于-20.0 dB. 然而, 纯PPy纳米线的吸波特性较差, 如图1(f)所示. 例如, 当该样品厚度为1.0–5.0 mm时, 反射损耗均高于-20.0 dB. 此外, 与之前报道的石墨烯基的吸波材料相比, PPy/G纳米复合材料也具有更好的电磁波吸收特性, 见表1^[6–9]. 之前报道过的石墨烯基的吸波材料的添加量会超过总质量分数的15 wt%, 但PPy/G纳米复合材料作为吸波剂时的添加量只有5 wt%.

以上结果证明PPy/G纳米复合材料的电磁波吸收性能优于纯PPy纳米线, 其电磁波吸收性能的显著增强可以归因于以下因素: (1) 由图1(a)所示, 与纯PPy纳米线相比, 在石墨烯和PPy之间存在额外的界面. 该界面可以增强界面极化, 有助于增强样品的电磁波吸收特性; (2) 利用 $\lambda/4$ 匹配模型可以解释该复合纳米材料增强的电磁波吸收特性. 在这个模型中, 吸波体的厚度与反射损耗峰值位置处的频率之间的关系可以写为

图1 (网络版彩图) (a) PPy/G纳米复合材料的扫描电子显微镜图; (b) 纯PPy纳米线的扫描电子显微镜图; (c), (d) 不同倍率下的PPy/G纳米复合材料的透射电子显微镜图; (e) 添加量为5 wt%的PPy/G纳米复合材料在不同厚度下的反射损耗 R_L 与频率的关系; (f) 添加量为5 wt%的PPy纳米线在不同厚度下的反射损耗 R_L 与频率的关系; (g) PPy/G纳米复合材料在 $\lambda/4$ 时 t_m^{fit} 和 t_m^{exp} 数据对比图; (h) 纯PPy纳米线在 $\lambda/4$ 时 t_m^{fit} 和 t_m^{exp} 数据对比图

Figure 1 (Color online) SEM image of PPy/G (a); PPy nanowires (b); (c), (d) TEM image of PPy/G with different magnification; (e) R_L vs. frequency curves at different thickness of the PPy/G composite mixed with paraffin with a content of 5 wt%; (f) R_L vs. frequency curves at different thickness of the PPy nanowires mixed with paraffin with a content of 5 wt%; (g) comparison of the simulated matching thickness t_m^{fit} under $\lambda/4$ condition to t_m^{exp} for the PPy/G composite; (h) comparison of the simulated matching thickness t_m^{fit} under $\lambda/4$ conditions to t_m^{exp} for the PPy nanowires.

表 1 PPy/G纳米复合材料与其他先前报道过的石墨烯基纳米复合材料的电磁波吸收性能对比^{a)}**Table 1** Comparison of EMW absorption property of PPy/G composite with some previously reported graphene-based materials^{a)}

材料	$R_{L,min}$ (dB)	d (mm)	C (wt%)
Fe ₃ O ₄ -Fe/G ^[6]	-30.5	2.0	18
Fe ₃ O ₄ /G ^[9]	-40.3	5.0	20
PANI/G ^[8]	-33.9	3.0	20
Fe ₃ O ₄ /G ^[7]	-31.9	2.5	20
PPy/G	-32.6	2.5	5
	-38.9	3.0	5

a) C代表材料占总质量的百分数

$$t_m = nc / 4f_m \operatorname{Re}(\varepsilon_r \mu_r)^{1/2}, \quad n = 1, 3, 5, \dots, \quad (3)$$

其中 f_m 和 t_m 代表每一个反射损耗值的峰值位置处所对应的频率和厚度。 $\operatorname{Re}(\varepsilon_r \mu_r)^{1/2}$ 代表 $(\varepsilon_r \mu_r)^{1/2}$ 的实部。当电磁波入射到一定厚度的吸波材料表面时,就会有部分电磁波在空气-吸波剂界面和吸波剂-金属界面发生反射。如果这两列反射波的相位差为 π 时,就会产生最小

