Modern Physics 现代物理, 2021, 11(3), 52-58
Published Online May 2021 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/mp
https://doi.org/10.12677/mp.2021.113007

Hans汉斯

硼掺杂对螺旋碳纳米管微波吸收性能的影响研究

邹佩倚，张　森，杨润芝，韦万德，向宇月

兴义民族师范学院，贵州 兴义
Email: 1245442944@qq.com

收稿日期：2021年4月17日；录用日期：2021年5月17日；发布日期：2021年5月24日

摘　要

对氧化硼和螺旋碳纳米管(HCNTs)的混合物进行热处理，合成了掺硼螺旋碳纳米管(B-HCNTs)。FE-SEM的结果表明，在掺硼过程中，HCNTs的结构得到了很好的保留，XPS分析表明，HCNTs的结构中确实掺杂了硼原子。B-HCNTs的最佳反射损耗值为−50.19 dB，吸收带宽为3.40 GHz，具有较好的电磁波吸收能力。详细分析了B-HCNTs增强的电磁波吸收能力。所设计的B-HCNTs样品工艺简单、密度低、化学稳定性好，是一种很有前途的轻质高效微波吸收材料。

关键词

掺硼螺旋碳纳米管，协同效应，介电损耗

Effect of Boron Doping on Microwave Absorption Properties of Helical Carbon Nanotubes

Peiyi Zou, Sen Zhang, Runzhi Yang, Wande Wei, Yuyue Xiang

Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi Guizhou
Email: 1245442944@qq.com

Received: Apr. 17th, 2021; accepted: May 17th, 2021; published: May 24th, 2021

Abstract

Boron-doped helical carbon nanotubes (B-HCNTs) were synthesized by thermal annealing helical

文章引用: 邹佩倚, 张森, 杨润芝, 韦万德, 向宇月. 硼掺杂对螺旋碳纳米管微波吸收性能的影响研究[J]. 现代物理, 2021, 11(3): 52-58. DOI: 10.12677/mp.2021.113007

carbonnanotubes (HCNTs) in the presence of boric oxid. The investigation of FE-SEM revealed that the structures of HCNTs were well retained during the boron doping process, and XPS analysis demonstrated that the boron atoms were indeed doped in the structure of HCNTs. The as-prepared B-HCNTs displayed superior electromagnetic wave absorption capabilities in terms of the optimal reflection loss value of −50.19 dB and the absorption bandwidth of 3.4 GHz. And the enhanced EMW absorption capabilities of B-HCNTs were analyzed in details. Considering the simple process, low density and high chemical stability, the designed B-HCNTs samples are very promising candidates for lightweight and high-efficiency microwave absorption materials.

Keywords

Boron-Doped Helical Carbon Nanotubes, Synergistic Effect, Dielectric Loss

1. 引言

随着无线技术和电子技术的飞速发展，电磁波辐射对人类健康和环境的威胁越来越大。因此，通过将电磁波能量转化为热能或其他形式的能量来降低电磁波污染风险的高效微波吸收材料已经得到了大量的研究[1] [2]。在电磁吸收领域，有几种材料已经被证明是强吸收体，如传统的碳材料、金属化合物和MXenes 等[3] [4]。然而，低负载的电磁微波吸收材料的需求迫切。高性能和轻量化的各个领域，如航空航天，医疗和健康，以及工业生产。许多具有高介电损耗的碳材料被认为是合适的吸波材料，研究人员在这方面取得了很大的进展，但其磁损耗很弱，限制了其性能的提高[5]。理论和实验结果都表明，通过调整电磁波参数、衰减常数、阻抗匹配和微结构来提高微波吸收性能已得到广泛关注[6] [7]。一般而言，材料的电磁波衰减性能取决于复合介电常数和复合磁导率，分别对应介质损耗和磁损耗[8]。

