

# 超轻型微球介电吸波材料性能及应用研究

李登臣<sup>1</sup> 黄玲<sup>1</sup> 杨树豪<sup>2</sup>

(1 彩虹无人机科技有限公司, 北京 100074)

(2 北京航空航天大学, 北京 100191)

**文摘** 为了实现吸波材料轻量化, 本文通过设计材料微观结构及合成方法, 将碳材料的介电特性与空心结构的低密度特性相结合, 开发出一种超轻型材料, 制备的碳空心球(C@air)材料具有优良的吸波性能。基于该材料分别制备吸波板材及可用于隐身飞机机翼前缘的吸波蜂窝芯, 并对其进行电磁仿真及雷达反射截面(RCS)测试, 吸波蜂窝芯在同向水平极化下达到-32.3 dB, 同向垂直极化下达到-27.2 dB。验证了该材料具有优秀的吸波性能及应用效果, 为吸波材料的设计与应用提供思路。

**关键词** 碳空心球, 介电损耗, 空心结构, 吸波蜂窝芯

中图分类号: TB33

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.008

## Study on Properties and Applications of Dielectric Absorbing Materials for Ultra-lightweight Microspheres

LI Dengchen<sup>1</sup> HUANG Ling<sup>1</sup> YANG Shuhao<sup>2</sup>

(1 Rainbow UAV Technology Co. LTD., Beijing 100074)

(2 Beihang University, Beijing 100191)

**Abstract** In order to achieve lightweight absorbing materials, this paper designs the microstructure and synthesis method of the material to combine the dielectric properties of carbon materials with the low characteristics of hollow structures, and prepared carbon hollow sphere (C@air) material has excellent wave absorption properties with ultra-lightweight. Based on this material, absorbing plates and absorbing honeycomb cores that can be used for the leading edge of stealth aircraft wings are prepared, and electromagnetic simulation and radar reflection cross-section (RCS) testing are conducted on them, the horizontal polarization in the same direction reaches -32.3 dB, and the vertical polarization in the same direction reaches -27.2 dB. It is verified that the material has excellent absorbing performance and application effect, and provides ideas for the design and application of absorbing materials.

**Key words** Carbon hollow sphere, Dielectric loss, Hollow structure, Absorbing honeycomb core

### 0 引言

近年来, 随着微波吸收材料需求的增加, 提高吸波材料的效能成为理论和实验研究的热点。现代化社会的复杂电磁环境要求吸波器能够在宽频率范围内正常工作, 开发一种厚度较薄的在宽频率范围内具有强吸收的微波吸收材料已经引起了人们的广泛关注。传统的四氧化三铁、碳化硅陶瓷、金属微粉、导电纤维等吸波材料具有机械强度低、易腐蚀、耐疲劳性差等特点。由于传统吸波材料在形貌的设计与调控方面的欠缺, 大多数材料存在密度高、吸收强度低、低频吸收弱、有效吸收频带窄等问题, 并且存在加工成型困难等以及成本过高的缺点。

碳元素具有众多同素异形体, 密度低, 易于加工, 其化学稳定性和耐高温特性较优, 导电性好并易于合成。同时碳材料的介电性能优异, 具有良好的电磁波吸收特性, 易于进行形貌结构设计, 引起了广泛的关注。ZHAO等人<sup>[1]</sup>通过氧化石墨烯、1D CoNi纳米链和碳纳米管的混合, 采用简便的冷冻干燥方法, 成功地制备了轻质的复合结构石墨烯气凝胶, 厚度为1.5 mm时, 最佳RL值为-56.8 dB, 相应的EAB可达到7.8 GHz。QI等人<sup>[2]</sup>在碳酸钾颗粒上通过化学气相沉积(CVD)的方式生长碳纳米管, 以石蜡为基底, 在填充量质量分数为45%, 厚度为3.5 mm时, 碳纳米管材料具有-20 dB的反射损耗。

收稿日期: 2023-11-09

第一作者简介: 李登臣, 1986年出生, 博士, 主要从事无人机总体技术、吸波材料与隐身材料研究工作。E-mail: ldc198606@163.com

本文将碳材料的介电特性与空心结构的低密度特性相结合,利用碳材料优良的介电损耗与空心结构的趋肤效应,制备出碳空心球(C@air)材料。基于该材料分别制备吸波板材及可用于机翼前缘的吸波蜂窝芯,并对其进行电磁仿真及RCS测试,验证该材料的吸波性能及应用效果。

