

镀镍石墨烯的微波吸收性能

方建军, 李素芳, 查文珂, 从洪云, 陈俊芳, 陈宗璋

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘要: 用化学还原液相悬浮氧化石墨法制备了石墨烯, 经亲水处理后, 利用化学镀镍法在其表面镀上均匀镍颗粒层. 采用 SEM、EDX、振动样品磁强计等对样品的形貌、元素成分与磁性质进行了表征, 并用矢量网络分析仪测试了样品在 2~18GHz 频带内的复磁导率和复介电常数, 利用计算机模拟出不同厚度材料的微波衰减性能. 结果表明, 材料的微波吸收峰随着样品厚度的增加向低频移动, 材料的电磁损耗机制主要为电损耗, 未镀镍石墨烯的吸波层厚度为 1mm 时, 在 7GHz 左右最大衰减值为-6.5dB, 镀镍石墨烯的吸波层厚度为 1.5mm 时, 在约 12GHz 时最大值为-16.5dB, 并且在频带 9.5~14.6 GHz 的范围内达到-10dB 的吸收.

关键词: 石墨烯; 化学镀镍; 吸波性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Microwave Absorbing Properties of Nickel-coated Graphene

FANG Jian-Jun, LI Su-Fang, ZHA Wen-Ke, CONG Hong-Yun, CHEN Jun-Fang, CHEN Zong-Zhang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Graphene sheets were prepared by using chemical reduction of a colloidal suspension of graphene oxide sheets in water. After hydrophilic treatment and chemical plating, a layer of nickel particles was uniformly coated on the surfaces of the graphene sheets. The morphologies of the pure graphene (GF) and Ni-coated graphene (NGF), nickel element content on the graphene surface and magnetic properties of the NGF were examined by SEM, EDX and VSM, respectively. The complex relative permittivity and permeability of the NGF absorber were measured by using a microwave network analyzer in the frequency range of 2–18 GHz. The reflection loss curves of the GF and NGF were calculated using computer simulation technique. It is found that in the frequency range of 2–18 GHz, with the increase of the matching thickness, the maximum absorbing peaks of the GF and NGF shift to lower frequency region, so GF and NGF are dielectric loss microwave absorption materials. When the matching thickness is 1 mm, the maximum absorption peak of the GF is -6.5dB at about 7GHz. When the matching thickness is 1.5 mm, the maximum absorption peak of the NGF is -16.5dB at 9.25 GHz and the frequency region in which the maximum reflection loss is more than -10.0 dB is 9.5–14.6 GHz.

Key words: graphene; chemical plating nickel; microwave absorption properties

随着微波电子技术的快速发展, 电磁干扰技术的应用领域越来越广. 电磁干扰技术在消除或减弱微波电子产品如计算机、微波炉、移动电话等的电磁辐射有广泛应用. 电磁干扰材料因具有干扰性能好、制备工艺简单和容易调节等优点, 而成为电磁干扰技术研究的核心.

石墨烯是最新发现的碳单质, 是目前知道最薄

的材料, 它的质量轻、密度小、导电性优良、热稳定性好、机械性能好、电子传导快^[1], 人们对石墨烯在多个应用领域如生物传感器^[2-3]、分子检测^[4]、超级电容器^[5]、储氢材料^[6-7]、电池材料^[8]、超导体材料^[9]等进行了探索研究. 石墨烯也易于满足电磁干扰材料“薄、轻、宽、强”的要求, 是一种极有发展前途的新型吸波剂. 目前, 石墨烯作为电磁干扰

收稿日期: 2010-06-30; 收到修改稿日期: 2010-10-07

基金项目: 湖南省自然科学基金 (07JJ3107) Hunan Provincial Natural Science Foundation (07JJ3107)

作者简介: 方建军(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: Fang_88088@163.com

通讯联系人: 李素芳, 副教授. E-mail: hnliis@163.com

材料在国内外的研究都处于起步阶段. Liang 等^[10]和 Mikhailov^[11]研究了石墨烯在电磁波方面的干扰和响应特性,发现石墨烯在 X 波段电磁干扰效果好,石墨烯的电子对频率的辐射具有非线性响应的特点.石墨烯对电磁波的干扰特性和可能实现对电磁干扰材料吸收频带宽、兼容性好、质量轻和厚度薄等特点,都是人们希望电磁干扰材料所拥有的.

