

引用格式: 胡琦, 徐晨皓, 齐存康, 等. RGO/CBNNTs 复合材料的设计及微波吸收性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(4): 52-63.  
HU Qi, XU Chenhao, QI Cunkang, et al. Preparation and microwave absorption properties of RGO/CBNNTs composite[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(4): 52-63.

## RGO/CBNNTs 复合材料的设计及微波吸收性能

胡琦\*, 徐晨皓, 齐存康, 华玉龙, 张静, 王月敏

(天津中德应用技术大学 航空航天学院, 天津 300350)

**摘要:** 以氧化石墨烯(GO)作为基底材料,  $MgCl_2$  为催化剂, 在  $N_2$  与  $NH_3$  的混合气氛下, 利用化学气相沉积法将 GO 转化成还原氧化石墨烯(RGO), 同时在其表面生长崩溃型氮化硼纳米管(CBNNTs)合成 RGO/CBNNTs 复合材料。通过控制反应温度(800、850、900 °C)可有效地抑制副产物  $MgF_2$  的生成并控制 CBNNTs 管壁内径的生长, 进而制备出三种 RGO/CBNNTs 复合材料。通过对 RGO 表面负载不同管径的 CBNNTs, 考察 RGO/CBNNTs 复合材料在 2~18 GHz 频段内的吸波性能。其中 RGO/CBNNTs-900 的吸波性能最佳, 根据测试数据可知, 在 13.36 GHz 处 RGO/CBNNTs-900 的最小反射损耗( $RL_{min}$ )达到 -49.17 dB, 匹配厚度仅为 1.59 mm, 上述各项参数均强于 RGO。由于 RGO 的电导率较高且介电常数较大, 极易容易引起电磁阻抗失配问题。而 CBNNTs 的引入将 RGO 的  $\epsilon'$  从 7.7 降低到 5.1, 缓解 RGO 电导率较高、介电常数较大的问题, 提升微波吸收性能, 此方法为 RGO 材料在微波吸收领域的应用提供新的思路。

**关键词:** 还原氧化石墨烯; 崩溃型氮化硼纳米管; 化学气相沉积法; 微波吸收性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000142

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000142

中图分类号: TB332; V254

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)04-0052-12

### Preparation and microwave absorption properties of RGO/CBNNTs composite

HU Qi\*, XU Chenhao, QI Cunkang, HUA Yulong, ZHANG Jing, WANG Yuemin

(School of Aviation and Aerospace, Tianjin Sino-German University of Applied Sciences, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) is used as the substrate material and  $MgCl_2$  is used as the catalyst. Under a mixed atmosphere of  $N_2$  and  $NH_3$ , GO is converted into reduced graphene oxide (RGO) by chemical vapor deposition. Meanwhile, collapse boron nitride nanotubes (CBNNTs) are grown on its surface to synthesize RGO/CBNNTs composite materials. By controlling the reaction temperature (800, 850, 900 °C), the generation of by-product  $MgF_2$  can be effectively inhibited and the growth of the inner diameter of CBNNTs tube wall can be controlled, thereby preparing three types of RGO/CBNNTs composite materials. The wave absorption performance of RGO/CBNNTs composite in the 2-18 GHz frequency band is investigated by attaching CBNNTs of different pipe diameters to the surface of RGO. Among them, the absorption performance of RGO/CBNNTs-900 is the best. According to the test data, at 13.36 GHz, the minimum reflection loss ( $RL_{min}$ ) of RGO/CBNNTs-900 reaches -49.17 dB, and the matching thickness is only 1.59 mm. All the above parameters are stronger than those of RGO. Due to the high electrical conductivity and large dielectric constant of RGO, it is extremely prone to causing electromagnetic impedance mismatch problems. The introduction of CBNNTs has reduced the  $\epsilon'$  of RGO from 7.7 to 5.1, alleviating the problems of high electrical conductivity and large dielectric constant of RGO, and improving the microwave absorption performance. This method provides a new idea for the application of RGO materials in the field of microwave absorption.

**Key words:** reduced graphene oxide; collapsed boron nitride nanotube; chemical vapor deposition; microwave absorption performance

随着新型通讯技术的快速发展,以微波为信息载体的电子设备广泛应用于无线通信、人工智能和军事装备等领域。尽管此类设备对日常生活和国防科技做出巨大贡献,但产生的电磁干扰和电磁污染等问题却不可忽视<sup>[1-3]</sup>。为此,制备一种具有微波吸收特点的材料,用于缓解电磁干扰和电磁污染问题是吸波领域研究的主要目标<sup>[4-6]</sup>。众多研究者们采用多种新材料及新技术,设计并制备出大量结构完整、性能优异的微波吸收材料<sup>[7-11]</sup>。

碳基吸波材料是目前研究成果丰富,且较为常见的一类吸波材料。其中,一维的碳纳米管<sup>[12-13]</sup>、二维的石墨烯<sup>[14-17]</sup>、三维的金属有机骨架结构(MOF)<sup>[18-19]</sup>均是吸波领域研究的热点材料。此类碳基吸波材料的设计理念是:以碳材料为基底、其他材料为负载,利用碳材料优良的导电性与极化特点,合成吸波性能优异、结构设计精妙的“碳基复合吸波材料”。其中最具代表性的为石墨烯复合吸波材料,例如:Liu等<sup>[20]</sup>先通过模版自组法将 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片组装成空心微球,并用 $Fe_3O_4$ 纳米球装饰,最后用RGO包裹,构建一种 $Fe_3O_4/Ti_3C_2T_x@RGO$ 多层次结构。这种结构设计存在大量的异质界面和内部空腔,有利于增强吸波性能,并能有效地调节RGO的复介电常数实部( $\epsilon'$ )和复介电常数虚部( $\epsilon''$ ),结果表明 $Fe_3O_4/Ti_3C_2T_x@RGO$ 具有优异的微波吸收能力,在匹配厚度为2.5 mm时, $RL_{min}$ 为-50.5 dB,有效吸收频段为8.0 GHz,覆盖10.0~18.0 GHz的频率范围。Sun等<sup>[21]</sup>采用定向冻干还原法制备双层结构的RGO/SiO<sub>2</sub>气凝胶。RGO/SiO<sub>2</sub>气凝胶优化单一RGO的阻抗匹配,使得RGO/SiO<sub>2</sub>气凝胶的有效吸收频段覆盖整个Ka波段(26.5~40 GHz),成为一种很有研发潜力的吸波材料。但随着研究的深入,研究者们发现虽然石墨烯复合吸波材料在吸波领域有较多优势,但RGO高额的电导率和介电常数极易引起阻抗匹配失配问题,石墨烯复合材料的吸波性能将受到很大的影响。

氮化硼(BN)作为一种新型的无机非金属材料,具有宽带隙的半导体电子结构,因此电学性能非常独特。BN的带隙约为5.9 eV<sup>[22]</sup>,介电常数通常在4~4.4<sup>[23]</sup>,电阻率约在 $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \cdot m$ <sup>[24]</sup>,并且其晶体结构和晶格参数与石墨十分类似<sup>[25-26]</sup>,是目前吸波领域研究的热点材料<sup>[27-28]</sup>。例如,Zhong等<sup>[29]</sup>将聚多巴胺与ZIF-67锚定在BN表面,得到BN@ZIF-67@PDA,热解后得到BN@Co-C@C,与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共混后制备BN@Co-C@C/PET复合材料。其中BN与ZIF-67@PDA质量比

