

石墨烯-镍纳米复合材料的辐射制备 及其电磁行为研究

张有为¹ 马慧玲^{2*} 刘平桂¹ 赫丽华¹ 罗 文¹ 单明正¹

(1.北京航空材料研究院,隐身材料科技重点实验室,北京 100095;

2.北京服装学院,材料科学与工程学院,北京市服装材料研究开发与评价重点实验室,北京 100029)

摘 要 通过伽马辐射技术实现氧化石墨烯的辐射还原和 Ni 纳米粒子的负载,制备出石墨烯-镍(RGO-Ni)纳米复合材料。通过透射电镜对不同氧化石墨烯和镍盐比例下制备的 RGO-Ni 纳米复合材料的形貌进行分析。电磁结果显示,负载 Ni 纳米粒子后,复合材料的电损耗和磁损耗提高。反射率计算结果表明,RGO-Ni-1 在厚度 2mm、频率 7GHz 时达到最大的反射损耗-21.98dB。

关键词 石墨烯,纳米粒子,吸波,伽马辐射

Radiation-induced preparation and electromagnetic absorption of graphene-nickel nanocomposite

Zhang Youwei¹ Ma Huiling² Liu Pinggui¹ He Lihua¹ Luo Wen¹ Shan Mingzheng¹

(1.Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Stealth Materials,Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,Department of Materials Science & Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,Beijing 100029)

Abstract The reduction of graphene oxide and the load of nickel nanoparticles were realized by gamma ray irradiation and the reduced graphene oxide-nickel (RGO-Ni) nanocomposites were prepared.The surface morphology of obtained products was studied by transmission electron microscopy.The electromagnetic performances of graphene oxide and RGO-Ni were characterized.The results indicated that the electrical loss and magnetic loss of RGO-Ni were improved after the load of Ni nanoparticles.The minimal reflection loss was up to -21.98dB for Ni-RGO-1 with a thickness of 2mm at 7GHz.

Key words graphene,nanoparticle,wave absorbing,gamma ray irradiation

高隐身性能已成为先进武器装备的主要战技指标,随着科学技术的发展,如何实现低频、宽带、高效、全方位隐身技术是未来武器装备隐身的需求,受到了世界各国的重视。作为隐身技术研究的重要内容,隐身材料是航空、航天、陆战、舰船等武器装备实现隐身所需的共性关键技术,而相对于其他武器装备,苛刻的航空背景需求使得航空用隐身材料成为隐身材料研究的制高点,航空隐身性能的高低也是衡量一个国家是否掌握先进隐身技术的指标。隐身材料既可协同外形隐身技术锦上添花,也可在不改变武器装备外形、气动特性的前提下直接应用于飞机、导弹等目标,是实现武器装备隐身化的物质基础

和技术先导,受到了世界各国的重视。为满足未来战场应用需求,吸波材料应兼具多频谱隐身、环境适应、耐高温、抗冲击、抗核辐射、耐海洋气候等多种功能特性。传统的吸波材料很难满足以上需求,因此探索各种新型吸波材料,研究新的吸波机理,是目前该领域的研究热点和重点。

石墨烯是一种新型的碳材料,其独特的孔壁及单原子层的二维结构,使得其具有质量轻、比表面积大、导电性好、高的介电常数等性质,在吸波材料领域有非常好的应用前景^[1-2]。但由于石墨烯仅具有介电损耗特性,吸波机制单一,因此,单一石墨烯对电磁波总体衰减效果仍然相对较小。通过在石墨烯

基金项目:自然科学基金青年基金(11505011,11405168)

作者简介:张有为(1985-),男,博士,工程师,研究方向为石墨烯纳米复合材料的辐射制备。

联系人:马慧玲。

上负载铁磁性金属纳米粒子,如 Fe_3O_4 ^[3-4]、 Ni ^[5-6] 和 NiCoP ^[7] 等,可以极大地提高石墨烯基复合材料的磁损耗,增加其吸波性能。目前制备石墨烯-磁性金属纳米复合材料的方法主要有水热法^[8]、电化学法^[9]、共沉淀法^[10]等。与其他方法相比,伽马辐射还原技术具有操作简单、室温下可控进行、无还原剂添加等优点,在制备功能化石墨烯和石墨烯纳米复合材料方面具有极大的优势。本研究通过伽马辐射技术实现镍离子与氧化石墨烯(GO)的同步还原,制备出镍纳米粒子负载的石墨烯纳米复合材料,并研究了材料的形貌以及在不同频率下的电磁参数和吸波性能。