本工作以石墨烯为原料,经亲水处理后,采用化学镀在石墨烯上沉积纳米镍颗粒,并在 2~18GHz 频段范围内的电磁参数进行测试,利用计算机模拟得到了微波吸收曲线,研究不同厚度镀镍石墨烯的吸波特性.

1 实验

1.1 石墨烯的化学镀镍

采用化学还原液相悬浮氧化石墨法制备石墨烯^[12],并进行亲水处理^[13],并进行化学镀镍.

1.1.1 化学镀前敏化、活化预处理

(1) 敏化

0.1 g 亲水处理后的石墨烯加入到 100 mL 浓度为 12g/mL 新鲜的 SnCl₂ 敏化液中进行敏化,敏化温度(*T*)为 25℃,时间(*t*)为 50min.敏化过程中维持超声振荡.敏化后,过滤,用去离子水清洗至中性.

(2) 活化

将敏化处理后的石墨烯加入到 100 mL 浓度为 1g/mL 的 PbCl₂ 活化液中进行活化,活化条件为: *T*=25℃、*t*=50min.活化过程中维持超声振荡.活化后,过滤,用去离子水清洗至中性,所得灰黑色石墨烯保存备用.

1.1.2 化学镀镍

(1) 化学镀镍溶液基本组成及条件

化学镀镍溶液组成及条件如表 1 所示.

(2) 化学镀的操作过程

活化后的石墨烯以 2g/mL 的浓度加入到一定量

的镀液中,再加入微量表面活性剂,于室温下超声分散 30min.再升温至 75℃,反应 35min.然后用循环水冷却至室温,将反应体系真空抽滤.滤饼用去离子水清洗后干燥,得灰黑色固体粉末.

1.2 形貌、成分和磁性能分析

采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)和 H-800 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)研究石墨烯材料和镀镍石墨烯材料的微观形貌,及 EDX 分析镀镍石墨烯材料的元素组成.采用振动样品磁强计(HH-50,中国)测试材料的磁性能.

1.3 电磁参数的测量

测量仪器为 85071 矢量网络分析仪.将材料与石蜡按质量比为 3:10 熔融混合,再把混合物做成 2mm 的波片,通过波导法测定镀镍石墨烯材料的电磁参数(ϵ_r 、 μ_r).将样片装入 2.6~4.0 GHz、4~6GHz、6~8 GHz、8~12 GHz、12~18 GHz 的法兰片,用波导法测量电磁参数.

以传输线理论为基础,将实验测量的材料电磁参数根据公式(1)^[14]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) \quad (1)$$

可以得到电磁波在材料上的功率反射系数 Γ 为:

$$\Gamma = \frac{[\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) - 1]}{[\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) + 1]} \quad (2)$$

用 dB 表示的反射率 R 为:

$$R = 20 \lg |\Gamma| \quad (3)$$

式中, ϵ_r 、 μ_r 和 d 分别为吸波材料的相对介电常数、相对磁导率和厚度, f 为电磁波的频率, c 为光速.

利用计算机模拟技术,计算材料的吸波性能,得出材料吸波性能的模拟曲线.

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的微观形貌

图 1(a)显示的是石墨烯试样干燥后的 SEM 照片.从图中可以看到,石墨烯试样在干燥条件下是由皱曲的薄膜组成,且各膜相互叠合聚集在一起.图 1(b)为石墨烯样品超声分散后的 HRTEM 照片.以 Cu 网为载体,在高分辨透射电子显微镜下观察到石墨烯是一个透明的、有着光滑表面和边缘的薄膜,还能够看到石墨烯薄膜上存在折叠的皱纹,这可能是由

表 1 化学镀镍的溶液组成及条件
Table 1 Compositions of the plating solution and operating conditions

Bath composition		Plating condition	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	22g/L	pH	~10
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	35g/L	Temperature(<i>T</i>)	75℃
Sodium citrate	30g/L	Ultrasonic power	90W
Sodium tartrate	10g/L	Time	35min
(NH ₄) ₂ SO ₄	50g/L	Graphene powder	2g/L
Surfactants	0 or 3		
NH ₃ ·H ₂ O	5%		

