

Ni/RGO 复合材料的制备及其吸波性能的研究

白中义^{1,2} 郭晓琴^{1,2*} 赵彪^{1,2} 张锐^{1,2}

(1.郑州航空工业管理学院机电工程学院,郑州 450046;

2.河南省航空材料与应用技术重点实验室,郑州 450015)

摘 要 利用水热还原法在石墨烯(RGO)表面负载磁性金属 Ni 粒子,通过 XRD、FT-IR、拉曼、SEM 对其物相、形貌等进行表征分析。结果表明,通过水热原位还原法,直径约 100nm 的 Ni 粒子被均匀负载到 RGO 表面,成功制备了镍负载石墨烯(Ni/RGO)复合材料。利用矢量网络分析仪对其吸波性能进行检测,结果表明,样品 1(0.25mmolNi 负载 RGO)表现出了优异的吸波性能,在吸波涂层厚度为 4.5mm,吸波频率为 7.2GHz 时,最佳反射损耗为 -55.9dB,其有效吸波宽度为 5.8~9.2GHz。Ni/RGO 复合材料是一种很有前途的具有低密度、强吸收、宽频带、厚度薄的微波吸收材料。

关键词 石墨烯,原位还原法,Ni/RGO 复合材料

Preparation of Ni/RGO composite at room temperature and its excellent wave absorption property

Bai Zhongyi^{1,2} Guo Xiaoqin^{1,2} Zhao Biao^{1,2} Zhang Rui^{1,2}

(1.School of Mechatronics Engineering,Zhengzhou University of Aeronautics,

Zhengzhou 450046;2.Henan Key Laboratory of Aeronautical Materials and

Application Technology,Zhengzhou 450015)

Abstract Ni nanoparticles anchored on the reduced graphene oxide (RGO) composite were prepared by the hydrothermal in-situ reduction method. The phase and morphology of Ni/RGO composite were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that Ni nanoparticles with the diameter of 100nm were uniformly wrapped by RGO. The electromagnetic wave absorption property of RGO and Ni/RGO composites were investigated by the vector network analyzer. The sample 1(0.25mmol Ni load graphene) showed an excellent wave absorbing property. The best reflection loss was -55.9dB at 7.2GHz and the corresponding thickness is 4.5mm and the effective absorption bandwidth was 5.8 to 9.2GHz. Ni/RGO may be a promising microwave absorber with the characteristics of the low density, strong absorption, wide band and thin thickness.

Key words graphene oxide, in-situ reduction method, Ni/RGO composite

随着电子和信息技术的发展,在方便人们生活的同时,电磁辐射往往会对人类的身体和生存环境造成危害,形成电磁污染^[1]。因此,电磁波吸收材料的研究显得愈发重要。电磁波吸收材料不仅需要具有吸收能力强、吸收范围广的特性,还要具有质量轻、热稳定性和抗氧化能力强的特点^[2]。作为一种典型的磁性材料,Ni 粒子因其良好的磁性各向异性和吸波性能而被密切关注,但其良好的导电性会引起涡流损耗,不利于微波吸收。

石墨烯(RGO)是一种单层二维碳质材料,由 C

原子以 SP² 杂化键合而成^[3],其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环。2004 年,英国曼彻斯特大学 Novoselov 等^[4]用胶带机械剥离法分离高定向热解石墨首次制备得 RGO。目前 RGO 在储能材料、复合材料、导电薄膜等领域引发了一股研究热潮^[5-6]。RGO 具有一定的吸波性能,但其优异的导电性能,会引起涡流损耗和阻抗的不匹配性,致使 RGO 的吸波性能大大降低^[7]。因此,要提高 RGO 的吸波性能,最有效的方法是与磁性材料复合,以降低导电性,提高阻抗匹配性。

作者简介:白中义(1989-),男,助教,从事电磁屏蔽与吸波材料研究。

联系人:郭晓琴。

研究人员利用 Ni 粒子或含有 Ni 的化合物与 RGO 复合,制备出了具有良好吸波性能的复合材料^[8-9]。本研究利用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO),并采用水热原位还原法将 Ni 粒子负载到 RGO 表面,制备出镍负载石墨烯(Ni/RGO)复合材料。通过 XRD、FT-IR、拉曼、SEM 对其物相、形貌等进行表征,同时,利用矢量网络分析仪对其吸波性能进行检测。

