

铁钴镍合金粒子/石墨薄片复合材料的制备与吸波性能研究

王晨, 康飞宇, 顾家琳

(清华大学材料科学与工程系, 教育部先进材料实验室, 北京 100084)

摘要: 利用超声和酸处理工艺将膨胀石墨剥离成纳米厚度的薄片, 并利用简单的共沉积和退火还原工艺在石墨薄片上均匀沉积了铁钴镍磁性合金粒子. 样品静磁性能与吸波性能的测试结果表明, 此类材料具备优异的软磁性能和电磁波吸收性能. 以 600℃ 退火的 Fe₃Co₆Ni/石墨薄片作为吸波剂的复合材料在 12.6GHz 处最大吸收可达 -24dB, 有效吸收带宽 (< -5dB) 达 8GHz. 通过调节合金的元素比例和退火工艺, 可以控制样品的吸波性能.

关键词: 石墨薄片; 铁钴镍合金; 吸波材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Synthesis and Microwave Absorbing Properties of FeCoNi Alloy Particles/Graphite Flaky Composites

WANG Chen, KANG Fei-Yu, GU Jia-Lin

(Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Exfoliated graphite was separated into nano-sized flakes by ultrasonication and acid treatment, and then FeCoNi alloy particles were deposited uniformly on the surface of flakes by co-deposition method and annealing treatment process. Magnetic and microwave absorbing properties of the obtained samples were measured. The results show that the synthesized composites possess good soft magnetic performance and effective microwave absorption. The composite consisting of Fe₃Co₆Ni/graphite flakes annealed at 600℃ as an absorber has the maximum absorption value of -24dB at 12.6GHz, and the effective absorbing bandwidth (< -5dB) is about 8GHz. The characteristics of microwave absorption can be controlled by adjusting element ratios in alloy and the parameters of heat treatment process. This kind of composite has great potential and investigation value in microwave absorbing fields.

Key words: graphite flakes; FeCoNi alloy; microwave absorbing materials

电磁波吸收材料从使用角度考虑要求“薄、轻、宽、强”, 即吸收涂层薄, 密度小, 吸收频带宽, 吸收能力强. 按电磁波吸收机理不同, 吸波材料可以分为磁损耗型和电损耗型两大类. 铁基材料和铁氧体材料是典型的磁损耗型吸波材料, 具有优异的磁性能, 但由于其本身密度大, 质量填充率高, 使用范围受到限制. 石墨是一种二维层片状材料, 研究历史悠久, 加工工艺成熟, 价格相对低廉. 其具有优异的导电、导热性能, 化学性质稳定, 电损耗强, 密度小. 近年来, 随着石墨烯^[1-2]的发现, 石墨的研究进入了一个新阶段. 纳米厚度单层石墨由于其尺寸效应, 具有新的性能. 另外

根据相关研究表明, 石墨薄片所具备的片状形貌相对于棒状或球状对材料的吸波性能更为有利^[3]. 因此, 石墨有可能成为一种轻质高效的电损耗吸波剂材料.

国内外关于石墨材料的电磁应用的研究已有一定程度的开展. 膨胀石墨具有较大的表面积和丰富的孔结构, 易于负载其他粒子, 同时又具有较高的导电性能, 经过进一步处理后, 常被用于研制电磁波屏蔽材料^[4-7]. 近年来石墨材料也被应用于电磁波吸收领域. Lee^[8]的工作表明, 石墨/环氧树脂的吸收峰位于高频, 吸收峰值在 -20dB 左右, 但复合涂层的厚度超过 7mm, 难以满足吸波材料“薄”的要求, 因此需要对

收稿日期: 2009-07-23, 收到修改稿日期: 2009-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(50572047)

作者简介: 王晨(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: wxiaosi98@mails.thu.edu.cn

