

石墨烯/铜镍铁氧体复合材料的制备及性能研究

马德跃¹, 李晓霞^{1,2}, 郭宇翔^{1,2}, 曾宇润¹

(1. 国防科技大学 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

2. 安徽省红外与低温等离子体重点实验室, 安徽 合肥 230037)

摘要: 为制备出宽波段微波衰减材料, 采用水热法制备得到了石墨烯/铜镍铁氧体复合材料 (CNFRGO), 并对其进行 SEM、XRD、红外光谱和拉曼光谱表征分析; 然后测量其 2~18 GHz 的电磁参数, 并计算其损耗角正切值和反射损耗, 进而分析其微波衰减性能; 最后, 测量其中远红外波段的复折射率, 利用测量数据和 T 矩阵法计算分析其红外波段消光和吸收性能。结果表明, 尖晶石型铜镍铁氧体纳米颗粒吸附在还原石墨烯上, 粒径大部分约为 20 nm; CNFRGO 同时具有介电损耗和磁损耗两种机制, 其反射损耗低于 -10 dB 的频宽为 3.7 GHz, 在 11.8 GHz 处有峰值 -14.7 dB; CNFRGO 在近红外波段消光较强主要由散射引起, 中远红外波段则主要由吸收决定, 而其吸收能力在近红外和中红外波段较强, 但在远红外大气窗口内相对较弱。因此, CNFRGO 可同时吸收微波和红外辐射, 是一种良好的微波与红外兼容材料。

关键词: 石墨烯; 铜镍铁氧体; 水热法; 电磁参数; 复折射率

中图分类号: O613.71 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201847.0921002

Research on preparation and properties of graphene/copper nickel ferrite composites

Ma Deyue¹, Li Xiaoxia^{1,2}, Guo Yuxiang^{1,2}, Zeng Yurun¹

(1. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China;

2. Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Hefei 230037, China)

Abstract: In order to prepare electromagnetic wave attenuation materials in wide-band, the hydrothermal method was used to prepare graphene/copper nickel ferrite composite (CNFRGO), and the composite was characterized by SEM, XRD, IR and Raman spectrum. Secondly, the electromagnetic parameters of the composite were measured at 2–18 GHz. Moreover, the loss tangent and reflection loss were calculated to analyze its microwave attenuation performance. Finally, its complex refractive index in IR band was measured, and its extinction and absorption properties were calculated and analysed by using the measured data and the T matrix method. The results show that the spinel-type copper nickel ferrite nanoparticles are adsorbed on the surface of reduced graphene oxide, and the particle size is mostly around 20 nm. CNFRGO have both dielectric and magnetic loss, and the bandwidth of its reflection loss lower than -10 dB is 3.7 GHz, and its peak is -14.7 dB at 11.8 GHz. In near-IR band, the strong extinction of CNFRGO is mainly caused by scattering. It's mainly due to absorption in middle and far IR band, and its

收稿日期: 2018-04-10; 修订日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(61405248)

作者简介: 马德跃(1990-), 男, 博士生, 主要从事光电功能材料方面的研究。Email: madyuexs@163.com

导师简介: 李晓霞(1969-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事光电功能材料方面的研究。Email: lxxhong@163.com

absorption ability in near and middle IR band is strong, but it's relatively weak in far IR atmospheric window. Therefore, microwave and IR radiation can be absorbed simultaneously by CNFRGO, and it's a good microwave and infrared compatible material.

Key words: graphene; copper nickel ferrite; hydrothermal method; complex refractive index

0 引言

近年来,由于比表面积大、导电性好以及电子迁移率高,石墨烯多被用于改善功能材料的原始性能,而石墨烯/铁氧体复合材料是其研究热点之一。石墨烯/铁氧体复合材料的制备方法主要有水热法、共沉淀法、溶胶凝胶法和溶剂热法等^[1-4],其具有优异的磁性能、催化性能和介电性能,可用作催化剂、电容材料、传感器等^[5-7]。该复合材料同时具有介电损耗和磁损耗性能,电磁衰减性能优异,作为电磁衰减材料被广泛应用和研究,对其作为微波衰减材料的研究主要集中在不同晶型、不同形貌、不同石墨烯含量以及不同掺杂元素和比例对其衰减性能的影响,旨在提高其微波衰减性能扩展其应用范围^[8-11]。目前,研究较多的掺杂元素有Cu、Mn、Ba、Ni、Zn以及一些稀土元素等,将这些元素进行一元或多元掺杂得到功能多样的铁氧体/还原石墨烯复合材料,多元掺杂可改善其微波衰减性能^[12-16]。