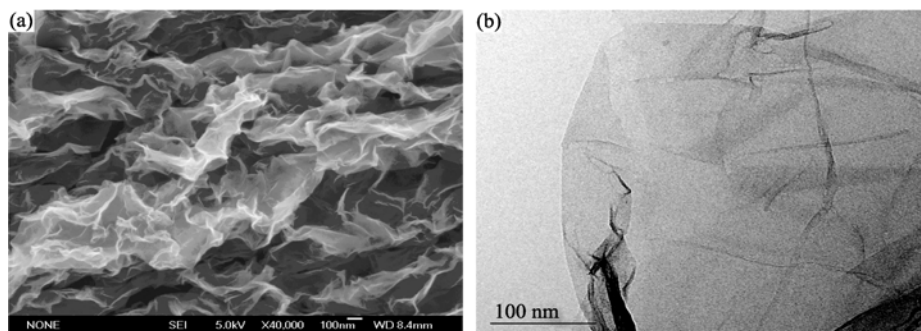


图1 石墨烯材料的 SEM (a)及 HRTEM(b)照片
Fig. 1 SEM (a) and HRTEM images (b) of the graphene

于石墨烯层彼此重叠引起的.

2.2 镀镍石墨烯的微观形貌和能谱

目前化学镀镍中最常用的还原剂有次亚磷酸钠、硼氢化钠、二甲基硼烷、肼. 用前三种做还原剂时, 获得的化学镀镍层含有 P、B. 含 Ni-P 和 Ni-B 合金的镍镀层的磁性能会明显下降, 当 P 含量过高 (>8wt%) 时将不再具有磁性. 而肼镀液获得的化学镀镍层可含镍 99%, 甚至更高, 而磁性基本无损耗. 为了使镀镍石墨烯具有强的磁性, 提高材料的磁损耗, 本实验中选择 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 为还原剂.

为表征镀镍石墨烯的微观形貌和检测镍的镀覆情况, 对镀镍石墨烯做了扫描电子显微镜分析和能谱测试(如图 2 所示).

图 2(a)为镀镍后石墨烯的低倍率 SEM 照片, 从图中可以看出镀镍后的石墨烯彼此之间不容易聚集

在一起, 在镀镍后的干燥过程中也可以目视观察到, 说明石墨烯镀后由于附有镍颗粒, 表面张力减弱. 图 2(b)是倍率稍高的 SEM 照片, 从中可看到镀覆的镍颗粒, 同时还能看到石墨烯的波澜状及皱褶. 图 2(c)是选择区域的高倍率 SEM 照片, 在本化学镀条件下, 获得的镍颗粒大小比较一致, 约在 40nm 左右, 且在石墨烯上的分布比较均匀. 此外, 在图 2(c)中显示出来的石墨烯基底特别的透明, 透过第一层石墨烯片, 可以明显地看到位于较里面石墨烯片上的镍颗粒, 在图中折起来的一处显示出石墨烯片上覆有明显的镍纳米颗粒.

图 2(d)为镀镍后石墨烯的 EDX 能谱图, 从能谱图的分析结果可以看出, 镀后的石墨烯镍含量比较高, 并且是以微晶的形式存在, 约占总质量的 50%. 从图 2(d)中还可以看到含有较高的 S、O 元素, 由此