为7.5:1,当BN<sub>7.5</sub>@Co-C@C的质量分数为45%时,BN<sub>7.5</sub>/Co-C@C/PET复合材料的最小反射损耗在4.72 GHz时为-63.1 dB,对应的有效吸收频段为1.28 GHz(4.08~5.36 GHz),在C波段具有优异的吸波性能。Kang等<sup>[30]</sup>利用GO和氨硼烷制备一种具有“三明治”结构的RGO-BN复合材料,通过提高氨硼烷的用量以及热处理的温度,可有效地控制BN的含量,当温度为900 °C且GO与氨硼烷比例为1:1的条件下,最终得到的具有优良吸波性能的RGO-BN复合材料。其有效吸收频段为6~18 GHz,反射损耗为-40.5 dB。实验证明这种“三明治”结构为电子转移和电子跃迁提供了新的通道,不仅调节RGO的阻抗匹配还提升了吸波性能。因此,本工作提出一种新思路,在RGO表面负载氮化硼(BN),不仅能适当降低石墨烯电导率和介电常数,还能引导微波进入石墨烯复合材料内部,以此来解决石墨烯复合材料阻抗匹配失配问题,进而提升吸波性能。以GO作为基底材料,NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>为硼源,NH<sub>3</sub>为氮源,利用化学气相沉积法在RGO表面生长CBNNTs,得到RGO/CBNNTs复合材料。通过调节反应温度的方法在RGO表面生长出不同管径的CBNNTs,考察不同管径的RGO/CBNNTs复合材料在2~18 GHz频段内的吸波性能。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂

NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>均为分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂;GO购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司(50~200 μm);N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>购自天津市四知气体有限公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 化学气相沉积法制备CBNNTs

分别称量12.00 g NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>和2.85 g MgCl<sub>2</sub>并置于管式炉的前炉和后炉中,通入N<sub>2</sub>一段时间,待排空炉内空气后开始对后炉进行加热。当后炉加热到800 °C时开始加热前炉,加热温度为500 °C,加热时间1 h。当前炉加热到30 min时,将N<sub>2</sub>切换成NH<sub>3</sub>,最终得到白色絮状的CBNNTs<sup>[31]</sup>。为了探究温度与CBNNTs形貌的关系,管式炉后炉加热温度分别为800、850、900、950 °C,所制备出的样品分别命名为C-800、C-850、C-900、C-950。

#### 1.2.2 化学气相沉积法制备RGO/CBNNTs

称量1.00 g GO和2.85 g MgCl<sub>2</sub>放入研钵中研磨,研磨20 min后将研磨均匀的GO和MgCl<sub>2</sub>放

置于管式炉的后炉,再称量 24.00 g  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  置于管式炉的前炉。通入  $\text{N}_2$  一段时间,待排空炉内空气后,开始对后炉进行加热。后炉加热到对应温度后保持其温度恒定 4 h,再对前炉加热并在适当的时间将  $\text{N}_2$  切换成  $\text{NH}_3$ ,最终得到 RGO/CBNNTs 复合材料,其中管式炉后炉加热温度分别为 800、850、900  $^\circ\text{C}$ ,所得样品分别标记为 RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900。

### 1.3 样品表征与性能测试

#### 1.3.1 样品表征

X 射线晶体衍射 (XRD) 分析采用 D8-Discover 型 X 射线粉末衍射仪测得。其中测试电压和电流分别为 36 kV 和 20 mA,扫描速度 6 ( $^\circ$ )/min,扫描区域  $5^\circ\sim 90^\circ$ ,靶材为铜靶。样品的微观形貌采用 Quanta 450FEG 型场发射环境扫描电镜和 Talos F200S 型透射电镜 (TEM) 并配有能谱仪 (EDS)。元素组成分析采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)。

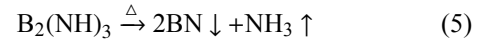
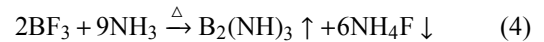
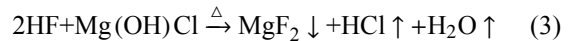
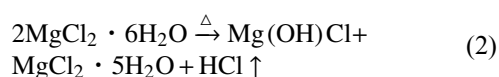
#### 1.3.2 样品性能测试

矢量网络分析仪是测量材料电磁学性能的重要仪器,本工作中使用 AV 3672 型矢量网络分析仪。测试方法为同轴空气线法,测试频率为 2~18 GHz,待测样品为粉末状样品。测试前将样品在研钵中研磨细碎并与相同质量的石蜡混合加热,待石蜡尚未冷却凝固前倒入模具中,压制成外径 7 mm 内径 3 mm 的测试圆环。测试期间不得晃动或振动桌面且室外噪声应小于 55 dB。为了准确的绘制  $\varepsilon'$ 、 $\varepsilon''$ 、复磁导率实部 ( $\mu'$ )、复磁导率虚部 ( $\mu''$ )、电损耗角正切值 ( $\tan\delta_E$ )、磁损耗角正切值 ( $\tan\delta_M$ ) 等参数的测试图像,以 2~18 GHz 为 X 轴,  $\varepsilon'$ 、 $\varepsilon''$ 、 $\mu'$ 、 $\mu''$ 、 $\tan\delta_E$ 、 $\tan\delta_M$  的测试原始参数值为 Y 轴。参考《AV 3672 型矢量网络分析仪技术手册》中提供的相关参数要求,在 X 轴和 Y 轴方向上设置 201 个测量点数进行测试。根据测试出的数据绘制  $\varepsilon'$ 、 $\varepsilon''$ 、 $\mu'$ 、 $\mu''$ 、 $\tan\delta_E$ 、 $\tan\delta_M$  图。

## 2 结果与分析

### 2.1 CBNNTs 的生长机理分析

在成功制备出 CBNNTs 后,对 CBNNTs 的生长机理进行分析。制备 CBNNTs 的化学反应方程式为:



该反应过程中存在多个非常值得关注的细节,由化学反应方程式 (1) 可知,在  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  加热分解的过程中,虽然有  $\text{BF}_3$  和  $\text{NH}_3$  的产生,但是在 HF 的制约下无法顺利生成 CBNNTs。因此,需要对  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  进行加热分解,利用产生的  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  消耗掉 HF,如化学反应方程式 (2) 所示,当 HF 被消耗后  $\text{BF}_3$  和  $\text{NH}_3$  可反应生成 BN,如化学反应方程式 (4)、(5) 所示。而  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  与 HF 反应生成  $\text{MgF}_2$  则作为反应发生的副产物与 BN 一起制备出来,如图 1(a) 所示。在图 1(b) 中可以很清楚地看到 CBNNTs 在  $26.7^\circ$  的 (002) 晶面,同时在  $27.3^\circ$ 、 $35.3^\circ$ 、 $40.4^\circ$ 、 $43.8^\circ$ 、 $53.6^\circ$ 、 $56.3^\circ$  处也可以观察到  $\text{MgF}_2$  的特征峰,分别对应于  $\text{MgF}_2$  的 (110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220) 晶面<sup>[32]</sup>,由图 1(c)~(e) 可以看出  $\text{MgF}_2$  呈现出单晶的形貌,没有与 CBNNTs 形成任何形式的键合,并且会有少量  $\text{MgF}_2$  混入 CBNNTs 中,这表明化学气相沉积法制备 CBNNTs 的过程中需要通过一定手段抑制  $\text{MgF}_2$  的生长才能得到更为纯净的 CBNNTs。

为了探索副产物  $\text{MgF}_2$  纳米线的生成原理,对样品进行 SEM 测试。如图 2 所示,在 800、850、900、950  $^\circ\text{C}$  四种不同温度条件下制备 CBNNTs。从图 2(a)~(c) 中可以看出所有的 C-800、C-850、C-900 都呈现细长弯曲的管状结构,而图 2(d) 中 C-950 与前三种温度下的样品形貌完全不同,不再是细长弯曲的管状结构而是粗长笔直的纳米线结构,另外从标尺上判断,材料尺寸比 C-800、C-850、C-900 扩大接近 10 倍,初步推测所生成的样品并非 CBNNTs 而是  $\text{MgF}_2$  纳米线。

通过 XPS 测试进一步表征 C-900 的化学键和元素组成。图 3 为 C-900 的 XPS 光谱图,图 3(b)、(c) 中 190.5 eV 和 397.9 eV 处的两个特征峰分别对应于 B1s 和 N1s<sup>[31]</sup>。图 3(d) 中 686.8 eV 处的特征峰对应于 F1s<sup>[32]</sup>,该峰产生原因是  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  受热分解的过程中,外部通入  $\text{NH}_3$  与  $\text{BF}_3$  发生反应生成 CBNNTs,由于反应前驱体中含有 F 元素,所以生成的纳米管管壁呈现崩溃的状态。因此,在 CBNNTs 中检测到 F 元素的特征峰。为了获得高质量、高纯度的 CBNNTs,抑制  $\text{MgF}_2$  的生长至关重要。众所周知,单晶化合物的生长和反应温度的关系十分密切,因

