还原程度对石墨烯复合材料吸波性能影响

邹　毅[1]，王　钧[1]，田旭军[2]

（1. 武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉　430070；2. 中国舰船研究设计中心，武汉　430064）

摘要： 还原石墨烯(RGO)是一种高效的电磁波吸收材料，其缺陷相关的介电损耗机制是当前研究的热点。本文在密闭氧化法制备氧化石墨烯(GO)的基础上，通过调节 VC 的用量制备了还原度可控的 RGO。结果表明：RGO 的还原度随着 VC 用量的增加而提高，且电导率与还原程度正相关；在 1 GHz~18 GHz 内，高度还原的 RGO 具有更好的吸波效果，当其在树脂基体中添加量仅为 1.5wt%时，3 mm 的吸波体在 9.5 GHz 具有最强吸收峰值-16.4 dB。本文探讨了 RGO 缺陷相关的介电弛豫机理，为新型的石墨烯基复合吸波体的研究和应用提供了实验依据。

关键词： 石墨烯；还原程度；维生素 C；吸波材料

中图分类号： TB332　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 2096-8000(2020)01-0047-05

随着电子设备和无线信息技术的飞速发展，电磁干扰问题已经成为一个严重的问题，影响着我们的生活和工作环境[1,2]。石墨烯基复合材料自成功地将石墨片剥离成单层或多层以来，在催化、储能、锂电池等领域引起了广泛的社会关注。石墨烯具有厚度小、表面积大、密度超低、导电性可调等优点，在解决严重的电磁干扰问题方面具有巨大的潜力。更重要的是，石墨烯具有优异的介电性能，因此具有显著的介电损耗能力，结合其良好的化学稳定性和轻量性，被认为是一种新型的电磁吸波体[3]。石墨烯可以与聚合物复合，偶极子可以在石墨烯和聚合物的界面上形成，然后与电磁场发生反应，导致晶格振动，以热能的形式对电磁波进行耗散。Yu 等[4]通过在石墨烯表面垂直生长聚苯胺(PANI)纳米棒，率先制备了石墨烯/聚苯胺纳米棒阵列，他们证实了石墨烯和聚苯胺之间存在特殊 π-π 键，有利于其电荷转移时的相互作用，显著提高材料的微波吸收性能。在吸波体厚度为 2.5 mm 时，吸收强度达到-45.1 dB。Song 等[5]以石墨烯为基体，在其表面生长 Fe_3O_4 纳米颗粒，合成了 Fe_3O_4/石墨烯异质结构，通过 Fe_3O_4 纳米粒子的含量调节材料在 4 GHz~18 GHz 内的吸波性能且有效吸波频段达 9.0 GHz。多数研究者均以石墨烯为基体制备了性能优异的复合吸波材料，但没有深入地对石墨烯的吸波机理进行系统研究。

石墨烯通过氧化过程引入的基团和还原过程残余的缺陷形成的极化中心产生弛豫过程，从而对电磁波进行衰减[6]。本文采用密闭氧化法制备了氧化石墨烯(GO)并采用温和、绿色的化学还原法制备了不同化学还原程度的还原石墨烯(RGO)，通过改变还原过程中 VC 的用量控制石墨烯的还原程度，结合 SEM、XRD、Raman、电导率等测试，分析了不同还原工艺石墨烯之间形貌、元素组成和缺陷程度的差异，在 1 GHz~18 GHz 频率范围内，研究了 RGOs/EP 复合材料的介电性能和微波吸收性能，结果表明，RGO 的还原程度越高，介电弛豫越明显，吸波性能越优异，这对于新型的石墨烯基复合吸波体的研究和应用具有重要意义。

1　实　验

1.1　主要原料

325 目鳞片石墨，南京先丰纳米材料有限公司；高锰酸钾($KMnO_4$，分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；浓硫酸(H_2SO_4，95%~98%)，国药集团化学试剂有限公司；双氧水(H_2O_2，≥30%)，国药集团化学试剂有限公司；N，N-二甲基甲酰胺(DMF，分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；抗坏血酸(VC，分析纯)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；双酚 F 环氧树脂(Epikote 862)，美国瀚森；改性胺固化剂，实验室自制。

