

化学气相沉积法制备同轴核壳结构 CNTs@SiC 的电磁特性研究

王伟超, 刘 顾, 汪刘应, 葛超群, 王文豪, 胡灵杰, 杨 鑫, 王子昂

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 以 Si 单质和 functionalized 多壁碳纳米管 (CNTs) 为原料, 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备了 CNTs@SiC 同轴核壳结构复合吸波剂。CNTs@SiC 的一维管状核壳结构有利于提高材料的介电性能和调节阻抗匹配性能, 并能有效提高 CNTs 的初始氧化温度。Si 与 CNTs 质量比是影响此复合材料电磁特性的关键参数, 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 时, 复合材料有最好的吸波性能, 当其厚度为 1.7 mm 时, 反射率小于 -10 dB 所对应的有效带宽达到 4.8 GHz; 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 时, 材料在 X 波段有最好的吸波效果, 有效带宽达 3 GHz。所制备的 CNTs@SiC 复合材料不仅在室温下具有宽频强吸收的特点, 其独特的一维管状核壳结构有望使材料在高温环境下仍具有优异的吸波性能。

关键词: 碳纳米管 (CNTs); 化学气相沉积 (CVD); 核壳结构; 介电性能; 抗氧化性; 电磁波吸收

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3743-09

随着对电磁研究的不断深入, 吸波材料的运用成为解决电磁污染的重要方法之一。近年来, 由于传统吸波材料存在抗氧化能力差、居里温度低等缺点, 开发运用于高温恶劣环境下的电磁吸波材料已成为民用、商业、军事和航空航天等领域更具吸引力的研究方向^[1-4]。

在众多吸波材料中, 碳基吸波材料由于化学性质稳定, 介电损耗大、密度低等优点而备受关注。其中碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 由于其独特的一维结构, 使其具有更大的比表面积、更强的介电损耗能力, 因而是一种理想的微波吸收材料^[5,6]。然而, CNTs 抗氧化能力较差的缺陷, 使得其在高温环境下难以发挥其所具有的强吸收能力。研究表明, CNTs 在 550 °C 左右即会发生严重的氧化反应, 这显然难以满足某些高温环境下的微波吸收需求, 使其工作环境受到了极大限制^[1,6,7]。因此, 必须对 CNTs 进行合理的改性, 从而提高其抗氧化能力, 拓宽其有效工作温度。此外, 单独采用 CNTs 作为吸波剂也容易引发阻抗匹配性能差、损耗形式单一等问题。因此, 普遍的做法是将 CNTs 与其他材料进行复合, 在调节阻抗匹配性能的同时, 出现多种电磁波损耗机制, 以提升其电磁损耗能力。

碳化硅 (SiC) 作为一种宽带隙半导体材料, 虽然

其介电性能有限, 但由于其电阻率可调、抗氧化性强、强度高等优点, 在吸波材料的设计及制备中被广泛研究^[8-10]。因而, 探索一种方法, 使抗氧化性能优异的 SiC 实现对具有良好介电性能的 CNTs 的包覆改性, 是在保证 CNTs 具有良好微波吸收性能的同时, 提高其抗氧化性能的理想方法。在之前的报道中, Zhang 等人^[11]采用静电纺丝和聚合物衍生陶瓷法制备了柔性 CNTs/SiC 复合纤维毡, Zhu 等人^[12]通过 Na 与 I₂ 的原位反应, 制备了一维多壁碳纳米管 (MWCNTs)/SiC 多孔纳米复合材料, 都证明了将 CNTs 与 SiC 复合能在调节阻抗匹配性能的同时, 为复合材料引入包括界面极化损耗在内的多种电磁波损耗形式, 但均未以提升 CNTs 的抗氧化性为目标。

基于此, 本研究采用化学气相沉积法 (CVD) 制备了一种 CNTs@SiC 同轴核壳结构的复合吸波材料。SiC 外壳一方面可以优化材料的阻抗匹配特性, 调节 CNTs 过高的介电常数, 另一方面可以将 CNTs 与空气隔离, 提高材料的抗氧化性, 有望使复合材料在更高的环境温度下仍具有良好的微波吸收性能。

1 实 验

CNTs@SiC 同轴核壳结构吸波剂的制备采用化学气相沉积法。羟基化多壁碳纳米管 (hydroxylated

收稿日期: 2021-10-07

基金项目: 国防科技基础加强计划技术领域基金 (2020-JCJQ-JJ222); 陕西省“特支计划”(陕组通字 (2020) 44 号); 陕西省创新团队 (2014KCT-03)

作者简介: 王伟超, 男, 1997 年生, 博士生, 火箭军工程大学智剑实验室, 陕西 西安 710025, 电话: 029-84741499, E-mail: 89369955@qq.com

multi-walled carbon nanotubes, CNTs, 30~50 nm, 95%)、微米级高纯硅粉 (silicon powder, 1 μm, 99.9%) 均购买自阿拉丁生化科技有限公司。功能化的 CNTs 将更有利于其在乙醇中的分散。CNTs@SiC 的合成路线如图 1 所示：首先按质量比为 2.34:1、1:1、1:1.5、1:2 取出适量的 Si 和 CNTs，随后加入无水乙醇中并超声搅拌，直至得到分散均匀的悬浊液。然后将所得到的悬浊液离心分离后干燥、研磨成粉。最后将混合粉末放入管式炉中，在流速为 250 mL/min 的 Ar 气氛下，以 1300 °C 反应 2 h 后就得到了 CNTs@SiC 粉末。

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析所制备的 CNTs@SiC 晶体结构；采用 TESCAN MIRA3 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的微观形貌；采用 METTLER TOLEDO TGA/DSC3+ 型同步热分析 (TG-DSC) 测试样品抗氧化性；采用 Aztec-Energy 50 型 X 射线能谱分析仪 (EDS) 对材料微区元素种类与含量进行分析。将 4 组 20% (质量分数) 的 CNTs@SiC 粉末与石蜡混合，加热反复熔融并搅拌 3 次，然后制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2 mm 的同轴环状试样，然后采用中电仪器 Ceyear 3672C 型矢量网络分析仪 (VAN) 测试样品在 2~18 GHz 的电磁参数，并依据传输线理论模拟样品反射损耗。