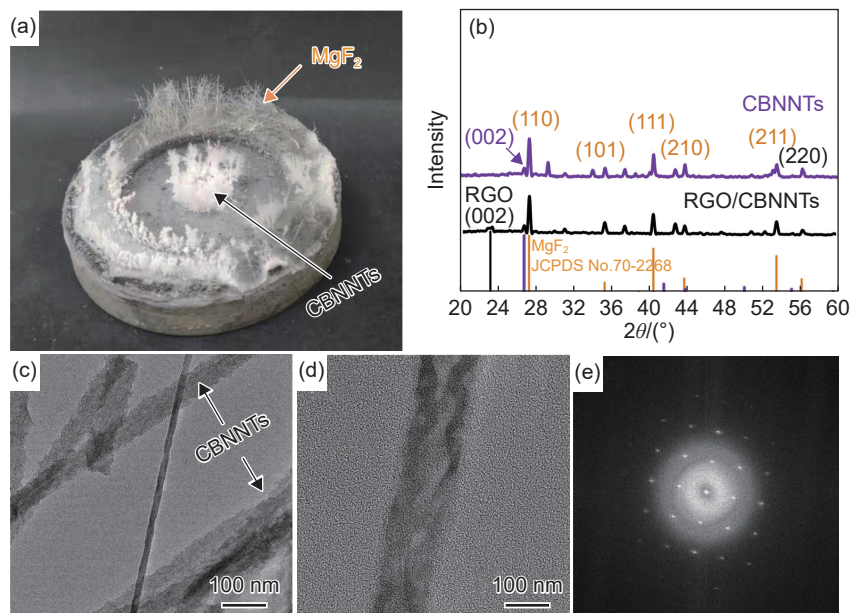


图 1 CBNNTs、RGO/CBNNTs 和 MgF<sub>2</sub> 的形貌和晶型表征 (a) CBNNTs 和 MgF<sub>2</sub> 的实物照片; (b) CBNNTs 和 RGO/CBNNTs 的 XRD 图谱; (c)、(d) MgF<sub>2</sub> 的 TEM 图; (e) MgF<sub>2</sub> 的衍射环图

Fig. 1 Morphologies and crystal form characterization of CBNNTs, RGO/CBNNTs and MgF<sub>2</sub> (a) photos of CBNNTs and MgF<sub>2</sub>; (b) XRD patterns of CBNNTs and RGO/CBNNTs; (c), (d) TEM images of MgF<sub>2</sub>; (e) diffraction image of MgF<sub>2</sub>

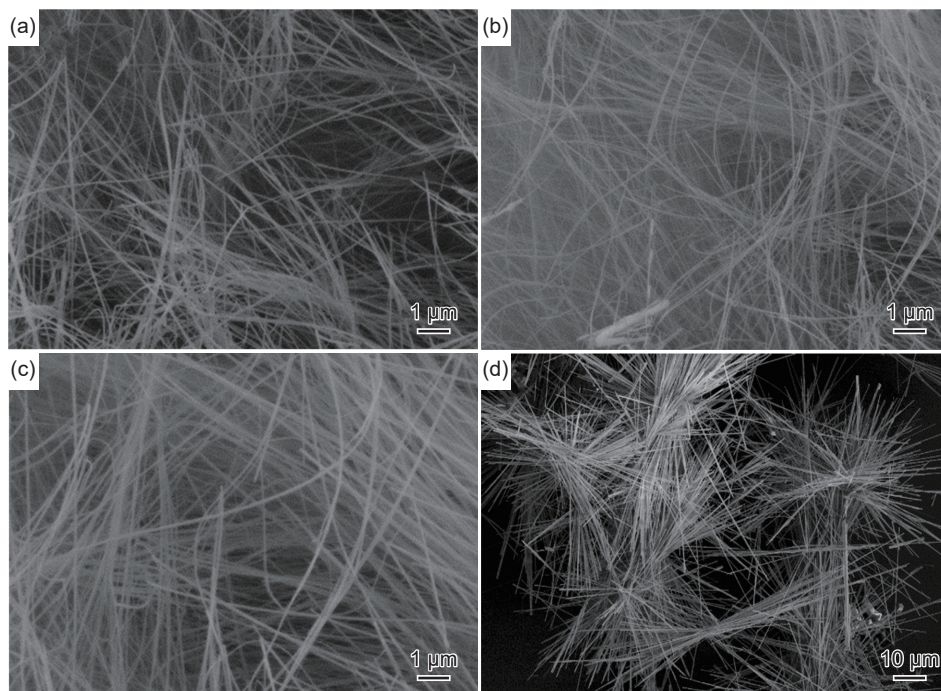


图 2 CBNNTs 的 SEM 图 (a) C-800; (b) C-850; (c) C-900; (d) C-950

Fig. 2 SEM images of CBNNTs samples (a) C-800; (b) C-850; (c) C-900; (d) C-950

此在制备 CBNNTs 的过程中调节反应温度可有效地抑制 MgF<sub>2</sub> 生长。

为了进一步确定 C-800、C-850、C-900、C-950 的微观结构,对四种样品进行 TEM 测试。如图 4 (a)所示, C-800 呈现出明显的管状特征,细长而弯曲,管壁呈现崩溃状,无 MgF<sub>2</sub> 纳米线混杂其中。可测量出管的内径  $d_1$  为 7.3 nm、外径  $d_2$  为 65 nm,

管壁晶面间距  $d$  为 0.33 nm。在图 4(b)中 C-850 的管状结构愈发明显,随着温度的升高,管的外径和管壁晶面间距没有发生明显变化,但是管的内径有了显著的变化,从 7.3 nm 增加到了 15 nm,增加量超过两倍。图 4(c)中 C-900 的管状结构最为明显,内径增加到 40 nm,管壁厚度接近 12.5 nm,管壁晶面间距依旧保持在 0.33 nm。图 4(d)中 C-950 并非

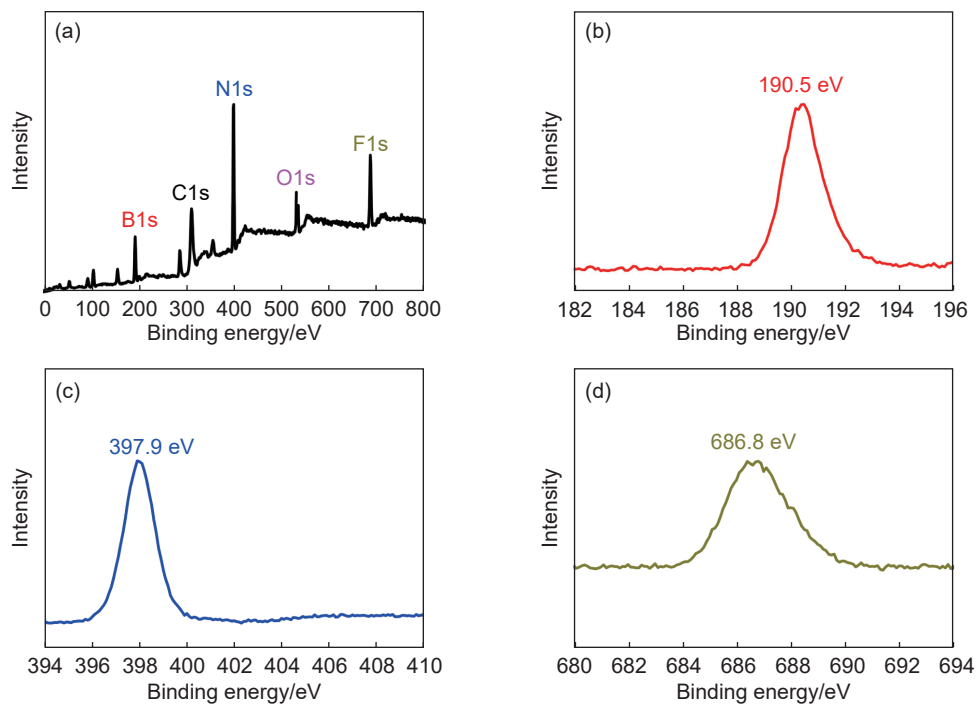


图3 C-900的XPS光谱图 (a)总图谱;(b)B1s;(c)N1s;(d)F1s

Fig. 3 XPS spectra of C-900 (a) full spectra; (b) B1s; (c) N1s; (d) F1s

呈现管状结构,而是粗长笔直的纳米线结构,纳米线宽度约为370 nm。由图4(e)中的EDS分析和元素分布测试可以得知,C-950样品并非CBNNTs而是MgF<sub>2</sub>纳米线。该测试结果表明当反应温度达到950℃时,过高的温度促进MgF<sub>2</sub>纳米线的快速生长,同时抑制CBNNTs的生成。在使用化学气相沉积法制备CBNNTs的过程中,反应温度的升高会增加CBNNTs的内径,同时反应温度为900℃时CBNNTs的结构较为完善,当温度达到950℃时反应产生大量MgF<sub>2</sub>纳米线进而抑制CBNNTs的生长。