1.2　石墨烯/环氧树脂复合材料的制备

(1)氧化石墨烯(GO)的制备：在 100 mL 聚四氟乙烯内胆中加入 0.6 g 鳞片石墨和 3 g 高锰酸钾，

收稿日期：2019-04-15

基金项目：国家自然科学基金资助项目（51672201）

作者简介：邹毅（1993-），男，硕士研究生，主要从事电磁波吸收复合材料方面的研究。

通讯作者：王钧（1963-），男，教授，博士，主要从事高性能树脂基体、功能复合材料及先进复合材料工程技术方面的研究，wgdfrp@whut.edu.cn。

随后滴加 30 mL 浓硫酸。反应釜在冰水浴中反应 2 h 后转移至 80 ℃烘箱继续反应 2 h;将产物用蒸馏水稀释并滴加双氧水,直到溶液颜色变为黄褐色且不再产生气泡;产物 GO 通过透析后分散于蒸馏水中备用。

(2)还原石墨烯(RGO)的制备:取含有 0.12 g 氧化石墨烯的 GO 水溶液并用蒸馏水稀释至 60 mL;分别称取不同用量 VC(60 mg、120 mg 和 180 mg)分散于 GO 溶液中,使用反应釜在 95 ℃烘箱内反应 2 h;产物依次用蒸馏水和无水乙醇过滤洗涤 3 次,最后产物 RGO 转移至 DMF 溶液中备用。

(3)石墨烯/环氧树脂复合材料的制备:以 DMF 为溶剂将 0.15 g 石墨烯分散于 7.7 g 环氧树脂中,利用减压蒸馏除去大部分 DMF 后在真空烘箱中除去剩余 DMF;待混合物冷却至室温,向其滴加 2.3 g 改性胺固化剂,手动搅拌 10 min 后在高速星形搅拌机中以 1000 rpm 速率继续混合 10 min;将产物注入尺寸为 60 mm×10 mm×2 mm 的定制模具中,在 75 ℃下固化 4 h,最后用精密雕刻机制备内径为 3.04 mm,外径为 7.00 mm,厚度为 2.00 mm 的同轴圆环试样。RGO 的添加量均为 1.5wt%,VC 用量为 60 mg、120 mg 和 180 mg 的石墨烯/环氧树脂复合材料的编号分别为 RGO-60、RGO-120 和 RGO-180。

1.3 测试与表征

采用日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)在加压 5.0 kV 作用下观察了 GO 和 RGO 表面形貌结构;X 射线衍射分析仪(XRD)和拉曼光谱分析仪(Raman)用于表征 GO 和 RGO 晶体结构和缺陷程度。使用 RTS-8 型四探针测试仪测试材料的电导率。复合材料的电磁参数通过 Agilent N5247A 型矢量网络分析仪(Vector Network Analyzer,简称“VAN”)基于同轴线法在 1 GHz~18 GHz 频段下测试所得,同轴线型号为 Agilent 85051-60007。石墨烯属于电损耗型材料,在 GHz 频段下磁性特征并不明显,因此仅保留测试结果中介电常数的数值,并定义材料的磁导率为定值($\mu=1$)。

2 结果分析与讨论

2.1 VC 用量对 RGO 还原程度的影响

图 1 分别为 GO 和不同还原度 RGO 的表面形貌图。可以看出 GO 表面结构呈薄片状,表面较为连续,基本未出现褶皱情况。随着 VC 用量的增加,石墨烯片层出现断面,大块片层逐渐被细分,堆砌的程度逐渐提升,且片层表面出现蜂窝状多孔结构,RGO-180 试样中石墨烯堆砌形成的孔隙大小约为 1 μm。