1 实验部分

1.1 Ni/RGO 复合材料的制备

将 40mg 利用改进 Hummers 法制备的 GO 和 30mL 无水乙醇分别放入 4 个小烧杯中,搅拌 15min;分别加入 0.25、0.50、1.00 和 2.00mmol 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌 20min;接着分别加入 0.1mol NaOH,搅拌 20min;分别加入 4mL 水合肼,搅拌 20min 后将混合液倒入反应釜中,随后放入 180℃ 的干燥箱中,保温 12h;反应结束后,将沉淀物进行水洗、醇洗,离心过滤,真空干燥(60℃,12h)。将所得样品分别标记为:样品 1 [0.25mmol Ni/RGO (1)],样品 2 [0.50mmol Ni/RGO (2)],样品 3 [1.00mmol Ni/RGO (3)],样品 4 [2.00mmol Ni/RGO (4)]。

1.2 结构与表征

利用 X 射线衍射分析仪(XRD, XD-3 型,北京普析通用仪器有限责任公司, Cu K_α 辐射源,波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$)分析样品的晶体结构;使用场发射扫描电镜(FESEM, JSM-7001F 型,日本电子株式会社)观察样品的表面形貌和微观结构;利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, iS10, 美国 Nicolet 公司)分析材料的官能团;利用拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution, HORIBA Scientific, $\lambda = 532\text{nm}$)对样品的缺陷程度和结构进行分析;利用矢量网络分析仪(VNA, Agilent N5244A 型)探究 Ni/RGO 复合材料的吸波性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO 与 Ni/RGO 复合材料的 XRD 谱图。由图 1(a)可以看出,当石墨经高锰酸钾和浓硫酸氧化后,石墨的(002)面的衍射峰会逐渐减小,并且变弱,峰宽增加,直至消失,衍射峰的位置移至 9.2°附近,此峰即为 GO 的(001)面衍射峰。由图 1(b)、图 1(c)、图 1(d)、图 1(e)可知,当 GO、 Ni^{2+} 经

氢氧化钠、水合肼在高温高压下还原后,GO 的特征衍射峰消失,同时在 $2\theta = 44.3^\circ$ 、 51.7° 、 76.3° 出现 3 个新的衍射峰,并分别对应(111)、(200)、(220)晶面,由此可以判断出 GO 被还原,并得到面心立方 Ni (JCPDS no. 04-0850),即 Ni/RGO 复合材料被成功制备。各 Ni/RGO 复合材料中,随着 Ni 含量的增加,晶体结构的完整性增加,样品 1 表面的金属 Ni 颗粒在晶体结构上可能具有一定的缺陷,这将对微波吸收性能具有一定的促进作用。

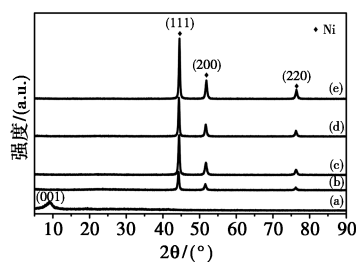


图 1 GO 与 Ni/RGO 复合材料的 XRD 谱图
[(a)GO; (b)Ni/RGO(1); (c)Ni/RGO(2); (d)Ni/RGO(3);
(e)Ni/RGO(4)]

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 GO 与 Ni/RGO 复合材料的红外光谱图。由图 2(a)可知,石墨经过氧化后,片层上插入了大量的悬挂键,新增了很多吸收峰,在 3442cm^{-1} 处为—OH(羟基)的伸缩振动峰, 1735cm^{-1} 代表着羧基上—C=O 的伸缩振动峰, 1400 、 1058 、 659cm^{-1} 振动峰分别代表羧基中的一OH 基团,—C—O 基团振动峰,醇或者酚中的一OH 基团,而 1624cm^{-1} 则是石墨中未被氧化的—C—C—骨架^[10-11]。图 2(b)、图 2(c)、图 2(d)和图 2(e)中 1577.6 、 1580.6 、 1578.3 、 1560cm^{-1} 振动峰均代表石墨中未被氧化的—C—C—骨架, 415 、 410 、 668.5cm^{-1} 则是由于金属 Ni 对 RGO 的激发作用产生的振动吸收峰^[10-11]。图 2(c)、图 2(d)和图 2(e)中出现的 2361.4 、 2361.3 、 2360.4cm^{-1} 吸收振动峰均代表 GO 中未被