2 结果与分析

2.1 晶体结构分析

CNTs@SiC 的制备基于碳热还原反应。Si 的升华点及熔点分别为 1127 和 1420 °C^[13]，在反应过程中温度必须严格控制在 Si 的升华点和熔点之间，以使 Si 与 C 之间发生气-固相反应，而当温度高于熔点时，反应形式将会发生从气-固相到液-固相的转变，液-固相反应将会造成 CNTs 结构的破坏，生成大颗粒 β-SiC 相^[14]。因此，在 1300 °C 的环境温度下，Si 单质源源不断蒸发形成 Si 蒸气，高密度的 Si 原子吸附在 CNTs 表面，与表面 C 原子发生反应，从而生成 SiC 壳体^[15]。Si 蒸气与 CNTs 所发生的气-固相反应如下式所示^[16]：



为表征 CNTs@SiC 的晶体结构，对其进行了 X 射线衍射分析，如图 2 所示。功能化 CNTs 的 XRD 图谱如图 2a 所示，其位于 26.2°、42.8° 和 44.6° 的 3 个主要特征衍射峰分别对应于 Graphite-2H 相的 (002)、(100) 和 (101) 晶面 (JCPDS 75-1621)。通过化学气相沉积所制备的 CNTs@SiC 样品的 XRD 图谱如图 2b 所示，经过与标准 XRD 卡片比对 (JCPDS 29-1129)，4 组样品均出现了 β-SiC 的标准衍射峰，主要衍射峰分别对应 (111)、



图 1 CNTs@SiC 复合材料的合成路线图

Fig.1 Schematic illustration of the synthesis process of CNTs@SiC composites

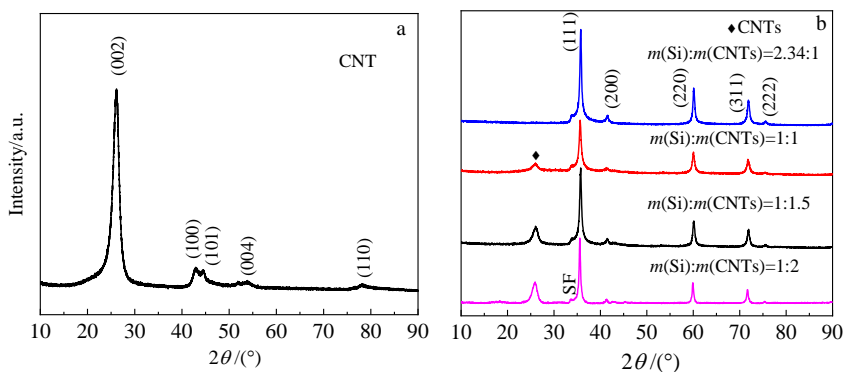


图 2 CNTs 和 CNTs@SiC 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CNTs (a) and CNTs@SiC (b)

(200)、(220)和(311)晶面，说明实验通过碳热还原反应成功生成了 β -SiC 相。

从图 2b 中可以看出除 SiC 的标准衍射峰外，当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) < 2.34:1$ 时，在 26° 附近出现了 CNTs(002) 晶面的衍射峰，这是由于当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 2.34:1$ 时，硅碳恰好完全反应，因此没有出现 CNTs 的衍射峰。随着 CNTs 质量比的增加，CNTs 在 (002) 晶面处的衍射峰强度逐渐增大，此时未参与反应的 CNTs 将会以核的形式被 SiC 包覆。此外，不难发现在 33.6° 处，所有样品均出现了 1 个强度较弱的衍射峰（图中以 SF 表示），这是由于 SiC 的堆叠层错所引起的^[17,18]。

2.2 微观形貌分析

CNTs@SiC 系列样品的 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3a 中可以看出，当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 2.34:1$ 时，经过反应后 CNTs 管状结构明显被破坏，主要产物为树枝状的 SiC。而随着 CNTs 质量比的升高，管状结构逐渐清晰、团聚现象有所减弱，同时可以明显看出在样品管状结构的表面出现了凹凸不平的包覆层。这说明在制备材料的过程中必须选择合适的硅碳质量比，以防止在反应过程中因 CNTs 的过量损耗而导致管状结构的塌陷。

图 4a~4d 为 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$ 样品的 SEM 形貌及 EDS 元素分布，可见 Si 元素的分布相对均匀，说明 Si 蒸气与 CNTs 表面的接触情况较好，这有利于生成相对致密的 SiC 壳层。为判断 SiC 与 CNTs 的结合情况，对 CNTs@SiC 复合材料进行了 TEM 和 HRTEM 测试。图 4e, 4f 为 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 1:1.5$ 的 TEM 和 HRTEM 像。从图 4f 可以看出，在选区进行的高分辨率像上呈现了 0.252 和 0.345 nm 的晶面间距，分别对应于 SiC 的(111)晶面和 CNTs 的(002)晶面^[12,19]。同时，从放大图中可以看出 SiC 与 CNTs 之间存在明显的界面，SiC 以壳的形式包覆在 CNTs 外部，且结合程度较好，说明实验成功制备了 CNTs@SiC 同轴核壳结构。

2.3 氧化行为分析

图 5 为原始 CNTs 与 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 1:1.5$ 时 CNTs@SiC 的 TG-DSC 曲线，测试气氛为空气，温度为 $30\sim 900^\circ\text{C}$ 。从图 5a 中可以看出，原始 CNTs 开始氧化温度为 539.2°C ，这与文献报道的基本一致，而所制备的 CNTs@SiC 在 600°C 以下基本不发生氧化失重现象，其初始氧化温度可达 643.4°C ，较未经包覆处理的 CNTs 初始氧化温度提高 104.2°C 。图 5b 显示

