

碳纳米管在 0.5 ~ 6GHz 低频波段的介电常数和磁导率研究

黄惠平, 胡礼初, 张海燕, 曾国勋, 吴子秋
(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

[摘要] 采用化学气相沉积法制备多壁碳纳米管, 运用高温氧化、浓盐酸处理和混酸回流工艺对其进行纯化; 采用 FTIR、TEM 和 EDS 比较各工艺对碳管表面结构的影响程度, 运用同轴波导法测定碳管在 0.5 ~ 6GHz 低频波段内的介电常数和磁导率数值。结果表明: 碳管中无定形碳的存在, 有效地提高了碳管的介电损耗; 长时间的浓盐酸或混酸处理, 会改变碳管的极化特性, 对碳管在低频波段的介电常数构成明显的影响。

[关键词] 碳纳米管; 纯化; 介电常数; 磁导率

[中图分类号] TB383

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0020-04

Study on Permittivity and Permeability of Carbon Nanotubes in the Low-frequency Band from 0.5 to 6 GHz

HUANG Hui-ping, HU Li-chu, ZHANG Hai-yan, ZENG Guo-xun, WU Zi-qiu

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] Carbon Nano Tubes (CNTs) were prepared by the thermal CVD method, and then purified by high-temperature oxidation, concentrated HCl and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixture. Then these CNTs were analyzed by FTIR, TEM and EDS, to study the change of external structure. The complex permittivity and permeability were measured from 0.5 to 6 GHz by the coaxial-waveguide method. The results show that existence of amorphous carbon can improve dielectric loss. It is also found that concentrated HCl or $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ treatment for long times will change polarization performance and external structure of CNTs, affect the permittivity of CNTs in low-frequency band finally.

[Key words] Carbon nanotubes; Passivation; Permittivity; Permeability

0 引言

碳纳米管由于本身所具有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 以及其特有的螺旋和管状结构, 使其成为一种非常具有潜力的电磁波吸收剂。目前, 针对碳管的电磁波吸收性能, 已有了较多的研究。如孙晓刚用碳纳米管与环氧树脂混合制成含碳管为 1% 的涂层, 测得在 11GHz 和 17.8 GHz 处出现双吸收峰, 最大吸收峰在 17.8GHz 处有 $R = 9.04 \text{ dB}^{[1]}$ 。张增富将多壁碳纳米管制成含 PET 的 2mm 薄平板, 发现在 7.6GHz 处有着 17.61dB 的强吸收, 10dB 以上的吸收峰宽从 6GHz 直至 11GHz^[2]。Fan Zhuangjun 研究当碳管浓度不同时, 涂层反射率的变化规律, 发现随着碳管浓度的增加, 吸收峰有向低频移动, 而且最大峰值随之不断增大的趋势等^[3]。

在碳纳米管的制备过程中, 不可避免地伴有无定形碳、催化

剂等杂质。目前, 对碳纳米管的纯化工艺, 如燃烧法、 CO_2 氧化法、高锰酸钾氧化法、混酸氧化法等, 也已经有相当的研究。但目前存在的问题是: 普遍认为杂质的存在, 会对碳管的电磁性能构成影响, 但到底这影响是正面的还是负面的, 目前还没有人作出验证; 各种提纯方法和表面修饰手段^[4], 是否对碳纳米管的电磁性能造成影响, 以及这种影响的规律如何, 国内外还没有人进行过系统的分析; 目前的相关报道, 都指出碳管在高频波段 (即 6GHz 以上) 具有良好的吸收性能, 但对于 6GHz 以下低频波段的吸收效果, 却很少有人进行过研究, 而此波段恰恰在民用领域有着广阔的应用价值。因此, 本文的目的是通过比较碳纳米管经不同的纯化工艺后, 其低频波段的电磁参数变化情况, 研究杂质和不同纯化工艺对碳纳米管电磁性能的影响规律。

1 试验

1.1 碳纳米管的制备

催化剂采用自蔓延燃烧法制备: 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按 $n(\text{Fe}):n(\text{Al}) = 8:2$ 的结构比例称重; 根据燃烧化学计算原理, 得出所需柠檬酸的摩尔数。然后分别配成溶液、混合; 随后滴入氨水至 pH 值为中性, 最后把混合溶液在 100℃ 下烘干, 点燃燃烧即得到 80% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的超细复合粉末。

