

碳纳米管的微波介电特性^{*}

刘晓来¹, 赵东林², 田丽霞³

(1 北京化工大学物理与电子科学系, 北京 100029)

2 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 / 碳纤维及
复合材料研究所, 北京 100029 3 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 在 2~18GHz 频率范围内研究了多壁碳纳米管的微波介电特性. 结果表明: 在这一范围内其复介电常量和介电损耗较大, 具有较强的宽频带微波吸收能力. 多壁碳纳米管与石蜡复合体的复介电常量的实部 ϵ' 在测量范围内随频率增加而减小, 具有明显的频响特性; ϵ' 和介电损耗角正切 $\tan \delta$ 随碳纳米管含量的增加而增大, 可以通过含量进行调节选用. ϵ' 与碳纳米管体积分数 v 之间符合二次函数关系 ($\epsilon' = Av^2 + Bv + C$), 电矩转向的弛豫型极化是碳纳米管吸收损耗微波的主要原因.

关键词: 多壁碳纳米管; 微波; 介电常量

中图分类号: O487 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0038-04

碳纳米管是 S. Iijima 在 1991 年合成的一种具有类一维晶体结构的新型碳材料, 具有许多完全不同于一般碳材料的优异性能^[1-2]. 自发现以来, 引起人们的广泛关注, 成为化学、物理和材料等科学领域的研究热点. 研究者们对碳纳米管的结构、性能、合成方法以及应用方面, 如电子材料和器件^[3-4], 碳纳米管催化剂和复合材料的增强剂^[5-6], 氢气储存等进行了大量的研究^[7-8]. 深入探究碳纳米管的微波介电特性, 对于设计能够利用其介电特性进行微波屏蔽和吸收的功能材料及相关装置方面是很重要的. 近年来有关碳纳米管复合材料的研究已成为碳纳米管应用研究的热点之一, 但有关碳纳米管及其复合材料微波介电性能的研究却非常少^[9]. 本文对多壁碳纳米管及其与石蜡复合体在 2~18GHz 频率范围的微波介电特性进行了研究.

1 实验测试

电介质与凝聚态物质的微波介电特性一般用复介电常量 ϵ^* 表示, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, ϵ' 为复介电常量的实部表示介质在微波作用下的极化程度, ϵ'' 为虚部, 表示介质对微波的损耗. 研究者多采用把待测样品与石蜡混合, 测试二者的复合体的电磁参数.

用竖式炉流动法, 以二茂铁为催化剂, 硫为助催化剂, 苯为碳源制备碳纳米管, 反应温度为 1100~1200℃. 用 JEOL JEM-1200EX 型透射电子

显微镜 (TEM) (工作电压为 100 kV) 研究碳纳米管的微观结构.

用同轴线法测量碳纳米管在 2~18GHz 频率范围的介电常数, 所用网络分析仪的型号为 HP8722ES. 碳纳米管介电常数测试样品的制备过程如下: 把碳纳米管均匀分散在熔化的石蜡中, 然后把处于液态的石蜡和碳纳米管的混合物浇注到铜质环形标准法兰中 (制成的待测样品为环形, 内径 3.00 mm, 外径 7.00 mm, 厚 2.00 mm), 固化后连同法兰一起测试它们与石蜡复合体的介电常数, 以消除由试样与法兰之间的缝隙产生的测试误差^[10].

根据文献 [11] 多壁碳纳米管与石蜡的复合体的介电常量 ϵ' 、 ϵ'' 应符合如下的加法规律:

$$\min(\epsilon_c, \epsilon_p) \leq \epsilon \leq \max(\epsilon_c, \epsilon_p)$$

其中 ϵ_c 、 ϵ_p 分别为多壁碳纳米管和石蜡在与复合体相同测试条件下的介电常量, 因此可以说实验中所研究的多壁碳纳米管在 2~18GHz 范围内的微波介电常量不会低于所测到的其与石蜡复合体在这一范围内的介电常量, 而且二者有相似的介电规律性.