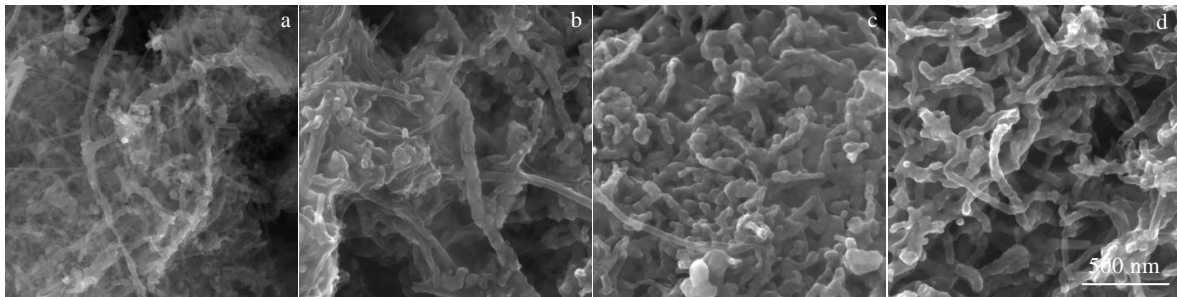


图 3 不同 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$ 的 CNTs@SiC 的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of CNTs@SiC with different $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$: (a) 2.34:1, (b) 1:1, (c) 1:1.5, and (d) 1:2

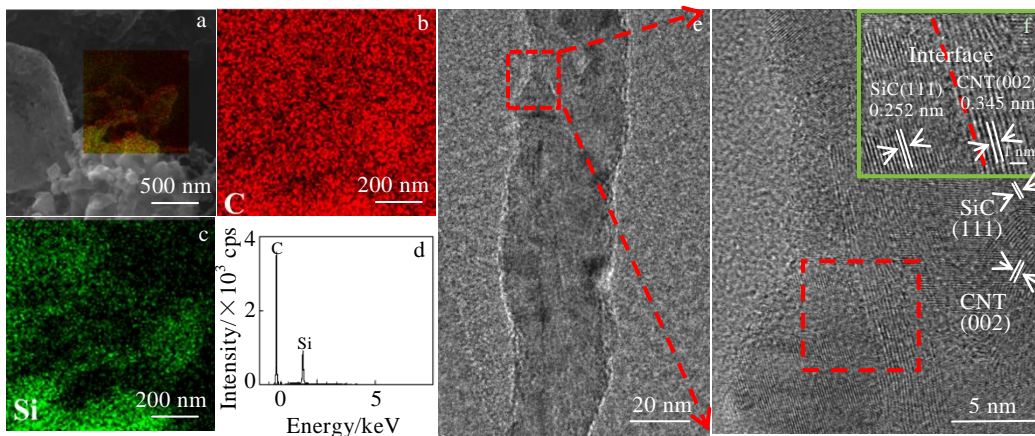


图 4 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 1:1.5$ 时 CNTs@SiC 的 SEM 像，对应 EDS 元素面扫描，EDS 能谱，TEM 和 HRTEM 像

Fig.4 SEM morphology (a), EDS element mappings (b, c), EDS spectrum (d), TEM image (e), and HRTEM image (f) of CNTs@SiC with $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 1:1.5$

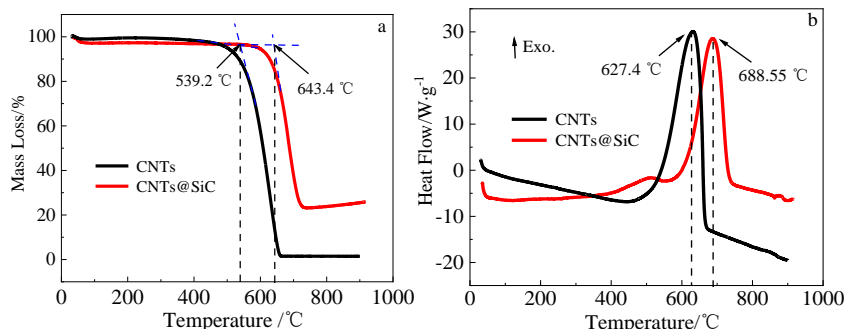


图 5 CNTs与CNTs@SiC $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 在空气气氛下的TG-DSC曲线
Fig.5 TG (a)-DSC (b) curves of CNTs and CNTs@SiC $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ oxidized in air

了原始 CNTs 的最大失重速率位于 627.4 °C，而所制备 CNTs@SiC 的最大失重速率位于 688.55 °C，这说明经过 CVD 法所生成的 SiC 壳层能对 CNTs 实现有效的保护，从而使得所制备的 CNTs@SiC 复合材料的抗氧化性能有了明显的提升，这是复合材料在更高的温度下仍具有良好吸波性能的前提条件。

2.4 电磁特性分析

根据传输线理论可知，复介电常数和复磁导率是描述材料电磁性能的 2 个基本参数，研究材料的电磁参数并对其进行优化设计，使得材料最大程度上满足阻抗匹配和衰减特性是提高材料吸波性能的关键^[20,21]。

图 6a、6b 为 CNTs@SiC 系列样品复介电常数随频率的变化情况。从图中可以看出 CNTs 与 Si 完全反应所生成的树枝状 SiC 的介电性能较差，而随着 CNTs 质量比的增加，复介电常数实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ'') 有明显的上升趋势，系列样品的 ϵ' 和 ϵ'' 随频率变化较为平稳，说明提高 CNTs 的质量比有利于提高材料的介电性能。图 7a、7b 分别为 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=2.34:1$ 和 $1:1.5$ 时 CNTs@SiC 复介电常数的 Cole-Cole 图。从图中可以看出，当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=2.34:1$ 时，其 Cole-Cole 图在整体上呈现出以半圆弧为代表的弛豫极化损耗，这是由于 SiC 属于介电损耗型吸波材料；而当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 时，Cole-Cole 图在低频处出现了以直线为代表的导电损耗，同时随频率的升高，由于材料内分子的弛豫时间不同，出现了多段半圆弧，这说明 CNTs@SiC 同时存在着导电损耗和弛豫极化损耗，具有多种电磁波损耗形式。