碳纳米管用化学气相沉积法制备: 将 80% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉

[收稿日期] 2007-07-05

[基金项目] 国家自然科学基金 (50372013); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20050562002); 广东省自然科学基金 (036918); 广州市科技计划项目 (2005Z2-D2051); 广东省教育厅自然科学研究项目 (04Z005) 资助的课题

[作者简介] 黄惠平 (1957-), 女, 湖北武汉人, 实验师, 专科, 长期从事材料的研究工作。

末置于石英管内,加温至 650℃,再通入氢气还原出 80% Fe/Al₂O₃ 催化剂;然后通入氢气和乙炔混合气体反应得到碳管。

1.2 碳纳米管的纯化处理

1.2.1 高温氧化预处理

将制得的碳纳米管置于电阻炉中,在空气气氛下 480℃ 焙烧 2h,质量损失率约为 55%。

1.2.2 高温氧化和浓盐酸预处理

取定量经高温氧化预处理的碳纳米管,放于浓盐酸中室温下超声处理;然后用去离子水过滤直至 pH 值为中性;最后用无水乙醇冲洗碳管、过滤、100℃ 下烘干,得到纯化的碳纳米管。

1.2.3 HNO₃/H₂SO₄ 混酸处理

取定量未经预处理的碳纳米管,依次加入浓 HNO₃ 和浓 H₂SO₄,按 V(HNO₃):V(H₂SO₄) = 1:1 混合,100℃ 回流处理一定时间,然后用去离子水洗涤、真空过滤直至碳管的 pH 值约为 7;再用无水乙醇冲洗,100℃ 真空干燥。

用 Tainstruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA 热重仪,对碳纳米管进行 DSC-TGA 热失重分析;通过 JEM-100SX 透射电镜观察处理前后碳纳米管的形貌变化;通过 FTIR 和 EDS 分析碳管的表面官能情况。碳纳米管的处理过程见表 1。

表 1 碳纳米管的纯化工艺

Table 1 Passivation technology of carbon nanotubes

| 编号 | 高温氧化(480℃) | 浓盐酸处理(超声、20℃) | 混酸处理(回流) |
|----------------|------------|---------------|----------|
| 1 [#] | — | — | — |
| 2 [#] | 2 | — | — |
| 3 [#] | 2 | 0.5 | — |
| 4 [#] | 2 | 2 | — |
| 5 [#] | 2 | 48 | — |
| 6 [#] | — | — | 1 |
| 7 [#] | — | — | 2 |

1.3 电磁参数的测定

采用同轴法测定碳纳米管的介电常数和磁导率。首先,称取 30% 的碳纳米管与 70% 的石蜡,用辊胶机进行 20min 的混和;然后用特定的模具将混合物压制成为外径为 7.0mm,内径为 3.0mm,长约 5mm 的环型试样。测量系统为 AV3620 系列高性能射频一体化矢量网络分析仪及其附件,测定样品在 0.5 ~ 6GHz 范围内的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管纯化前后的电镜分析

图 1a 为所制得的原始碳管的表面形貌,可以明显看出碳纳米管与不定形碳、催化剂颗粒相互缠绕在一起。图 1b 为经过高温氧化和浓盐酸纯化后碳管的 TEM 图,可以明显看出杂质已基本被去掉,碳纳米管表面变得很纯净和光滑。

2.2 碳纳米管的失重分析

虽然透射电镜能够给出碳管纯化效果的直观图像,但限于取样和透镜视场因素的局限,所以还需要进一步采用失重分析,来考查碳管及其表面杂质的情况。图 2 样品为在空气气氛中,以 20℃/min 速率升温到 480℃,在该温度保温 2h,然后以同样