还原石墨烯和过渡金属氧化物均具有一定的红外吸收和微波衰减性能,其复合材料兼具二者的优异性能,在红外和微波兼容材料方面的应用前景广阔。目前,针对其复合材料的微波衰减性能研究较多,但对其复合材料红外消光和吸收性能的研究主要停留在简单的红外光谱定性分析方面,不能准确的体现其红外消光和吸收特性^[17-18]。考虑到铜具有较好的红外消光特性,且水热法具有粒子纯度高、晶形好、生产成本低及无需烧结等特点,文中采用水热法制备石墨烯/铜镍铁氧体复合材料,并对其表征分析,通过测量其电磁参数和红外波段复折射率,计算分析其电磁衰减及红外吸收和消光性能,为其在红外微波兼容材料方面的应用打下基础。

1 实验方法

1.1 试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, AR), 二水

合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, AR), 六水合二氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 氢氧化钠(NaOH, 99%, AR), 乙醇(95%, AR), 均购自上海阿拉丁工业公司; 氧化石墨烯(GO, 层数为3~5层, 鳞片尺寸2~3 μm)购自苏州碳丰科技有限公司。

1.2 制备方法

通过简单的水热法合成铜镍铁氧体/还原石墨烯复合材料(CNFRGO), 典型制备流程为: 将0.1 g GO分散在20 mL乙醇中, 超声处理30 min, 得到溶液A; 将0.001 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.001 mol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和0.002 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到20 mL去离子水中并搅拌30 min, 得到溶液B, 然后将溶液A和B混合搅拌30 min, 使 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 充分地吸附在GO鳞片上; 而后, 用 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液将混合物调节至pH值为12, 并高速搅拌3 h, 得到稳定的悬浊液; 将所得悬浊液转移到容积为80 mL有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 在自生压力下加热至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应14 h; 将反应釜自然冷却至室温后, 用去离子水和乙醇反复离心洗涤沉淀物, 所得产物在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥10 h, 即得CNFRGO。

1.3 测试方法

使用美国Nicolet 8700型红外光谱仪(波段范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$), 运用KBr压片法测量复合材料的红外光谱; 微观形貌分析采用FEI Sirion200型扫描电子显微镜(SEM, 加速电120 kV, 点分辨率 1.44 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 最大放大倍数100万倍); XRD分析采用日本岛津公司XRD-6000型X射线衍射仪(动作范围 $2\theta: -6^\circ \sim 163^\circ$); 电磁参数测量采用安徽大学化学与化工学院的美国Agilent E5071C型矢量网络分析仪, 将CFRGO与石蜡按质量比3:7共混, 制成厚度2 mm的样品, 并用同轴法测试其在2~18 GHz频段的复介电常数和复磁导率。

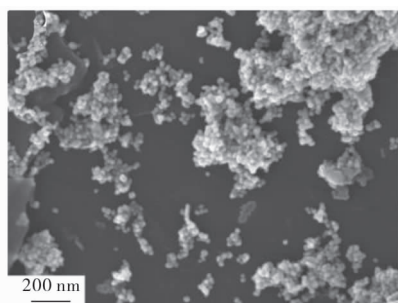
用24 B型粉末压片机将CNFRGO压片, 压强设定为15 MPa, 样品直径19 mm, 厚度3 mm, 模具材质为经过抛光的不锈钢, 以保证样品表面平整

光滑。由于是随机取向压片,样品可以认为是各向均匀的。使用美国 Sentech 公司 SE900-50 型红外光谱椭偏仪(波段范围 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$),测量样品在中远红外波段的复折射率。