碳材料，特别是螺旋碳纳米管(HCNTs) [9] [10]，由于其低密度、优异的电学性能和强吸收性能等特点，被普遍认为是极具发展前景的轻质吸波材料。一般来说，据我们所知，优异的微波吸收特性是由复介电常数和复磁导率之间的有效相互作用决定的，因此具有良好的阻抗匹配和衰减特性[11]。螺旋碳材料作为典型的碳吸收体，主要表现为介质损耗而无磁损耗，由于其磁性较弱，限制了其应用。本研究采用一种简单的方法，以氧化硼为 B 源，通过热处理 HCNTs 制备硼掺杂螺旋碳纳米管(B-HCNTs)，实验结果发现硼元素有利于调节样品的阻抗匹配和电磁波衰减特性。

2. 实验

为了制备 B-HCNTs，将 HCNTs 和氧化硼以质量比 1:10 混合在一起，玛瑙研钵中研磨 30 分钟左右，得到均匀的混合物。将混合物置于石英管炉中，在流动氩气保护下，以 5/min 的速度升温至 1000℃，在1000℃下反应 4 h 后随炉冷却至室温。将反应后的样品在 3M KOH 溶液中回流以除去未反应的氧化硼，然后用大量的蒸馏水清洗，清洗后的样品在干燥箱中 80℃的真空中干燥。

采用加速电压为 5 kV 的 FEI Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察了样品的形貌。采用ESCALAB250 表面分析系统，在 1486.6 eV 的单色 Al Kradiation 下，用 x 射线光电子能谱(XPS)获得了元素组成。在对样品进行微波吸收性能的研究中，将所得的 HCNTs 和 B-HCNTs 样品与石蜡以 20% wt%的比例混合，压成环形样品(外径 7.0 mm，内径 3.0 mm)，并在频率为 2~18 GHz 的范围内通过安捷 E8363B

矢量网络分析仪进行测量。

3. 表征与讨论

利用 FE-SEM 对制备的 HCNTs 和 B-HCNTs 的尺寸和形貌进行了表征，结果如图 1 所示，HCNTs 样品完全由螺旋纤维组成，形态比较均匀。碳管的直径范围从 100 到 180 纳米，大多数管卷曲在一个规则和紧密的方式与非常短的螺距。从图 1(b)可以看出，B-HCNTs 独特的管状结构基本没有改变。从图 1 可以看出，HCNTs 独特的管状结构在掺杂过程中没有被破坏。

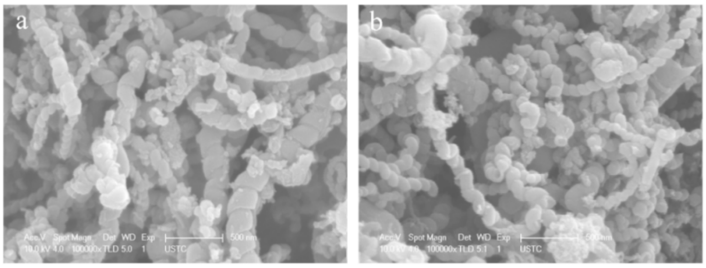

Figure 1. FE-SEM images of HCNTs (a) and B-HCNTs (b)
图 1. HCNTs (a)和 B-HCNTs (b)的 FE-SEM 图像

通过 XPS 表征，探索 HCNTs 结构中掺杂硼的含量。XPS 表征显示 B-HCNTs 的硼含量为 0.87%，表明 HCNTs 与氧化硼以一定比例进行热处理可获得 B-HCNTs。随着硼元素的加入，样品氧含量明显增加，从 6.38 at%增加到 11.28 at%。这主要是因为硼原子促进了氧的吸附。图 2 清楚地显示出硼(B)、碳(C)和氧(O)的存在，相应的 B1s、C1s 和 O1s 峰分别位于~192 eV、~284 eV 和~533 eV。在 HCNTs 的图谱中，只观察到 C1s (283.3 eV)和 O1s (532.1 eV)的峰。此外，B1s 峰的结合能更高(B1s 峰为 192 ev，纯硼为 187 ev)，表明来自 B_2O_3 的硼原子已被引入 HCNTs 结构。