## 1 实验

### 1.1 材料

硅酸四乙酯(TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ , 分析纯, > 99%, 阿拉丁公司)、无水乙醇( $C_2H_6O$ , 分析纯, 99.7%, 天津化工厂)、三氯甲烷( $CHCl_3$ , 分析纯, 北京化工厂)、乙二醇( $C_2H_6O_2$ , 分析纯, 天津化工厂)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,  $C_3H_7NO$ , 分析纯, 天津化工厂)、氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ , 分析纯, 25.0%, 天津化工厂)、间苯二酚( $C_6H_6O_2$ , 麦克林公司)、甲醛水溶液( $CH_2O$ , 38.0%, 麦克林公司)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯, 96.0%, 西陇化工股份有限公司)、聚偏氟乙烯(PVDF,  $M_n=400\ 000\ g/mol$ , 阿拉丁公司)、去离子水等。

### 1.2 仪器与设备

分析天平(ML104, 梅特勒托利多公司)、移液枪(100~1 000  $\mu L$ , 大龙兴创实验仪器有限公司)、高温恒温鼓风箱(精宏实验设备有限公司)、高速离心机(3K15, SIGMA公司)、粉末压片机(769YP-24B, 天津市科器高新技术公司)、高功率数控超声波清洗机(KH-800KDE, 昆山禾创超声仪器有限公司)、1 200  $^{\circ}C$ 卧立两用开启式管式炉(YDGS-1200, 上海煜志机电设备有限公司)、磁力搅拌器(HJ-6A, 金坛市科析仪器有限公司)、100 mL聚四氟乙烯反应釜等。

### 1.3 吸波剂的制备

空心材料具有较大的比表面积、较低的密度、形貌易于调控等特点,被广泛应用于电催化、电极材料等众多领域。材料的材质及微观结构共同决定材料的吸波能力,空心结构表面积较大,提高了材料界面极化损耗,进而提高了电磁波的能量转化效率。

从材料的应用目的出发,根据材料的性质设计其微观结构,设计其合成方法,其制备流程如图1所示。

**SiO<sub>2</sub>纳米球模板的合成:**直径为250 nm的大小均匀的SiO<sub>2</sub>纳米球通常采用Stöber溶胶-凝胶法制备。将92 mL无水乙醇、17.2 mL去离子水和2.4 mL氨水溶液,分别加入250 mL烧瓶中,充分均匀混合,在将3.44 mL TEOS使用移液枪滴加到烧瓶中后<sup>[3]</sup>,在室温下充分搅拌混合物,反应4 h后,离心分离,将离心分离的白色固体产物,分别用去离子水和乙醇洗涤数次,在设定60 $^{\circ}C$ 的真空烘箱中,干燥24 h,得到纳米球。

**PF@SiO<sub>2</sub>复合材料的合成:**将250 mg上一步制备的SiO<sub>2</sub>模板和1 g间苯二酚分散在200 mL去离子水中并超声处理0.5 h。将0.7 mL甲醛水溶液加入溶液中,并将混合物在室温下搅拌48 h,以控制酚醛树脂聚合速率,从而调节纳米碳球表面光滑程度。所得产物采用离心分离,分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次,在60 $^{\circ}C$ 的真空烘箱中,干燥24 h,得到复合材料。

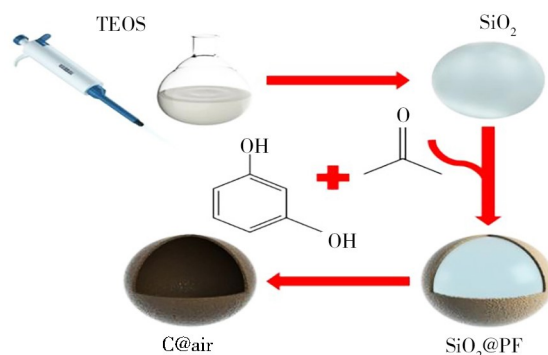


图1 C@air材料制备过程

Fig. 1 Preparation process of C@air

**C@SiO<sub>2</sub>复合材料的合成:**将上一步得到产物使用玛瑙研钵充分研磨,均匀平铺在瓷舟中并转移至管式炉内,在室温下通入N<sub>2</sub>吹扫1 h,持续通入N<sub>2</sub>作为保护气,以2 $^{\circ}C/min$ 的升温速率将温度升至800 $^{\circ}C$ ,保温3 h,以10 $^{\circ}C/min$ 的降温速率降温至500 $^{\circ}C$ 后自然冷却至室温,收集得到黑色固体。