通讯联系人: 康飞宇, 教授. E-mail: fykang@tsinghua.edu.cn

石墨进行改性处理. 主要的思路是增加它的磁损耗性能. 利用石墨的层片状结构, 负载一定的磁性材料, 这是目前石墨基吸波材料改性研究的一个主要方向. Fan 等^[9]在石墨表面用化学镀方法沉积了 Ni, 结果表明该材料在 8~18GHz 处有吸波效果, 但吸收强度一般. 另外, 采用化学镀方法得到的合金中由于所采用镀液不同, 大多含有 B 或 P 等杂质元素. Yang 等^[10]通过熔盐法制备石墨层间化合物 $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-GICs}$, 然后在氢气中加热还原 24h, 得到的 FeNi 负载石墨材料有效地改善了石墨的低频吸收性能, 但强度仍不够高, 另外实验流程也比较繁琐. Liu 等^[11]用硝酸铁溶液与石墨混合加热至干燥, 然后在密封条件下加热分解, 在石墨表面沉积了铁元素, 使得低频吸收有所改善, 但单金属粒子的负载, 使吸收性能的提升十分有限.

综合以上有价值的研究成果, 以及石墨烯材料的启示, 本研究首先对石墨进行处理, 将其剥离成纳米级的薄片, 这样可利用的表面积会进一步增加, 同时也会产生纳米尺寸效应. 另一方面, 选择软磁性能较好的 FeCoNi 合金为负载材料, 用较为简便的共沉积方法制备合金/石墨薄片复合吸波剂, 以期得到更佳电磁波吸收效果.

1 实验

本实验所用药品均为分析纯.

膨胀石墨经气流磨粉碎后, 在异丙醇中超声分散 2h, 后移入硫酸与硝酸的混合溶液中煮沸回流处理 4h, 得到了层数为几层到十几层的石墨薄片. FeCoNi 合金的负载采用的是工艺较为简单的共沉积法, 所用的盐类为硫酸盐. 将一定比例的硫酸亚铁、硫酸钴及硫酸镍加去离子水制成 400mL 溶液, 其金属离子总摩尔数为 0.05mol. 取硫酸盐的不同配比制备了不同元素比例的 FeCoNi 合金: $\text{Fe}_3\text{Co}_6\text{Ni}$, $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$, $\text{Fe}_6\text{Co}_3\text{Ni}$. 之后加入处理后的石墨薄片 0.6g.

在不断搅拌的条件下, 利用蠕动泵向上述混合液中缓慢滴入氢氧化钠稀溶液, 直至 pH 值达到 14. 将沉积物离心分离, 干燥, 得到中间产物. 将此产物在还原气氛 (Ar 与 H_2 混合气氛) 下进行 1h 的退火处理, 退火温度分别为 450 与 600℃, 得到了最终产物. 另做二元合金 Fe_2Co /石墨, 600℃退火处理样品, 用于吸波性能的对比.

D/max-2500 X 射线衍射仪 (XRD) 用于研究产物的相组成与结构. JSM-6301F 扫描电子显微镜 (SEM) 和 H-800 透射电子显微镜 (TEM) 用于观察样品的形貌. LakeShore7307 振动样品磁强计用于测试样品的磁性能. HP8722ES 矢量网络分析仪用于测试样品的电磁参数, 并计算反射率损耗曲线.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌与相分析

图 1 为处理后石墨的 SEM 照片. 由图 1(a) 可知, 经过超声处理后, 石墨被剥离成薄片, 与传统膨胀石墨的蠕虫状结构有很大不同. 从图 1(b) 可以判断, 石墨薄片的厚度为十几到几十纳米. 这种形貌的石墨在较大程度上增加了石墨的表面积, 提高了应用效率, 此外层片状结构也对电磁波吸收有利. 混酸回流处理的目的是在石墨表面增加官能团与缺陷, 这对后续合金粒子的沉积有利.

按得到 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ 合金配置的溶液沉积并经过不同温度退火后样品的形貌如图 2(a) 所示. 由图 2(a) 可见合金粒子均匀沉积在石墨薄片表面. 不同退火温度对合金粒子尺寸的影响是较为明显的. 经选取一定数目的粒子测定, 图 2(b) 所示的 600℃退火样品合金粒子的平均粒径约为 200nm, 而图 2(c) 所示的 450℃样品合金粒子的平均粒径约为 100nm. 合金粒子尺寸的不同, 对样品磁性能和吸波性能会有明显的影响.