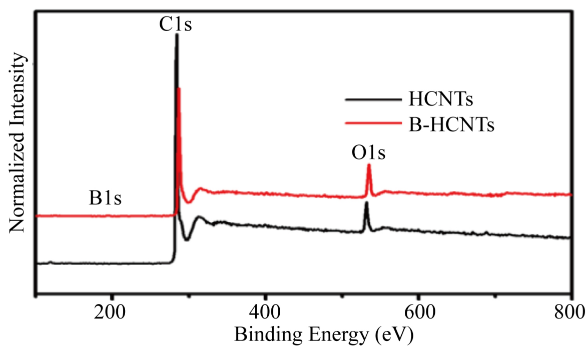

Figure 2. XPS spectra of HCNTs (a) and B-HCNTs (b)
图 2. HCNTs 和 B-HCNTs 的 XPS 谱图

在 2~18 GHz 的频率范围内，测量了样品的复介电常数($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$)和复磁导率($= \mu' - j\mu''$)。从图 3(a)和图 3(b)中可以看出，从 2 GHz 到 18 GHz，所得 B-HCNTs 的ε'和ε''值随着频率的增加呈现出明显的下降趋势。根据德拜理论，ε'和ε''可表示为[12]：

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{1}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}\omega\tau + \frac{\sigma_{ac}}{\omega\varepsilon_0} \tag{2}$$

其中 ε_s、ε_∞、ω、τ、σ_{ac} 分别为静态介电常数、高频极限下相对介电常数、角频率、极化弛豫时间和交变电导率。如图 3(a)、图 3(b)所示，得到的 HCNTs 样品的 ε' 和 ε'' 值呈现典型的频率依赖性，在测试的频域内 ε' 和 ε'' 值逐渐减小。根据方程 1 和方程 2，我们可以得出 ε' 和 ε'' 值的减小主要归因于 ω 的增大。由于具有相同的结构和种类，在 2~18 GHz 频率范围内，可以观察到制备的 B-HCNTs 样品的 ε' 和 ε'' 变化趋势相似。

通过对比可以发现，随着 B 元素的加入，B-HCNTs 样品获得的 ε' 和 ε'' 值明显增加，说明通过 B 元素可以有效地调节 B-HCNTs 样品的介电性能。与实验过程中没有添加 B 时合成的原始 HCNTs 相比，制备的 B-HCNTs 样品的 ε' 和 ε'' 值较大，这与 B 的贡献有关。图 3(c)和图 3(d)给出了样品的 μ' 和 μ'' 值。结果表明，B-HCNTs 的复合介电常数可以得到很好的调制，有利于实现良好的阻抗匹配。可以发现，获得的样本显示出优异且多样的阻抗匹配特性，这有利于获得良好的微波吸收性能[13]。

