

# 膨胀石墨/聚苯胺复合材料的制备及吸波性能研究\*

段文静,张 龙,王晓瑞,万晓娜,李 慧,杜雪岩

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

**摘要:** 采用原位聚合法,以膨胀石墨(EG)为基体,过硫酸铵(APS)为氧化剂,盐酸(HCl)为掺杂剂,制备了膨胀石墨/聚苯胺(EG/PANI)复合材料。通过扫描电镜(SEM),傅里叶红外光谱(FT-IR),恒压四探针测试仪和矢量网络分析仪(VNA)对复合材料的形貌、组分和电磁参数进行表征,并研究了苯胺的加入量对复合材料吸波性能的影响。结果表明,随着苯胺用量的增加,复合材料的电导率减小。当苯胺与膨胀石墨的质量比为 5:1 时,随着匹配厚度的增加,样品的反射损耗峰在向低频方向移动。当匹配厚度为 3.5 mm,最小反射损耗在 5.5 GHz 处达到 -48.5 dB,使得 EG/PANI 复合材料有望在电磁波吸收领域有广泛的应用前景。

**关键词:** 原位聚合;膨胀石墨;聚苯胺;吸波性能

中图分类号: TM25

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2018.05.020

## 0 引言

随着科技的迅速发展,电子产品的使用日趋广泛,使得电磁污染日益严重<sup>[1-2]</sup>。电磁污染不仅会干扰电子设备的运作,而且会影响人的身体健康<sup>[3-4]</sup>。吸波材料,作为一种能将电磁波耗散或转化成其他能量的功能材料,引起了研究者的极大关注<sup>[5]</sup>。但是,单一的材料很难满足质量轻、涂层薄、频带宽、吸收强的要求,因此,将不同的材料进行复合成为吸波材料的研究热点<sup>[6-7]</sup>。

导电聚合物由于具有特殊的结构和物理化学性质,被广泛用于超级电容器<sup>[8]</sup>、传感器<sup>[9]</sup>、电磁屏蔽材料<sup>[10]</sup>、生物医学<sup>[11]</sup>等领域。其中,聚苯胺(PANI)由于具有质轻、易合成、结构多样化、电导率可控以及独特的掺杂/脱掺杂机理,在电磁波吸收领域备受人们重视。目前,研究者们已将 PANI 与碳材料<sup>[12-13]</sup>、金属纳米颗粒<sup>[14]</sup>、铁氧体<sup>[15]</sup>等材料进行复合,以提高 PANI 的综合性能,拓宽其应用范围。EG 作为一种新型吸波材料,是由石墨经高温膨胀制得的一种蠕虫状物质。EG 不仅具有石墨本身的特性,还有许多新的特性。经膨胀后的石墨,具有疏松多孔的结构,而这些孔隙是由叠合的石墨鳞片层构成,可形成导电网络<sup>[16]</sup>,有利于对电磁波的反射和吸收。因此,将 PANI 与 EG 复合,有望提高吸波性能。

本文以 EG 为基体,HCl 为掺杂剂,采用原位聚合法,制备出 EG/PANI 复合材料。对复合材料的形貌、组成和电磁性能进行表征,并研究了苯胺的加入量对吸波性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

苯胺,分析纯,购自天津市大茂华学试剂厂,减压蒸馏后使用;膨胀石墨,优级纯,购自青岛天源达石墨有限公司;过硫酸铵,分析纯,购自天津市恒兴化学试剂制造有限公司;盐酸(质量分数 36%~38%),分析纯,购自白银良友化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,购自天津市富宇精细化工有限公司;实验用水均为二次蒸馏水。

S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;NEXUS-670 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国尼高力公司,与 KBr 混合压片;RTS-9 型恒压四探针测试仪,广州四探针科技有限公司;PNA-N5244A 型矢量网络分析仪(VNA),安捷伦公司,将复合材料跟石蜡按 2:3 混合,压成外径 7.00 mm,内径 3.04 mm,厚度为 1.50~3.00 mm 的同轴圆环,在 2~18 GHz 范围测试。