2 测试结果与分析

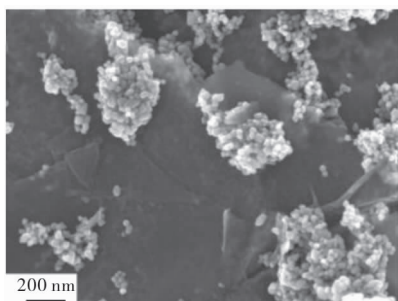
2.1 表征分析

对 CNFRGO 进行一系列表征。其 SEM 图、XRD 图、红外光谱图、拉曼光谱图分别如图 1~4 所示。



(a) 放大 50 000 倍

(a) Zoom in 50 000 times



(b) 放大 60 000 倍

(b) Zoom in 60 000 times

图 1 CNFRGO 的 SEM 图

Fig.1 SEM image of CNFRGO

从图 1 可知,铜镍铁氧体颗粒尺寸大部分在 20 nm,且其较多地吸附在还原石墨烯(RGO)鳞片的褶皱等缺陷处,这是由于褶皱等缺陷破坏了石墨烯稳定的能级结构,形成空位电子或增强能级振动,从而增强对铜镍铁氧体纳米粒子的吸附能力^[19-20]。GO 表面存在褶皱等缺陷和大量的羰基、羧基等官能团,Cu²⁺、Ni²⁺和 Fe³⁺加入后,会与羧基络合或被吸附在缺陷处,加入 NaOH 并在高压反应釜中反应后,GO 被还原成 RGO 的同时,Cu(OH)₂、Ni(OH)₂和 Fe(OH)₃经水热反应形成 Cu(II)-Ni(II)-Fe(III)混合氧化态的铜镍铁氧体纳米粒子,吸附在 RGO

表面,得到 CNFRGO。

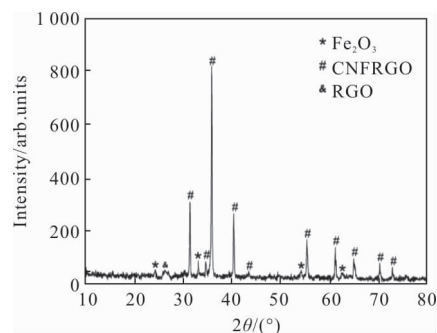


图 2 CNFRGO 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of CNFRGO

从图 2 中可知,CNFRGO 的 XRD 图中可以明显的观察到铜镍铁氧体的尖晶石型特征衍射峰,同时也存在 Fe₂O₃ 的微弱衍射峰;由于表面吸附大量的铜镍铁氧体颗粒,RGO 在 $2\theta=26^\circ$ 附近有较弱的衍射峰。所制备的 CNFRGO 中含有少量的 Fe₂O₃,这可能是由于水热反应不完全造成的。

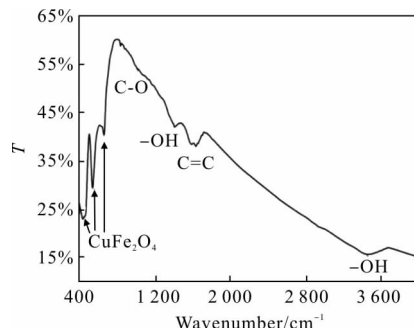


图 3 CNFRGO 红外光谱图

Fig.3 IR spectra of CNFRGO

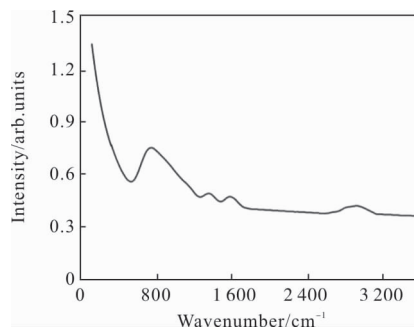


图 4 CNFRGO 复合材料的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of CNFRGO

由图 3 可知,CNFRGO 在 $3\,450$ 、 $1\,650$ 、 $1\,580$ 、 $1\,390$ 、 $1\,092$ 、 689 、 578 、 469 cm^{-1} 处有明显的吸收峰。 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 -OH 的伸缩振动峰,

1 650 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C=O 的伸缩振动峰和 C=C 的面内振动峰, 1 390 cm^{-1} 处的吸收峰对应 -OH 的弯曲振动, 1 092 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 C-O 的伸缩振动, 689、578、469 cm^{-1} 处的吸收峰对应铜镍铁氧体的特征峰^[18]。由此可知, 复合材料中含有 RGO 和铜镍铁氧体纳米颗粒。

由图 4 可知, 在 1 372 cm^{-1} 处有 D 峰, 强度为 0.55; 在 1 614 cm^{-1} 处出现 G 峰, 强度为 0.5; 2D 峰为一个较弱的宽峰, 出现在 2 898 cm^{-1} 处, 强度为 0.45; 在 768 cm^{-1} 出现峰值, 对应尖晶石结构铜镍铁氧体^[10]。因此, 复合材料中含有 RGO 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。