XRD 用来分析样品的相组成, 如图 3 所示. 经过物相分析, $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨 600℃退火处理的样品是由一定 FeCoNi 合金相和含量较高的 FeCo 合金相与

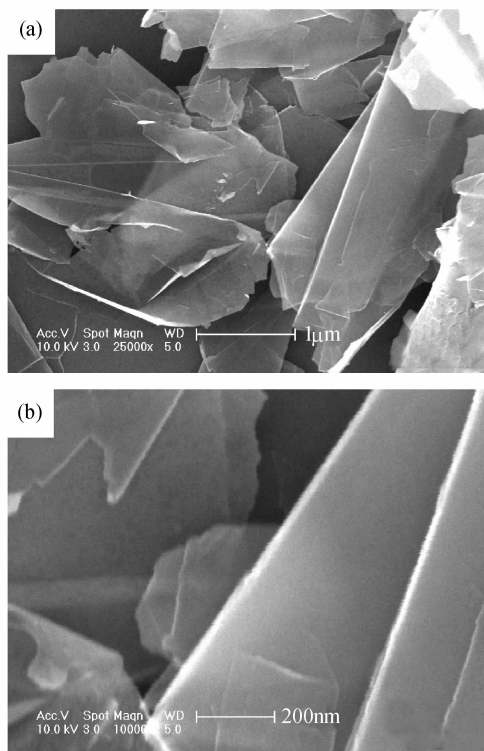


图 1 超声和混酸处理后石墨薄片 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of graphite flakes after ultrasonication and acid treatment

(a) Low magnification; (b) High magnification

FeNi 合金相所组成. 从 XRD 图谱中没有发现氧化物的衍射峰, 说明此退火还原工艺能有效地将沉积物还原成合金粒子. 其它成份及退火处理样品的 XRD 衍射峰位与图 3 所示的 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨样品类似.

图 4 对比了单纯的 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ 合金粒子与 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨薄片复合材料的 TEM 照片. 合金粒子的制备与退火工艺均与复合材料的相同, 均为 450°C 还原退火. 从图中可看出单纯的合金粒子颗粒度较大, 而且团聚较为严重. 加入石墨薄片后, 合金粒子沉积在石墨薄片表面, 其粒度和团聚都得到了很好的控制. 因此, 这种工艺也是解决纳米或亚微米级金属粒子团聚的有效方法.

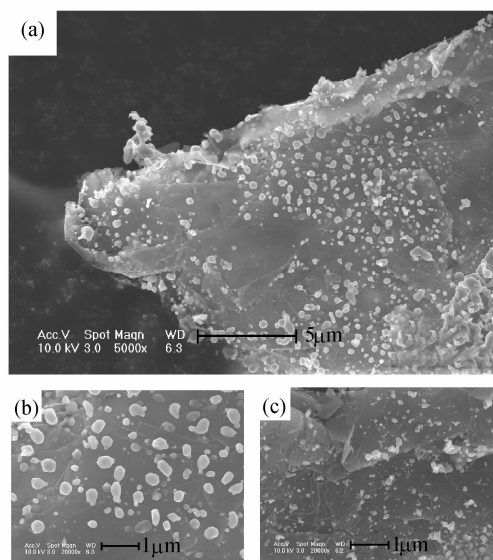


图 2 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨薄片复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /graphite flakes

(a) Annealed at 600°C , low magnification; (b) Annealed at 600°C , high magnification; (c) Annealed at 450°C , high magnification

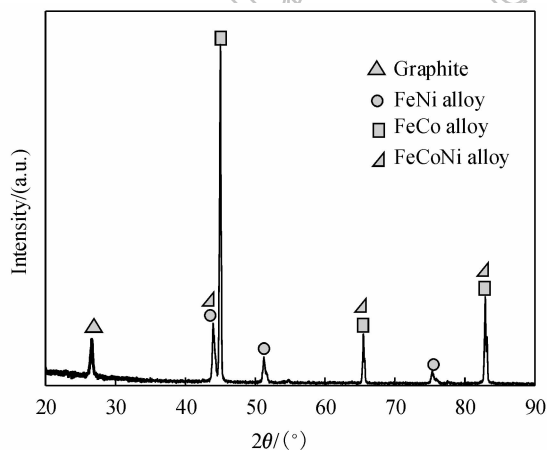


图 3 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨复合材料, 600°C 退火处理样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /graphite flakes annealed at 600°C

