

链状核壳 Ni@Cu/RGO 复合材料的制备及其吸波性能研究

梁鹿阳 郭晓琴* 白中义 刘子轩 董陈江 胥伟力

(郑州航空工业管理学院机电工程学院, 郑州 450046)

摘要 采用简单的溶液原位还原法,成功制得链状核壳镍包覆铜负载还原氧化石墨烯(Ni@Cu/RGO)复合材料。利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、拉曼光谱仪(Raman)和透射电镜(TEM)等对其形貌、结构、物化性质进行表征,同时还对Ni@Cu/RGO复合材料的形成机理进行了研究。结果表明,核壳镍包覆铜(Ni@Cu)为链状核壳结构,且均匀地负载于还原氧化石墨烯(RGO)上。利用矢量网络分析仪(VNA)对其吸波性能进行测试,Ni@Cu/RGO复合材料表现出优异的吸波性能,在Ni@Cu/RGO厚度为2.5mm,吸波频率为9.3GHz条件下,最小反射损耗可达-38.36dB。这种优良的吸波性能主要得益于更多的界面极化、自然共振、多重反射等因素。

关键词 电磁吸波, Ni@Cu/RGO 复合材料, 石墨烯

Preparation of core-shell Ni@Cu nano-chain loaded on reduced RGO and their wave absorption

Liang Luyang Guo Xiaoqin Bai Zhongyi Liu Zixuan Dong Chenjiang Xu Weili

(School of Mechatronics Engineering, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450046)

Abstract The core-shell structure Ni@Cu/reduced graphene oxide(RGO) composites with nano-chains were successfully prepared via simple solution in-situ reduction. The morphology, structure and physicochemical properties of composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman and TEM. The formation mechanism of Ni@Cu/RGO was studied in detail. The results showed that the chain-like Ni@Cu with core-shell structure was uniformly loaded on graphene. The wave absorption performance was tested by Agilent VNA. The composites showed excellent absorbing performance when the absorbing thickness was 2.5mm and the absorption frequency was 9.3GHz, the minimum reflection loss (RLmin) was -38.36dB. This excellent absorption performance was mainly due to more interface polarization, natural resonance and multiple reflection.

Key words microwave absorption, Ni@Cu/RGO composite, graphene oxide

电磁波吸收材料是关乎武器装备战场突防和生存能力以及生活中防止电磁波污染,保护人类身体健康的关键材料。优异的电磁波吸收材料不仅必须符合强吸收的要求,而且还要求材料具有厚度薄、吸波频带宽、抗氧化和耐腐蚀等特点^[1]。

Huang等^[2]对纳米片状镍(Ni)的电磁吸波性能进行了深入的研究,这种材料的最佳电磁吸收性能为-31dB。Wang等^[3]研究了各种尺寸和形貌Ni的电磁波吸收性能,研究表明海胆状的Ni链电磁吸波能力最强。Zhao等^[4]通过简单的还原法合

成了一种新型的树枝状铜(Cu)/Ni(Cu@Ni)复合材料,厚度仅为1.4mm的条件下,在14.9GHz的最小反射损耗达到-21.1dB。Zhang等^[5]对纳米棒状核壳Ni@Cu的制备,形成机理以及其磁性能进行了研究,结果表明Ni@Cu是一种有前景的新材料。

本研究采用改善的Hummers法制备氧化石墨,并且利用简单的溶液原位还原法将核壳结构的双金属粒子链核壳镍包覆铜(Ni@Cu)负载到还原氧化石墨烯(RGO)表面,制得Ni@Cu/RGO复合材料。这种集结构、功能于一体的Ni@Cu/RGO复

基金项目:2017年河南省高校科技创新团队基金(17IRTSTHN005);2017年郑州航院研究生教育创新基金(2016CX016);郑州航院大学生科技创新基金(Y2016L12)

作者简介:梁鹿阳(1993-),男,硕士,从事电磁屏蔽与吸波材料研究。

联系人:郭晓琴(1972-),女,博士,教授。

合材料中磁性粒子 Ni@Cu 的磁损耗与石墨烯的介电损耗所形成的多级协同吸波效应以及更多的界面效应有利于电磁波被最大化的损耗。同时,由于石墨烯与 Ni@Cu 复合物形成的三明治结构更加有利于电子的传送和转化热的耗散。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨,实验室采用改良的 Hummers 法制得;氢氧化钠(NaOH)、水合肼、乙二胺(EDA)、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-100 型),上海凌科实业发展有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;恒温水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD,Empyrean 型),荷兰 PANalytical 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-IT100 型),日本电子株式会社;透射电子显微镜(TEM,H7650 型),日本日立公司;显微拉曼光谱仪(LabRaman-IB 型),法国 Dilor 公司。