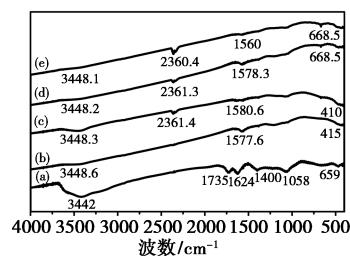


图 2 GO 与 Ni/RGO 复合材料的红外光谱图
[(a)GO; (b)Ni/RGO(1); (c)Ni/RGO(2); (d)Ni/RGO(3);
(e)Ni/RGO(4)]

还原的—C=C 基团。由此可以推断,石墨经氧化后片层之间插入了大量的含氧官能团,而经过还原后,含氧官能团在一定程度上被有效去除,而复合材料中残留的含氧官能团则能够有效降低复合材料的导电性能和流损耗,提高复合材料的吸波性能。

2.3 SEM 分析

图 3 为石墨、GO 与 Ni/RGO 复合材料的 SEM 图。从图 3(a)可以看出天然石墨呈碎片状分布,且片层较厚。从图 3(b)可以看出 GO 的片层间距较大,且在片层周围有明显的褶皱和毛边,这是羟基、羧基和环氧基等含氧官能团的引入的结果。图 3(c)、图 3(d)、图 3(e)和图 3(f)中的 Ni 颗粒附着在 RGO 表面,或者被 RGO 包裹,且分散程度,形貌特征及尺寸均匀性不一。图 3(c)样品 1 中的 Ni 颗粒被 RGO 均匀包覆,这样有利于阻止 Ni 颗粒的团聚,使其达到较好的分散性,而良好的分散性在一定程度上增强材料的微波吸收性能。同时,样品 1 中的 Ni 粒子的尺寸较小(约为 100nm),较小的颗粒尺寸可以很好地抑制金属 Ni 产生的涡流效应^[12],并对材料的吸波性能有一定的促进作用。

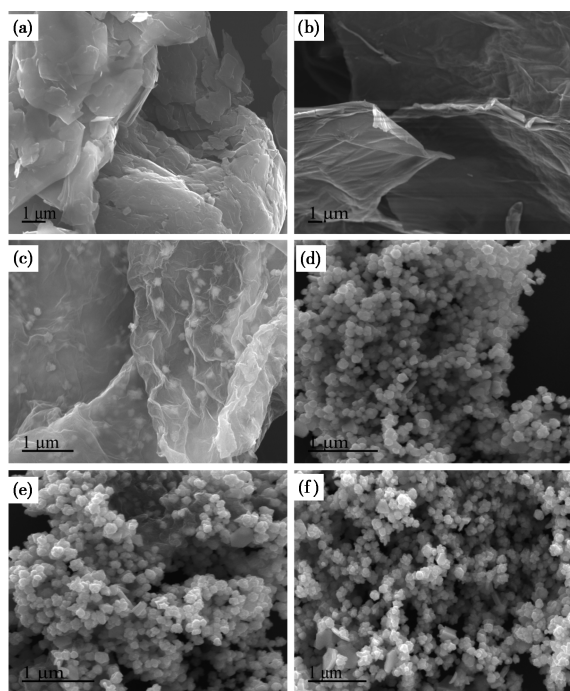


图 3 石墨、GO 与 Ni/RGO 复合材料的 SEM 图
[(a)天然石墨;(b)GO;(c)Ni/RGO(1);(d)Ni/RGO(2);
(e)Ni/RGO(3);(f)Ni/RGO(4)]

2.4 拉曼分析

图 4 为 GO 与 Ni/RGO 复合材料的拉曼光谱图。拉曼光谱中存在两个特征峰,分别是 D 吸收峰和 G 吸收峰。碳质材料的拉曼光谱特征峰为

1605 cm^{-1} 的 G 峰和 1350 cm^{-1} 的 D 峰。D 峰由结构缺陷或无序诱导双共振拉曼散射产生,与 A_{1g} 对称 k 点声子的呼吸模相关。G 峰由碳环或长链中 SP^2 原子对的拉伸运动产生,与 SP^2 杂化的碳原子的 E_{2g} 拉曼活性模相关。 I_D/I_G 的值则用来表示碳质材料的无序度和缺陷程度^[12]。GO 和不同量 Ni 负载 RGO 的 I_D/I_G 强度分别为 0.93、1.111、1.063、1.056、1.034,因此,GO 经水合肼还原后,材料的无序度和缺陷增加,在各样品中,样品 1 的无序度和缺陷最大,而材料本身的结构缺陷及无序度对材料的吸波性能具有一定的促进作用。