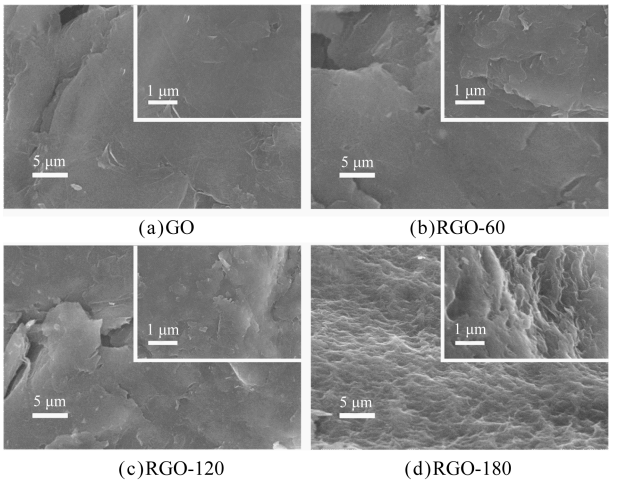
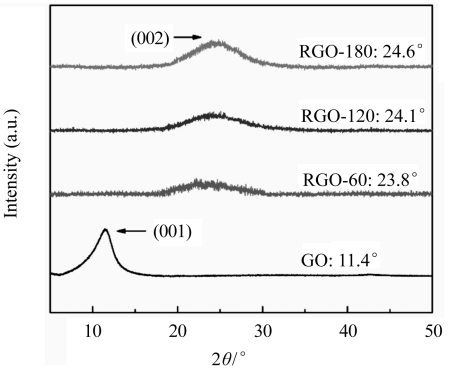


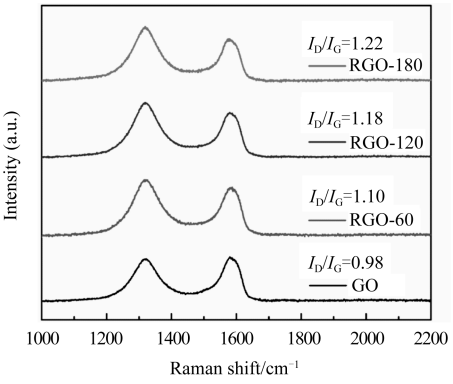
图 1 GO、RGO-60、RGO-120 和 RGO-180 的扫描电镜图

Fig. 1 The SEM images of GO, RGO-60, RGO-120 and RGO-180

图 2(a)分别为 GO 和 RGOs 试样在 2θ 为 5°~50°内的 XRD 谱线。GO 谱线在 11.4°有一个尖锐的特征峰,这是氧化石墨烯在(001)晶面典型的特征衍射峰[7],根据布拉格方程($n\lambda = 2d\sin\theta$,其中 λ = 1.5406 埃,n 取 1)可以计算出 GO 的层间距约为 0.776 nm,说明 325 目鳞片石墨经过氧化反应后在基体表面形成羟基、环氧基和羧基,使石墨夹层明显膨胀。经过 VC 还原后,RGOs 谱线在 2θ 为 20°~30°附近出现“馒头”峰,对应于还原石墨烯典型的(002)衍射面[8]。随着还原过程中 VC 用量的增加,RGO 的特征衍射峰逐渐向右侧偏移,计算可得 RGOs 的平均层间距随着 VC 用量的提升而相应地减小(0.374 nm、0.369 nm 和 0.362 nm),初步证明了还原反应将 GO 夹层中大部分含氧官能团除去,随着 VC 用量的提高,RGO 层间距降低,石墨化程度变高。



(a)XRD 谱图



(b) Raman 谱图

图 2　GO、RGO-60、RGO-120 和 RGO-180 的 XRD 谱图和 Raman 谱图

Fig. 2　XRD and Raman patterns of GO, RGO-60, RGO-120 and RGO-180

图 2(b)为 GO 和 RGOs 的 Raman 光谱图,从图中可以清晰地观察到在 1330 cm^{-1} ~ 1350 cm^{-1}处的 D 峰和 1580 cm^{-1} ~ 1600 cm^{-1}处的 G 峰,强度比(I_D/I_G)通常作为碳材料晶格缺陷密度的重要指标,比值越大表示网格缺陷越多[9]。GO 在还原为 RGO 的过程中,I_D/I_G 从 0.98(GO)提高到 1.22(RGO-180)。这些缺陷是由于还原过程中,与含氧官能团成键的碳原子随着含氧官能团一起被去除,在原有位置留下一些空位形成的,说明高还原程度的产物拥有更多的网格缺陷,因此 Raman 能谱分析结果表示 RGO-180 试样拥有最高的还原程度,这与前文中分析的结果是一致的。