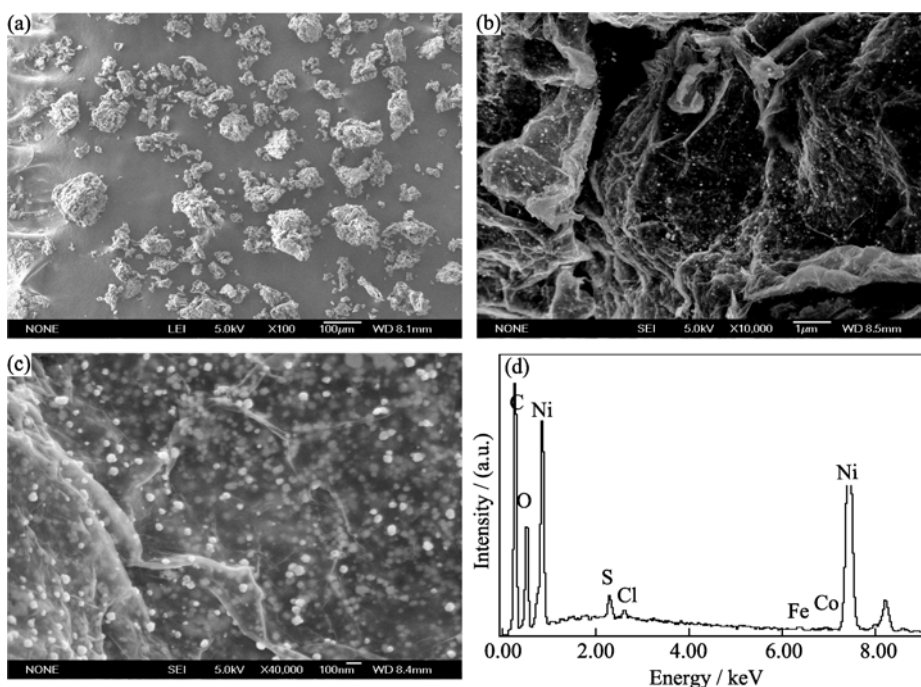


图2 镀镍石墨烯的表面形貌 SEM 照片(a)~(c)和 EDX 能谱(d)
Fig. 2 Surface morphologies (a)~(c) and EDX pattern (d) of the Ni-coated graphene

可见石墨烯上含有磺酸基,说明石墨烯亲水处理是成功的,因为样品已用去离子水洗涤,经氯化钡溶液检测洗涤后的样品不含有硫酸根离子,所以 S、O 的存在不可能是硫酸根导致的。

2.3 镀镍石墨烯的磁性能

为了解镀镍石墨烯的磁性能和所属磁性材料类型,对镀镍石墨烯复合材料进行了磁滞回线分析,结果如图 3 所示。

图 3 中可以发现,样品的磁滞回线窄而长,剩余磁感应强度 $B_r(21.57 \text{ A}\cdot\text{m/Kg})$ 和矫顽磁力 $H_c(1.34 \text{ A/m})$ 都很小,是典型的软磁材料。软磁材料的基本特征是磁导率相对较高,易于磁化及退磁,在外加磁场磁化过程中会发热,使电磁能转换成热能损耗掉^[15]。因此适合做电磁干扰材料。磁滞回线结果显示,镀镍石墨烯材料正是软磁材料,且磁滞回线面积也较大,有利于微波段电磁波的干扰吸收。

2.4 镀镍石墨烯的电磁参数

测定镀镍石墨烯复合材料和石蜡复合的电磁参数,结果如图 4 所示。实验用石墨纯度很高,石墨中无磁性材料,所以制备得到的未镀石墨烯对电磁波的磁损耗很小,近似可以忽略,在这里不讨论未镀石墨烯材料的电磁参数。

图 4 中, (a)、(b) 分别为镀镍石墨烯的复介电常数(ϵ)和复磁导率(μ)。 ϵ 和 μ 是判断材料在电磁场中对微波吸收的两个基本参数,二者一般用复数的形式表示: $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 和 $\mu = \mu' - j\mu''$, 复介电常数实部代表材料对电磁波能量的储存能力,虚部代表对能量的损耗能力;复磁导率的实部和虚部则与磁介质内储藏的能量密度和磁损耗功率成正比。从图 4 中可看出镀镍石墨烯复介电常数的实部和虚部都比较大,而复磁导率的实部和虚部都相对较小,其中复介电常数的虚部值逐渐与实部接近,甚至在图 4(a) 中 6GHz 和 16GHz 处虚部与实部的值一样大。由此可知,材