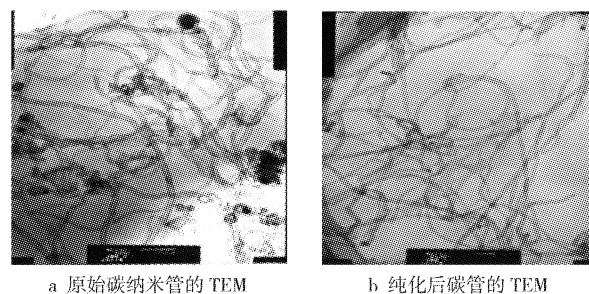


图 1 碳纳米管纯化前后的 TEM

Figure 1 TEM image of CNTs before and after passivating
的速率再升温到 700℃。图 3 样品为在空气气氛中以 20℃/min 速率直接升温到 780℃。

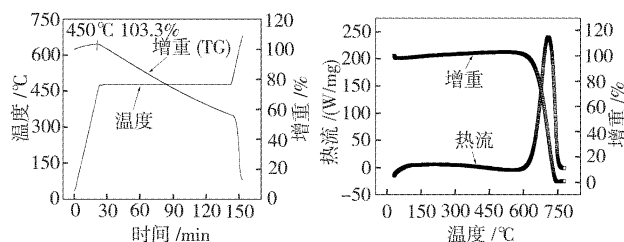


图 2 经盐酸处理的碳管的失重图

Figure 2 TG curve of CNTs treated by concentrated HCl

图 3 高温氧化和盐酸处理后碳管的失重图

Figure 3 TG-DSC of CNTs heated at 480℃ for 2 hours and treated by HCl

由图 2 的 TG 曲线可知:碳管经 480℃ 保温 2h 后,质量损失率约为 55%。在这过程中失重曲线几乎呈线性下降,表明碳管与无定形碳的氧化失重峰是互相叠加在一起^[5]。图 3 为经高温氧化后用盐酸处理 2h 的碳管,经热失重实验后,样品的余重只有 0.8%;再结合图 1b 透射电镜的分析结果可知,样品中的金属催化剂确实基本上已经去掉。

根据碳纳米管的生长机理可知:高温下含碳有机物在催化剂微粒表面裂解出碳原子,并在催化剂体内进行扩散,然后在催化剂微粒尾部析出形成碳层。因此,对于纯化碳管,高温氧化有必要在浓盐酸处理前进行,首先把催化剂表面的无定形碳层烧掉,使金属催化剂裸露氧化,以便后序浓盐酸纯化的充分进行。

2.3 碳纳米管的 FTIR (见图 4) 和 EDS 分析 (见表 2)

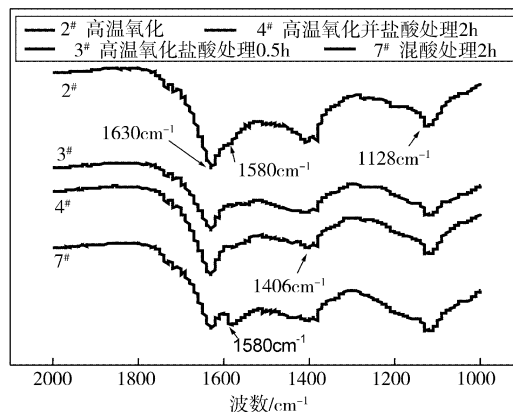


图 4 碳纳米管的红外光谱图

Figure 4 FTIR spectra of CNTs

图 4 是经不同纯化工艺处理过的碳纳米管的红外光谱图。

经 480°C、2h 高温氧化后的样品在 1000 ~ 2000 cm^{-1} 内有 4 个明显的峰,分别在 1630 cm^{-1} 、1580 cm^{-1} 、1406 cm^{-1} 、1128 cm^{-1} 。其中,1630 cm^{-1} 处出现的强吸收峰是由醌类基团中的 C=O 伸缩振动引起的;1580 cm^{-1} 处的振动峰是碳纳米管管壁的振动模,它表明碳纳米管石墨结构的存在;而且 1630 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的两峰互相重合形成一宽峰。1406 cm^{-1} 处的峰是—OH 的第 1 倍频伸缩振动引起的;1128 cm^{-1} 处的峰没有明确的归属。

表 2 碳纳米管的 EDS 成分分析

Table 2 The EDS component analysis of carbon nanotubes

| 编号 | C | Fe | Cl |
|----------------|-------|------|------|
| 2 [#] | 87.11 | 4.63 | 0.01 |
| 3 [#] | 91.32 | 1.25 | 0.00 |
| 4 [#] | 93.76 | 0 | 0.00 |