2.2 电磁参数测试结果与分析

为研究其电磁衰减性能, 利用矢量网络分析仪测试 CNFRGO 的电磁参数, 分别计算其介电损耗角和磁损耗角正切值, 结果如图 5 所示。

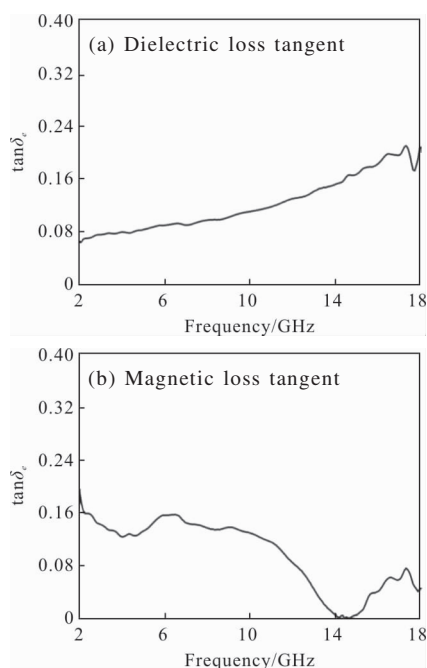


图 5 CNFRGO 的电磁损耗角正切

Fig.5 Electromagnetic loss tangent of CNFRGO

介电损耗和磁损耗是电介质和磁性材料将电磁波转化为热能的过程, 两者是物质与电磁波相互作用的结果。损耗正切值是介质对电磁波损耗的综合评定标准, 其值越大, 损耗越大。由图 4 可知, CNFRGO 同时具有介电损耗和磁损耗性能, 且介电损耗在低频段弱于磁损耗而在高频段则强于磁损耗, 形成互补。RGO 与铜镍铁氧体复合产生界面极化, 发生电荷转移, 引入载流子运动, 可增强复合

材料的介电损耗, 同时铜镍铁氧体固有的磁损耗性能也被引入复合材料^[21]。完全阻抗匹配的条件为介电损耗角与磁损耗角正切值相等, 二者越接近阻抗匹配越好。RGO 基本无磁损耗, 而且介电损耗较强, 而经计算该复合材料的磁损耗角与介电损耗角正切值较为接近, 其阻抗匹配性能比 RGO 好^[22]。经以上分析可知, 铜镍铁氧体与 RGO 复合后可以提高材料的阻抗匹配性能, 增强复合材料的微波吸收性能。

为进一步分析 CNFRGO 的微波损耗性能, 利用测试的电磁参数计算其反射损耗 R , 计算公式如下, 结果如图 6 所示。

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

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为输入阻抗; f 为入射微波频率; c 为光速; d 为样品厚度; ϵ_r 为相对复介电常数实部; μ_r 为相对复磁导率实部。

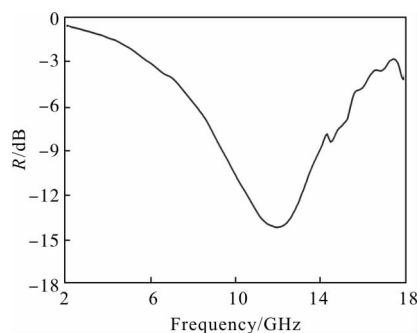


图 6 CNFRGO 的反射损耗

Fig.6 Reflection loss of CNFRGO

从图 6 可知, CNFRGO 的反射损耗在 11.8 GHz 处有损耗峰, 峰值为 -14.7 dB, 其反射损耗低于 -10 dB 的范围为 9.8~13.5 GHz, 频宽为 3.7 GHz。因此, CNFRGO 具有较宽的反射损耗带宽, 是一种良好的微波衰减材料。

2.3 中远红外波段性能测试结果与分析

在室温条件下, 利用椭偏仪测量 CNFRGO 在中远红外波段的复折射率, 结果如图 7 所示。

复折射率虚部与材料的光吸收有关, 由图 6 可知, CNFRGO 虚部大于 0, 因此其对中远红外有一定的吸收。

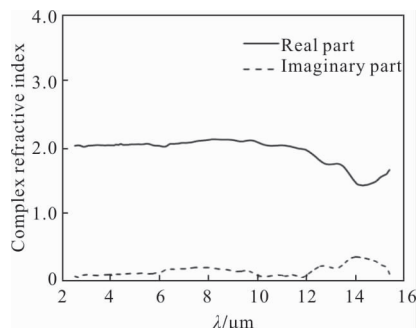


图 7 CNFRGO 中远红外波段的复折射率

Fig.7 Complex refractive index of CNFRGO in middle and far IR region

为进一步研究其中远红外波段的吸收和消光性能,根据电镜分析结果,将 CNFRGO 粒子设定为直径 2 μm,高度为 50 nm 的圆柱体,并用适用于非球形颗粒消光性能计算的 T 矩阵方法计算其消光、散射和吸收效率因子,其结果如图 8 所示。