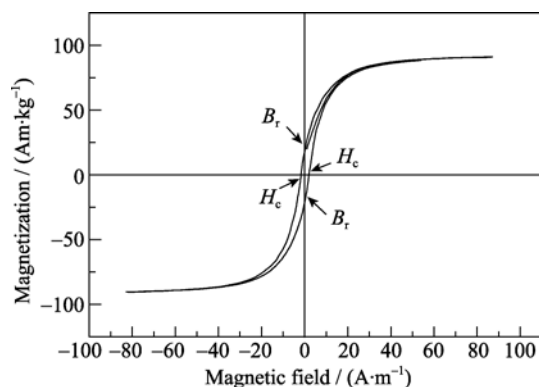


图 3 镀镍石墨烯的磁滞回线

Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of the Ni-coated graphene

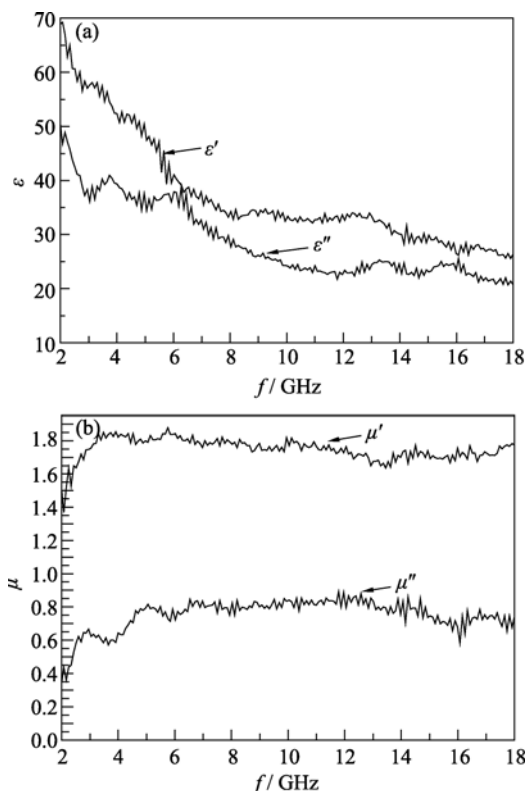


图 4 镀镍石墨烯材料在 2~18GHz 的复介电常数(ϵ)与复磁导率(μ)谱

Fig. 4 Permittivity (ϵ) and permeability (μ) of Ni-coated graphene at frequency range of 2–18GHz

料的电磁损耗机制主要为电损耗。材料的磁导率较小,可能是因为镍颗粒为球形,磁导率很难提高^[16],也可能是因为与镍的含量不高有关。

2.5 镀镍石墨烯的吸波性能

从材料的复介电常数和复磁导率可以看出,在 2~18GHz 范围内,材料的介电常数随着频率的升高而逐渐降低,在频率特性方面,考虑到材料电厚度和频率之间的关系,材料的介电常数模值随着频率的提高而降低有助于展宽吸收频带。根据公式 (1)~(3),利用计算机模拟技术,材料的吸波性能模拟曲线结果如图 5 所示。

图 5(a)为不同厚度未镀镍石墨烯材料吸波性能计算机模拟曲线图。石墨烯材料的微波吸收峰随着厚度的增加而向低频移动,在吸波层厚度为 1mm 时,在 7GHz 左右有最大衰减 -6.5dB,而且总体上都很小,不能实现对微波的 90% 衰减。由此可见,石墨烯对 2~18GHz 频带的电磁波衰减效果较差。

图 5(b)为不同厚度化学镀镍石墨烯吸波性能计算机模拟曲线。镀镍石墨烯复合材料的微波吸收峰也随着厚度的增加而向低频移动,且吸波水平达到 -10dB 以上,可以实现对入射电磁波 90% 的功率衰

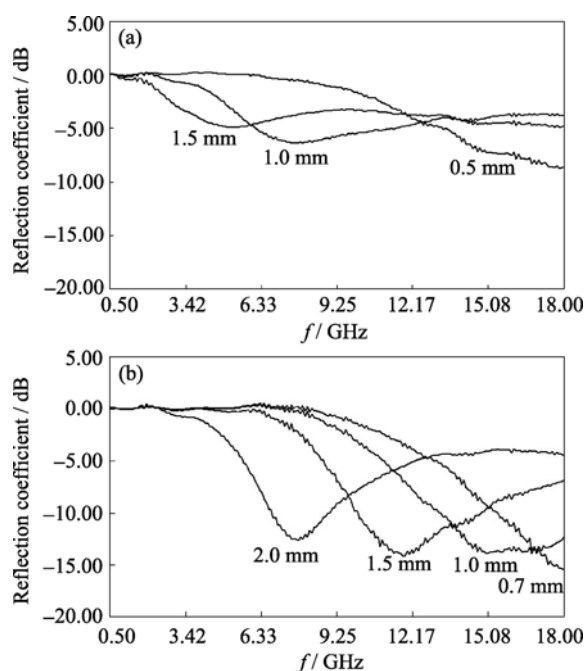


图5 不同厚度的石墨烯(a)和镀镍石墨烯(b)理论反射损耗随频率的变化曲线

Fig. 5 Microwave absorbing curves of the graphene (a) and Ni-coated graphene (b) of different thickness