CNTs 质量比的提高能有效增大材料介电常数的原因：复合材料的电导率和极化是影响材料的介电性能的关键因素，而 CNTs 优异的导电性主要来源于管壁隧道中电子的运动，CNTs 质量比的升高有利于提高电子在复合材料管壁间的传输几率，从而在材料内部形成导电网络，进而有效提高材料的电导率，电

导率的增大是材料 ϵ'' 增大的主要原因^[22,23]。结合前节晶体结构分析可知，所制备的 SiC 壳层存在堆叠层错的晶体缺陷，研究表明这些缺陷对于 SiC 介电性能的提升是至关重要的，层错和孪晶等缺陷的存在起到极化中心的作用，使得偶极子得以在缺陷边界聚集，从而增强缺陷偶极子极化；同时，CNTs 管壁存在的空位和结构缺陷也有利于增强缺陷偶极子极化，使得材料的介电性能得以增强^[24-26]。此外，CNTs 与 SiC 所形成的同轴异质结构中，会产生大量的非均相界面，正电荷和负电荷在异质结构界面处的积累会引起电荷密度的变化并产生电偶极矩，从而增强了界面极化效果^[27-30]。因此，电导率和极化的共同作用使得材料的介电常数有显著的提升。

图 6c、6d 为 CNTs@SiC 系列样品复磁导率随频率的变化情况。从图中可以看出，4 组样品的磁导率实部 (μ') 和虚部 (μ'') 随 CNTs 质量比增加呈升高趋势，呈现出弱磁性，这是由于 CNTs 在制备过程中通常采用铁、镍等磁性物质作为催化剂，因此随着 CNTs 质量比的升高磁性有增强的趋势。但不难看出 4 组样品 μ' 均接近于 1，而 μ'' 接近于 0，说明所制备复合材料的磁性能较差，磁损耗对吸波性能的贡献较小，吸波性能的优劣主要取决于介电常数。

2.5 微波吸收性能分析

为揭示 CNTs@SiC 系列样品的电磁波吸收性能，根据传输线理论，可以通过电磁参数将 CNTs@SiC 单层吸波体的反射率损耗 (RL) 通过以下等式进行模拟计算^[31,32]：

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{(\mu_r / \epsilon_r) \tanh(j2\pi f d \sqrt{(\mu_r / \epsilon_r) / c})} \quad (2)$$

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (3)$$

式中， f 为电磁波频率， d 为材料厚度， Z_0 为空气波阻抗， Z_{in} 是吸波体与空气界面处的输入阻抗，它与吸波体的复磁导率 (μ_r) 和复介电常数 (ϵ_r) 有关，理想吸波体的 Z_{in} 为 1， c 为光速。

图 8 为不同 Si 与 CNTs 质量比所制备的 CNTs@SiC 系列样品的模拟计算反射率，揭示出合理的配比不仅是保证材料制备质量的关键，更是保证材料具有优异微波吸收性能的关键。从图中可以看出，在厚度为 0.5~4 mm 范围内，系列样品的微波吸收性能有较大差异，其中当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=2.34:1$ 时，在 2~18 GHz 的测试频段内，没有出现反射率在 -10 dB 以下的有效带宽，此时 CNTs 被完全反应，材料的主要成分为树枝状 SiC，由于 SiC 的介电性能较差，因此难以获得理想的吸波效果；当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1$ 时，厚度分

别为 1.8、2.4、3.7 mm 时，在 16.8~18、12.9~13.7、7.8~8.6 GHz 处的反射率均在 -10 dB 以下，有效带宽为 1.2、0.8，0.8 GHz；当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 时，厚度为 1.7 mm 获得最大有效带宽，在 13.2~18 GHz 处反射率均在 -10 dB 以下，有效带宽达 4.8 GHz，同时当厚度为 1.5 mm 时在 17.18 GHz 处获得最小反射率 -25.4 dB；而当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 时，在厚度为 2.8 mm 时在 8.2 GHz 处获得最小反射率 -59.3 dB，在厚度为 1.6 mm 时有最大有效带宽，在 13.9~17.3 GHz 处反射率均在 -10 dB 以下，有效带宽为 3.4 GHz。此外，