### 1.2 EG/PANI 复合材料的制备

将 0.05 g 膨胀石墨加入到 150 mL 蒸馏水中,超声分散 2 h,再加入一定量的苯胺单体,超声分散均匀,然后转移到三口瓶中,再将含有 1 mL 盐酸和 0.50 g 过硫酸铵的 50 mL 水溶液恒压逐滴加入到上述体系中,机械搅拌反应 24 h。反应结束后,离心分离,用无水乙醇和蒸馏水洗数次,60 °C 下干燥 24 h,得到 EG/PANI 复合材料。保持膨胀石墨的加入量不变,苯胺单体的加入量分别为 0.15,0.25,0.5 mL,按照上述实验步骤,所得的样品记为 EG/PANI-1,EG/PANI-2,

\* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51363015);省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放课题资助项目(SKLAB02015009);浙江省自然科学基金资助项目(LQ15E030001)

收到初稿日期:2017-10-16

收到修改稿日期:2017-12-19

通讯作者:杜雪岩,E-mail:duxu@lut.cn

作者简介:段文静(1993-),女,西安人,在读硕士,师承杜雪岩教授,从事高分子功能材料的研究。

EG/PANI-3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图1为EG和EG/PANI复合材料的SEM照片。从图1(a)可以看出,高温膨胀后的石墨具有片层结构。片层结构使得EG具有较大的比表面积,以及其较大的层间距,为苯胺阳离子的进入提供了充足的空间,有利于苯胺的聚合生长。图1(b)~(d)为不同苯胺加入量的EG/PANI复合材料的SEM照片,依次对

应的苯胺加入量为0.15,0.25和0.50 mL。由图1(b)~(d)可见,当苯胺的加入量为0.15 mL时,复合材料的片层厚度较EG的片层厚度略有增加,这说明PANI颗粒均匀的包覆在EG的片层表面,但由于PANI的用量相对较少,它只能在EG片层表面形成一层薄的覆盖;当苯胺的加入量为0.25 mL时,虽然EG片层的厚度有明显的增加,但PANI仍均匀的包覆在EG表面;当苯胺的加入量为0.50 mL时,随着PANI用量的增多,复合材料片层结构已不明显,并且复合材料周边散落着PANI的团聚体。