## 2.2 RGO/CBNNTs的表征和吸波性能分析

RGO由于导电性较强、介电常数较大,难以产生令人满意的吸波性能<sup>[33-34]</sup>。在RGO表面生长一定量的CBNNTs制备RGO/CBNNTs复合材料,可以有效地降低介电常数,减少反射,调节阻抗匹配( $Z_m$ )。在成功掌握合成CBNNTs的适宜温度后,为制备新型的吸波材料,尝试将CBNNTs生长在RGO表面。

图5为RGO和RGO/CBNNTs-900的微观形貌和元素分布图。如图5(a)、(b)所示,片层状的RGO表面呈现褶皱状结构,当微波入射到表面时,入射角度呈90°,在趋肤效应和穿透深度的共同影响下,微波非常难以进入材料内部。但采用化学气相沉积法将CBNNTs负载在RGO表面后(图

5(c)),微波的能量作用在CBNNTs上,由于CBNNTs的 $\epsilon$ 较低不会引起高额反射,有利于微波进入RGO/CBNNTs复合材料内部,从而增强吸波性能。RGO/CBNNTs-900的XPS光谱如图6所示。在图6(a)中,RGO/CBNNTs-900只由B、C、N、O、F五种元素组成。图6(b)中的190.5 eV和192.3 eV处的化学键均属于CBNNTs<sup>[35]</sup>,这与图3中的峰位一致,说明GO作为反应物引入并没有阻碍CBNNTs的生长。从图6(c)中可以发现,使用高温分解法还原GO,其内部的含氧官能团会大幅减少,位于284.6 eV和287.5 eV处的化学键均来自RGO<sup>[36]</sup>,而285.4 eV处的化学键表明CBNNTs不是物理贴附在RGO表面,而是RGO与CBNNTs之间存在化学键的连接。图6(d)中398、399.1、400.1 eV处的三个峰分别为N—B、N—O、N—C<sup>[37]</sup>,这三个峰的产生进一步表明CBNNTs成功地负载在RGO上,进而形成了RGO/CBNNTs复合结构,图6(e)中686.8 eV的峰为F1s的特征峰,此峰的产生原因是CBNNTs内部残存的F原子导致的。

### 2.2.1 RGO/CBNNTs的反射损耗

RGO、RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900在2~18 GHz频段下的RL图如图7所示,对比了RGO、RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900四种样品的RL参数。由图7(a-1)、(a-2)可知,RGO的特

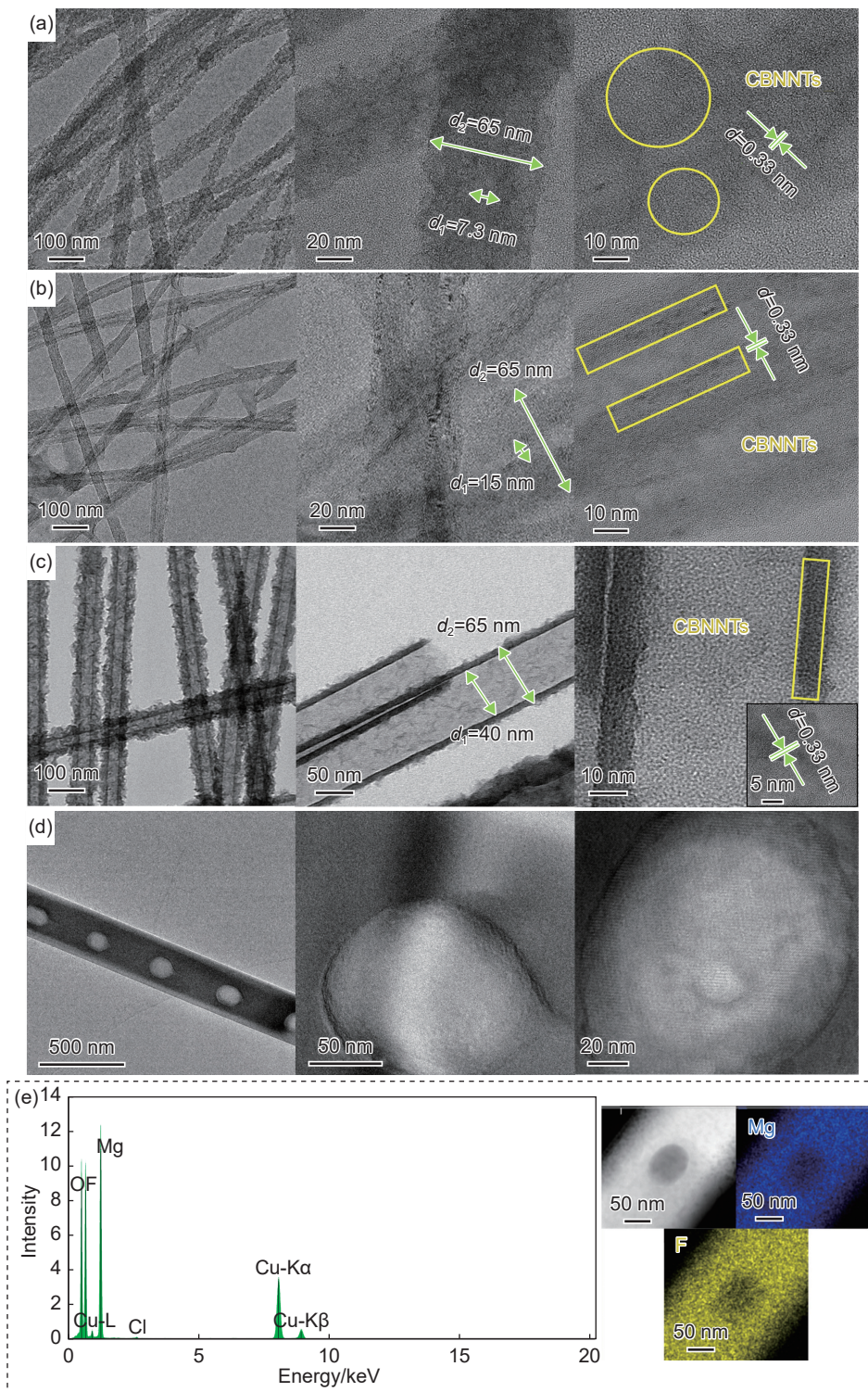


图 4 C-800(a)、C-850(b)、C-900(c)、C-950(d)的微观结构和 C-950 的 EDS 分析以及 Mg、F 的元素分布图(e)  
 Fig. 4 Microstructures of C-800 (a), C-850 (b), C-900 (c), C-950 (d), as well as EDS analysis of C-950 and elemental distribution images of Mg and F (e)

征峰在 2~18 GHz 频段下呈现弧型分布, RGO 在 17.92 GHz 处的  $RL_{\min}$  为 -4.76 dB, 匹配厚度为 0.67 mm, 明显可以看出在 RGO 高额的介电常数和趋肤效应的影响下, 导致入射波穿透深度不足, 无法有效地进入材料内部被吸收。但是负载 CBNNTs