1 实验部分

1.1 试剂

天然鳞片石墨,青岛天和石墨有限公司;硝酸钠,北京化工厂;高锰酸钾,国药集团化学试剂有限公司;双氧水(H_2O_2 , 30%),国药集团化学试剂有限公司;六水合硫酸镍,山西西龙化工公司;氢氧化钠,北京化工厂。所用试剂均为分析纯。

1.2 氧化石墨的制备

氧化石墨是采用改进的 Hummers 法制备得到的。依次称取 5g 天然石墨、2.5g 硝酸钠加入到 120mL 浓硫酸中,冰水浴中搅拌,待体系温度降至 0℃。随后向体系缓慢加入 15g 高锰酸钾,冰水浴中搅拌 20min 后,升温至 35℃,反应 6h。向瓶中滴加 200mL 去离子水,升温至 98℃,反应 30min。反应结束后依次向溶液中加入 1000mL 去离子水和 20mL 双氧水,静置 12h 后过滤,依次用 500mL 5% 的盐酸、去离子水洗涤至滤液呈中性后放于真空烘箱 60℃ 下干燥 24h。

1.3 RGO-Ni 的辐射制备

称取 100mg 氧化石墨加入到 100mL 去离子水中,超声(600W)处理 1h,使氧化石墨充分剥离,得到均匀分散的 GO 溶液。称取一定质量的六水合硫酸镍,溶解到 20mL 去离子水中,随后将硫酸镍溶液和 GO 溶液混合,搅拌 10min 后,用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液调节体系 pH 至 11,将溶液转移至玻璃试管中,通氩气 30min 后封管辐照,吸收剂量 150kGy,剂量率 150Gy/min。辐照后的样品用 0.2 μm 的聚丙烯膜过滤,并依次用去离子水、乙醇各洗涤 3 次。样品在 60℃ 下真空干燥 24h。将产物按照 GO 和六水合硫酸镍加入量的质量比 1:1、2:3、1:2 分别命名为 RGO-Ni-1、RGO-Ni-2 和 RGO-Ni-3。

1.4 表征方法

采用透射电子显微镜(JEM 2100,日本 JEOL 公司)对金属纳米粒子在还原的 GO 片层表面的分布形貌进行观察。将制备的 RGO-Ni 复合材料与石蜡以质量比 2:8 制备出同轴圆环,参照国家军用标准 GJB 2038—94,利用网络矢量分析仪(HP 8722ES,美国 Agilent 科技公司)对其进行测试,得到相关的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 RGO-Ni 表面形貌

水在伽马射线辐照作用下产生还原性的水化电子,水化电子可以将 GO 还原为石墨烯,也可将溶液中的金属离子还原为相应的金属纳米粒子。与化学方法相似,金属纳米粒子在石墨烯表面的形貌及分布情况与金属盐的浓度有直接关系。图 1 为在不同 Ni 与 GO 质量比例下制备得到的 RGO-Ni 纳米复合材料的 TEM 图。从图中可以看出,当体系中 Ni 含量相对较少时,复合材料中 Ni 纳米粒子的粒径尺寸较小(不超过 20nm),在 RGO 表面分布也很均匀,仅有少量团聚。随着 Ni 盐浓度的增加,生成的 Ni 纳米粒子粒径尺寸逐渐增加,并且团聚现象逐渐严重,其中 RGO-Ni-3 上的 Ni 纳米粒子基本上都团聚在一起。