2 结果与讨论

图 1 为制备的多壁碳纳米管 TEM 照片, 碳纳米管的外径为 20~50 nm, 内径为 10~30 nm, 长

* 收稿日期: 2005 10 12

基金项目: 北京市科技新星计划资助项目 (H020821280120); 中国博士后科学基金资助项目 (2001030521)

作者简介: 刘晓来 (1954 年生), 女, 副教授; 通讯联系人: 赵东林; E-mail: DLZhao@mail.buct.edu.cn

度为 $50 \sim 1\,000\ \mu\text{m}$ 。由于碳纳米管为纳米态, 比表面积非常大, 很难压实, 所以无法准确测量纯碳纳米管的微波介电常数。本文研究了碳纳米管与石蜡复合体的微波介电特性。

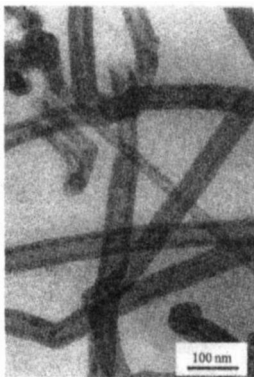


图 1 碳纳米管的 TEM 照片
Fig. 1 TEM of carbon nanotubes

由测试结果可以看到, 多壁碳纳米管与石蜡复合体在 $2 \sim 18\ \text{GHz}$ 范围内介电常量的实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 和介电损耗角正切 $\tan \delta$ 都较高, 说明多壁碳纳米管具有较强的宽频带微波吸收能力。

图 2、图 3 是不同含量碳纳米管与石蜡复合体的 ϵ' 和 $\tan \delta$ 在 $2 \sim 18\ \text{GHz}$ 范围内随频率的变化曲线, 可以明显看到随碳纳米管在复合体中的含量升高, 复合体的 ϵ' 和 $\tan \delta$ 增大, 而且随频率的增大, ϵ' 有减小的趋势, 具有较明显的频响特性; 随频率增大, $\tan \delta$ 不减小。

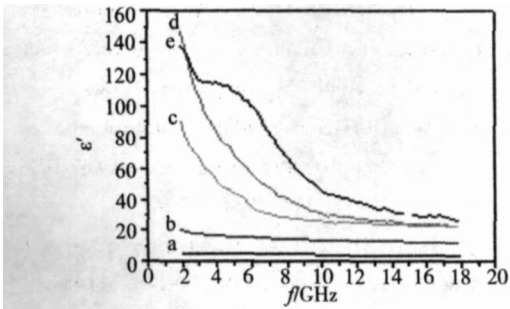


图 2 不同含量碳纳米管与石蜡复合体的 ϵ' - f 曲线
Fig. 2 The ϵ' - f curves with the contents of carbon nanotubes blended in paraffin wax
a 为 1%, b 为 5%, c 为 8%, d 为 10%, e 为 15%

随着科学技术的发展, 许多微波器件, 尤其是随着隐身技术迅速发展起来的微波吸收材料, 都需要具有特定电磁特性的材料, 而单一材料又很难满足这些特定要求, 这样就需要制备复合材料来实现这些目标。研究者们一直致力于寻求一种能计算复

合材料微波电磁参数的数学理论模型, 但始终没能建立一种通用的理论模型。复合材料介电函数一般通过实验测试或通过建立适宜的数学模型来得到, 而后者在材料设计中起着重要的作用。

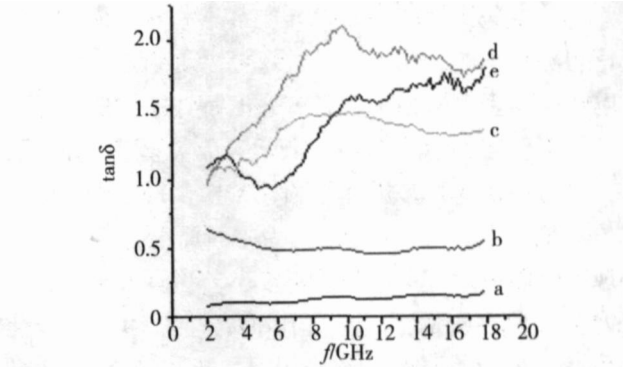


图 3 不同含量纳米碳管与石蜡复合体的介电损耗 $\tan \delta$ - f 曲线 (图注如图 2)
Fig. 3 The $\tan \delta$ - f curves with C contents of carbon nanotubes blended in paraffin wax

我们的研究表明, 不同含量的多壁碳纳米管与石蜡的复合体的介电常量实测值与碳纳米管体积分数之间有非常好的拟合关系, ϵ' 与碳纳米管体积分数 v 之间符合二次多项式 ($\epsilon' = Av^2 + Bv + C$) 关系。