**C@air复合材料的合成:**将400 mg C@SiO<sub>2</sub>复合材料超声分散在溶解有4.0 g NaOH的50 mL去离子水中,将混合物加热至50 $^{\circ}C$ ,搅拌24 h。当SiO<sub>2</sub>纳米球模板被完全蚀刻后,通过离心分离,用去离子水洗涤数次并收集产物,在真空烘箱中在60 $^{\circ}C$ 下干燥24 h后,最终得到C@air复合材料。

### 1.4 吸波复合材料的制备

**C@air/PVDF同轴法电磁测试样品的制备:**将一定量的PVDF加入15 mL DMF中,室温下搅拌30 min至PVDF完全溶解,再向其中加入一定量的C@air复合材料(在保证PVDF基体与C@air复合材料总质量为0.15 g的前提下,改变C@air复合材料的质量分数<sup>[4]</sup>,制备不同填充量的样品),采用超声法,使吸波剂在溶液中分散均匀。将均匀分散的溶液转移到表面皿中,放入烘箱,80 $^{\circ}C$ 下烘干4 h后取出即得到分散均匀的C@air/PVDF复合薄膜。将制备好的薄膜置于吸波测试模具中,将模具置于压片机中,升温至210 $^{\circ}C$ 后在5 MPa压力下热压10 min后自然冷却至室温,制得同轴法吸波测试所需的环状圆片。采用螺旋测微器测量,记录其厚度,同轴法吸波测试样品的制备,如图2所示。

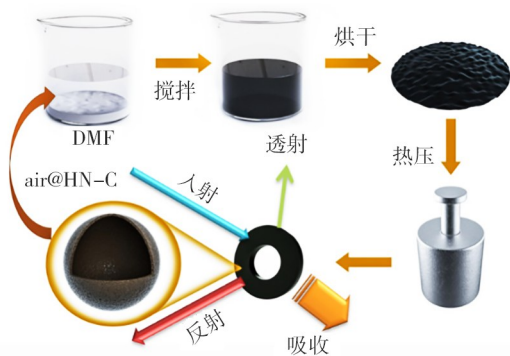


图2 C@air/PVDF同轴法吸波测试样品的制备  
Fig. 2 Preparation of C@air/PVDF samples for coaxial microwave absorption test

### 1.5 吸波蜂窝芯制备

C@air/EP预浸芳纶蜂窝样品的制备:将一定量的环氧树脂与C@air复合材料加入水中,充分搅拌,超声分散后,将间位芳纶蜂窝芯浸于其中,随后从预浸料中提出,置于100℃的烘箱中烘干,重复浸渍三次。芳纶蜂窝芯的参数:边长2.75 cm、密度72 kg/m<sup>3</sup>,蜂窝形状见图3,长300 mm,宽300 mm,高200 mm。



图3 C@air/EP预浸芳纶蜂窝样品示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of C@air/EP pre-impregnated aramid honeycomb sample

### 1.6 测试与表征

所得C@air复合材料的结构通过X射线衍射(XRD)进行表征,仪器型号为D8 AVANCE X射线衍射仪(布鲁克公司),Cu的K $\alpha$ 射线作为光源,扫描速度为6°/min,扫描的衍射角 $2\theta$ 为10°~80°。复合材料的形貌通过场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征,仪器型号为JSM-7500F场发射扫描电子显微镜,测试电压为10 kV。复合材料纳米结构的细节由透射电子显微镜(TEM)进行表征,仪器型号为JEM-2100F透射电子显微镜,测试电压为200 kV。复合材料的氮气吸附/脱附等温曲线和孔结构通过多站扩展式全自动比表面与孔隙度分析仪表征,仪器型号为ASAP 2460。复合材料电磁参数通过矢量网络分析仪(VNA)采用同轴线法进行测试,仪器型号为宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第4期