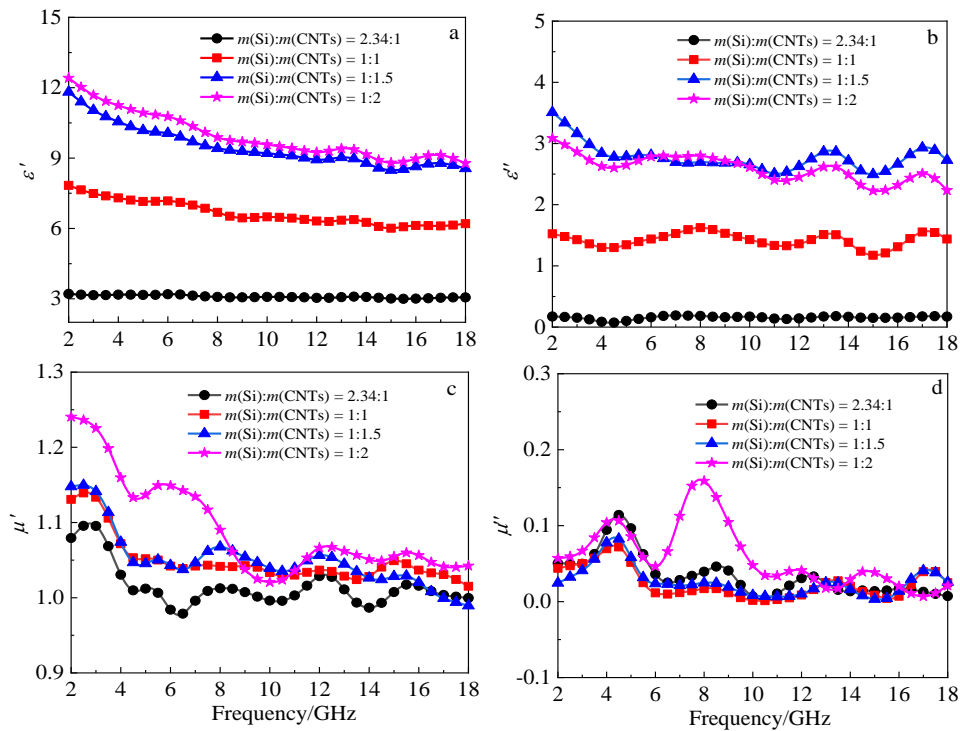


图 6 CNTs@SiC 的复介电常数实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ'') 与复磁导率实部 (μ') 和虚部 (μ'') 随频率的变化关系
Fig.6 Variation of permittivity (a, b) and permeability (c, d) with frequency for the CNTs@SiC: (a) ϵ' , (b) ϵ'' , (c) μ' , and (d) μ''

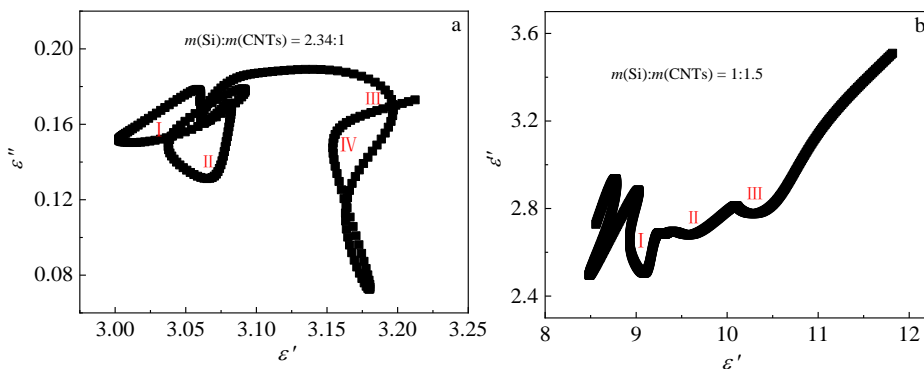


图 7 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 2.34:1, 1:1.5$ 时 CNTs@SiC 的 Cole-Cole 图
Fig.7 Cole-Cole plots of the CNTs@SiC: (a) $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=2.34:1$ and (b) $m(\text{Si}):m(\text{CNTs}) = 1:1.5$

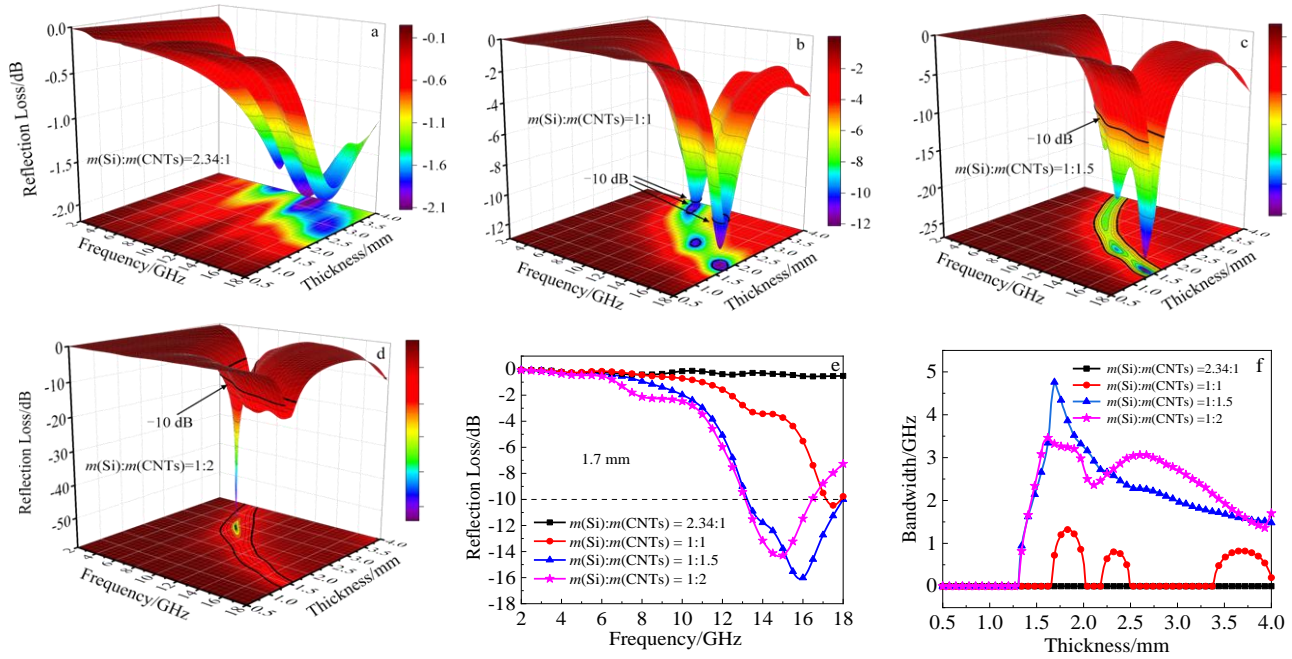


图 8 CNTs@SiC 在不同 Si 与 CNTs 质量比下的反射率及带宽

Fig.8 Reflectivity loss of the CNTs@SiC with different $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$ (a~d); reflectivity loss of sample with thickness of 1.7 mm (e); effective absorption bandwidth with different thickness (f)