减。其中当匹配厚度为 1.5mm 时吸波效果最好, 超过-10dB 的频带宽达 5GHz, 在约 12GHz 有最大值为-16.5dB。对比未镀镍石墨烯的吸波性能(见图 5(a))有很大提高。由此可见, 在石墨烯材料中, 镍颗粒的加入对微波吸收有显著提高作用。

3 结论

1) 采用化学镀方法在石墨烯表面镀覆了一层镍颗粒, 通过 SEM、EDX 等测试手段分析了化学镀镍的沉积情况, 镍颗粒沉积分布均匀, 粒径统一、细小(40nm 左右), 镍含量较高。

2) 根据化学镀镍石墨烯的磁学性能, 得出其为软磁材料, 适合做电磁干扰材料。对未镀镍石墨烯材料和石墨化学镀镍石墨烯进行了电磁参数测试, 经计算机模拟获得不同厚度下材料的微波衰减曲线。结果表明, 未镀镍石墨烯对微波吸收的极大值只能达到-6.5dB, 微波衰减效果不佳; 而不同厚度镀镍石墨烯的微波吸收曲线中, 在频带宽达 5GHz 的范围内达到了-10dB 的吸收, 其中在约 12GHz 有最大值为-16.5dB。对比未镀镍石墨烯的微波吸收性能, 结果显示, 镀镍石墨烯大大提高了微波的衰减性能。

参考文献:

- [1] Mazdak T. Trends in graphene research. *Materials Today*, 2009, **12**(10): 34–37.
- [2] Zhou K F, Zhu Y H, Yang X L, *et al.* A novel hydrogen peroxide biosensor based on Au-graphene-HRP-chitosan biocomposites. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(9): 3055–3060.
- [3] Shan C H, Yang H F, Han D X, *et al.* Graphene/AuNPs/chitosan nanocomposites film for glucose biosensing. *Bioelectrochemistry*, 2010, **25**(5): 1070–1074.
- [4] Chi M, Zhao Y P. Adsorption of formaldehyde molecule on the intrinsic and Al-doped graphene: a first principle study. *Computational Materials Science*, 2009, **46**(4): 1085–1090.
- [5] Lu T, Zhang Y P, Li H B, *et al.* Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene-SnO₂ composite films for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(13): 4170–4173.
- [6] Park H L, Yi S C, Chung Y C, *et al.* Hydrogen adsorption on Li metal in boron-substituted graphene: an *ab initio* approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(8): 3583–3587.
- [7] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, *et al.* Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(42): 7752–7777.
- [8] Yao J, Shen X P, Wang B. *In situ* chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(10): 1849–1852.
- [9] Soodchomshom B, Tang I M, Hoonsawat R, *et al.* Perfect switching of the spin polarization in a ferromagnetic gapless graphene/superconducting gapped graphene junction. *Journal of Physics C*, 2010, **470**(1): 31–36.
- [10] Liang J J, Yan W, Yi H. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, **47**(3): 922–925.
- [11] Mikhailov S A. Electromagnetic response of electrons in graphene: non-linear effects. *Physica E: Low-dimensional Systems and structures*, 2008, **40**(7): 2626–2629.
- [12] Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, **45**(7): 1558–1565.
- [13] Si Y C, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(6): 1679–1682.
- [14] 邢丽英. 隐身材料, 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 23–30.
- [15] Zou Y H, Liu H B, Yang L, *et al.* The influence of temperature on magnetic and microwave absorption properties of Fe/graphite oxide nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **302**(2): 343–347.
- [16] Dong X L, Zhang Z D, Zhao X G, *et al.* The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles. *Materials Research*, 1999, **14**(2): 398–406.