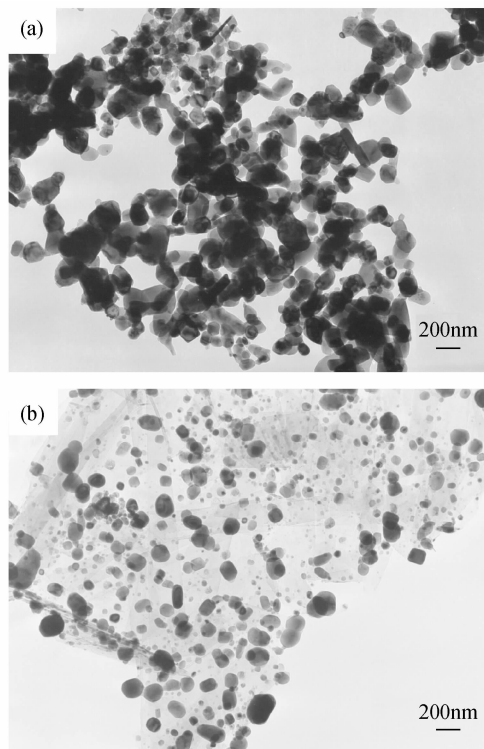


图 4 样品的对比 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of the samples

(a) $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ alloy particles, annealed at 450°C ; (b) $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /graphite flakes, annealed at 450°C

2.2 静磁性能表征

合金粒子的磁性能对复合材料的吸波性能非常重要. 一般说来, 软磁性材料具有较高的比饱和磁化强度 (M_s) 与较低的矫顽力 (H_c), 对电磁波吸收有利. 图 5 展示了不同退火温度下样品的磁滞回线. 对于同一退火温度下的样品, 其合金组成成分决定了磁性能的优劣. 铁元素含量较高的样品, 如图 5 (a) 中, $\text{Fe}_6\text{Co}_3\text{Ni}$ 合金成分样品, 其 M_s 达到了 $159.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, H_c 则为 $0.155 \times 10^5 \text{ A/m}$, 在 3 个样品中具有最为优异的软磁性能. 对于不同退火温度的同一合金成分样品, 较高的退火温度则能进一步提升样品的软磁性能. 图 5 (b) 中, 600°C 下 $\text{Fe}_6\text{Co}_3\text{Ni}$ 合金成分样品的 M_s 为 $169.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 相比较 450°C 样品, 提高有限, 但 H_c 只有 $0.031 \times 10^5 \text{ A/m}$, 远小于 450°C 样品. 其原因在于较高的退火温度有利于合金颗粒的生长, 晶粒尺寸变大, 晶界减少, 从而造成了 H_c 的下降.

2.3 吸波性能测试与计算

反射率损耗曲线能最直接地反映样品的电磁波吸收性能. 本研究所得的反射率损耗曲线, 是利用矢量网络分析仪测试同轴法样品, 得到电磁参数, 再利用反射率公式计算得到的. 样品制备时将一定质量分数的吸波剂 (本研究所用的质量分数为 30wt%) 与熔融石蜡混合均匀, 之后压制成外径 7mm, 内径 3mm,