1.2 样品的制备

取 3 个 100mL 烧杯,分别标记为烧杯 1、烧杯 2、烧杯 3。

在烧杯 1 中加入氧化石墨 7mL(5.7mg/mL)溶解于 40mL 去离子水中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 20min,使氧化石墨溶解均匀;之后加入 5g NaOH 并持续搅拌 10min;然后加入 5mL 水合肼并搅拌 20min;混合均匀后将溶液采用聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-100 型,上海凌科实业发展有限公司)在 140℃ 保温 6h,最后在水洗和醇洗后,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)对样品进行离心,采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)对样品进行干燥,即制得 RGO。

在烧杯 2 中分别将等量 0.1mL(0.5mol/L)的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入冷却好的 30mL(7mol/L)的 NaOH 溶液中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌 20min,然后加入 0.5mL 乙二胺搅拌 10min,之后再加水合肼溶液 0.25mL 并搅拌 10min,待混合均匀后移入反应容器,采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申

顺生物科技有限公司)80℃ 保温 1h,对所得产物洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)烘干,即制得链状核壳 Ni@Cu 复合物。

在烧杯 3 中加入 0.52mL(5.7mg/mL)氧化石墨并重复烧杯 2 的操作,得到的产物进行水洗和醇洗干燥收集,即制得链状核壳 Ni@Cu/RGO 复合物。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,Empyrean 型,荷兰 PANalytical 公司)对样品的物质组成和晶体结构进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-IT100 型,日本电子株式会社)观察样品的形貌。采用透射电子显微镜(TEM,H7650 型,日本日立公司)观察样品的结构。采用显微拉曼光谱仪(LabRaman-IB 型,法国 Dilor 公司)对样品进行拉曼光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

RGO(a)、Ni@Cu(b)和 Ni@Cu/RGO(c)的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,RGO 在 $2\theta = 25.4^\circ$ 附近出现 1 个较宽的峰,是石墨烯的(002)晶面,这表明,氧化石墨烯经还原后石墨层被剥离碳骨架完整性降低所致,RGO 已成功制得^[6];链状 Ni@Cu 复合材料主要由 Cu 和 Ni 组成,在 $2\theta = 43.30^\circ$ 、 50.40° 和 74.10° 处的 3 个峰值对应于纯 Cu 金属(Copper,JPDF#04—0836),在 $2\theta = 44.51^\circ$ 、 51.85° 和 76.37° 处的 3 个峰被指向 Ni 金属(Nickel,JCPDF#04—0850)的(111)、(200)和(220)的两组主要衍射峰可以很好地进行对应,说明这 2 种金属都具有相同的晶格结构,同时没有观察到其他相的杂质峰,这表明样品中的主要物质是 Ni 和 Cu 的单晶体,链状 Cu@Ni 复合材料的纯度和结晶度较高;Ni@Cu/RGO 复合物并没有新的峰出现,Ni@Cu/RGO 复合材料中各物质的组成和晶体结构与上述

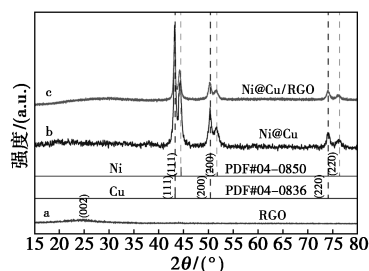


图 1 RGO(a)、Ni@Cu(b)和 Ni@Cu/RGO(c)的 XRD 谱图

的各物质的组成和晶体结构相同,而且由于 Ni 和 Cu 都是单晶,所以它们本身的优异特性被保留,这对 Ni@Cu/RGO 复合材料的吸波性能具有促进作用。

2.2 SEM 分析

Ni@Cu/RGO 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, Ni@Cu 复合物有的负载在石墨烯表面,有的被石墨烯包裹形成了一种三明治结构,这种结构可借助石墨烯优异的导电和导热性,能够将更多的感应电流和转换热进行耗散,有利于对电磁波的吸收。

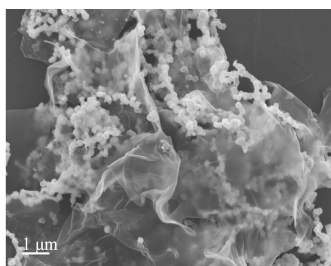


图 2 Ni@Cu/RGO 的 SEM 图

2.3 TEM 分析

Ni@Cu/RGO 的 TEM 图见图 3,从图可以看出, Ni@Cu/RGO 为链状的核-壳结构,由于 Ni 和 Cu 的晶体结构相差不大,2 种有序的晶格条纹分别对应于 2 种不同的晶体类型 Cu 和 Ni,即这种单独 Ni@Cu 颗粒是以 Cu 为核以 Ni 为壳的核-壳结构。