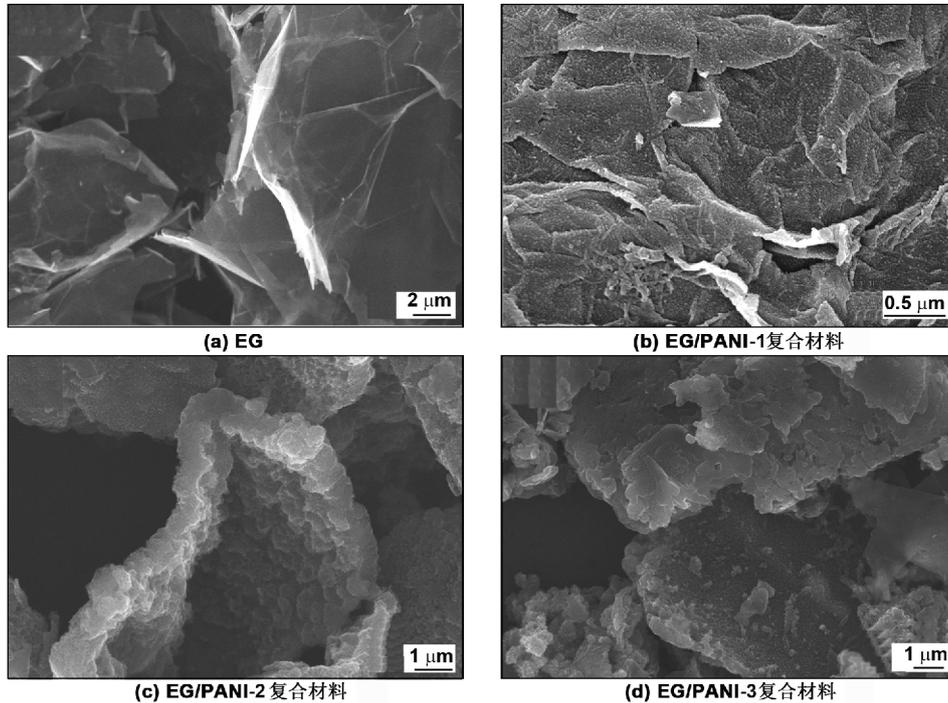


图1 EG和EG/PANI复合材料的SEM照片

Fig 1 SEM images of EG(a) and EG/PANI composites

### 2.2 红外光谱分析

图2为PANI和EG/PANI-2复合材料的红外光谱图。

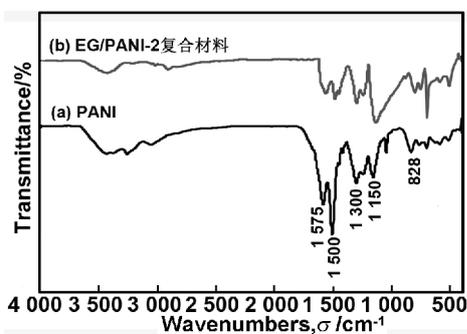


图2 PANI和EG/PANI-2复合材料的FT-IR图

Fig 2 FT-IR spectra of PANI and EG/PANI composites

从图2(a)可知,在1575,1500,1300,1150和828  $\text{cm}^{-1}$ 处存在PANI的特征吸收峰。在1578和1500  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的强吸收峰对应的是醌环上的C=C伸缩振动峰和苯环上的C=C伸缩振动峰,1300  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的是苯环单元上的C-N伸缩振动峰,

1150  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的是醌环上的N=Q=N吸收峰,828  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的是C-H面外弯曲振动峰<sup>[17]</sup>。在图2(b)EG/PANI复合材料红外谱图中,在1562,1497,1299,1140和814  $\text{cm}^{-1}$ 处出现特征吸收峰。与纯PANI相比,复合材料特征吸收峰向短波数位移,并且峰强度也有所减弱,这是因为膨胀石墨与聚苯胺发生了相互作用,降低了原子之间的作用力<sup>[18]</sup>。这也就进一步说明了成功制备了膨胀石墨/聚苯胺复合材料。

### 2.3 电导率分析

不同苯胺加入量的EG/PANI复合材料的电导率,如表1所示。可以看出,EG/PANI-1的电导率最大,为15.80 S/cm。随着苯胺加入量的增加,复合材料的电导率在逐渐减小。当苯胺的加入量从0.15 mL增加到0.50 mL时,复合材料的电导率从15.80 S/cm减小到9.43 S/cm。这是因为PANI的电导率远小于EG,在复合材料中,EG起主要的导电作用。当苯胺用量较少时,复合材料的电导率相对较高。

表1 不同苯胺加入量的 EG/PANI 复合材料的电导率

Table 1 The conductivities of EG/PANI composites with different additions of aniline

样品	苯胺/mL	电导率/S · cm <sup>-1</sup>
EG/PANI-1	0.15	15.80
EG/PANI-2	0.25	11.46
EG/PANI-3	0.50	9.43

此外,从 SEM 结果可知,当苯胺用量较少时,PANI 均匀的包覆在 EG 表面,有利于复合材料形成导电网络,从而维持相对较高的电导率。随着苯胺用量增

加,复合材料中 EG 的含量相对减少,并且过量的苯胺形成无序的 PANI 团聚体散落在复合材料周围,从而降低复合材料的电导率。因此,苯胺的加入量对 EG/PANI 复合材料的电导率有较大的影响。

#### 2.4 吸波性能分析

材料的吸波性能主要取决于复介电常数和复磁导率。复介电常数实部( $\epsilon'$ )和虚部( $\epsilon''$ )表示对电能的存储和损耗,而复磁导率的实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )表示对磁能的存储和损耗<sup>[19]</sup>。图 3 为 EG/PANI 复合材料复介电常数和复磁导率与频率的关系图。