表 1　还原程度对 RGO 电导率的影响

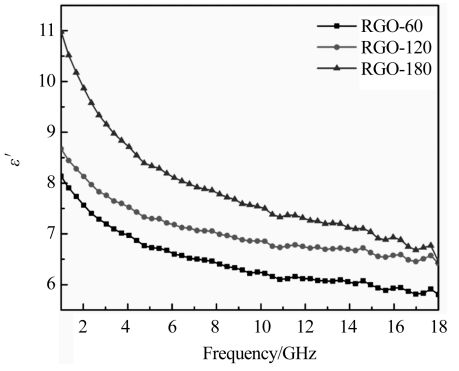
Table 1　Effect of reduction degree on RGO conductivity

试样编号	电导率 σ/S·m^{-1}	质量分数
RGO-60	3.46×10^{-4}	30%
RGO-120	4.12×10^{-3}	30%
RGO-180	2.96×10^{-2}	30%

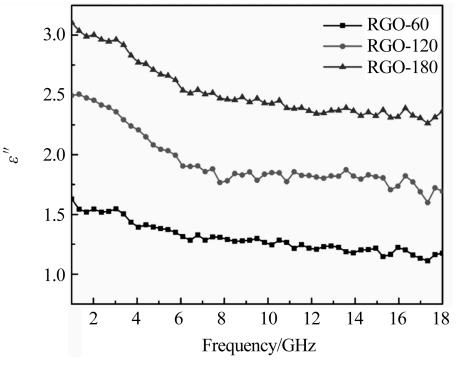
表 1 为不同还原度 RGO 在石蜡基体中 30%质量分数下测得的电导率,结果表明 RGO 的电导率与还原剂 VC 的用量呈正相关,即 RGO 的还原程度越高,其电导率越高。

2.2　RGO 还原程度的对电磁参数的影响

由图 3(a)可知,石墨烯在树脂中添加量仅为 1.5wt%时,RGO-180 拥有最高的介电实部值(6.5 ~ 11.0)。图 3(b)为 RGOs/EP 复合材料的复介电常数虚部随频率变化形成的曲线。在电磁参数中,测试所得的复介电常数实部通常表示材料对电磁能的储存能力,虚部则表示对电磁能的损耗能力。比较三种不同还原程度石墨烯的介电常数虚部,曲线的趋势与实部图非常相似,RGO-180 复合材料对应的虚部值仍保持较高水平(2.26 ~ 3.10),这是由于高还原程度的石墨烯拥有更高的碳化程度,在碳化过程中重组了更多的导电通路,且含有更多的网格缺陷,这使得材料的载流子在高频作用下更难以跟上电磁场的变化速率而引起了更多弛豫。氧化石墨烯氧化还原后,大量含氧官能团被去除,就在石墨烯薄片同一位置留下了空穴,空穴周围的不平衡电荷产生了缺陷偶极子并形成极化中心,提高了介电损耗,因此具有高还原程度的 RGO-180 试样拥有最高的介电虚部值[10]。一方面,根据自由电子理论[11],$\varepsilon'' \approx \sigma/2\varepsilon_0\pi f$,其中 σ 为材料电导率;ε_0 为真空介电常数;f 为入射电磁波频率。提高材料的导电能力即可相应地提高材料的介电常数虚部值。另一方面,在还原过程中,石墨烯片层由原本相互聚集的规整结构逐渐变为相似的互联多孔网络结构,这种蓬松的开放型网络结构在树脂基体中可以形成更多的界面,在交变电磁场的作用下更容易产生界面极化弛豫,对电磁波能量进行有效的衰减。因此,采用 RGO-180 试样拥有最高的复介电常数。