后, 如图 7(b-1)、(b-2) 所示, RGO/CBNNTS-800 在 11.84 GHz 位置的  $RL_{\min}$  为 -29.2 dB, 匹配厚度约为 9.49 mm, 有效吸收频段为 6 GHz。可以看出 CBNNTs 的加入确实增加了穿透深度, 在保留并增强 RGO 弧型分布特征吸收峰的基础上, 在

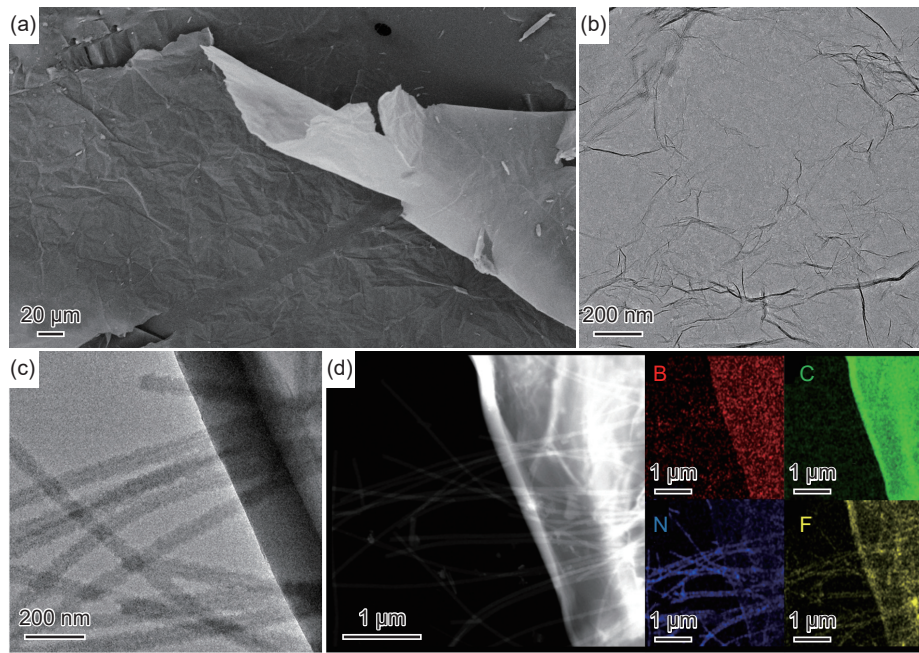


图5 RGO和RGO/CBNNTs-900的微观形貌和元素分布图 (a)RGO的SEM图;(b)RGO的TEM图;(c)RGO/CBNNTs-900的TEM图;(d)RGO/CBNNTs-900的B、C、N、F的元素分布

Fig. 5 Microscopic morphologies and element distribution images of RGO and RGO/CBNNTs-900 (a) SEM image of RGO; (b) TEM image of RGO; (c) TEM image of RGO/CBNNTs-900; (d) element distribution of B, C, N and F in RGO/CBNNTs-900

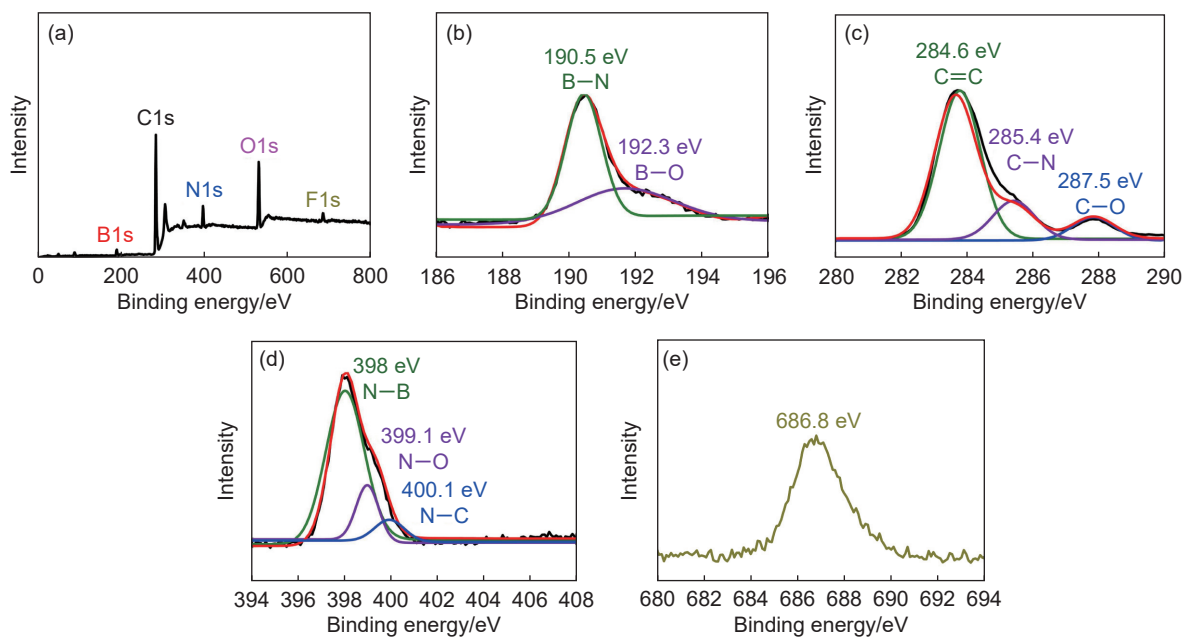


图6 RGO/CBNNTs-900的XPS图谱 (a)总图谱;(b)B1s;(c)C1s;(d)N1s;(e)F1s  
Fig. 6 XPS spectra of RGO/CBNNTs-900 (a) full spectra; (b) B1s; (c) C1s; (d) N1s; (e) F1s

11.84 GHz位置上出现的CBNNTs特征峰也使RGO/CBNNTs-800的吸波性能有明显提高。RGO/CBNNTs-850和RGO/CBNNTs-900的吸收峰产生的变化更为明显,如图7(c-1)、(c-2)、(d-1)、(d-2)所示,RGO/CBNNTs-850在17.44 GHz处 $RL_{\min}$ 达到-26 dB,匹配厚度为1.75 mm,RGO/CBNNTs-900在13.36 GHz处 $RL_{\min}$ 达到-49.17 dB,匹配厚

度仅为1.59 mm,同时两者的有效吸收频段也分别达到13.6 GHz和15 GHz。可以明显看出CBNNTs的引入有效地提高了吸波性能。

### 2.2.2 RGO/CBNNTs的介电常数和磁导率分析

图8为RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800和RGO在2~18 GHz频率范围内的 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ 、 $\mu'$ 、 $\mu''$ 、 $\tan\delta_E$ 、 $\tan\delta_M$ 参数。如图8(a)所

示,在2~18 GHz 范围内 RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的  $\epsilon'$  分别为 5.1~3.6、4.0~3.7、2.8~2.5, 而 RGO 的  $\epsilon'$  最大为 7.7~3.6, 这与 RGO 优秀的电导率密切相关。在图 8(b) 中可以看出, 强烈的反射使得 RGO 的电损耗能力较弱,  $\epsilon''$  仅为 0.07~0.2, 而 RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的  $\epsilon''$  分别为 0.08~1.2、0.02~0.6、0.43~0.1, 由此可见随着反应温度的提升, RGO/CBNNTs 的电损耗能力得到明显的加强。这是由于 CBNNTs 作为绝缘体, 产生的本征吸波性能较为有限, 但 CBNNTs 的引入降低 RGO 的介电常数, 使得微波更易于进入复合材料内部从而提升吸波性能。图 8(c)、(d) 中 RGO 和 CBNNTs 不具有磁性, 因此磁导率较低, RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800、RGO 的  $\mu'$  分别为 2.1~0.6、1.8~1.1、1.4~1.06、1.2~0.7,  $\mu''$  分别为 1.8~0.3、0.9~0.09、0.39~