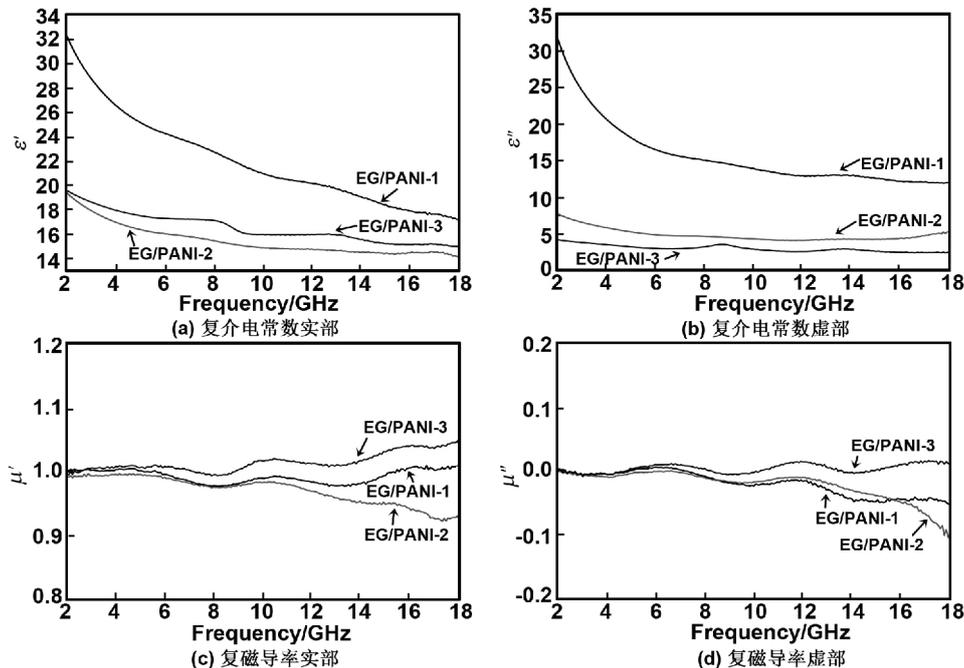


图3 EG/PANI 复合材料的电磁参数与频率的关系图

Fig 3 Frequency dependence on real and imaginary parts of complex permittivity, as well as real and imaginary parts of complex permeability of EG/PANI

从图 3(a) 可以看到,在 2~18 GHz 范围内,样品 EG/PANI-1 的  $\epsilon'$  值明显大于其它两个样品,并且 3 个样品的  $\epsilon'$  值都在随频率的增加而逐渐减小, $\epsilon'$  值分别从 32.32, 19.40 和 19.58 递减到 17.16, 14.07, 14.92。在图 3(b) 中,样品 EG/PANI-1 和 EG/PANI-3 的  $\epsilon''$  值分别从 31.76, 4.20 递减到 11.97, 2.48, 而样品 EG/PANI-2 的  $\epsilon''$  值先从 7.76 递减 4.19, 再增加到 5.28。随着苯胺加入量的增加, $\epsilon''$  值在减小,样品 EG/PANI-1 的  $\epsilon''$  最大。从图 3(c) 和 (d) 可知,在整个频段范围内, $\mu'$  值和  $\mu''$  值分别在 0 和 1 附近波动,磁导率变化不明显。

反射损耗(RL)可以反映出材料的吸波性能。根据传输线理论,复合材料的 RL 可以通过下列公式计算<sup>[20-21]</sup>

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|$$

其中, $Z_{in}$  为材料在自由空间中的标准化输入阻抗,可表示为

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right]$$

式中, $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  分别是材料的复介电常数和复磁导率; $f$  为电磁波的频率; $d$  为吸波材料的厚度; $c$  为电磁波在真空中传播的速度。