首先,比较曲线 2[#]、3[#]和 4[#]可知,碳纳米管经浓盐酸处理后,并没有出现新增官能团的伸缩振动峰,各振动峰的强度也基本没有变化,这表明浓盐酸处理并没有对碳管表面结构造成影响。再比较表 2 中的 EDS 分析可知:盐酸处理过的碳管样品中没有或只有极微量的氯元素存在,表明氯原子并没有吸附在碳管表面,或发生碳与氯原子的键合。

7[#]曲线为经混酸回流 2h 后的碳纳米管红外光谱。比较发现:1630 cm^{-1} 处的峰值明显减弱,1580 cm^{-1} 处的峰分离出来,1406 cm^{-1} 变得更加明显。这表明碳管表面的碳键部分与混酸发生反应,改变了碳管的表面结构,导致各基团数目相对地发生了增减。

2.4 碳纳米管电磁性能的分析

电磁波与介质相互作用的重要参数为介电常数和磁导率。在一般情况下,介电常数和磁导率具有复数性质 $\epsilon = \epsilon' + \epsilon''$, $\mu = \mu' + \mu''$ 。其中, ϵ' 和 μ' 分别为吸波材料在电场或磁场作用下产生的极化和磁化强度,而 ϵ'' 为在外加电场作用下,材料电偶矩产生重排引起的损耗; μ'' 为在外加磁场作用下,材料磁偶矩产生重排引起的损耗。

2.4.1 碳管经高温氧化、浓盐酸纯化后电磁参数的变化

碳纳米管纯化前后电磁参数的变化,如图 5 所示。

根据图 5 可知,碳纳米管的介电常数要远大于其磁导率的值,说明碳纳米管是一种电损耗型的吸波介质^[6]。3 个样品的磁导率实部和虚部曲线,都分别接近于 1 和 0,表明碳管中存在的催化剂(金属或金属氧化物),对碳管磁导率的影响微弱,所以在没有特殊要求的情况下,是可以省去对催化剂的纯化工艺。

比较图 5a、图 5b 可知:当 2[#]样品经过 480°C 保温 2h 去掉无定形碳后,其 ϵ' 和 ϵ'' 值在 0.5 ~ 6GHz 内比 1[#]原始样品的值平均减少了一半;随后用浓盐酸处理 0.5h,去掉其中的大部分金属氧化物后,3[#]样品的 ϵ' 和 ϵ'' 值又有所提高。根据这些可推知:碳纳米管有可能与缠绕在一起的无定形碳发生耦合作用,加强了样品的极化性能;而金属氧化物本身的介电常数不高,其存在间接地降低了样品中碳纳米管的浓度,使整体的介电常数下降。因此,为了提高碳管在低频波段的吸收性能,可以在碳管的制备和纯化过程中,适当地保留无定形碳。

2.4.2 浓盐酸处理对碳管电磁参数的影响

经不同时间浓盐酸处理后,碳管的电磁参数比较,如图 6 所示。根据图 6 可知:随着浓盐酸处理时间的增长,3 个样品在对

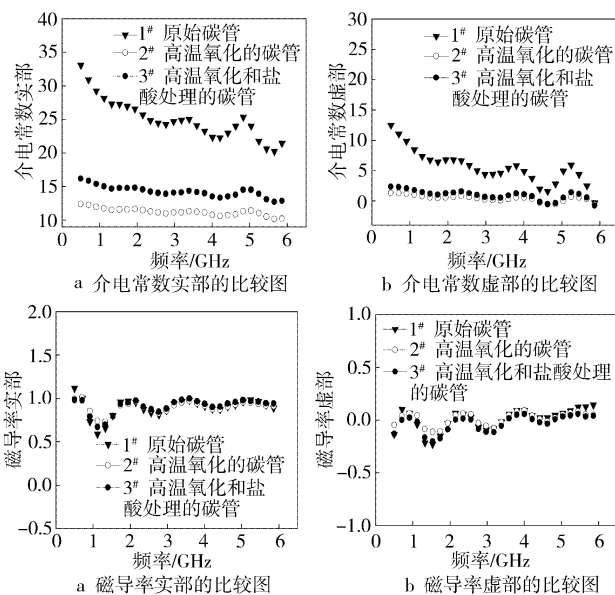


图 5 原始碳管、经高温氧化的碳管、高温氧化与浓盐酸处理后碳管的电磁参数比较 $\omega(\text{CNTS}): \omega(\text{石蜡}) = 30\%:70\%$