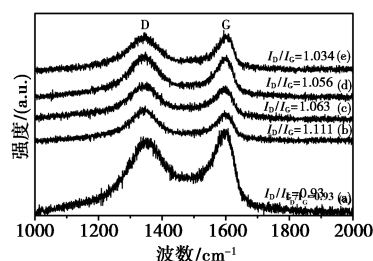


图 4 GO 与 Ni/RGO 复合材料的拉曼光谱图
[(a)GO;(b)Ni/RGO(1);(c)Ni/RGO(2);(d)Ni/RGO(3);
(e)Ni/RGO(4)]

2.5 吸波性能分析

利用矢量网络分析仪对 Ni/RGO 复合材料进行吸波性能测试。复介电常数用 $\epsilon(\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'')$ 表示,其实部 ϵ' 表示储存电能的能力,虚部 ϵ'' 表示消耗电能的能力^[13-14]。复磁导率用 $\mu(\mu_r = \mu' - j\mu'')$ 表示,其实部 μ' 表示储存磁能的能力,虚部 μ'' 表示消耗磁能的能力^[13-14]。

图 5(a)和图 5(b)分别表示 Ni/RGO 复合材料的复介电常数实部和虚部。各 Ni/RGO 复合材料的 ϵ' 和 ϵ'' 出现了一定的变化。在 1.0~18.0GHz 频率范围内, ϵ' 和 ϵ'' 值随着 Ni 含量的增加而减少。样品 1 具有最高的 ϵ' 、 ϵ'' 值,这表明样品 1 具有最好的能量储存,极化能力和介电损耗能力。图 5(c)和图 5(d)分别表示样品的复磁导率实部和虚部。由图可知,各 Ni/RGO 复合材料的 μ' 和 μ'' 随着频率的变化表现出相同的变化趋势。特别地,各 Ni/RGO 复合材料样品的 μ' 值,在 10.4GHz、15.0GHz 附近出现波峰,且样品 1 具有较高的 μ' 值,此现象可能与样品中的 RGO 存在的缺陷及未被还原的官能团有关。对于 μ'' ,RGO 的 μ'' 值在 -0.03 附近出现微小的波动,而负值的出现导致 RGO 具有较小的磁损耗。各 Ni/RGO 复合材料样品的 μ'' 值,在 4.0~8.0GHz 范围内出现宽谐振峰,且在 5.1、11.2、

16.2GHz 附近出现多重峰值。宽谐振峰的出现与金属 Ni 的自然共振有关,而其他频率范围的多重谐振峰则是由于高频下交换共振造成的。因此, Ni/RGO 复合材料是一种介电损耗与磁损耗共同作用的吸波材料,介电损耗对其吸波性能的影响相对比较大。

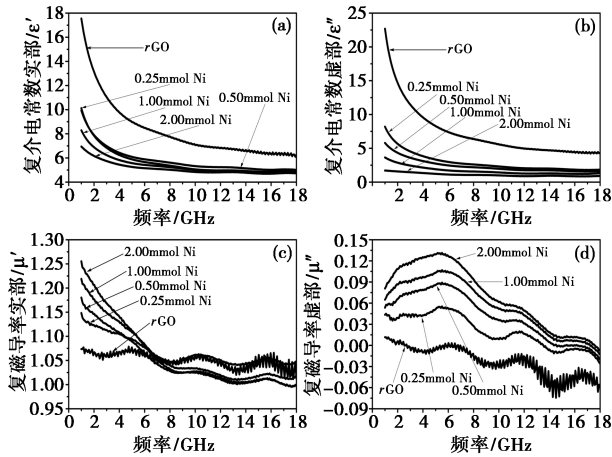


图5 Ni/RGO 复合材料的电磁参数

[(a) 复介电常数实部(ϵ'); (b) 复介电常数虚部(ϵ'');
(c) 复磁导率实部(μ'); (d) 复磁导率虚部(μ'')]

材料的吸波性能由材料的反射损耗值直观反映,图6为 Ni/RGO 复合材料的吸波性能图。通常认为,吸波材料在 $RL = -10\text{dB}$ 代表了 90% 电磁波的吸收,其是衡量吸波材料性能的分界点。基于测量的复介电常数和复磁导率,在给定吸收材料厚度和频率的情况下,根据传输线理论,材料的电磁吸收性能可以由式(1)和式(2)计算得到^[15-16]。

$$RL = 20\log_{10} |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (1)$$

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

式中, Z_0 为自由空间阻抗, Ω ; Z_{in} 为输入特性阻抗, Ω ; c 为光速, m/s ; ϵ_r 为复介电常数, μ_r 为复磁导率, 为频率, Hz ; d 为吸波层的厚度, mm 。