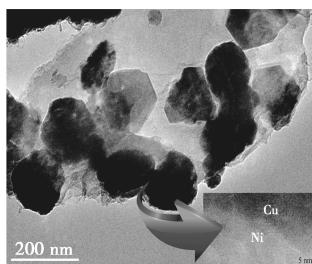


图 3 Ni@Cu/RGO 的 TEM 图

2.4 拉曼分析

RGO 和 Ni@Cu/RGO 的拉曼谱图见图 4。从图可以看出,碳质材料一般会在 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 存在 2 个特征峰,分别成为 D 峰和 G 峰, D 峰是由于结构的缺陷或无序诱导双共振拉曼散射而产生的; G 峰主要与 sp^2 杂化的碳原子的 E_{2g} 拉曼活性相关^[7],因此通常用 I_D/I_G 的比值来表示碳质材料的缺陷程度和无序程度, RGO 和 Ni@Cu/RGO 复合材料的 I_D/I_G 分别为 0.99、1.18,由此可以说明磁性粒子 Ni@Cu 材料的加入增加了 RGO

晶格的无序度和结构完整性。

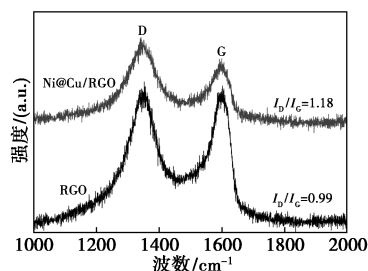


图 4 RGO 和 Ni@Cu/RGO 的拉曼谱图

2.5 Ni@Cu/RGO 形成过程分析

链状核壳 Ni@Cu/RGO 的形成过程主要是因含氧官能团的存在,氧化石墨可以很好地将铜离子 (Cu^{2+}) 和镍离子 (Ni^{2+}) 进行捕捉,使其附着于氧化石墨之上。根据 Cu 和 Ni 和晶体成核理论^[8], Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 分别在水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的作用下还原为 Cu 和 Ni,因为 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 标准还原电位差使得还原顺序有先后, Ni^{2+} 后被还原在已经先被还原的 Cu 单晶颗粒之上,形成以 Cu 为核以 Ni 为壳的核壳结构。同时,氧化石墨被还原为 RGO。至关重要的是,乙二胺 (EDA) 被引入溶液中以缓慢释放金属离子,从而导致了这种链状结构,最终得到所需的链状核壳 Ni@Cu/RGO 复合材料。

2.6 不同材料厚度的反射损耗分析

反射损耗 (RL) 值用于评估吸收体的电磁波吸收效率 (RL 值越低,吸收越强)。根据传输线理论,根据吸收器的给定频率和厚度的相对磁导率和介电常数来评估波吸收器的 RL 值,见式 (1)、式 (2)。

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

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

式中, Z_{in} 为输入特性阻抗, Ω ; Z_0 为自由空间的阻抗, Ω ; μ_r 为复磁导率; ϵ_r 是复介电常数; f 是频率, GHz; d 为复合材料的厚度, mm; c 为光速, $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。

不同厚度 Ni@Cu/RGO 的反射损耗曲线见图 5。从图可以看出, Ni@Cu/RGO 的吸收谱带随着 Ni@Cu/RGO 厚度的增加而转移到较低的频率范围^[9],在 Ni@Cu/RGO 厚度为 2.5 mm, 吸波频率为 9.3 GHz 条件下, Ni@Cu/RGO 的最小反射损耗可达 -38.36 dB,其中反射损耗小于 -10 dB 吸波频段为 3.4 GHz,这是由于入射和反射波相位差 180° ,反射波在吸收体界面中完全消除,当最小反射损耗值小于 -10 dB 代表有 90% 的电磁波被吸收。