的反射损耗 R_L 。为了更加清晰地证明 $\lambda/4$ 匹配模型对电磁波吸收性能的影响,我们定义两个参数 t_m^{exp} 和 t_m^{fit} 。其中, t_m^{exp} 代表最小反射损耗 R_L 所对应的吸波剂的厚度,可以直接通过图1(e)和(f)的 R_L - f 曲线获得; t_m^{fit} 为在 $\lambda/4$ 时通过公式(3)拟合得到。图1(g)和(h)为两种纳米复合材料的 t_m^{exp} 和 t_m^{fit} 数据与频率的关系。由图可知,PPy/G纳米复合材料的 t_m^{exp} 和 t_m^{fit} 具有较高的一致性,但PPy纳米线的 t_m^{exp} 和 t_m^{fit} 数据一致性稍差。因此,PPy/G纳米复合材料电磁波吸收性能的提高可以用 $\lambda/4$ 匹配机制来解释。

综上所述,我们利用简单的方法合成了PPy/G纳米复合材料,它们可以作为轻质的电磁波吸收剂。在厚度2.0–5.0 mm范围内,该复合材料所有的最小反射损耗值均低于-20.0 dB,远优于PPy纳米线和之前报道的石墨烯基的其他材料。此外,该复合材料的添加量只占总质量的5 wt%,也远低于之前报道的石墨烯基的其他材料。该研究结果可以为轻质电磁波吸收材料的研制提供参考。

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Zhao Y, Yan F, Yu X B, et al. Graphene/N-doped amorphous carbon sheet for hydrogen evolution. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2015, 58: 126801
- Chen P, Zhang G Y. Carbon-based spintronics. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 207–221
- Hu W, Huang Z Y, Zhou Y H, et al. Enhanced Raman scattering of graphene on Ag nanoislands. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 2021–2023
- Xu H Z, Wang L Y, Yan Q Q, et al. Spin filtering magnetic modulation and spin-polarization switching in hybrid ferromagnet/semiconductor structures. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 1057–1062
- Qu B, Zhu C, Li C, et al. Coupling hollow Fe₃O₄-Fe nanoparticles with graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbing material. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 3730–3735
- Ren Y, Zhu C, Zhang S, et al. Three-dimensional SiO₂@Fe₃O₄ core/shell nanorod array/graphene architecture: Synthesis and electromagnetic absorption properties. *Nanoscale*, 2013, 5: 12296–12303
- Yu H, Wang T, Wen B, et al. Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21679
- Wang T, Liu Z, Lu M, et al. Graphene-Fe₃O₄ nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties. *J Appl Phys*, 2013, 113: 024314

Electromagnetic wave absorption property of polypyrrole nanowires/graphene composite

WANG YiRan^{1,2}, CHEN YuJin^{2*} & ZHU ChunLing^{2*}

¹ Harbin No.9 High School, Harbin 150040, China;

² Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

We develop a facile low-temperature polymerization method for fabricating a PPy/G composite that can be used as a lightweight EMW absorber. Scanning electron microscopy image shows that the length of PPy nanowires is several micrometers, and the well-defined interfaces between graphene and PPy nanowires. All of the reflection loss values for the composite at d ranging from 2.0 to 5.0 mm are less than -20 dB. For example, the minimal reflection loss is -38.9 dB as the thickness of the composite 3.0 mm at 11.28 GHz; the minimal reflection loss is -39.1 dB as the thickness of the composite 3.5 mm at 9.36 GHz, outperforming PPy nanowires and graphene-based absorbers reported previously. Furthermore, the content of the PPy/G composite in the paraffin matrix is only 5 wt%, greatly lower than that of PPy nanowires and graphene-based absorbers reported previously. The enhanced electromagnetic wave absorption property can be explained by interfacial polarization and 1/4 quarter-wavelength matching model. Our results may open a way to the development of highly lightweight EMW absorbers.

graphene, PPy, electromagnetic property

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: [10.1360/SSPMA2017-00003](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00003)