Figure 5 Comparison of the electromagnetic

parameters among three different CNTS samples

应频段的 ϵ' 和 ϵ'' 出现了不同程度的下降;而且处理时间越长,介电常数的实部下降的幅度越大。从上述的 FTIR 分析可知:浓盐酸处理不会给碳管表面引入新的官能团,即因官能团或缺陷的引入而改变了碳管的极化性能是不成立的^[5];同时从上述 EDS 分析可知,碳纳米管经浓盐酸处理后,其表面并没有留有氯原子,碳管中碳原子并没有与氯原子发生吸附或键合。因此,有关文献报道中说盐酸中的氯原子,可以在温和条件下与碳管中碳原子(杂化)成键^[7],从而改变了碳管的电子结构的说法是不正确的。对于浓盐酸处理确实改变了碳管的极化性能,原因有待进一步的研究;但可以肯定长时间的浓盐酸处理,会使碳管的介电常数下降,导致低频波段的吸波性能变差。

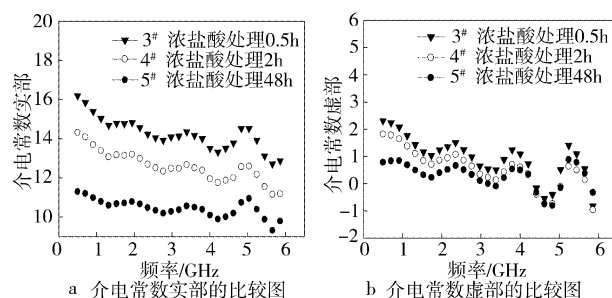


图 6 经 0.5h、2h、48h 浓盐酸处理的碳管的电磁参数比较 $\omega(\text{CNTS}): \omega(\text{石蜡}) = 30\%:70\%$

Figure 6 Comparison of the electromagnetic parameters among

CNTS treated by concentrated HCl for 0.5 hour, 2 hours, 48 hours

2.4.3 混酸处理对碳管电磁参数的影响

原始碳管、经不同时间混酸处理的碳管的电磁参数比较,如图 7 所示。比较图 7a 中的各曲线可知:当用混酸(浓 HNO_3 与浓 H_2SO_4 体积比)为 1:1,回流处理 1h 后,6[#]样品的 ϵ' 值变得比原始含杂质的 1[#]碳管还要高;而当处理时间延长为 2h 后,7[#]样品的 ϵ' 值出现大幅度的下降(相对数值由 27 下降至 15)。再分

析图7b可知,3个样品的 ϵ'' 值则随着处理时间的延长呈现出不断下降的趋势(曲线的最大值由12.3减至7.3,再下降为1.2)。混酸回流2h与高温氧化、浓盐酸处理2h后的碳管,它们的介电常数表现出基本一致的数值。

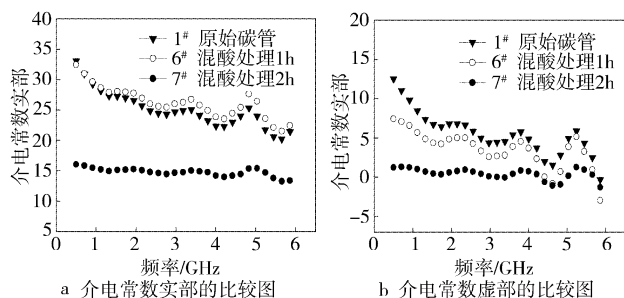


图7 原始碳管、经1h、2h混酸处理的碳管的电磁参数比较
 $\omega(\text{CNTS}) : \omega(\text{石蜡}) = 30\% : 70\%$