图 4 为不同样品在不同匹配厚度下反射损耗与频率的关系图。由图 4 可以看出,随着样品厚度的增加,3 个样品的反射损耗峰都在向低频方向移动。样品 EG/PANI-1 在频率为 17.7 GHz 处最小反射损耗达到 -9.1 dB,匹配厚度为 1.0 mm;样品 EG/PANI-2 在匹配厚度为 3.5 mm,频率为 5.5 GHz 处最小反射损耗达到 -48.5 dB,小于 -10 dB 的频宽为 1.6 GHz (4.9~6.5 GHz);样品 EG/PANI-3 在匹配厚度分别为 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 mm 处,同一厚度下,都出现了两个反射损耗峰,且两峰间距在逐渐减小,说明复合材料反射损耗峰处的频率与匹配厚度的关系符合  $1/4\lambda$  和  $3/4\lambda$  模型<sup>[22]</sup>,主要是由于波的干涉相消而引起的。

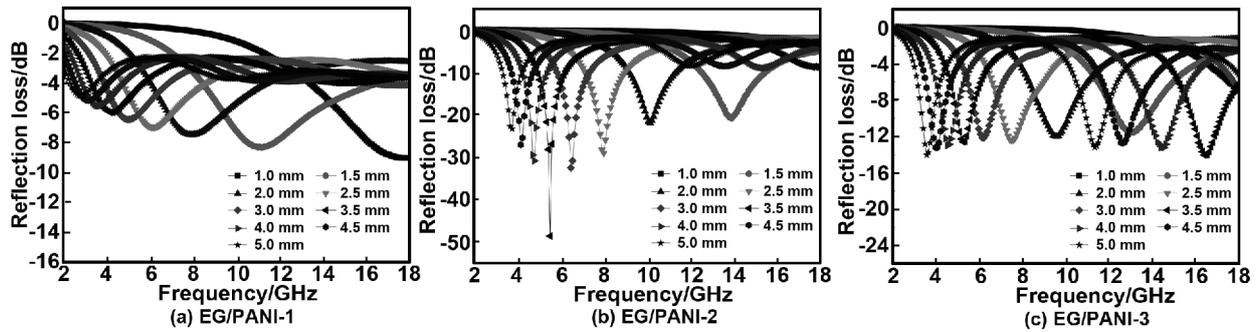


图4 不同样品的反射损耗与频率的关系图

Fig 4  $RL-f$  curves of samples

复合材料对电磁波的损耗能力也可以通过电损耗角正切  $\tan\delta_E(\epsilon''/\epsilon')$  和磁损耗角正切  $\tan\delta_M(\mu''/\mu')$  来反映<sup>[23]</sup>。图5为EG/PANI复合材料的电损耗角正切和磁损耗角正切与频率的关系图。由图5(a)可以看出,在2~18 GHz范围内,样品EG/PANI-1的 $\tan\delta_E$ 值呈降低的趋势,从0.98减小到0.70,样品EG/PA-

NI-2和EG/PANI-3的 $\tan\delta_E$ 值变化趋势不明显。随着苯胺加入量的增加,复合材料的电损耗角正切在减小。图5(b)中,3个样品的磁损耗角正切在整个频段波动不大,接近于0。由此可知,在2~18GHz范围内几乎检测不到磁损耗,说明复合材料对电磁波的吸收主要是由电损耗引起的。

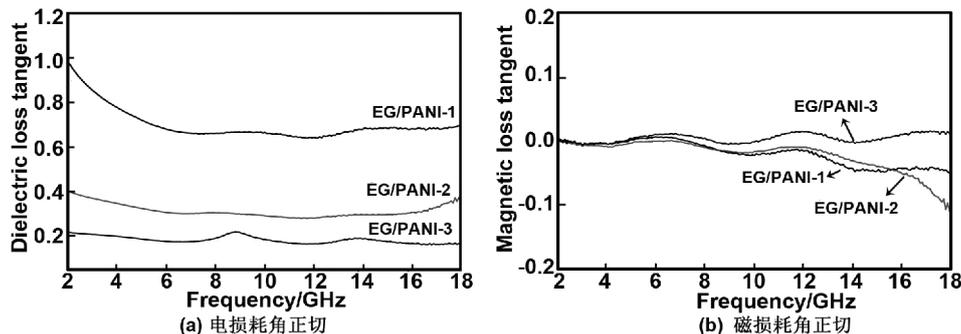


图5 EG/PANI复合材料的电损耗角正切和磁损耗角正切与频率的关系图

Fig 6 The dielectric loss tangent and magnetic loss tangent of EG/PANI

复合材料的电损耗主要归因于取向和界面极化,而界面极化对提高电损耗起着至关重要的作用<sup>[24]</sup>。为了进一步探讨复合材料的界面极化弛豫过程,不同样品的 Cole-Cole 曲线如图6所示。根据德拜理论<sup>[25]</sup>, $\epsilon'$ 与 $\epsilon''$ 的关系可用半圆表示,简称 Cole-Cole 半