(a)实　部



(b)虚　部

图 3　复合材料介电常数实部和虚部与频率的关系图

Fig. 3　The real and imaginary parts of the complex permittivity of as-synthesized composites

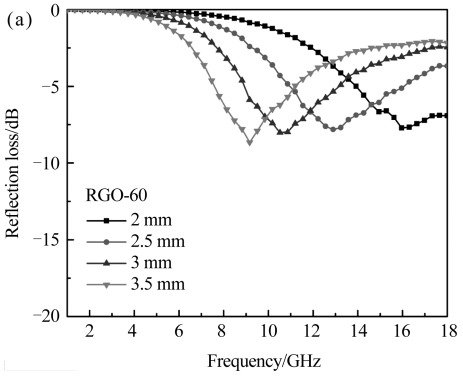
2.3 RGO 还原程度对吸波性能的影响

采用金属衬底的单层吸波模型,结合传输线理论,采用公式(1)和公式(2)得到不同厚度吸波体在 1 GHz~18 GHz 频率下的反射损耗 *RL*,反射损耗的值越低,表示被吸收的电磁波能量越多。

$$Z_{in} = Z_0\sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}\tanh(j2\pi fd\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}/c) \quad (1)$$

$$RL = 20\log|(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

图 4 为不同还原程度石墨烯/环氧树脂复合材料在 1 GHz~18 GHz 内的反射损耗-频率曲线。比较三种不同还原程度 RGO/EP 试样的反射损耗峰值,RGO-60、RGO-120 和 RGO-180 试样分别约为-8.7 dB、11.6 dB 和-16.4 dB,在反射损耗值低于-10 dB 时,复合材料已经可以吸收超过 90%的电磁波能量。通过反射损耗峰值的比较可知,随着石墨烯还原程度的提高,其在树脂基体中的吸波效果越来越好,这与前述中对电磁参数分析所得结论是一致的。RGO-180 试样具有最高的还原程度,且具有最好的吸波性能,当材料厚度为 3 mm 时,在 9.5 GHz 处具有最低反射损耗值,为-16.4 dB;2 mm 厚度的吸波体的有效吸波带宽为 4.2 GHz(13.1 GHz~17.3 GHz)。



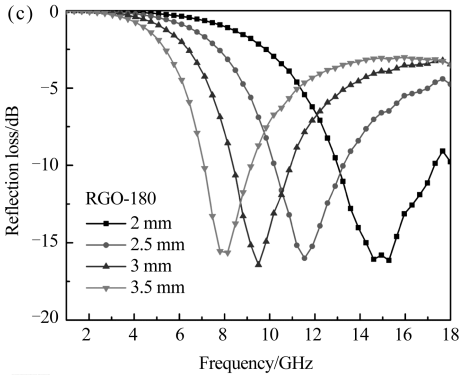


图 4 不同厚度 RGOs/EP 复合材料在 1 GHz~18 GHz 内的微波吸收性能

Fig. 4 Microwave absorption performances of RGOs/EP composites over 1~18 GHz at different thickness

通过 SEM、XRD、Raman 的分析可以知道,随着还原剂用量的增加,RGO 的还原程度逐渐提高;在电磁参数和吸波性能的分析中可以发现 RGO-180/EP 复合材料在本章实验中具有最好的吸波性能,这主要归功于以下几个方面:

(1)高还原程度石墨烯的片层碳化程度高,形成更多的空位缺陷,这使电子更容易产生极化弛豫从而耗散电磁能量;

(2)RGO 在还原过程中,其片层结构逐渐形成开放式的网络结构,碳层结构不断重组并提供了更多的导电路径,这有利于跳跃电子的运动并形成振荡电流,产生更大的传导损耗,提高材料的电阻损耗;

(3)还原石墨烯形成的蓬松网状纳米结构使 RGO 薄片的比表面积提高,RGO 与树脂基体的接触面更多,促进了界面极化弛豫,同时这种结构为入射电磁波的反射与散射提供了更加复杂的路径,增强了材料的介电损耗能力。因此,RGO-180/EP 复合材料在本章实验中具有最优异的电磁波吸收能力。