Figure 7 Comparison of the electromagnetic parameters

混酸处理,是一种公认的可对碳管进行纯化和修饰的工艺。但混酸在去掉杂质的同时,会在缺陷位置把碳管“剪断”或使碳管开口^[6],以及引入新的极化官能团等,这种对碳管结构的“破坏”,必定会影响到碳管的极化特性^[8]。而且从上述比较可知,混酸回流时间越长,这种影响的程度就越大,碳管的介电常数下降的幅度就越大。

3 结论

运用同轴法测定自制备多壁碳纳米管的电磁参数,通过比较纯化前后碳管在0.5~6GHz内电磁参数的变化情况,发现无定形碳的存在可有效地提高碳管的介电常数,利于碳管在低频波段的电磁波吸收。浓盐酸处理和混酸回流,在除去碳管表面杂质的同时,会使碳管的介电常数实部和虚部出现不同程度的下降;而且随着处理时间的延长,下降的幅度越大。通过TEM、FTIR和EDS分析得知:混酸回流会改变碳管的表面结构,从而导致极化性能的改变;而浓盐酸处理并不会对碳管表面结构构成“破坏”,但其确实对碳管的介电常数构成了影响,原因有待进一步地研究。因此,长时间的酸类处理,会改变碳管的极化特性,对介电常数构成了不可忽略的影响,导致碳管在0.5~6GHz低频波段的介电损耗发生变化。

[参考文献]

- [1] 孙晓刚. 碳纳米管吸波性能研究[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(1): 174-177
- [2] 张增富, 罗国华, 范壮军, 等. 不同结构碳纳米管的电磁波吸收性能研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(3): 296-300
- [3] Fan Zhuangjun, Luo Guohua, Zhang Zengfu, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites [J]. Materials Science and Engineering, 2006, B132: 85-89

- [4] 吴小利, 岳涛, 陆荣荣, 等. 碳纳米管的表面修饰及FTIR, Raman和XPS光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1595-1598
- [5] 李伟, 成荣明, 徐学诚, 等. 羟基自由基对多壁碳纳米管表面和结构的影响[J]. 无机化学学报, 2005, (2): 186-191
- [6] Shen X, Gong R Z, Nie Y, et al. Preparation and electromagnetic performance of coating of multiwall carbon nanotubes with iron nanogranule [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 288: 397-402
- [7] 钟俊, 宋礼, 买买提依明·阿巴斯, 等. 单壁碳纳米管的纯化过程研究[J]. 核技术, 2004, 27(12): 935-938
- [8] Slepyan G Ya, Maksimenko S A. Electromagnetic response of carbon nanotubes and nanotube ropes [J]. Synthetic Metals, 2001, 124: 121-123

(上接第14页)

3 结论

在平行板电极间置入旋转滚筒,可以实现粉体材料的射频等离子体改性处理,但处理效果不理想。就浸润性而言,同等条件下,筒外效果远远高于筒内。对于粉体材料而言,要在滚筒内实现良好射频等离子体改性处理的必要条件就是将上下平行板电极移位至滚筒两端盖,以两端盖作为射频放电电极。此时筒内和筒外射频处理效果相当。要使粉体材料在射频处理后表面性能改进并达到实用效果,还有待于射频处理过程中彻底解决粉体的团聚效应。

[参考文献]

- [1] 朱绍文, 贾志杰. 碳纳米管及其应用的研究现状[J]. 功能材料, 2000, 31(2): 119-120
- [2] 曹茂盛, 刘海涛, 李辰砂, 等. 碳纳米管表面处理技术的研究[J]. 中国表面工程, 2002, 15(4): 32-36

专利名称:一种镀非晶金刚石膜的工艺

专利申请号:200310105871.1 公开号:CN1540031

申请日:2003-10-30 公开日:2004-10-27

申请人:陕西百纳科技发展有限公司

本发明涉及一种用碳离子轰击作为镀非晶金刚石膜的镀前处理方法。该方法包括以下步骤:1)清洗零件表面;2)将零件装入镀膜机的真空室中,抽真空达到 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$;3)用固体离子源泉对零件镀膜表面作碳离子轰击处理;4)离子束加速偏压电源转换,由高压电源转换到低压电源;5)镀非晶金刚石膜,达到要求膜厚;6)放气;7)取出零件包装。本发明故障率低、轰击均匀、轰击面积大、镀膜生产率高且镀膜设备成本低。