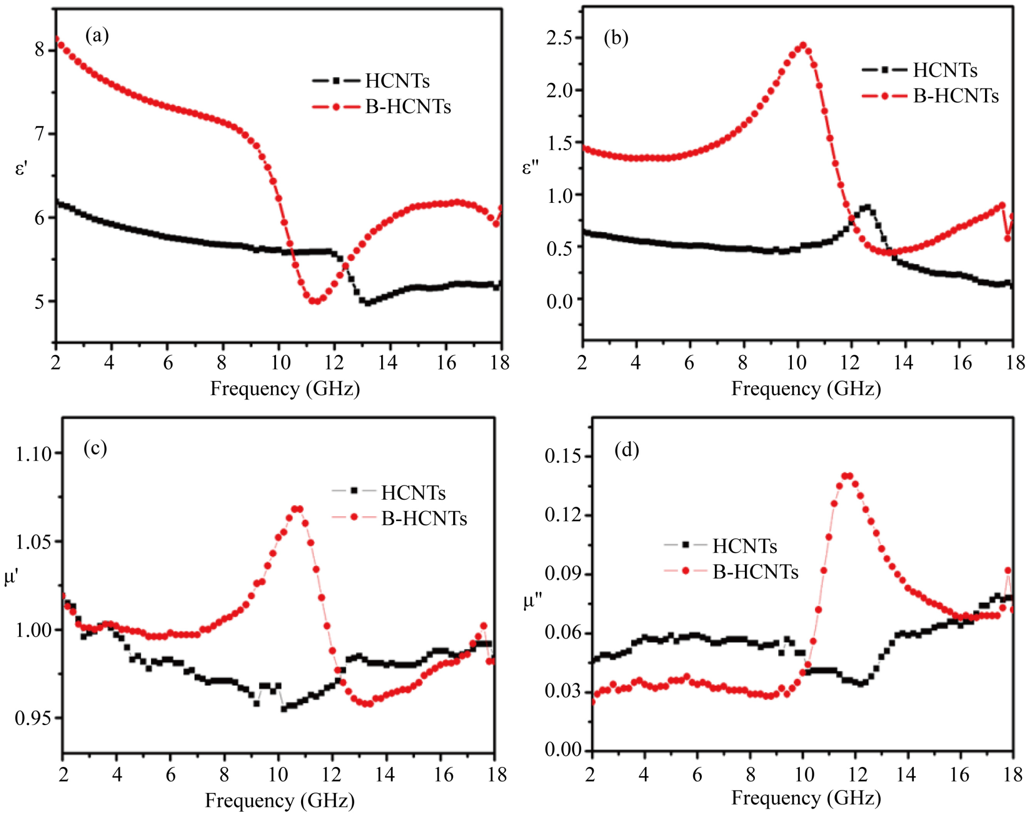

Figure 3. Complex permittivity (a), (b) and permeability (c), (d) for the pure and B-doped HCNTs as a function of frequency

图 3. HCNTs 和 B-HCNTs 的(a)和(b) 复介电常数和(c)和(d) 复磁导率的频率依赖性

为了了解电磁波的吸收性能，根据实测的电磁参数和传输线理论[14]，计算反射损耗(RL)、介电损耗和磁损耗正切($\tan\delta_E$ 和 $\tan\delta_M$)以及衰减常数(α)的值，计算公式如下

$$Z_{in} = Z_0\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\tanh\left(j\frac{2\pi fd\sqrt{\mu\varepsilon}}{c}\right) \tag{3}$$

$$\mathrm{RL} = 20\log\left|\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}\right| \tag{4}$$

$$\tan\delta_E = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \tan\delta_M = \frac{\mu''}{\mu'} \tag{5}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{\mathrm{c}}\sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\varepsilon'\mu'' + \varepsilon''\mu')^2}} \tag{6}$$

式中，f 为电磁波频率，c 为光速，d 为样品的厚度，Z_0 为空气的阻抗，Z_{in} 为微波吸收材料的输入阻抗。图 4 为 HCNTs 和 B-HCNTs 的三维 RL 曲线。如图 4 所示，在整个测试频率范围内，可以观察到两个明显的强吸收图。此外，HCNTs 的最小 RL (RL_{min})值出现在 12.4 GHz 处为−39.50 dB，其匹配厚度 7.92 mm；B-HCNTs 的最小 RL (RL_{min})值出现在 13.0 GHz 处为−50.19 dB，其匹配厚度 7.4 mm。