TE5071C。RCS测试于紧缩场暗室按《室内场缩比目标雷达散射截面测试方法》规范进行。

## 2 结果及分析

### 2.1 吸波剂形貌及结构分析

空心碳球材料的SEM与TEM图像见图4,从SEM图片可以看出合成的复合材料形貌均匀、形态良好,材料呈球形结构,表面较为光滑,且平均直径为250 nm,多次合成所得材料形貌无明显变化,说明该合成路径稳定,方法成熟。TEM图像证实了C@air样品的壳层厚度为20~30 nm,内腔厚度约为200 nm,为空心结构,这是刻蚀SiO<sub>2</sub>纳米球模板形成空心结构的结果。这种独特的中空结构提供了大的内部空腔来减小材料密度,有效增大壳层与空气的界面,同时构建三维导电网络增加材料传导损耗。

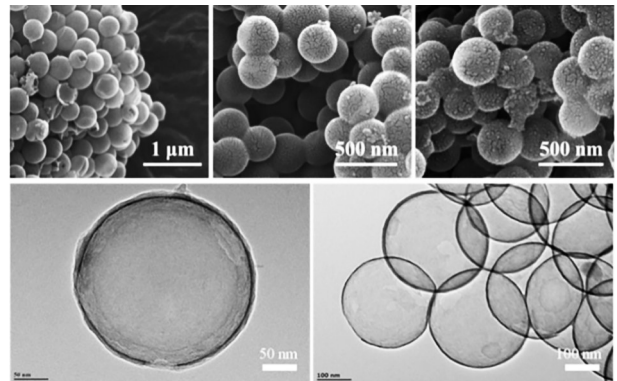


图4 空心碳球材料的SEM与TEM图像  
Fig. 4 SEM and TEM image of C@air

C@air材料的XRD如图5所示,材料在22°附近具有一个明显的峰,这是碳材料的特征峰可以认为该空心球的组成元素为C元素。通过对比表面积与孔径分析图,可以认为空心碳球为微孔材料。根据图6吸附脱附曲线分析,计算可得到空心碳球材料的比表面积为513 m<sup>2</sup>/g,这表明了空心碳球材料拥有巨大的比表面积,说明了空心碳球材料的密度极小、碳壁薄。

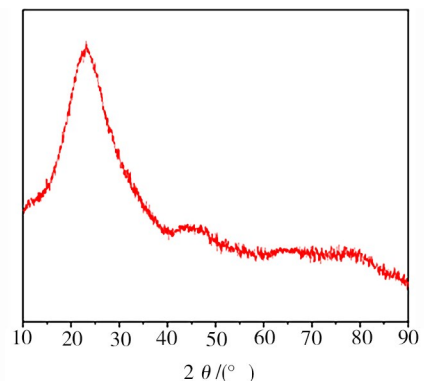


图5 C@air材料的XRD的图像  
Fig. 5 XRD spectrum of C@air

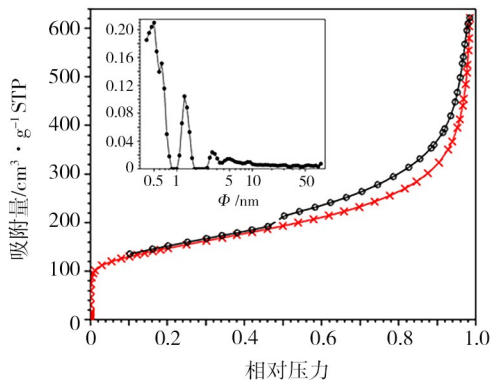


图6 C@air材料的吸脱附曲线与孔径分布图

Fig. 6 Adsorption-desorption curve and pore size distribution spectrum of C@air

## 2.2 吸波剂电磁参数分析

频率为2~18 GHz内测量了填充量质量分数为10%、20%、30%、40%和50%的C@air复合材料的电磁特性。图7与图8显示了 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 与频率的变化关系。