3 结 语

采用密闭氧化法制备了 GO,并用 VC 还原法制备了不同还原程度的 RGO,通过 SEM、XRD、Raman 和电导率的分析可知 RGO 的还原程度随着 VC 用量的增加而提高,且 RGO 的电导率与还原程度正相关;电磁参数分析得到高还原程度的石墨烯具有更强的介电损耗能力,含量仅为 1.5wt%的 RGO-180 试样在树脂基体中具有优异的吸波性能。当吸波体厚度为 3 mm 时,RGO-180/EP 复合材料在 9.5 GHz 具有最强吸收峰值-16.4 dB,此条件下已基本满足

吸波要求,其吸波效果主要来源于高还原程度的 RGO 在树脂基体中产生的电子极化弛豫、电阻损耗和界面极化弛豫等介电损耗。因此,提高 RGO 的还原程度对于加强石墨烯基复合材料的吸波性能是非常有利的,这对于新型的石墨烯基复合吸波体的研究和应用具有重要意义。

参考文献

[1] Zhang Y, Huang Y, Zhang T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2049-2053.

[2] Tian X, Meng F, Meng F, et al. Synergistic enhancement of microwave absorption using hybridized polyaniline@helical CNTs with dual chirality[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(18): 15711-15718.

[3] Shahzad F, Yu S, Kumar P, et al. Sulfur doped graphene/polystyrene nanocomposites for electromagnetic interference shielding[J]. Composite Structures, 2015, 133: 1267-1275.

[4] Yu H L, Wang T S, Wen B, et al. Graphene/polyanilinenanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(40): 21679-21685.

[5] Song W L, Guan X T, Fan L Z, et al. Tuning broadband microwave absorption via highly conductive Fe_3O_4/grapheneheterostructural-nanofillers[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 72: 316-323.

[6] Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization[J]. Nature Communications, 2010, 1(6): 1-6.

[7] Pei S F, Zhao J P, Du J H, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalicacids[J]. Carbon, 2010, 48(15): 4466-4474.

[8] Wen B, Wang X X, Cao W Q, et al. Reduced graphene oxides: the thinnest and most lightweight materials with highly efficient microwave attenuation performances of the carbon world[J]. Nanoscale, 2014, 6(11): 5754-5761.

[9] Ammar M R, Galy N, Rouzaud J N, et al. Characterizing various types of defects in nuclear graphite using raman scattering: heat treatment, ion irradiation and polishing[J]. Carbon, 2015, 95: 364-373.

[10] 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 Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(13): 7073-7077.

[11] Zhao B, Zhao W, Shao G, et al. Morphology-control synthesis of a core-shell structured NiCu alloy with tunable electromagnetic-wave absorption capabilities[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(23): 12951-12960.

EFFECT OF REDUCTION DEGREE ON MICROWAVE ABSORPTION PROPERTIES OF GRAPHENE COMPOSITES

ZOU Yi[1], WANG Jun[1], TIAN Xu-jun[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. China Ship Development and Design Center, Wuhan 430064, China)

Abstract: Reduced Graphene Oxide (RGO) is considered to be the most promising candidate for high-efficiencyelectromagnetic wave absorption materials. The dielectric loss mechanism associated with its defects is a hot topic in current research. Graphene Oxide (GO) was prepared by closed oxidation method, and RGO with controllable reduction degree was prepared by VC reduction. The results show that the reduction degree of RGO increases with the increase of the amount of VC and the conductivity is positively correlated with it. Highly reduction degree RGO has better absorbing property in 1 GHz~18 GHz. When the addition amount of RGO is only 1.5wt% in the resin matrix, the absorber with 3 mm thickness has the strongest absorption peak of −16.4 dB at 9.5 GHz. This work reveals the dielectric relaxation mechanism related to RGO defects, and provides an understanding for the research and application of novel graphene-based composite absorbers.

Key words: graphene; reduction degree; ascorbic acid; absorbing materials