在电磁波频率为 8~12 GHz 的 X 频段内, $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 的样品厚度为 2.4 mm 时, 有效带宽达 2.5 GHz (9.4~11.9 GHz); $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 的样品厚度为 2.5 mm 时, 有效带宽可达 3.0 GHz (8.0~11.0 GHz), 可见增大样品厚度可使有效吸波频段向低频移动。

衰减常数和阻抗匹配性能是解释材料的吸波性能的关键因素。材料的衰减常数 (α) 可表示为^[33,34]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon' + \sqrt{(\mu'^2 + \mu''^2)(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}} \quad (4)$$

阻抗匹配性能可以用阻抗匹配因子 (Δ) 表示:

$$\Delta = \left| \sinh^2(Kfd) - M \right| \quad (5)$$

其中, K 和 M 可以分别表示为:

$$K = \frac{4\pi\sqrt{\mu'\epsilon'} \sin\left[\frac{(\delta_e + \delta_m)}{2}\right]}{c \cos \delta_e \cos \delta_m} \quad (6)$$

$$M = 4\mu' \cos \delta_e \epsilon' \cos \delta_m / \{(\mu' \cos \delta_e - \epsilon' \cos \delta_m)^2 + [\tan(\delta_m / 2 - \delta_e / 2)]^2 (\mu' \cos \delta_e + \epsilon' \cos \delta_m)^2\} \quad (7)$$

式中, δ_e 和 δ_m 分别为介电损耗角和磁损耗角。

图9a为CNTs@SiC系列样品的衰减常数。从图中

可以看出, 系列样品的衰减常数均随着频率的升高而逐渐增大, 说明材料在高频处有更好的吸收效果, 此外, 随着CNTs质量比的升高, 衰减常数有明显的增大趋势, 但不难发现 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 的样品与 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 的样品相比, 其在低频处有更大的衰减常数, 说明其有更优异的低频电磁波吸收能力, 而高频电磁波吸收能力不及 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 的样品, 这与上述反射率模拟计算的结果相吻合。

图9b~9e为CNTs@SiC系列样品的阻抗匹配因子图, 图中 Δ 的值越接近0说明阻抗匹配性能越好。从图中可以看出, 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=2.34:1$ 时, Δ 的最小值在2.7附近, 远大于理想值0, 因此此时材料阻抗匹配性能很差, 电磁波难以进入材料内部, 从而难以被吸收损耗; 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1$ 时, 样品在高频处有更小的 Δ 值, 说明其在高频处的阻抗匹配性能较好、更有利于高频电磁波的损耗吸收; 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 时, 样品 $\Delta \leq 0.3$ 的面积较大, 随厚度的增加最优的阻抗匹配值逐渐向低频移动, 因此通过调整材料厚度可使得材料有更好的低频电磁波吸收能力; 而当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 时, 样品 $\Delta \leq 0.3$ 的面积最大, 表明此时样品阻抗匹配性能较好, 但不难观察到其

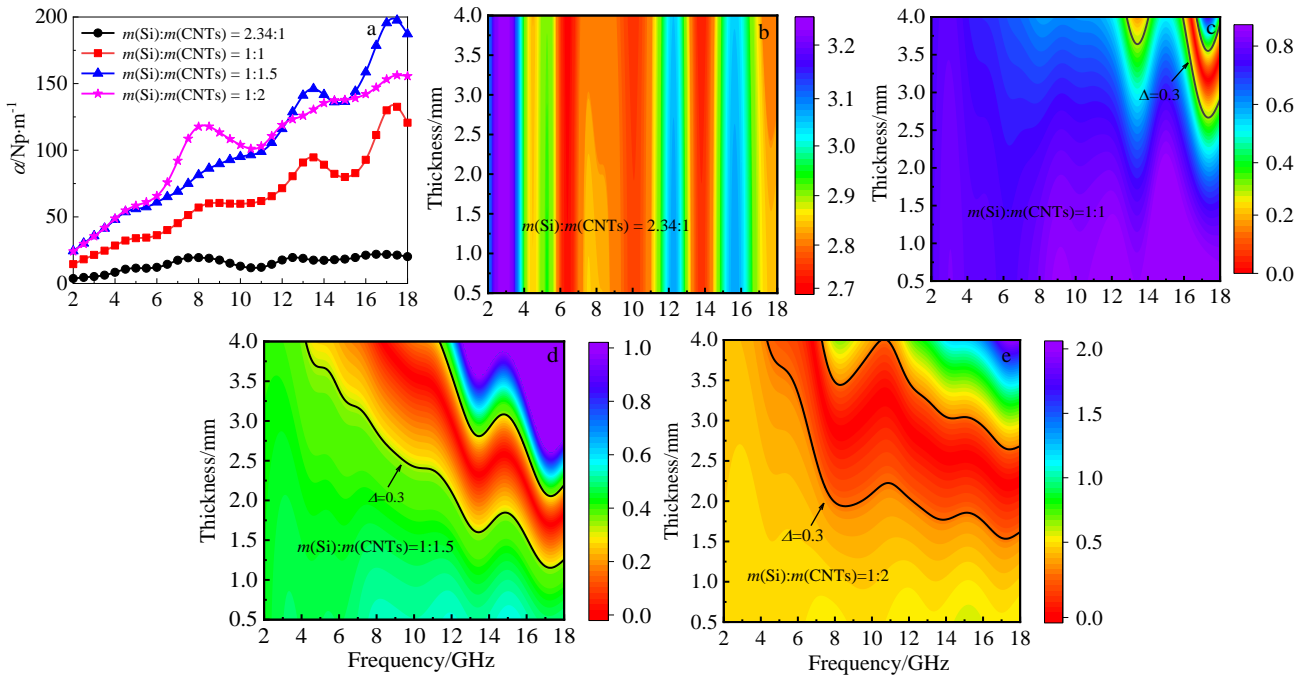


图 9 不同 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$ 的 CNTs@SiC 的衰减常数和阻抗匹配因子图