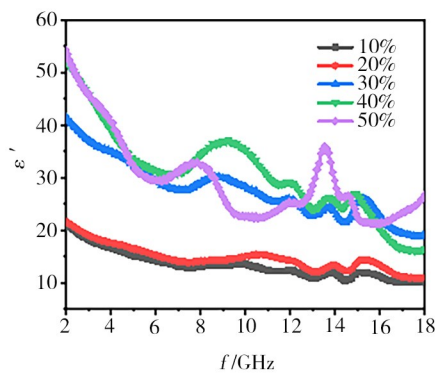


图7 C@air材料介电常数实部

Fig. 7 Real part of dielectric constant of C@air

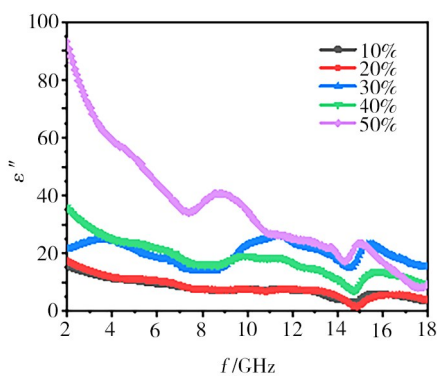


图8 C@air材料介电常数虚部

Fig. 8 Imaginary part of dielectric constant of C@air

可以观察到,无论复合材料的填充量如何变化, $\epsilon'$ 始终遵循常见的介电色散规律,即 $\epsilon'$ 随着频率的增加而逐渐减小。然而, $\epsilon''$ 对于频率的依赖性表现出明显的差异。在填充量质量分数为10%与20%时, $\epsilon'$ 为10~20, $\epsilon''$ 在5~15,表明材料已经具有很强的介电

损耗能力,可在材料中形成微电流,形成较强的传导损耗,具有优秀的微波吸收性能。当填充量质量分数为30%时, $\epsilon'$ 的值在25~40, $\epsilon''$ 的值在15~35, $\epsilon'$ 与 $\epsilon''$ 值有所增大<sup>[5]</sup>,这表明复合材料的电荷存储和损耗性能进一步增强。然而,介电损耗角正切过高则阻抗失配。当填充量质量分数达到40%时, $\epsilon'$ 值达到25~55, $\epsilon''$ 值达到20~30,具有强介电损耗。随着填充量质量分数进一步增加到50%时, $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 的值继续增加。这表明复合材料的电荷存储和损耗性能进一步增强。然而,介电损耗角正切过高,导致材料吸波性能下降。填充量质量分数为50%的样品 $\epsilon''$ 值随频率的变化关系有别于10%、20%、30%、40%填充量的样品,这表明在50%填充量的样品中发生了不同的弛豫行为。综上所述,C@air复合材料是一种具有高介电常数实部与虚部的优良材料,具有高介电损耗与电导损耗,可用于浸渍芳纶蜂窝芯,显著提高芳纶蜂窝芯的介电性能,达到有效蜂窝材料的阻抗匹配,优化蜂窝材料吸波性能。

## 2.3 吸波板材电磁仿真

使用ANSYS Electronics Desktop软件的HFSS功能进行电磁仿真,建立平板模型。设置两对主从边界,在软件中材料设置输入与频率相关的电磁参数,电磁参数来自于填充量质量分数为10%、20%、30%、40%和50%的C@air复合材料的同轴法测试数据。按《雷达吸波材料反射率测试方法》中弓形法测试标准进行仿真<sup>[6]</sup>,设置频率为2~18 GHz的电磁波入射平板结构。以平板高度 $h$ 为变量,仿真板材电磁吸收性能,模型见图9。

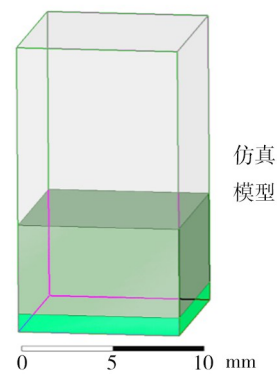


图9 电磁仿真模型

Fig. 9 Electromagnetic simulation model

使用HFSS软件中的Optimetrics功能,设置 $h$ 为2~15 mm时,板材仿真结果如图10所示。由图可以看出,当材料填充量质量分数为10%和20%时,板材具有较好的吸收,厚度 $h$ 为2 mm时最大吸收值达到-13 dB,当填充量质量分数进一步增加到30%、40%、50%时,板材的吸收随填充量的增加而降低,原因是