图6(a)、图6(b)、图6(c)、图6(d)、图6(e)分别描述了 RGO 及各 Ni/RGO 复合材料在不同吸波层厚度下的反射损耗值及吸波宽度。从图中可以看出,吸波层厚度对样品的最小反射损耗值有一定的影响,最小反射损耗峰随着吸波层厚度的增大向低频范围移动。由图6(b)可知,样品1在 d 为 4.5mm 为 7.2GHz , $RL_{\min}$ 为 -55.9dB , 有效吸波宽度 ($RL < -10\text{dB}$ 对应的吸波频段代表着有效吸波频段) 为 $5.8 \sim 9.2\text{GHz}$ 。由于样品1的反射损耗值小,吸波层厚度薄,有效吸波频率宽,因而具有较好的吸波性能。

从图6还可以看出,各材料在吸波性能上存在着一定的差异。由于 RGO 的介电常数较大,引起涡流损耗和不良的阻抗匹配性致使其吸波性能较差。各 Ni/RGO 复合材料样品之间,样品1表现出了优异的吸波性能。一方面,由于样品1表面负载的金属 Ni 颗粒在晶体结构上存在一定程度的缺陷,在电磁场的诱导激发下,这些缺陷可以引发一定的极化,成为极化的中心,从而引起电磁损耗。另一方面,由于样品1表面所负载的金属 Ni 颗粒尺寸均匀,且尺寸比较小(尺寸效应),能够有效地抑制金属 Ni 产生的涡流效应,增大电磁损耗,对其吸波性能有一定的促进作用。此外,通过拉曼光谱分析结果可以推测,由于样品1本身具有很大程度的缺陷,这些缺陷在外界电磁场的作用下能够引起极化弛豫现象,对样品自身的吸波性能具有很好的促进作用。

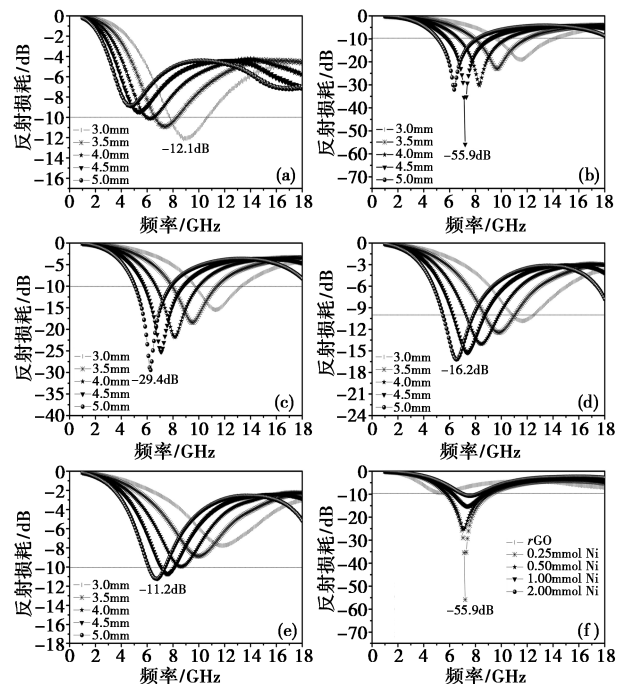


图6 Ni/RGO 复合材料的吸波性能图

[(a) RGO; (b) Ni/RGO(1); (c) Ni/RGO(2); (d) Ni/RGO(3);
(e) Ni/RGO(4); (f) RGO 及各复合材料在 $d = 4.5\text{mm}$ 时的
吸波性能]

3 结论

(1) 金属 Ni 颗粒的引入改善了复合材料的阻抗匹配性,提高了材料的吸波性能。(2) 金属 Ni 的颗粒尺寸、分散性、结晶度对材料的吸波性能有一定的影响。(3) 复合材料本身的缺陷和悬挂键在外界电磁场的作用下,能够引起极化弛豫现象,对材料的吸波性能有一定的促进作用。样品1表现出了优异的

吸波性能,在吸波涂层厚度为 4.5mm,吸波频率为 7.2GHz 时,最佳反射损耗达到 -55.9dB,有效吸波宽度为 5.8~9.2GHz。因此,Ni/RGO 复合材料是一种具有低密度、强吸收、宽频带、厚度薄的吸波材料。