0.03、0.27~0.03。其中 RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900 的  $\mu'$  和  $\mu''$  略有增加, 其原因是 F 原子掺杂到 CBNNTs 中, F 原子的得电子能力非常强, 会更倾向于与 B 原子结合, 使得 CBNNTs 局部的电子自旋不平衡进而影响  $\mu'$  和  $\mu''$  [38]。

通过  $\tan\delta_E$  和  $\tan\delta_M$  参数可以分析四个样品的电损能力和磁损能力表示。如图 9(a) 所示, RGO 的  $\tan\delta_E$  仅为 0.07~0.002, 表明 RGO 具有较强的趋肤效应, 使微波几乎没有进入材料内部就发生反射, 因此导致 RGO 的电损耗较低。负载 CBNNTs 后, RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的电损耗有了一定提升,  $\tan\delta_E$  参数分别为 0.31~0.009、0.17~0.005、0.1~0.003, 由于 CBNNTs 本身并不具备优良的吸波性能, 因此 CBNNTs 的引入只能调节 RGO 的介电常数, 提升阻抗匹配进而提升介电损耗。由于 RGO 与 CBNNTs 均属于非磁性材料因此磁损耗的变

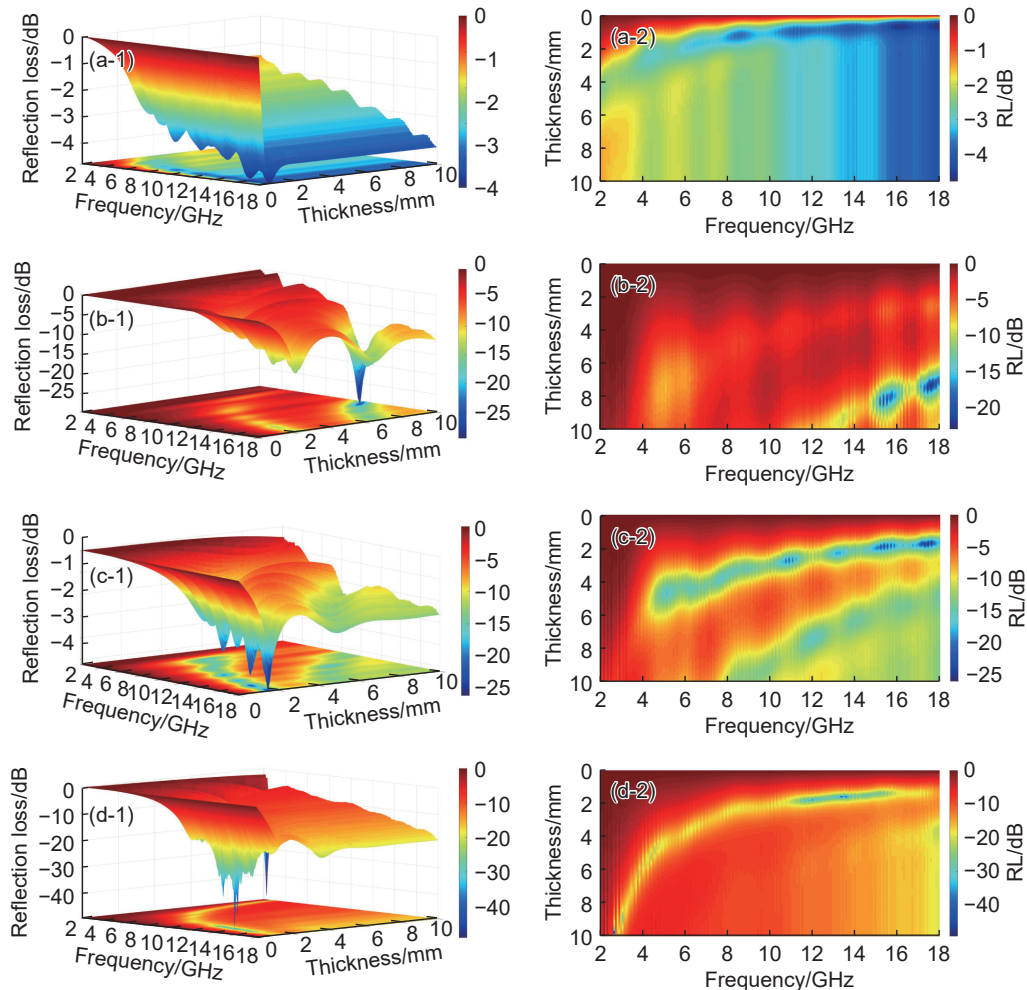


图7 2~18 GHz 频段内的 3D RL (1)和 2D RL 图(2) (a)RGO; (b)RGO/CBNNTs-800; (c)RGO/CBNNTs-850; (d)RGO/CBNNTs-900

Fig. 7 3D RL (1) and 2D RL (2) images in the 2-18 GHz frequency band (a) RGO; (b) RGO/CBNNTs-800; (c) RGO/CBNNTs-850; (d) RGO/CBNNTs-900

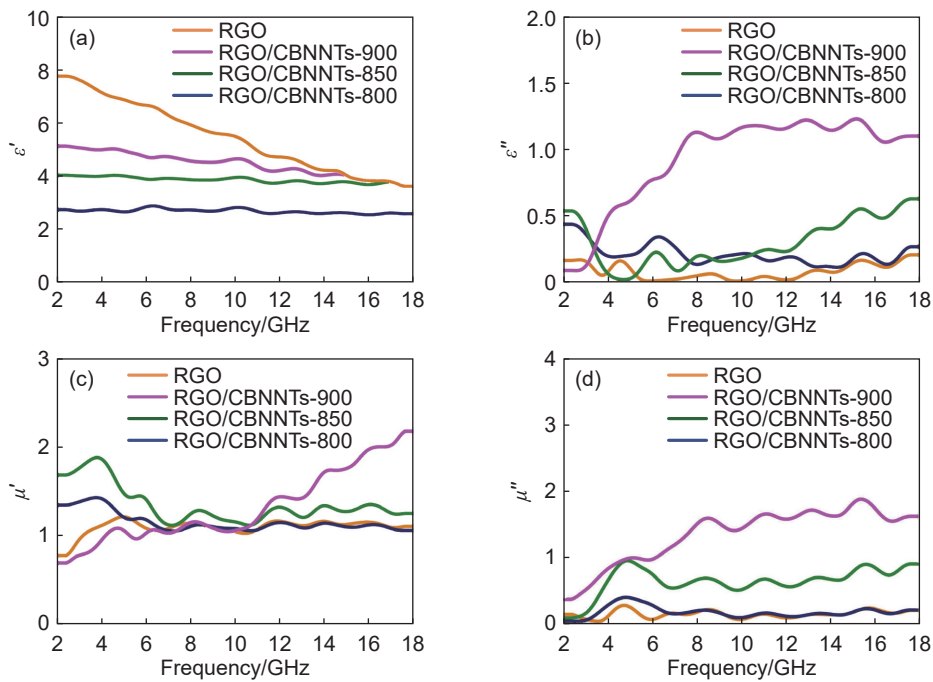


图8 2~18 GHz 频段内 RGO、RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的电磁参数  
(a)  $\epsilon'$ ; (b)  $\epsilon''$ ; (c)  $\mu'$ ; (d)  $\mu''$

Fig. 8 Electromagnetic parameters of RGO, RGO/CBNNTs-900, RGO/CBNNTs-850 and RGO/CBNNTs-800 in the 2-18 GHz frequency band (a)  $\epsilon'$ ; (b)  $\epsilon''$ ; (c)  $\mu'$ ; (d)  $\mu''$

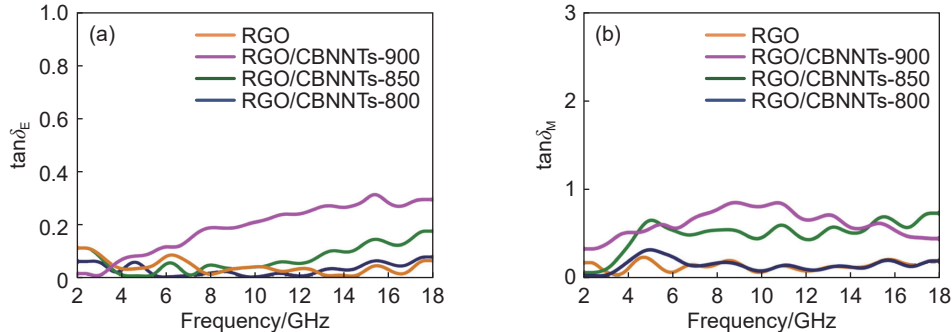


图9 2~18 GHz 频段内 RGO、RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的  $\tan\delta_E$ (a) 和  $\tan\delta_M$ (b)