Fig.9 Attenuation constant (a) and impedance matching factor plots (b~e) of CNTs@SiC with different $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})$

得到最佳阻抗匹配所需的厚度较大，因此虽然其阻抗匹配性能较其他样品更为优异，但其难以在较低的厚度下获得良好的微波吸收性能，不满足吸波涂层薄轻的要求。

图 10 总结了 CNTs@SiC 复合材料的主要微波吸收机理。结合前节微观结构和电磁特性分析可知，所制备 CNTs@SiC 复合材料具有良好的微波吸收性能的

原因是：首先，CNTs 质量比升高有助于提高复合材料的电导率，从而有利于带电粒子在电场的作用下，在介质内部形成传导电流，进而使得电能以热能的形式耗散^[35]，由电导率的升高所引起的导电损耗能力的显著增强，是复合材料最重要的电磁波损耗形式；其次，所制备的 CNTs@SiC 同轴核壳结构将会引发以缺陷偶极子极化和界面极化为主的偶极子极化形式，在交变

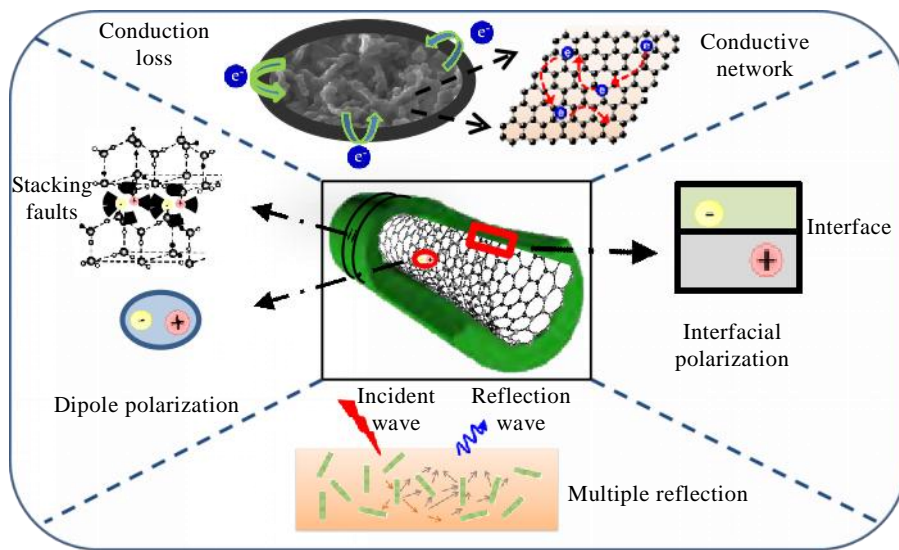


图 10 CNTs@SiC 的微波吸收机理

Fig 10 Microwave absorption mechanisms of CNTs@SiC

表 1 本研究及文献报道的 C/SiC 基复合材料的吸波性能对比

Table 1 Comparison of microwave absorption properties for C/SiC composites reported in this study and in references

Absorber	Filler ratio/%	Optimal absorption		Absorption bandwidth (≤ 10 dB)		Ref.
		d/mm	RL/dB	d/mm	Bandwidth/GHz	
SiCNFs/carbon fibers	20	3.5	-28.3	2.0	2.5 (9.2~11.7)	[37]
Graphene/SiCnw	50	2.6	-37.1	2.6	2.0 (6.5~8.5)	[38]
SiC/Carbon nanofibers	30	3	-36.0	1.5	4.1 (12.6~16.7)	[39]
SiC/Fe ₃ Si/CNTs	50	2	-41.2	1.5	4 (12.9~16.9)	[8]
Multilayer SiC/C foam	50	1.4	-49.1	1.4	3.8 (14.0~17.8)	[40]
CNTs@SiC (m(Si):m(CNTs)=1:1.5)	20	1.5	-25.4	1.7	4.8 (13.2~18.0)	This work
CNTs@SiC (m(Si):m(CNTs)=1:2)	20	2.8	-59.3	2.5	3.0 (8.0~11.0)	This work

电磁场下, 这些偶极子将发生定向运动, 并通过弛豫将电磁能转换为热能^[36]。此外, 所制备的纳米级复合材料将有利于电磁波在材料内部的重复反射和散射, 进一步使得电磁波能量损耗和衰减。

表 1 将几种文献报道的 C/SiC 基吸波材料与本研究进行了对比。从表中可以看出, 所制备的 CNTs@SiC 在较低的厚度下有良好的微波吸收性能, 同时其填充比相对较低, 具有的“薄、轻、宽、强”的特点。此外, 其独特的同轴核壳结构能在提高材料吸波性能的同时提升 CNTs 的抗氧化温度, 从而有望使材料获得更好的高温吸波性能。

3 结 论

1) 采用化学气相沉积法, 通过 Si 单质和 CNTs 发生碳热还原反应, 成功制备了 CNTs@SiC 同轴核壳复合吸波材料。

2) 所制备 CNTs@SiC 的同轴核壳结构能有效提升 CNTs 的抗氧化温度, 相比于未经包覆的 CNTs, 样品的初始氧化温度提升 104.2 °C。

3) 所形成的同轴核壳结构有利于材料产生界面极化以及偶极子极化, 进而有效提高材料的介电性能。

4) 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$ 时所制备的 CNTs@SiC 复合材料有最大有效带宽, 当其厚度为 1.7 mm 时, 在 13.2~18 GHz 处反射率均在 -10 dB 以下, 有效带宽达到 4.8 GHz; 当 $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$ 时, 样品在 X 波段有最好的吸波效果, 有效带宽达 3 GHz。

5) 采用 SiC 对 CNTs 进行包覆, 不仅能够改善材料的阻抗匹配性能、拓宽有效吸波频段, 而且所形成的独特的核壳结构能提升 CNTs 的抗氧化性, 从而有望获得更优异的高温吸波性能。