圆,每个半圆对应一个德拜弛豫过程。从图6可以看到,EG/PANI-1出现了2个 Cole-Cole 半圆,EG/PANI-2和EG/PANI-3出现了3个 Cole-Cole 半圆,说明3个样品在高频范围内都存在介电弛豫过程,有助于增强对电磁波的吸收。

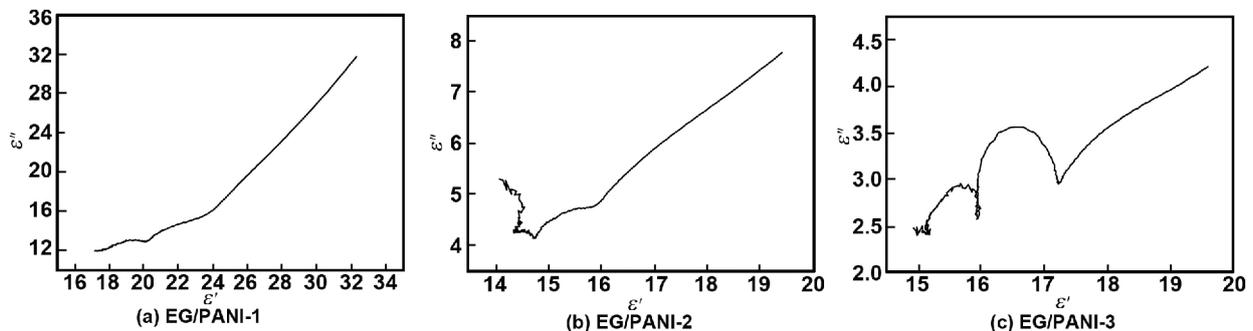


图6 不同样品的 Cole-Cole 曲线

Fig 6 Cole-Cole curves of samples

### 3 结论

利用原位聚合法,成功制备了EG/PANI复合材料。通过调节苯胺的用量,可有效的控制EG/PANI复合材料的片层结构,并有效的调节电磁参数,提高吸波性能。当苯胺的用量为0.25 mL时,EG/PANI复合材料电导率为11.46 S/cm。在频率为5.5 GHz处,其最小反射损耗达到-48.5 dB,对应的匹配厚度为

3.5 mm,小于-10 dB的频宽为1.6 GHz(4.9~6.5 GHz),表明EG/PANI复合材料具有较好的吸波性能。电磁参数结果表明,EG/PANI复合材料对电磁波的吸收主要是由电损耗引起的。

参考文献:

- [1] Wang L, Huang Y, Li C, et al. Enhanced microwave absorption properties of N-doped graphene@PANI nanorod