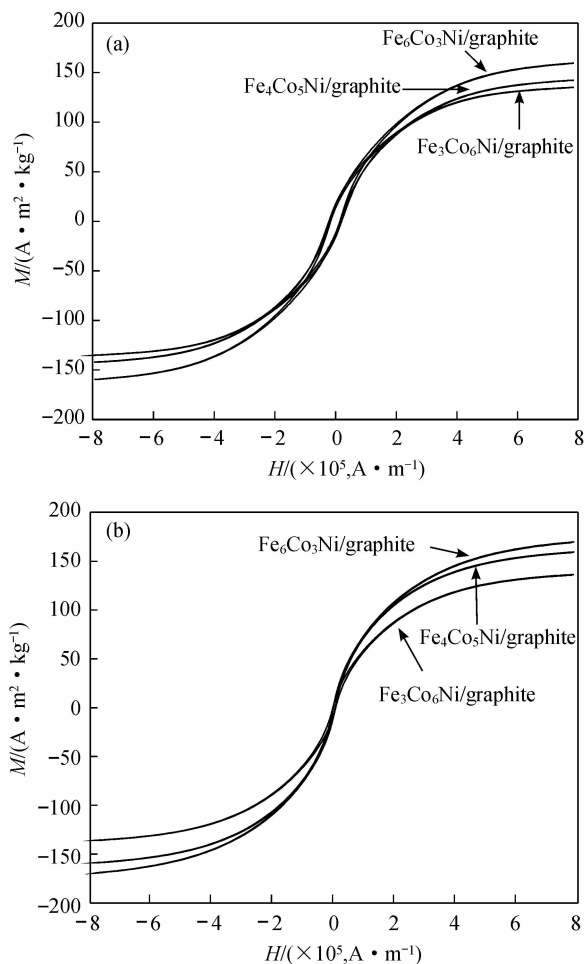


图5 不同退火温度下样品的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of the samples annealed at different temperatures

(a) 450°C; (b) 600°C

厚度2mm的同轴圆环试样进行测试. 反射率损耗的计算公式如下:

$$R = 20 \lg \left| (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0) \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu / \epsilon} \tanh(i(2\pi f d / c) \sqrt{\mu \epsilon}) \quad (2)$$

μ 和 ϵ 为相对磁导率和相对介电系数,是由矢量网络分析仪测得的,均为复数. f 为频率,测量的范围是2~18GHz. d 为设定厚度,本研究中设为2mm. c 为光速, Z_0 为自由空间阻抗, Z_{in} 为输入阻抗, R 为反射率损耗.

图6(a)为不同合金成分600°C退火样品反射率损耗曲线. 其中二元合金Fe₂Co/石墨作为对比样品同样也放在图内. Fe₂Co/石墨的吸收峰位于较低频段(7.6GHz),相比之下,Fe₆Co₃Ni/石墨样品中,FeCo比例与Fe₂Co/石墨相同,少量Ni的加入使吸收峰向高频段偏移,位于12.3GHz. Fe₄Co₅Ni/石墨的吸收峰所处频段最高(15.1GHz),但吸收较弱,Fe₃Co₆Ni/石墨的吸收峰位于12.6GHz,并且最强吸收可以达到

-24dB,小于-10dB的有效吸收带宽近4GHz,小于-5dB的有效吸收带宽达8GHz. 而对于图6(b)的450°C退火系列样品而言,其吸收峰相较同成份600°C退火样品均向低频移动,并且Fe₆Co₃Ni/石墨与Fe₄Co₅Ni/石墨样品的吸收强度均有较为明显的改善. Fe₄Co₅Ni/石墨样品在12.2GHz处吸收达到-18.9dB,而其余两样品的吸收峰强度也均低于-10dB.

一般来说,具有优异软磁性能的材料,可以在电磁波吸收过程中得到很好的磁损耗,从而提升吸波效果. 但材料的吸波性能不单纯是由磁性能决定的,由上文所述的反射率计算公式可见,电损耗性能同样起到关键的作用. 一个较为理想的吸波材料,其电损耗与磁损耗要相互匹配才能达到最佳的吸收效果. 这也是磁性能不能与吸波性能完全对应的一个原因. 三种不同成份的合金样品,由磁滞回线来看,其软磁性能差距不大,所以其吸波强度和吸收峰位需要视实际的电磁匹配效果而定. 另一方面,整体上来讲,对于磁性合金,450°C退火样品的吸收效果要强于600°C退火