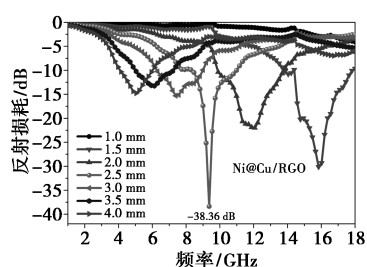


图 5 不同厚度 Ni@Cu/RGO 的反射损耗曲线图

2.7 Ni@Cu/RGO 的电磁波吸收机理分析

Ni@Cu/RGO 复合材料的电磁波吸收机理分析如下: Ni@Cu 核-壳结构显著的电磁波吸收性能可归因于良好的阻抗匹配, 由于磁性金属粒子 Ni@Cu 的引入, 使得 RGO 复合物与其他介质具有良好的阻抗匹配, 电磁波能够更多的射入复合材料内部从而避免反射; Ni@Cu 核-壳结构的存在, Ni 与 Cu 能够产生界面极化行为有利于电磁波的吸收; 同时, 这种特殊的一维链状类天线结构能够诱导形成点电荷和接受到更多电磁波并传导感应电流导致了传导损耗^[10]; 此外石墨烯和链状核壳 Ni@Cu 形成了这种三明治结构, 能够产生更多的界面极化行为和德拜弛豫, 电磁场与 Ni@Cu/RGO 的相互作用能够引起更多的涡流损耗和共振损耗^[11]。这种结构-功能于一体的 Ni@Cu/RGO 复合材料是一种理想的吸波材料。

3 结论

通过简单的溶液原位还原法合成了一种新型链状 Ni@Cu/RGO 复合材料。研究表明: Ni@Cu 具有以 Cu 为核以 Ni 为壳的链状核壳结构, Ni@Cu/RGO 由于介电损耗和磁损耗之间的有效互补性显著提高了它电磁性能, 在 Ni@Cu/RGO 厚度为 2.5 mm, 吸波频率为 9.3 GHz 条件下, 最小反射损耗值可达 -38.36 dB, 其中反射损耗小于 -10 dB 吸波频段为 3.4 GHz。Ni@Cu/RGO 具有吸波频带

宽、厚度薄和较强电磁波吸收性能, 在军事和商业领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Zhao B, Ma C, Liang L, et al. An impedance match method used to tune the electromagnetic wave absorption properties of hierarchical ZnO assembled by porous nanosheets[J]. Cryst Eng Comm, 2017(26): 3640-3648.
- [2] Huang J J, Qin Y, Li J, et al. Microwave permittivity, permeability, and absorption of Ni nanoplatelet composites[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2008, 8(8): 3967-3972.
- [3] Wang C, Han X, Xu P, et al. Controlled synthesis of hierarchical nickel and morphology-dependent electromagnetic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 3196-3203.
- [4] Zhao B, Shao G, Fan B, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of novel dendrite-like NiCu alloy composite[J]. RSC Advances, 2015, 5(53): 42587-42590.
- [5] Zhang S, Zeng H C. Solution-based epitaxial growth of magnetically responsive Cu@Ni nanowires[J]. Chemistry of Materials, 2014, 22(4): 1282-1284.
- [6] 李琳, 二茂铁基手性聚 Schiff 碱的合成与表征及吸波性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [7] 郭晓琴. 磁性纳米粒子负载石墨烯的结构调控及吸波机理研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [8] Wu H, Wang L, Guo S, et al. Electromagnetic and microwave-absorbing properties of highly ordered mesoporous carbon supported by gold nanoparticles[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 133(2/3): 965-970.
- [9] Wu H, Wu G, Ren Y, et al. Co²⁺/Co³⁺ ratio dependence of electromagnetic wave absorption in hierarchical NiCo₂O₄-Co-NiO₂ hybrids[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(29): 7677-7690.
- [10] Zhang Y, Zhang X, Quan B, et al. A facile self-template strategy for synthesizing 1D porous Ni@C nanorods towards efficient microwave absorption[J]. Nanotechnology, 2017, 28(11): 115704.
- [11] Tong G, Yuan J, Wu W, et al. Flower-like Co superstructures: morphology and phase evolution mechanism and novel microwave electromagnetic characteristics[J]. Crystengcomm, 2012, 14(6): 2071-2079.

收稿日期: 2017-07-08

修稿日期: 2018-08-11

(上接第 75 页)

- [15] Shrivastava N K, Suin S, Maiti S, et al. An approach to reduce the percolation threshold of MWCNT in ABS/MWCNT nanocomposites through selective distribution of CNT in ABS matrix[J]. RSC Advances, 2014, 4(47): 24584-24593.
- [16] 魏文闯, 张荣, 刘清亭, 等. ABS/石墨复合材料的交直流导电特性及流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3): 95-101.
- [17] 温变英, 叶志殷. ABS/Cu 粉导电复合材料性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(1): 13-17.
- [18] 徐群峰, 游志恒, 高鹏, 等. 石墨/铜复合材料的热学性能比较

[J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 136-138.

- [19] Ribeiro-Soares J, Canado L G, Falcao N P S, et al. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44: 283-289.
- [20] Knauer M, Schuster M E, Su D, et al. Soot structure and reactivity analysis by Raman micro spectroscopy, temperature-programmed oxidation, and high resolution transmission electron microscopy[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(50): 13871-13880.

收稿日期: 2017-07-25

修稿日期: 2017-09-12