参考文献

- [1] Chandrasekaran S, Ramanathan S, Basak T. Microwave material processing—a review[J]. Aiche Journal, 2012, 58(2): 330-363.
- [2] Tong Guoxiu, Liu Fangting, Wu Wenhua, et al. Rambutan-like Ni/MWCNT heterostructures: easy synthesis, formation mechanism, and controlled static magnetic and microwave electromagnetic characteristics[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(20): 7373-7382.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7035): 197-200.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [5] Vivekchand S R C, Rout C S, Subrahmanyam K S, et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Chemistry Science, 2008, 120(1): 9-13.
- [6] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [7] Guo Junling, Wang Xiaoling, Miao Penglong, et al. One-step seeding growth of controllable Ag@Ni core-shell nanoparticles on skin collagen fiber with introduction of plant tannin and their application in high-performance microwave absorption[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(24): 11933-11942.
- [8] Chen Tingting, Deng Fang, Zhu Jia, et al. Hexagonal and cubic Ni nanocrystals grown on graphene: phase-controlled synthe-

sis, characterization and their enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(30): 15190-15197.

- [9] Zhu Zetao, Sun Xin, Li Guoxian, et al. Microwave-assisted synthesis of graphene-Ni composites with enhanced microwave absorption properties in Ku-band[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 95-103.
- [10] Zhu Zetao, Sun Xin, Xue Hairong, et al. Graphene-carbonyl iron cross-linked composites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 32(2): 6582-6591.
- [11] Sun Xin, He Jianping, Li Guoxian, et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(4): 765-777.
- [12] Yan De, Cheng Shuang, Zhuo Renfu, et al. Nanoparticles and 3D sponge-like porous networks of manganese oxides and their microwave absorption properties [J]. Nanotechnology, 2009, 20(10): 105706.
- [13] Sun Genban, Dong Bingxiang, Cao Minhua, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(6): 1587-1593.
- [14] Zhao Biao, Shao Gang, Fan Bingbing, et al. Facile synthesis of crumpled ZnS net-wrapped Ni walnut spheres with enhanced microwave absorption properties[J]. RSC Advances, 2015(5): 9806-9814.
- [15] Wang Zhijiang, Wu Lina, Zhou Jigang, et al. Magnetite nanocrystals on multiwalled carbon nanotubes as a synergistic microwave absorber[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10): 5446-5452.
- [16] Zhao Biao, Shao Gang, Fan Bingbing, et al. Synthesis of flower-like CuS hollow microspheres based on nanoflakes self-assembly and their microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(19): 10345-10352.

收稿日期: 2016-05-11

(上接第 141 页)

- [5] Hyon S H, Cha W I, Ikada Y. Preparation of transparent poly (vinyl alcohol) hydrogel[J]. Polymer Bulletin, 1989, 22(2): 119-122.
- [6] Strawhecker K E, Manias E. Structure and properties of poly (vinyl alcohol)/ Na^+ montmorillonite nanocomposites [J]. Chemical of Materials, 2000, 12(10): 2943-2949.
- [7] 夏承龙, 贾永忠, 高峰, 等. 硅酸镁锂的人工合成及有机改性研究进展[J]. 盐湖研究, 2010, 18(1): 58-63.
- [8] Manikandan D, Divakar D, Sivakumar T. Utilization of clay minerals for developing Pt nanoparticles and their catalytic activity in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(11): 1781-1786.
- [9] Phohtitontimongkol T, Siebers N, Sukpirom Nipaka, et al. Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for $\text{Hg}(\text{II})$ ions adsorption from aqueous solution[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(3/4): 343-349.
- [10] Velasco J I, Antunes M, Ayyad O, et al. Foams based on low density polyethylene/hectorite nanocomposites: thermal sta-

bility and thermomechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1658-1667.

- [11] 张奉民, 余华光, 胡博然. 聚乙烯醇醇解度测定的定量核磁共振技术研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(9): 78-81.
- [12] Bandyopadhyay A, De S M, Bhowmick A. Poly (vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis and properties[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(19): 5233-5241.
- [13] Nair S H, Pawar K C, Jog J P, et al. Swelling and mechanical behavior of modified poly (vinyl alcohol)/laponite nanocomposite membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(5): 2896-2903.
- [14] Strawhecker K E, Manias E. AFM of poly(vinyl alcohol) crystals next to an inorganic surface[J]. Macromolecules, 2001, 34(24): 8475-8482.
- [15] 刘桂超, 龙门, 宋野, 等. 纳米蒙脱土含量对聚乙烯醇基纳米复合膜包装性能的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 216-222.

收稿日期: 2016-12-02

修稿日期: 2018-01-04