- arrays hierarchical structures modified by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoclusters[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 198: 300-307.
- [2] Zhang P, Han X J, Kang L L, et al. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles with enhanced microwave absorption[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(31): 12694-12701.
- [3] Salimbeygi G, Nasouri K, Shoushtari A M, et al. Microwave absorption properties of polyaniline/poly(vinyl alcohol)/multi-walled carbon nanotube composites in thin film and nanofiber layer structures[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(8): 741-748.
- [4] Yan J, Huang Y, Chen X F, et al. Conducting polymers- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  coated on reduced graphene oxide sheets as electromagnetic (EM) wave absorption materials[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 221: 291-298.
- [5] Xie S, Jin G Q, Meng S, et al. Microwave absorption properties of in situ grown CNTs/SiC composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 520(13): 295-300.
- [6] Li Ze, Xu Baocai, Wang Jianjiang, et al. Progress of microwave absorbing composite material [J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(S1): 49-54(in Chinese). 李泽, 许宝才, 王建江, 等. 吸波材料复合化的研究进展[J]. *功能材料*, 2016, 47(S1): 49-54.
- [7] Guo Yajun, Zhang Long, Hou Jieqiong, et al. Preparation and wave-absorbing performance of PANI/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CB hollow structured composites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(6): 1202-1207(in Chinese). 郭亚军, 张龙, 后洁琼, 等. 中空结构聚苯胺/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /炭黑复合材料的制备及吸波性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(6): 1202-1207.
- [8] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 1-12.
- [9] Virji S, Huang J X, Kaner R B, et al. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(3): 491-496.
- [10] Faisal M, Khasim S. Polyaniline-antimony oxide composites for effective broadband EMI shielding[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(7): 473-480.
- [11] Guimard N K, Gomez N, Schmidt C E. Conducting polymers in biomedical engineering[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(8): 876-921.
- [12] Liu Pingan, Wang Peng, Ye Sheng, et al. Study on preparation and microwave absorbing properties of carbon nanotubes/PANI composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(18): 18088-18091(in Chinese). 刘平安, 王鹏, 叶升, 等. 碳纳米管/聚苯胺复合物的制备及其吸波性能的研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(18): 18088-18091.
- [13] Zhou Y K, Zhang W, Pan Z, et al. Graphene-doped polyaniline nanocomposites as electromagnetic wave absorbing materials[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2012, 28(15): 10921-10928.
- [14] Khanna P K, Singh N, Charan S, et al. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92(1): 214-219.
- [15] Li Tao, Zhang Long, Chen Ying, et al. Preparation and electromagnetic wave-absorbing properties of micro-polyaniline/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow spheres[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(4): 772-780(in Chinese). 李涛, 张龙, 陈颖, 等. 微米聚苯胺/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 空心球的制备及吸波性能[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(4): 772-780.
- [16] Huang Huogen, Zhang Pengguo, Chen Xianglin, et al. Investigation on variation of morphology, composition and structure of expanded graphite [J]. *Materials Review*, 2015, 29(8): 72-78(in Chinese). 黄火根, 张鹏国, 陈向林, 等. 膨胀石墨的形貌、成分与结构变化研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(8): 72-78.
- [17] Zhu Y F, Ni Q Q, Fu Y Q, et al. Synthesis and microwave absorption properties of electromagnetic functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyaniline hollow sphere nanocomposites produced by electrostatic self-assembly [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(10): 1-11.
- [18] Qiu H, Wang J, Qi S H, et al. Microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polyaniline nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, 26(1): 564-570.
- [19] Geetha S, Satheesh K K K, Rao C R K, et al. EMI shielding: methods and materials-a review[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 112(4): 2073-2086.
- [20] Gao Yuanwen, Lei Fangming. Theoretical study on the interface effect of the particles on the electromagnetic wave absorbing characteristics for the electromagnetic composite material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(3): 372-375(in Chinese). 高原文, 雷芳明. 吸收剂颗粒界面效应对电磁波吸收性能影响的理论研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(3): 372-375.
- [21] Hou J Q, Zhang L, Qiu H, et al. Fabrication and microwave absorption performances of hollow-structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PANI microspheres[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(13): 9279-9288.
- [22] Duan Y P, Wu G L, Gu S C, et al. Study on microwave absorbing properties of carbonyl-iron composite coating based on PVC and Al sheet[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(15): 5746-5752.
- [23] Wen F S, Zhang F, Liu Z Y. Investigation on microwave absorption properties for multiwalled carbon nanotubes/Fe/Co/Ni nanopowders as lightweight absorbers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(29): 14025-14030.
- [24] Zhu J H, Gu H B, Luo Z P, et al. Carbon nanostructure-derived polyaniline metamaterials: electrical, dielectric, and giant magnetoresistive properties[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2012, 28(27): 10246-10255.
- [25] Zhang X J, Wang G S, Wei Y Z, et al. Polymer-composite with high dielectric constant and enhanced absorption properties based on graphene-CuS nanocomposites and polyvinylidene fluoride [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39): 12115-12122.