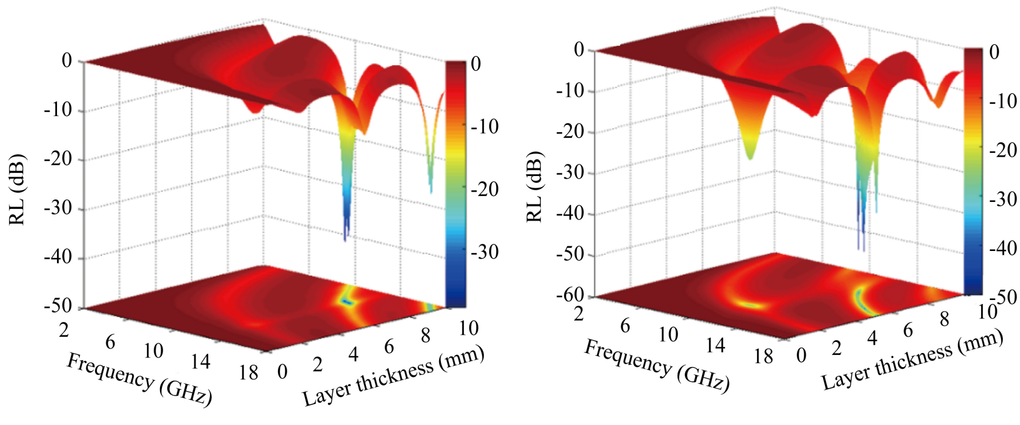

Figure 4. 3D RL plots as a function of the frequency and thickness for the HCNTs (a) and B-HCNTs (b)
图 4. HCNTs (a)和 B-HCNTs (b)的 RL 随频率和厚度的三维曲线

除 RL_{min} 的值外，RL_{min} 的有效频带宽度(f_b) (RL < −10 dB)的值是微波吸收材料的一个非常重要的参数。对于微波吸收材料来说，同时拥有较低的 RL_{min}、较大的 f_b 值和较小的 d_m 值是非常理想的[15]。为了得到它们对应的 f_b 值，图 5 给出了它们典型的二维 RL 曲线。结果表明，HCNTs 的最佳带宽为 2.0 GHz，对应的厚度 8.08 mm；B-HCNTs 的最佳带宽为 3.4 GHz，对应厚度为 3.33 mm。显然，随着 B 的掺杂，d_m 变小，f_b 值变大。由上述结果可以看出，所制备的 B-HCNTs 样品在 RL_{min}、f_b 和 d_m 值的综合性能上具有明显的优势，表现出较好的电磁波吸收能力。

根据先前报道的解释良好电磁波吸收能力的机制[16] [17]，与最近报道的 N 掺杂石墨烯泡沫[18]类似，所制备的 B-HCNTs 的优异电磁波吸收性能可以很好地用几何效应来解释。结果表明，与 HCNTs 相比，所制备的 B-HCNTs 的 EMW 吸收性能明显增强。为了了解它们性质的差异，我们根据式(5)、(6)计算了材料的 $\tan\delta_E$、$\tan\delta_M$、和 α 值。图 6 给出了样品的 $\tan\delta_E$、$\tan\delta_M$ 和 α 值，有效地反映了电磁波穿透微波吸收材料的衰减能力。对比图 6(a)和图 6(b)可以发现，随着 b 元素的掺杂，B-HCNTs 样品的 $\tan\delta_E$ 和 $\tan\delta_M$ 值都有所增加，这意味着介电损耗能力和磁损耗能力都有所提高。在整个测试频率范围内，所制备样品的 $\tan\delta_E$ 值均大于 $\tan\delta_M$ 值，说明电磁波的衰减主要来自介电损耗。图 6(c)显示了它们的 α 值。α 值越大，表示其具有的衰减能力越强，保证了被穿透的电磁波能得到较大的耗散[19] [20]。结果表明，样

品的衰减能力与 B 元素掺杂密切相关。结果表明，硼元素增强电磁波吸收性能的主要原因是 $\tan\delta_E$、$\tan\delta_M$、和 α 之间具有良好的阻抗匹配和良好的协同作用的结果。