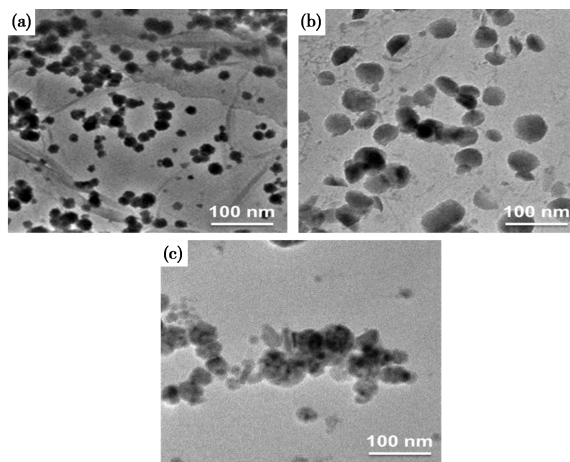


图 1 RGO-Ni 的 TEM 图

[(a) RGO-Ni-1; (b) RGO-Ni-2; (c) RGO-Ni-3]

2.2 RGO-Ni 的电磁性能

材料的复介电常数和相对磁导率的实部 ϵ' 和 μ' 主要体现材料对电磁波的能量存储性能,而其虚部 ϵ'' 和 μ'' 承担着对电磁波的吸收功能,引起能量损耗。由于 RGO-Ni-3 中 Ni 纳米粒子严重的团聚会影响材料的磁性能,因此后面讨论中选择 RGO-Ni-

1 和 RGO-Ni-2 作为研究对象。图 2 为 GO、RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的电磁参数。GO 的介电常数实部在 2.4 左右,介电常数虚部在 0.1 以下,磁导率实部在 1 左右,磁导率虚部在 0.1 以下,说明 GO 的介电损耗性能较差,且基本无磁性。负载 Ni 纳米粒子后,复合材料的 ϵ' 大幅提高,在 1~18GHz 范围内,RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的 ϵ' 随着频率的增加而下降,呈现出介电频散特性。 ϵ'' 在 6~16 之间变化,在 12GHz 后有明显上升,这是由于频率较高时,电介质极化速度落后于电场变化速度,使得其极化强度滞后于外加电场强度,材料的 ϵ' 下降,产生较强的介电损耗,导致 ϵ'' 升高。RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的 ϵ' 和 ϵ'' 随频率的变化曲线体现出导电性能好的材料常具有的谐振吸波的机制,说明 GO 经辐射还原后,共轭结构得到恢复,导电性能提高。RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 μ'' 均高于 GO,这主要是石墨烯表面沉积大量的铁磁性 Ni 纳米粒子造成的。

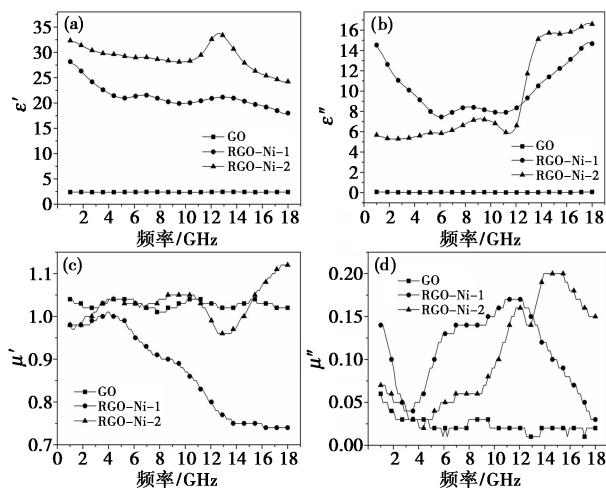


图 2 GO、RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 在 1~18GHz 范围内的介电常数与磁导率

为了进一步表征材料的电磁损耗性能,分别计算其介电损耗因子 $\tan\delta_\epsilon$ ($\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$) 及磁损耗因子 $\tan\delta_\mu$ ($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$),结果如图 3 所示。GO 的 $\tan\delta_\epsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 都很小,负载 Ni 纳米粒子后,复合材料的 $\tan\delta_\epsilon$ 和 $\tan\delta_\mu$ 都升高。其中 $\tan\delta_\epsilon$ 在 0.2~0.8 之间、 $\tan\delta_\mu$ 在 0.02~0.20 之间变化。材料的 $\tan\delta_\epsilon$ 比 $\tan\delta_\mu$ 高,推断 RGO-Ni 仍是以介电损耗为主的材料。这可能是 Ni 纳米粒子增强了不同介质之间的界面极化,从而引起介电损耗的增大。此外,材料磁损耗因子较低,也可能与复合材料中 Ni 纳米粒子的含量及测试试样中复合材料的含量(20%)较低有关。