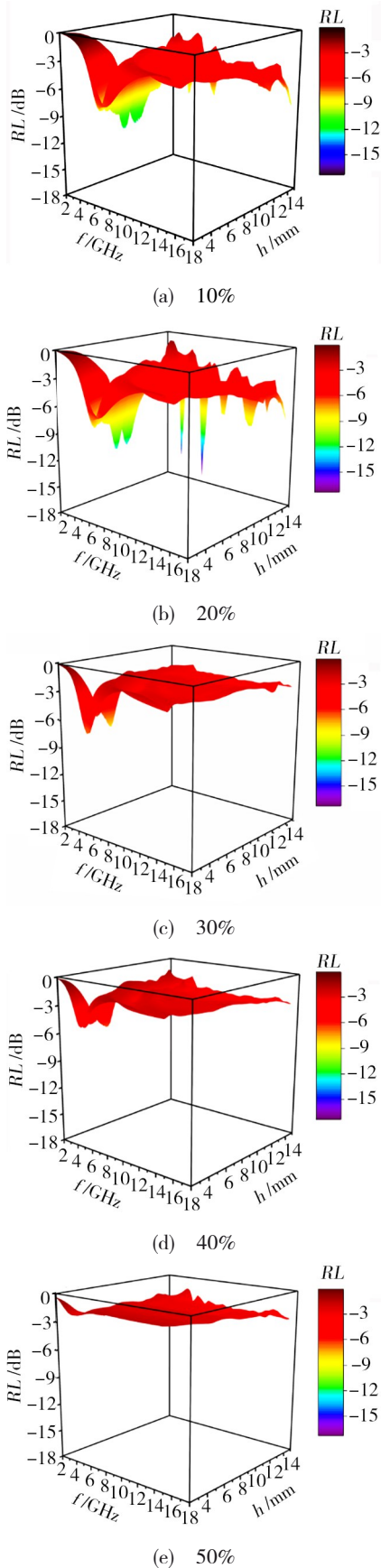


图10 填充量质量分数为10%、20%、30%、40%、50%的板材仿真结果

Fig. 10 Simulation results of plates with filling mass fraction of 10%, 20%, 30%, 40%, 50%

板材的介电常数过高导致阻抗失配,使得微波在材料表面发生反射,这表明C@air复合材料具有高介电性能及高损耗特性,通过材料宏观结构设计、与低介电材料复合等方法可优化阻抗匹配,实现优良的微波吸收性能<sup>[7]</sup>。

#### 2.4 蜂窝材料RCS数据分析

从表1中可以得出下列规律:C@air/EP预浸芳纶蜂窝材料在同向极化下拥有良好的吸波性能,均值为-32.3 dB与-27.2 dB,高频性能与低频性能差距小,高频性能略优于低频性能。垂直极化下的吸波性能优于水平极化,两种极化方式下吸能差别较大,均值为5.1 dB。RCS主瓣峰值在垂直极化下约为-20 dB,在水平极化下约为-15 dB,可以看出蜂窝复合材料的吸波性能优良。

表1 C@air/EP预浸芳纶蜂窝RCS

Tab. 1 RCS of C@air/EP pre-impregnated aramid honeycomb sample

f/GHz	$\overline{RL}$ (方位角 $-30^\circ \sim 30^\circ$ )/dB	
	水平同向极化HH	垂直同向极化VV
2	-24.9	-20.5
3	-30.3	-25.8
8	-34.1	-27.5
9.4	-36.6	-30.3
12	-34.8	-29.5
15	-33.0	-29.5
平均	-32.3	-27.2

C@air/EP预浸芳纶蜂窝材料具有优良吸收性能的原因是:预浸料中的C@air复合材料具有高电磁损耗与电导损耗,且由于其空心结构的设计,与实心材料相比,基于趋肤效应,可有效降低材料密度<sup>[8]</sup>,且空心球状结构有效地增加了材料的比表面积,从而增加了材料对电荷的储存与损耗,C@air复合材料较高的介电常数也提升了蜂窝芯复合材料的介电常数,提高了材料的电磁波损耗能力,并使得电磁波易于入射,微波传入腔内,很难反射出来。在反射自由空间之前,微波必须经历多次反射和散射,这将增加有效传播长度和与涂层的有效接触面积<sup>[9]</sup>。微波被锁定在结构内部,只有很小一部分能够射出。蜂窝结构的有效衰减高度和相互作用面积巨大,当吸波材料受到连续波信号的冲击时,六边形网格中会产生感应振荡电流<sup>[10]</sup>,这些电场和磁场的干扰和耦合都会导致电场和磁场的衰减。综上所述,复杂的传播路径、多重耦合和共振效应是提高结构材料衰减的关键因素。