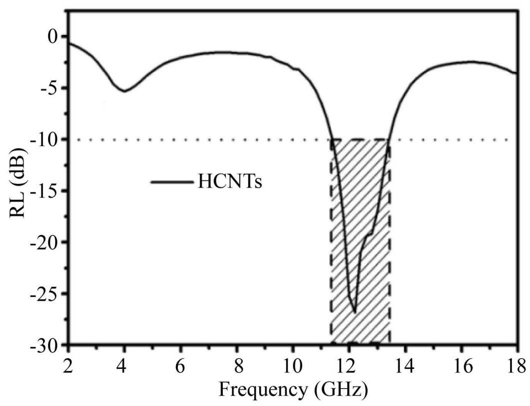

Figure 5. 2D RL curves as a function of frequency for the HCNTs (a) and B-HCNTs (b)
图 5. HCNTs (a)和 B-HCNTs (b)二维典型 RL 随频率变化曲线图

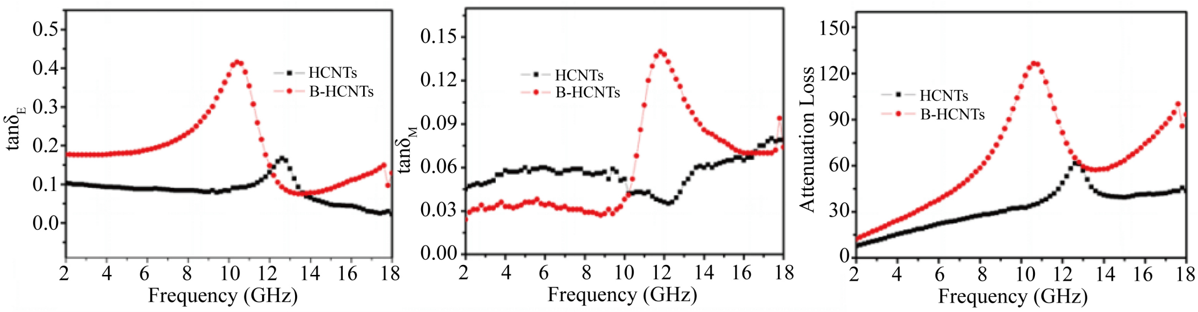

Figure 6. (a), (b) loss tangents ($\tan\delta_E$ and $\tan\delta_M$) and (c) attenuation losses (α) for the HCNTs and B-HCNTs
图 6. HCNTs 和 B-HCNTs 的损耗切线(a)，(b)与衰减损耗(c)

4. 结论

综上所述，我们成功地利用热处理方法合成了硼掺杂螺旋碳纳米管(B-HCNTs)。SEM 图像表明，HCNTs 独特的管状结构在掺杂过程中没有被破坏。硼元素的添加，有利于优化电磁参数。结果表明，制备样品的最佳 RL 值分别为−39.50 和−50.19 dB，它们对应的 f_b 值约为 2.0 和 3.4 GHz。B-HCNT 增强的电磁波吸收能力源于良好的阻抗匹配以及 $\tan\delta_E$、$\tan\delta_M$ 和 α 之间的良好协作。所制备的 B-HCNTs 样品工艺简单、密度低、化学稳定性好，是一种很有前途的轻质高效微波吸收的材料。

致　谢

感谢贵州省 2019 年大学生创新创业训练计划项目对本研究的资助，感谢项目指导老师张星教授对本项目研究、论文撰写的指导和帮助。

基金项目

贵州省 2019 年大学生创新创业训练计划项目(20195201864)资助项目。

参考文献

[1] Chen, H.H., Huang, Z.Y., Huang, Y., *et al*. (2017) Synergistically Assembled MWCNT/Graphene Foam with Highly Efficient Microwave Absorption in Both C and X Bands. *Carbon*, **124**, 506-514. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.007

[2] Wang, L., Li, X., Li, Q.Q., *et al*. (2018) Enhanced Polarization from Hollow Cube-Like $ZnSnO_3$ Wrapped by Multi-walled Carbon Nanotubes: As a Lightweight and High-Performance Microwave Absorber. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 22602-22610. https://doi.org/10.1021/acsami.8b05414

[3] 刘思达, 齐暑华, 郑水蓉. 不同形貌碳材料的电磁波吸收性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 97-100.