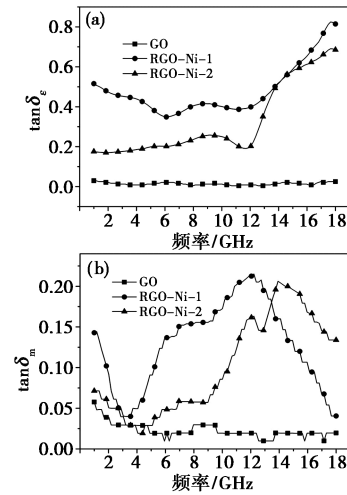


图 3 GO、RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 介电损耗因子(a)及磁损耗因子(b)与频率之间的关系

材料的电磁波吸收特性可以用反射损耗(RL)来表达。根据电磁理论,对单层组成的电磁波吸收材料,电磁波垂直入射样品时,材料的反射损耗 RL 可以通过式(1)及式(2)计算。

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

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

式中, Z_{in} 为标准输入阻抗; d 为吸波材料的厚度,m; f 为电磁波频率,Hz; c 为电磁波在自由空间里的传播速度,m/s。

图 4 为经过理论计算后得到的 RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 在不同厚度下反射损耗与频率的关系曲线。RGO-Ni-1 在厚度 4mm,频率 4GHz 时达到最大的反射损耗 -11.01dB,RGO-Ni-1 在厚度 2mm,频率 7GHz 时达到最大的反射损耗 -21.98dB。此外,从图 4 中也可以看出,RGO-Ni-1 在宽频条件下

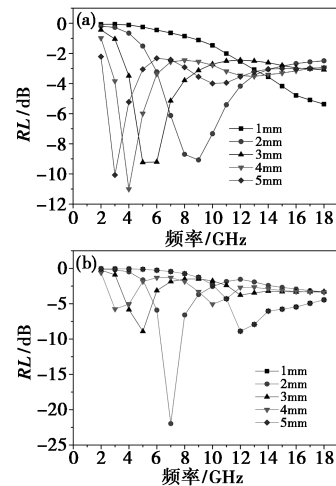


图 4 RGO-Ni-1(a)和 RGO-Ni-2(b)在不同厚度下的反射损耗-频率曲线图

对电磁波吸收性能更好。

通过德拜弛豫模型对材料的吸波性能进行分析。对于完美的德拜弛豫模型, ϵ' 和 ϵ'' 的曲线应为一个半圆, 也叫作 Cole-Cole 半圆。一个半圆对应一种德拜弛豫机制。图 5 是 RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的德拜弛豫模型曲线。可以看出, RGO-Ni-1 的曲线有两个半圆片段, 而 RGO-Ni-2 的曲线中只有一个较大的半圆。说明 RGO-Ni-1 存在多种德拜弛豫机制, 而 RGO-Ni-2 则只有一种德拜弛豫机制。这可能是由于 RGO-Ni-1 中 Ni 纳米粒子颗粒更小, 且发生了部分团聚, 发生多种介电极化造成的(如 RGO-Ni 界面极化、Ni-Ni 界面极化、RGO 之间的界面极化等)。通常来说, 德拜弛豫的机制数量越多, 吸波材料在宽频条件下对电磁波的吸收性能更好, 这也与 RGO-Ni-1 的理论反射损耗曲线一致。