参考文献 References

[1] Wang Shan, Gong Hongyu, Zhang Yujun *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(1): 1294

[2] Ge Chaoqun, Wang Liuying, Liu Gu *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 767: 173

[3] Li Ning, Huang Yi, Du Feng *et al. Nano Letters*[J], 2006, 6(6): 1141

[4] Cao Maosheng, Wang Xixi, Zhang Min *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(10): 1 907 156

[5] Chen Mingxia, Zhu Yong, Pan Yubai *et al. Materials & Design*[J], 2011, 32(5): 3013

[6] Kong Luo, Yin Xiaowei, Xu Hailong *et al. Carbon*[J], 2019, 145: 61

[7] Wen Bo, Cao Maosheng, Hou Zhiling *et al. Carbon*[J], 2013, 65: 124

[8] Hou Yongzhao, Xiao Bo, Sun Zhiyuan *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(13): 16 369

[9] Mo Ran, Ye Fang, Liu Xiaofei *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(6): 8191

[10] Shen Zhouzhou, Chen Junhong, Li Bin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 815: 152 388

[11] Zhang Yani, Zhao Yijing, Chen Qi *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(6): 8123

[12] Zhu Huiling, Bai Yujun, Liu Rui *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(35): 13 581

[13] Zhou Xunfu, Gao Qiongzi, Yang Siyuan *et al. Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(1): 62

[14] Zhang Yong, Shi Erwei, Chen Zhizhan *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2006, 16(42): 4141

[15] Larciprete R, Lizzit S, Cepek C *et al. Surface Science*[J], 2003, 532-535: 886

[16] Zhou Xunfu, Gao Qiongzi, Li Xin *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(20): 10 999

[17] Dong Shun, Zhang Wenzheng, Zhang Xinghong *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 354: 767

[18] Liang Caiyun, Wang Zhijiang. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(46): 40 690

- [19] Yoo Sungchan, Kang Byungchul, Van Trinh Pham *et al.* *Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 12 896
- [20] Ma Guansheng, Xia Long, Yang Hua *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 418: 129 429
- [21] Cui Yuhong, Wu Fei, Wang Jiqi *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2021, 145: 106 378
- [22] Cao Maosheng, Song Weili, Hou Zhiling *et al.* *Carbon*[J], 2010, 48(3): 788
- [23] Song Weili, Cao Maosheng, Hou Zhiling *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(23): 233 110
- [24] Wang Xixi, Zhang Min, Shu Jincheng *et al.* *Carbon*[J], 2021, 184: 136
- [25] Wang Peng, Cheng Laifei, Zhang Yan *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(10): 7424
- [26] Wang Peng, Cheng Laifei, Zhang Litong. *Carbon*[J], 2017, 125: 207
- [27] Shi Xiaoling, Cao Maosheng, Yuan Jie *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(18): 183 118
- [28] Zuo Yuxin, Su Xinran, Li Xinwei *et al.* *Carbon*[J], 2020, 167: 62
- [29] Chang Qing, Liang Hongsheng, Shi Bin *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 588: 336
- [30] Zhang Shenli, Qi Zhengwu, Zhao Yun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 309
- [31] Wang Yan, Di Xiaochuang, Wu Xinming *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 846: 156 215
- [32] Zhu Ruoxing(朱若星), Zhao Tingkai(赵廷凯), She Shengfei(折胜飞) *et al.* *Materials Reports(材料导报)*[J], 2021, 35(10): 10 216
- [33] Ma Zhi, Cao Chentao, Liu Qingfang *et al.* *Chinese Physics Letters*[J], 2012, 29(3): 38 401
- [34] Wu Niandu, Liu Xianguo, Zhao Chengyun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 628
- [35] Cao Maosheng, Wang Xixi, Cao Wenqiang *et al.* *Small*[J], 2018, 14(29): 1 800 987
- [36] Wen Bo, Cao Maosheng, Lu Mingming *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(21): 3484
- [37] Zhou Wei, Long Lan, Xiao Peng *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(7): 5628
- [38] Li Xiaopeng, Li Zhaoqian, Que Longkun *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 835: 155 172
- [39] Huo Yashan, Zhao Kang, Xu Zhuoli *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 815: 152 458
- [40] Mao Bangxiao, Xia Xisheng, Qin Rongrong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 879: 160 440

Electromagnetic Properties of Coaxial Core-Shell CNTs@SiC Prepared by Chemical Vapor Deposition

Wang Weichao, Liu Gu, Wang Liuying, Ge Chaoqun, Wang Wenhao, Hu Lingjie, Yang Xing, Wang Ziang
(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract: CNTs@SiC coaxial core-shell composite absorber was prepared by chemical vapor deposition (CVD) with monatomic silicon and functionalized multi-walled carbon nanotubes (CNTs). The one-dimensional tubular core-shell structure of CNTs@SiC is conducive to the improvement of dielectric properties and the adjustment of impedance matching performance, and effectively improves the initial oxidation temperature of CNTs. The mass ratio of Si to CNTs is a key parameter affecting electromagnetic properties of the composite. When $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:1.5$, the composite has the best absorbing performance. The effective bandwidth corresponding to reflectivity less than -10 dB reaches 4.8 GHz when the thickness is 1.7 mm. When $m(\text{Si}):m(\text{CNTs})=1:2$, the material has the best absorbing effect in X band, with effective bandwidth up to 3 GHz. The CNTs@SiC composite absorber not only has excellent absorbing effect at normal temperature, but also is expected at high temperature due to its unique one-dimensional core-shell structure.

Key words: carbon nanotubes (CNTs); chemical vapor deposition (CVD); core-shell structure; dielectric property; oxidation resistance; electromagnetic wave absorption

Corresponding author: Wang Liuying, Ph. D., Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, Tel: 0086-29-84741920, E-mail: lywangxa@163.com