图 4 给出根据多壁碳纳米管与石蜡复合体在 $10\ \text{GHz}$ 的介电常量实测值拟合得到的 ϵ' 与碳纳米管体积分数 v 的二次函数曲线:

$$\epsilon' = Av^2 + Bv + C = 63.356\,8v^2 + 375.009\,8v + 0.933\,1$$
 相关系数 $r^2 = 0.993\,2$

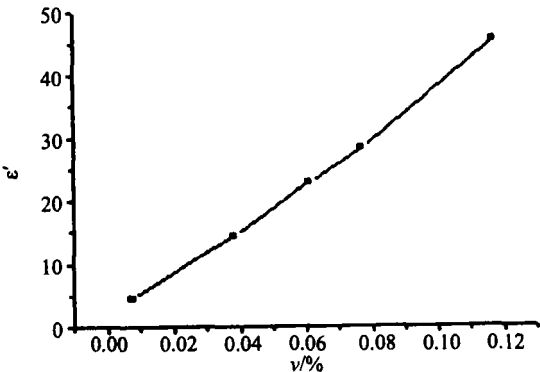


图 4 纳米碳管与石蜡复合体在 $10\ \text{GHz}$ 的 ϵ' - v 曲线
Fig. 4 The ϵ' - v curve of carbon nanotubes and paraffin wax composite at $10\ \text{GHz}$

研究还表明: 在多壁碳纳米管质量含量为 $1\% \sim 15\%$ 之间, 在 $2 \sim 18\ \text{GHz}$ 较宽频率范围内选不同

的频率测试点 ϵ' 与 ν 之间都有较好的二次函数关系, 系数 A 、 B 、 C 随频率不同而异。这一研究结果对于实现利用多壁碳纳米管在其与聚合物复合体中的体积分数对吸波材料进行单一窄频、多频和宽频吸波的优化设计是十分重要的。

从实验中所测出的复介电常量和介电损耗角的正切随频率的变化关系, 大致可以看到弛豫型的介电响应是多壁碳纳米管微波介电特性的主要机制。

多壁碳纳米管结构比较复杂, 含较多的缺陷, 一般可以认为是多层同心圆柱结构, 每层中以碳原子六角密排的 sp^2 杂化结构为主, 而杂化的轨道表现出电偶极矩, π 电子键能较小, 和原子间的结合力弱, 有效质量小, 呈现出超高速移动和超极化性^[11], 在交变的外电场作用下, 形成电矩的转向极化, 在转向过程中因与周围粒子发生相互作用而受阻损失能量, 使运动滞后于电场, 表现出电矩转向极化的弛豫型介电响应。

图 5 是根据实验中多壁碳纳米管的质量含量为 15% 时与石蜡复合体在 2~18 GHz 频率范围内测到的实验数据所作出的。

图中以 ϵ'' 为纵轴, ϵ' 为横轴, 曲线近似为半圆, 与 Cole-Cole 图十分相似^[11]。Cole-Cole 图也称为德拜半圆, 是根据德拜理论作出的。它揭示了某些偶极子体系在频率不太高的交变电场中电矩转向极化的弛豫型规律。能较直观地表示材料的简单弛豫过程。

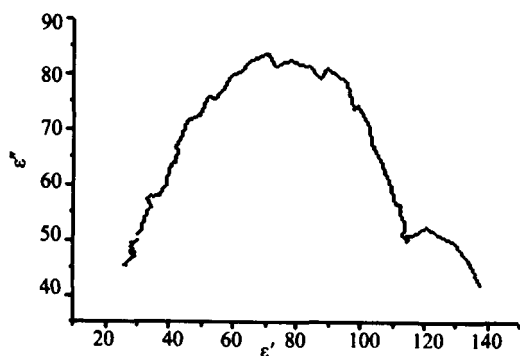


图 5 纳米碳管与石蜡复合体(纳米碳管质量含量为 15%) 在 2~18 GHz 频率范围内的 ϵ'' - ϵ' 曲线。

Fig. 5 The ϵ'' - ϵ' curve of carbon nanotubes and paraffin wax composite in the frequency range of 2~18 GHz
The content of carbon nanotubes is 15%

由于多壁碳纳米管存在大量缺陷, 带电缺陷引起的跳跃极化一定程度上可等效为偶极矩的转向极化, 对微波的损耗也有一定贡献。总之, 由于多壁碳纳米管结构较复杂, 其宏观介电特性的微观机制