#### 3 结论

(1)制备的碳空心球(C@air)具有优良的介电损

耗与空心结构低密度的特点,且为一种超轻型材料。

(2)基于该材料制备吸波板材经电磁仿真,材料填充量质量分数为10%和20%时,板材具有较好的微波吸收能力。这表明C@air复合材料具有高介电性能及高损耗特性,通过材料宏观结构设计、与低介电材料复合等方法可优化阻抗,实现优良的微波吸收性能。

(3)基于该材料制备可用于机翼前缘的吸波蜂窝芯经RCS测试,两种极化下拥有良好的吸波性能,且高低频性能差距不大,高频性能略优于低频,可以看出蜂窝复合材料的吸波性能优良,可应用于隐身飞机机翼前缘的吸波蜂窝芯研制。

### 参考文献

[1] 刘顺华,刘军民,董星龙,等. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京:化学工业出版社,2020.

LIU S H, LIU J M, DONG X L, et al. Electromagnetic shielding and absorbing materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.

[2] 王瑶,高鑫,林琛,等. 金属有机骨架纳米多孔碳/石墨烯复合材料作为高性能电磁波吸收剂的应用[J]. 合金与化合物,2019,785:765-773.

WANG Y, GAO X, LIN C, et al. Metal organic frameworks-derived Fe-Co nanoporous carbon/graphene composite as a high-performance electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 765-773.

[3] 尼青青,王哲. 纳米管纳米复合材料的电磁波吸收性能[J]. 纳米材料科学,2017,214(2):1600541.

NI Q Q, WANG Z. Carbon nanotube nanocomposite as an electromagnetic wave absorber[J]. Nanomaterials Science, 2017, 214(2):1600541.

[4] 张军,马亚红. 二氧化锡/还原氧化石墨烯纳米复合材料的电磁波吸收性能[J]. 合金与化合物,2019,777(9):1115-1123.

ZHANG J, MA Y H. Iron ions doping enhanced electromagnetic wave absorption properties of tin dioxide/reduced

graphene oxide nanocomposites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777(9): 1115-1123.

[5] 张鸿,王波,冯艾. 介孔碳空心微球作为高效电磁波吸收剂的应用[J]. 复合材料B部分:工程,2019,167(19):690-699.

ZHANG H, WANG B, FENG A. Mesoporous carbon hollow microspheres with tunable pore size and shell thickness as efficient electromagnetic wave absorbers[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167(19):690-699.

[6] 彭晨恒,王宏伟. Ag-NiZn 铁氧体吸波材料[J]. 磁学与磁性材料,2020,284(5):113-119.

PENG C H, WANG H W. Microwave absorbing materials using Ag-NiZn ferrite core-shell nanopowders as fillers [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 284(5): 113-119.

[7] 潘珩,殷轩,薛镜,等. 分层多孔多晶碳原位合成具有优异吸波性能的纳米线[J]. 碳材料,2019,107:36-45.

PAN H, YIN X, XUE J, et al. In-situ synthesis of hierarchically porous and polycrystalline carbon nanowires with excellent microwave absorption performance [J]. Carbon, 2019, 107:36-45.

[8] 章怡,黄研,张霆,等. 超轻可压缩的石墨烯吸波材料[J]. 先进材料,2021,27(12):2049-2053.

ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam [J]. Advanced Materials, 2021, 27(12):2049-2053.

[9] 黄岫,尹志,吴松,等. 石墨烯基材料的合成与表征[J]. 小型塑料,2019,7(14):1876-1902.

HUANG X, YIN Z, WU S, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Small Plastic, 2019, 7(14):1876-1902.

[10] 王超,康凤玉,顾建良. 合金颗粒/石墨片状复合吸波材料的合成[J]. 无机材料学报,2010,25(4):406-410.

WANG C, KANG F Y, GU J L. Synthesis and microwave absorbing properties of flaky composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(4):406-410.