Fig. 9  $\tan\delta_E$  (a) and  $\tan\delta_M$ (b) of RGO, RGO/CBNNTs-900, RGO/CBNNTs-850 and RGO/CBNNTs-800 in the 2-18 GHz frequency band

化并不是非常明显,如图9(b)所示,RGO的 $\tan\delta_M$ 为0.23~0.035,RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800的 $\tan\delta_M$ 分别为1.4~0.55、0.72~0.055、0.31~0.024,与RGO相比存在部分变化,这是由于CBNNTs含有少量F原子,而F原子的存在会引起CBNNTs内部电子自旋不平衡进而导致磁偶极矩产生变化<sup>[39-40]</sup>,从而影响 $\tan\delta_M$ 。

2.2.3 RGO/CBNNTs的衰减常数和阻抗匹配率分析

图10为2~18GHz频段内RGO、RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800的损耗常数和阻抗匹配图。如图10(a)所示,RGO、RGO/

CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850的损耗常数( $\alpha$ )分别为12~25、7~79、12~344,而RGO/CBNNTs-900的 $\alpha$ 在所有样品中的数值最高达到33~555,这充分说明CBNNTs的引入有效地增强了RGO的吸波性能。由于 $\alpha$ 的存在,微波在进入材料的过程中发生了衰减,只能透入其表面的薄层内。因此,微波作用在材料表面时,一般以边值问题进行处理。微波与材料表面相互作用产生表面电流。表面电流的存在将一部分微波能量向空间反射,另一部分微波能量透入材料内,形成传导电流把这部分能量耗散为焦耳热,从而达到吸波的效果。由于本工作使用的是垂直入射情况,设材料表面为

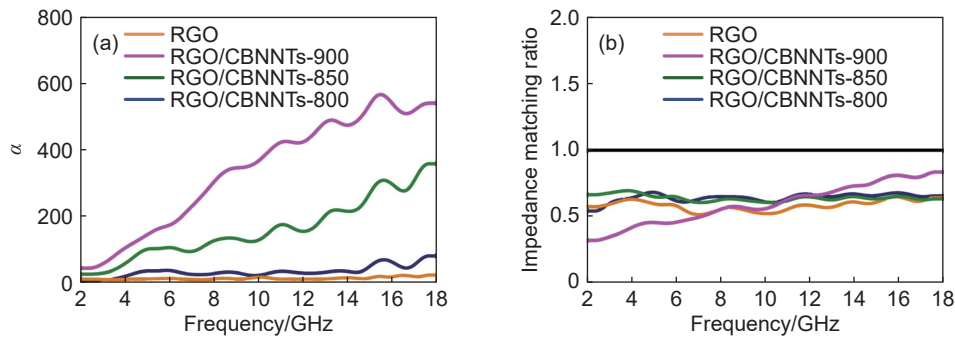


图 10 2~18 频段内 RGO、RGO/CBNNTs-900、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-800 的损耗常数(a)和阻抗匹配图(b)  
Fig. 10 Loss constants (a) and impedance matching (b) images of RGO, RGO/CBNNTs-900, RGO/CBNNTs-850 and RGO/CBNNTs-800 in the 2-18 frequency band

xy 平面, z 轴指向其内部, 建立三维直角坐标系后复矢量  $\mathbf{k}=\boldsymbol{\beta}+i\boldsymbol{\alpha}$ , 其中  $\boldsymbol{\beta}$  描述的是波传播的相位关系, 称为相位常数;  $\boldsymbol{\alpha}$  为衰减常数。根据平面波方程:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (6)$$

式中:  $\mathbf{E}$  为导体中的电流波;  $\mathbf{E}_0$  为初始电磁波。

由于是垂直入射情况, 在  $\boldsymbol{\alpha}$  与  $\boldsymbol{\beta}$  的 x 轴投影方向  $\alpha_x=\beta_x$  均为 0, 因此当电磁波能量进入导体时将复矢量  $\mathbf{k}$  代入式(6)有:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-\alpha_z} e^{i(\beta_z - \omega t)} \quad (7)$$

式中:  $\omega$  为场的能量密度;  $t$  为时间。

计算求解  $\alpha$  和  $\beta$  分别为:

$$\alpha = \omega \sqrt{\mu \epsilon} \left[ \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\epsilon^2 \omega^2}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$\beta = \omega \sqrt{\mu \epsilon} \left[ \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\epsilon^2 \omega^2}} + 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

式中:  $\sigma$  为电导率。

假如微波中的吸波材料为良导体, 则有  $k^2 = \beta^2 - \alpha^2 + 2i\alpha \cdot \beta = \omega^2 \mu (\epsilon + i\sigma/\omega)$ ,  $k^2$  的实部远小于虚部因此可得:

$$k^2 \approx i\omega\mu\sigma \quad (10)$$

$$k \approx \sqrt{i\omega\mu\sigma} \approx \beta + i\alpha \quad (11)$$

$$\alpha \approx \beta \approx \sqrt{\frac{\omega\mu\sigma}{2}} \quad (12)$$

其中, 波幅降至导体表面原值的  $1/e$  传播距离称为穿透深度  $\delta$ 。由式(12)可知:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} \quad (13)$$

由式(13)可知, 微波和材料相互作用产生的高频电流仅集中于材料表面, 产生趋肤效应。同时穿

透深度和电导率成反比, 这也说明电导率较强的金属类材料穿透深度很低, 不易吸收微波能量并且将微波能量全部反射。因此, RGO 作为一种良导体, 材料电导率越高反而越不容易使得微波进入内部形成损耗, 因此使用 CBNNTs 作为表面负载, 形成 RGO/CBNNTs 复合结构使得微波更容易进入内部, 微波能量更容易被损耗<sup>[41-42]</sup>。从图 8(b) 中可以清楚地看到 RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900 三种样品在引入 CBNNTs 后  $\epsilon''$  均有提升, RGO/CBNNTs-900 的提升最为明显, 吸波性能也最强。图 10(b) 为阻抗匹配 ( $Z_{in}$ ) 图,  $Z_{in}$  代表材料之间电磁损耗的阻抗匹配程度, 其参数越接近 1, 证明匹配度越高吸波性能越优异。RGO、RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850 的  $Z_{in}$  分别为 0.51~0.64、0.60~0.69、0.54~0.68, 而 RGO/CBNNTs-900 的  $Z_{in}$  为 0.32~0.83, 最接近于 1, 这表明 RGO/CBNNTs-900 的吸波性能也要高于 RGO、RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850, 这与图 10(a) 得到的结论相一致。

### 3 结论

(1) 通过对反应温度 (800、850、900、950 °C) 的可控调节可有效地抑制副产物  $MgF_2$  的生成并控制 CBNNTs 管壁内径的生长, 当反应温度达到 900 °C 时稳定生成外径 65 nm 内径 40 nm 的 CBNNTs。

(2) 为克服 RGO 的介电常数较高的不足, 利用 CBNNTs 介电常数低、反射系数小的特点将其生长在 RGO 表面, 得到三种新型 RGO/CBNNTs (RGO/CBNNTs-800、RGO/CBNNTs-850、RGO/CBNNTs-900) 复合材料。

(3) 通过对 RGO 表面负载不同管径的 CBNNTs, 进一步考察 RGO/CBNNTs 复合材料在 2~18 GHz

频段内的吸波性能。其中 RGO/CBNNTs-900 在 13.36 GHz 处的  $RL_{\min}$  达到 -49.17 dB, 匹配厚度仅为 1.59 mm, 其各项参数均优于单一 RGO。这充分表明 CBNNTs 的引入有助于提高 RGO 的微波吸收性能, 帮助 RGO 解决电导率较高、介电常数较大的问题, 为 RGO 材料在微波吸收领域的应用提供了新的思路。