也不可能是单一的, 但电矩的转向极化是其介电响应主要的微观机制。

3 结 论

(1) 多壁碳纳米管在 2~18 GHz 微波段的介电常量的实部随频率的增大而减小, 具有明显的频响特性。介电损耗在 2~18 GHz 范围内都较大, 而且, 随频率增大不减小。

(2) 多壁碳纳米管与石蜡复合体的微波介电常量的 ϵ' 和介电损耗 $\tan \delta$ 在测量范围内随碳纳米管含量的增加而增大, 可以通过碳纳米管含量进行调节选择。 ϵ' 与碳纳米管的体积分数 ν 之间符合二次函数关系 $\epsilon' = A\nu^2 + B\nu + C$ 。

(3) 多壁碳纳米管在 2~18 GHz 频率范围内的介电损耗较高, 具有较强的宽频带微波吸收能力。电偶极矩的转向极化是其介电特性的主要微观机制, 弛豫型介电响应对其介电损耗起主要作用。

参考文献:

- [1] LIJMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature (London), 1991 354: 56.
- [2] SLEPYAN G Y, MAKSMENKO S A. Electromagnetic response of carbon nanotubes and nanotube ropes[J]. Synthetic Metals, 2001, 124: 121-123.
- [3] BACHTOLD A, HADLEY P, NAKANISHI T. Logic circuits with carbon nanotube transistors[J]. Science, 2001, 294: 1317-1321.
- [4] TANS S J, VERSCHUEREN A R M, DEKKER C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube[J]. Nature, 1998, 393: 49-50.
- [5] WAGNER H D, LOURIE O, FELDMAN Y. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 188.
- [6] PLANEIX JM, COUSTELIN COQ B. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 7935-7936.
- [7] CHENG H M, YANG Q H, LIU C. Hydrogen storage in carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39: 1447-1454.
- [8] SERVICE R F. Superstrong nanotubes show they are smart[J]. Science, 1998, 281: 940-942.
- [9] 赵东林, 周万城, 万伟. 纳米 SiC/N 复相粉体的微波介电特性[J]. 物理学报, 2001, 50: 2471-2476.
- [10] 赵东林, 沈曾民. 碳纳米管-聚苯胺纳米复合管制备及微波介电特性研究[J]. 物理学报, 2005, 54: 3878-3882.
- [11] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[J]. 北京: 北京化学工业出版社, 2002: 160-161.

M icrowave Perm ittivity of A rbon Nan otubes

LU Xiao-lai¹, ZHAO Dong-lin², TIAN Li-xia³

(1. Depament of Physics and Electronic science,

2. Key Laboratory of science and Technology of Controllable Reactions ofM inistry of Education// Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

3. School of Life Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The microwave permittivity of multiwall carbon nanotubes blended in paraffin wax has been studied at the frequency range of 2 – 18GHz. The dissipation factors of the multiwall carbon nanotubes are high at the microwave frequencies. The microwave permittivity of the multiwall carbon nanotubes and paraffin wax (or other dielectric materials) can be tailored by the content of the multiwall carbon nanotubes. ϵ' and $\tan\delta$ increase with the volume filling factor (v) of the multiwall carbon nanotubes. The ϵ' can be effectively modeled using second-order polynomials ($\epsilon' = Av^2 + Bv + C$). The ϵ' of the multiwall carbon nanotubes decrease with frequency at the frequency range of 2 ~ 18 GHz. The high dissipation factor $\tan\delta$ (ϵ''/ϵ') of multiwall carbon nanotubes are due to the dielectric relaxation.

Key words multiwall carbon nanotubes; microwave; permittivity

(上接第 37 页)

Theory Analysis of Image Semantic Structure Information

YU Wei-yu, YU Ying-lin, XIE Sheng-li, CAO Yan

(Institute of Electronic Engineering and Control, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract An expression of image structure information is derived strictly. A structure space T is defined and mapped onto structural information space Π by a transformation function set based on psychometric functions. Π denotes the structure information of a given image obtained by an observer who has understood the structures of the image. A function is used to express a special response of an observer to some structure parameter stimulation. It's also pointed out that an observer can obtain the structure information after analyzing the structure of a given image. The more an observer knows about the structure of the image, the more he obtains the structure information, and the more correct decision he can make on the semantics of the structure of the image.

Key words image structure information; transform function; structure space; image semantic