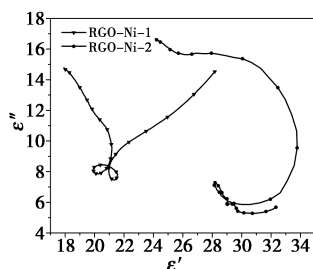


图 5 RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的德拜弛豫模型曲线图

当电磁波入射吸波材料时, 若吸波材料的阻抗 Z 与自由空间的阻抗 Z_0 相同, 电磁波可以全部进入到材料内部而不在表面发生反射, 从而有利于材料对电磁波的吸收。阻抗 Z 的计算如式(3):

$$\frac{Z}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(rd) \approx \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (3)$$

对 RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的阻抗进行计算, 得到两种材料的阻抗-频率曲线(图 6)。两种材料的阻抗在 0.17~0.21 之间变化。在 15GHz 以下, RGO-Ni-1 的阻抗匹配性比 RGO-Ni-2 要好, 在 15GHz 以上, RGO-Ni-2 的阻抗匹配性要高于 RGO-Ni-1。

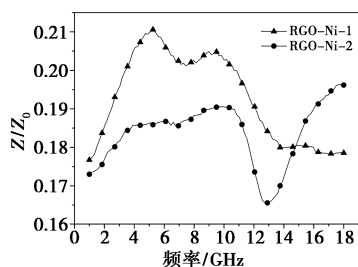


图 6 RGO-Ni-1 和 RGO-Ni-2 的阻抗-频率曲线图

3 结论

(1)通过伽马辐射方法实现了 GO 的还原和 Ni

纳米粒子的负载, 制备出 RGO-Ni 纳米复合材料。

(2)电磁参数测试结果表明, 负载 Ni 纳米粒子后, RGO-Ni 的电磁性能优于 GO。

(3)反射率计算结果表明, RGO-Ni-1 在厚度 4mm, 频率 4GHz 时达到最大反射损耗 -11.01dB, RGO-Ni-1 在厚度 2mm, 频率 7GHz 时达到最大的反射损耗 -21.98dB。RGO-Ni-1 在宽频条件下的吸波性能更好, 这可能是材料具有多种德拜弛豫机制的结果。

参考文献

- [1] Chen Tingting, Deng Fang, Zhu Jia, et al. Hexagonal and cubic Ni nanocrystals grown on graphene: phase-controlled synthesis, characterization and their enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(30): 15190-15197.
- [2] Liu Meng, Lv Guocheng, Chen Guangyi, et al. Synthesis of Cu and Ni chalcogenides and evaluation of their properties for electromagnetic wave absorption[J]. RSC Advances, 2016, 6(104): 102472-102481.
- [3] Ding Yi, Zhang Long, Liao Qingliang, et al. Electromagnetic wave absorption in reduced graphene oxide functionalized with Fe₃O₄/Fe nanorings[J]. Nano Research, 2016, 9(7): 2018-2025.
- [4] Qu Bin, Zhu Chunling, Li Chunyan, et al. Coupling hollow Fe₃O₄-Fe nanoparticles with graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbing material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 3730-3735.
- [5] Wang Xiaoxia, Dong Lifeng, Zhang Baoqin, et al. Controlled growth of Cu-Ni nanowires and nanospheres for enhanced microwave absorption properties[J]. Nanotechnology, 2016, 27(12): 125602.
- [6] Wang Yan, Wu Xinming, Zhang Wenzhi, et al. Facile synthesis of Ni/PANI/RGO composites and their excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. Synthetic Metals, 2015, 210: 165-170.
- [7] Ye Weichun, Fu Jiajia, Wang Qin, et al. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 395: 147-151.
- [8] Chen Xi'an, Chen Xiaohua, Zhang Fengqia, et al. One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/carbon nanotube/alpha-Ni(OH)₂ composites for high performance electrochemical supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 555-561.
- [9] Jiang Kyle, Li Jiran, Liu Jian. Electrochemical codeposition of graphene platelets and nickel for improved corrosion resistant properties[J]. RSC Advances, 2014, 4(68): 36245-36252.
- [10] Chen Xu, Long Conglai, Lin Changpeng, et al. Al and Co codoped alpha-Ni(OH)₂/graphene hybrid materials with high electrochemical performances for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2014, 137: 352-358.

收稿日期: 2017-05-08