#### 参考文献:

- [1] HE M K, HU J W, YAN H, et al. Shape anisotropic chain-like CoNi/polydimethylsiloxane composite films with excellent low-frequency microwave absorption and high thermal conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(18): 2316691.
- [2] ZHAO B, YAN Z K, LIU L L, et al. A liquid-metal-assisted competitive galvanic reaction strategy toward indium/oxide core-shell nanoparticles with enhanced microwave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34: 2314008.
- [3] HOU Z L, GAO X S, ZHANG J Y, et al. A perspective on impedance matching and resonance absorption mechanism for electromagnetic wave absorbing[J]. *Carbon*, 2024, 222: 118935.
- [4] LI N, ZONG Z, ZHANG F, et al. Barium ferrite with high anisotropy for ultra-broadband microwave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(5): 2414694.
- [5] SU X G, WANG J, LIU T, et al. Controllable atomic migration in microstructures and defects for electromagnetic wave absorption enhancement[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403397.
- [6] WANG X, CHEN X M, HE Q Y, et al. Bidirectional, multilayer MXene/polyimide aerogels for ultra-broadband microwave absorption[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2401733.
- [7] HANG T Y, ZHOU L J, LI Z H, et al. Constructing gradient reflection and scattering porous framework in composite aerogels for enhanced microwave absorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 329: 121777.
- [8] QIAN Y T, WU Z C, LV X W, et al. Fixed-point atomic regulation engineered low-thickness wideband microwave absorption[J]. *Small*, 2024, 20(37): 2401878.
- [9] WANG Z Y, LI Z C, LI B, et al. Functional carbon springs enabled dynamic tunable microwave absorption and thermal insulation[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2412605.
- [10] LIANG L L, GU W H, WU Y, et al. Heterointerface engineering in electromagnetic absorbers: new insights and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(4): 2106195.
- [11] WU Z C, CHENG H W, JIN C, et al. Dimensional design and core-shell engineering of nanomaterials for electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(11): 2107538.
- [12] SUN H, CHE R C, YOU X, et al. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(48): 8120-8125.
- [13] HAN Y H, YUAN J, ZHU Y H, et al. Implantation of WSe<sub>2</sub> nanosheets into multi-walled carbon nanotubes for enhanced microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 609: 746-754.
- [14] 刘文君, 韩海涛, 鲁芹, 等. 石墨烯/PLA 吸波复合材料等效传热性能分析[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(2): 75-82.  
LIU W J, HAN H T, LU Q, et al. Analysis of equivalent heat transfer performance of graphene/PLA absorbing composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(2): 75-82.
- [15] 任培永, 陈森, 赵科, 等. 超蓬松掺杂石墨烯气凝胶复合材料的制备及其吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(10): 5375-5388.  
REN P Y, CHEN M, ZHAO K, et al. Preparation and microwave absorption properties of ultra-fluffy doped graphene aerogel composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(10): 5375-5388.
- [16] QIU J F, CAO H P, LIAO J, et al. 3D porous coral-like Co<sub>1.29</sub>Ni<sub>1.71</sub>O<sub>4</sub> microspheres embedded into reduced graphene oxide aerogels with lightweight and broadband microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 609: 12-22.
- [17] WANG Q J, WANG J N, ZHAO Y Z, et al. NiO/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@N-doped reduced graphene oxide aerogel towards the wideband electromagnetic wave absorption: experimental and theoretical study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132814.
- [18] CHEN C J, SHAN Z, TAO S F, et al. Atomic tuning in electrically conducting bimetallic organic frameworks for controllable electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(45): 2305082.
- [19] QU N, XU G X, LIU Y K, et al. Multi-scale design of metal-organic framework metamaterials for broad-band microwave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(18): 2402923.
- [20] LIU W, JIA K, YAO T T, et al. Graphene-wrapped magnetic multichamber Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> spheres for stable broadband microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(38): 51118-51128.
- [21] SUN X T, WU Z, TAN X L, et al. *In situ* “work-inva-

- liding-awakened” of reduced graphene oxide/SiO<sub>2</sub> bilayer aerogels for broadband microwave absorption based on thermally reduced reconstructed carbon networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(52): 12145.
- [22] CASSABOIS G, VALVIN P, GIL B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 262-266.
- [23] GOLBERG D, BANDO Y, HUANG Y, et al. Boron nitride nanotubes and nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 2979-2993.
- [24] STEINBORN C, HERRMANN M, KEITEL U, et al. Correlation between microstructure and electrical resistivity of hexagonal boron nitride ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(6): 1225-1235.
- [25] WANG J Q, XU T Z, WANG W P, et al. Miracle in “white”: hexagonal boron nitride[J]. *Small*, 2025, 21(28): 2400489.
- [26] LI M N, HUANG G, CHEN X J, et al. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials[J]. *Nano Today*, 2022, 44: 101486.
- [27] WANG J G, MA F C, LIANG W J, et al. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures[J]. *Materials Today Physics*, 2017, 2: 6-34.
- [28] NAN Y, TAN D, ZHAO J Q, et al. Shape- and size dependent piezoelectric properties of monolayer hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(1): 470-477.
- [29] ZHONG X, HE M K, ZHANG C Y, et al. Heterostructured BN@Co-C@C endowing polyester composites excellent thermal conductivity and microwave absorption at C band[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(19): 2313544.
- [30] KANG Y, JIANG Z H, MA T, et al. Hybrids of reduced graphene oxide and hexagonal boron nitride: lightweight absorbers with tunable and highly efficient microwave attenuation properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47): 32468-32476.
- [31] TANG C C, BANDO Y, DING X X, et al. Catalyzed collapse and enhanced hydrogen storage of BN nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(49): 14550-14551.
- [32] ABBAS S, HUANG Y, LIN J, et al. High yield synthesis and optical properties of MgF<sub>2</sub> nanowires with high aspect ratios[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(35): 29818-29822.
- [33] XU D W, REN Y M, GUO X Q, et al. Three-dimensional magnetic functionalized graphene composite aerogels for microwave absorption: a review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(10): 14133-14146.
- [34] ZHI D D, LI T, LI J Z, et al. A review of three-dimensional graphene-based aerogels: synthesis, structure and application for microwave absorption[J]. *Composites Part B*, 2021, 211: 108642.
- [35] WANG M M, ZHANG T, MAO D S, et al. Highly compressive boron nitride nanotube aerogels reinforced with reduced graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7402-7409.
- [36] MEIYAZHAGAN A, SERLES P, SALPEKAR D, et al. Gas-phase fluorination of hexagonal boron nitride[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(52): 2106084.
- [37] ANDRIANI Y, SONG J, LIM P C, et al. Green and efficient production of boron nitride nanosheets via oxygen doping-facilitated liquid exfoliation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4909-4917.
- [38] CHEN Y, XIE B, LONG J Y, et al. Interfacial laser-induced graphene enabling high-performance Liquid-Solid triboelectric nanogenerator[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(44): 2104290.
- [39] DU M, LI X L, WANG A Z, et al. One-step exfoliation and fluorination of boron nitride nanosheets and a study of their magnetic properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(14): 3645-3649.
- [40] LI F, ZHU Z H, YAO X D, et al. Fluorination-induced magnetism in boron nitride nanotubes from *ab initio* calculations[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(10): 102515.
- [41] LI Y L, PENG Z W, LARIOS E, et al. Rebar graphene from functionalized boron nitride nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1): 532-538.
- [42] GUO C, ZHOU Y, SHI X, et al. Robust half-metallic ferromagnetism and curvature dependent magnetic coupling in fluorinated boron nitride nanotubes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(17): 12307-12311.

收稿日期: 2025-07-31; 录用日期: 2025-10-17

基金项目: 天津市教委高等教育科技发展基金 (2023KJ244)

通讯作者: 胡琦 (1990—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为微波吸收材料, 联系地址: 天津市津南区海河教育园区雅深路 2 号天津中德应用技术大学 (300350), E-mail: huqi@tsguas.edu.cn

(本文责编: 高 磊)