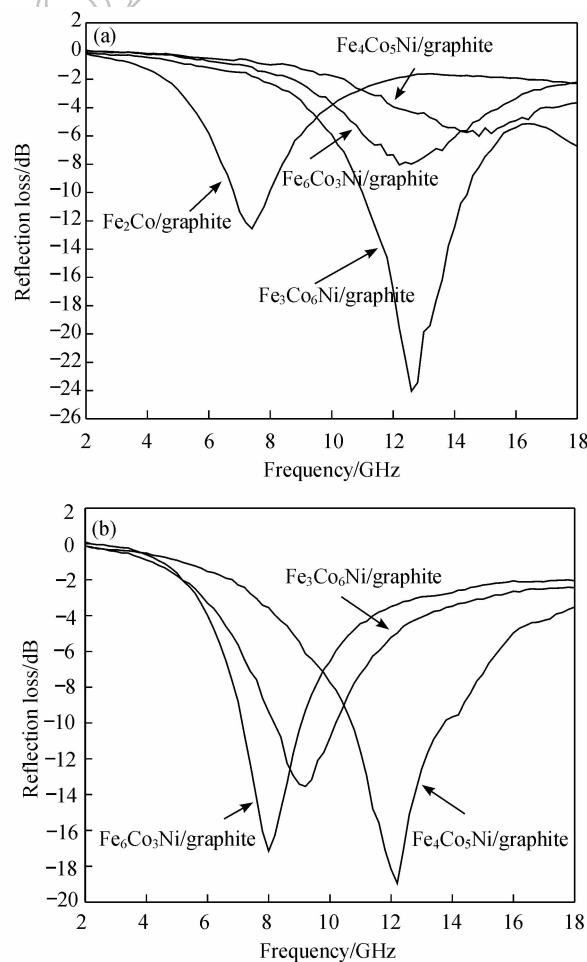


图6 不同退火温度样品的反射率损耗曲线

Fig. 6 Reflection loss curves of samples annealed at different temperatures

(a) 600°C; (b) 450°C

样品,除了电磁匹配的原因,样品颗粒大小也起到了重要的作用.600℃退火样品的颗粒为200nm以上,虽然有利于降低样品的矫顽力,但另一方面,颗粒尺寸过大,造成了其纳米尺寸效应不如450℃退火样品明显.总而言之,对于合金/石墨薄片复合材料而言,合金的成份与退火工艺均可以对最后样品的吸波性能产生影响.偏高的Fe含量可以使样品吸收峰向低频移动,而通过退火工艺控制样品的颗粒尺寸不至于过大,则可以对样品的吸收强度产生有利影响.从实验结果来看,通过适当的工艺调整,可以有选择地使合金在8GHz以上的频段内产生较好的吸收效果.

3 结论

成功地将石墨剥离成纳米厚度的薄片,并用较为简单的共沉积工艺在石墨薄片上负载了不同成份的FeCoNi磁性合金.

所获得的复合材料具有优异的电磁波吸收性能.600℃退火的 $\text{Fe}_3\text{Co}_6\text{Ni}$ /石墨薄片作为吸波剂的复合材料在12.6GHz处最大吸收可达-24dB;小于-10dB的有效吸收带宽近4GHz,小于-5dB的有效吸收带宽达8GHz.450℃退火的 $\text{Fe}_4\text{Co}_5\text{Ni}$ /石墨薄片作为吸波剂的复合材料在12.2GHz处最大吸收也达-18.9dB.

参考文献:

[1] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials. *Science*, 2008, **320**

(5880): 1170-1171.

- [2] Westervelt R M. Graphene nanoelectronics. *Science*, 2008, **320** (5874): 324-325.
- [3] 贾宝富,刘述章,林为干.反雷达涂敷材料中吸收粒子的最佳外形.电子科技大学学报,1990, **19**(4):342-345.
- [4] 彭俊芳.填充磁性微粒的石墨基复合材料的电磁性能研究.北京:清华大学硕士论文,2002.
- [5] 屈战民.用于电磁屏蔽与吸收材料的镀镍石墨粉的研究.电镀与环保,2007, **27**(4):29-31.
- [6] 汪桃生,吴大军,吴翠玲,等.纳米石墨基导电复合涂料的电磁屏蔽性能.华侨大学学报(自然科学版),2007, **28**(3):278-281.
- [7] 周明善,李澄俊,徐铭,等(ZHOU Ming-Shan, et al).膨胀石墨复合材料的电磁特性及其3mm,8mm波动态衰减性能研究.无机材料学报(Journal of Inorganic Materials),2007, **22**(3):509-513.
- [8] Lee S E, Choi O, Hahn H T. Microwave properties of graphite nanoplatelet/epoxy composites. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(3): 003705-1-7.
- [9] Fan Y Z, Yang H B, Liu X Z, et al. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite. *J. Alloy. Compd.*, 2008, **461**(1/2): 490-494.
- [10] Yang L, Huan H, Liu H B, et al. Preparation and microwave absorption properties of FeNi/graphite nanocomposites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007(**17**): S708-S712.
- [11] Liu H B, Zou Y H, Yang L, et al. The influence of temperature on magnetic and microwave absorption properties of Fe/graphite oxide nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **302**(2): 343-347.