[4] Liang, C., Qiu, H., Song, P., *et al*. (2020) Ultra-Light MXene Aerogel/Wood-Derived Porous Carbon Composites with Wall-Like "Mortar/Brick" Structures for Electromagnetic Interference Shielding. *Science Bulletin*, **65**, 616-622. https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.02.009

[5] Zhang, Y., Huang, Y., Zhang, T.F., *et al*. (2015) Broadband and Tunable High-Performance Microwave Absorption of an Ultralight and Highly Compressible Graphene Foam. *Advanced Materials*, **27**, 2049-2053. https://doi.org/10.1002/adma.201405788

[6] 刘渊, 王炜, 涂群章, 等. 碳基磁性复合吸波剂的研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 147-152.

[7] 吴乐, 景朝俊, 朱长进. 碳基吸波材料的研究新进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 7-12.

[8] Liu, X.F., Cui, X.R., Chen, Y.X., *et al*. (2015) Modulation of Electromagnetic Wave Absorption by Carbon Shell Thickness in Carbon Encapsulated Magnetite Nanospindlesepoly(vinylidene flfluoride) Composites. *Carbon*, **95**, 870-878. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.036

[9] 刘顾, 汪刘应, 程建良. 碳纳米管吸波材料研究进展[J]. 材料工程, 2015, 43(1): 104-112.

[10] 姚斌, 程朝歌, 李敏, 等. 新型纳米碳基吸波复合材料的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2016, 30(10): 77-83.

[11] Zhao, S.C., Gao, Z., Chen, C.Q., *et al*. (2016) Alternate Nonmagnetic and Magnetic Multilayer Nanofilms Deposited on Carbon Nanocoils by Atomic Layer Deposition to Tune Microwave Absorption Property. *Carbon*, **98**, 196-203. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.101

[12] Wu, F., Xie, A.M., Sun, M.X., *et al*. (2015) Reduced Graphene Oxide (RGO) Modified Spongelike Polypyrrole (ppy) Aerogel for Excellent Electromagnetic Absorption. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 14358-14369. https://doi.org/10.1039/C5TA01577D

[13] 李贺, 陈开斌, 罗英涛, 等. 纳米碳基复合吸波材料吸波机理及性能研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(Z2): 73-77.

[14] Yusoff, A.N., Abdullah, M.H., Ahmad, S.H., *et al*. (2002) Electromagnetic and Absorption Properties of Some Microwave Absorbers. *Journal of Applied Physics*, **92**, 876-882. https://doi.org/10.1063/1.1489092

[15] Liu, P.B., Gao, S., Wang, Y., *et al*. (2020) Carbon Nanocages with N-Doped Carbon Inner Shell and Co/N-Doped Carbon Outer Shell as Electromagnetic Wave Absorption Materials. *Chemical Engineering Journal*, **381**, Article ID: 122653. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122653

[16] 祁文青. 碳基纳米吸波材料制备的研究进展[J]. 压电与声光, 2018, 40(4): 633-640.

[17] 王奇, 张昭环. 碳纳米管的吸波性能研究[J]. 辽宁化工, 2015, 44(12): 1432-1434.

[18] Liu, P.B., Zhang, Y.Q., Yan, J., *et al*. (2019) Synthesis of Lightweight N-Doped Graphene Foams with Open Reticular Structure for High Efficiency Electromagnetic Wave Absorption. *Chemical Engineering Journal*, **368**, 285-298. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.193

[19] 黄巨龙, 周亮, 陈萌, 等. 碳基材料吸波性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2020, 39(2): 138-145.

[20] 程金波, 赵海波, 李蒙恩, 等. 碳基吸波材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(9): 897-905.