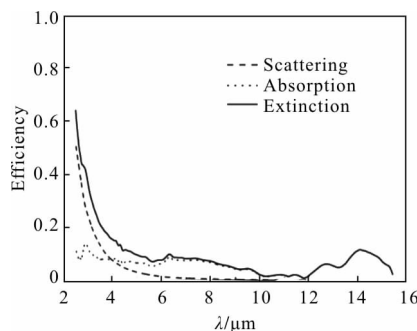
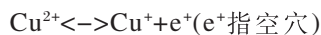
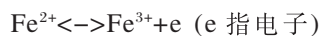


图 8 CNFRGO 的消光性能

Fig.8 Extinction property of CNFRGO

由图 8 可知,CNFRGO 在近红外波段的消光性能较强,主要是由于其尺度参数与近红外波长相近,导致其对该波段的散射较强,而到中远红外波段,其散射性能可以忽略,消光性能主要由其对该波段的吸收引起。其吸收能力在近红外和中红外波段基本保持不变,但在远红外大气窗口内相对吸收较弱。

石墨烯具有光学宽波段吸收性能,而 RGO 表面具有大量缺陷和官能团,能级扭曲、振动更明显,其红外波段的吸收性能得到增强。过渡金属材料在中红外波段内的吸收率与导电率有同源性^[23],在铜镍铁氧体中有两种跃迁机制:



电子和空穴跃迁需要较高的能量,表现为中红外的吸收与辐射;另外,空穴和的电子跳跃会产生瞬时偶极矩,引发红外辐射和吸收;而其远红外波段的辐射与晶格振动有关,且尖晶石结构的晶体分子更容易产生具有红外活性的瞬时偶极矩变化,有利于红外吸收的产生^[24]。

3 结论

通过制备 CNFRGO 研究其微波和红外波段的衰减和吸收性能,结果表明:

(1) 采用水热法制得的 CNFRGO 为 RGO 负载铜镍铁氧体纳米颗粒材料,铜镍铁氧体纳米颗粒粒径大部分约为 20 nm,且为尖晶石型。

(2) 微波测试表明,CNFRGO 同时具有介电损耗和磁损耗两种机制,其反射损耗低于-10 dB 的范围为 9.8~13.5 GHz,频宽为 3.7 GHz,在 11.8 GHz 处有损耗峰,峰值为-14.7 dB。

(3) 红外复折射率测试分析表明,CNFRGO 在近红外波段消光较强主要由散射引起,而在中远红外波段主要由吸收决定,且其吸收能力在近红外和中红外波段基本保持不变,但在远红外大气窗口内相对较弱。

CNFRGO 同时具有良好的微波衰减和红外消光及吸收性能,在微波与红外兼容材料方面有广阔的应用前景,文中所做工作将为其在该方面的研究提供数据基础。

参考文献:

[1] Solano E, Perez-Mirabet L, Martinez-Julian F, et al. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe_2O_4 spinel magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14(8): 1034-1039.

[2] Paramasivan P, Venkatesh P. Controllable synthesis of CuFe_2O_4 nanostructures through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid [J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, 84(1): 258-262.

[3] Liu Hongli. Synthesis and adsorption performance of ferrite-graphene composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)

- [4] Sun X, Sheng L, Yang J, et al. Three-dimensional (3D) reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO)/barium ferrite nanocomposites for electromagnetic absorption [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 13(3): 1-9.
- [5] Wang W, Hao Q, Lei W, et al. Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269(269): 250-259.
- [6] Bhattacharya P, Dhibar S, Hatui G, et al. Graphene decorated with hexagonal shaped M-type ferrite and polyaniline wrapper: a potential candidate for electromagnetic wave absorbing and energy storage device applications [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(33): 17039-17053.
- [7] Chen X, Hou C, Zhang Q, et al. One-step synthesis of Co-Ni ferrite/graphene nanocomposites with controllable magnetic and electrical properties [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2012, 177(13): 1067-1072.
- [8] Hee A C, Mehrali M, Metselaar H S C, et al. Comparison of nanostructured nickel zinc ferrite and magnesium copper zinc ferrite prepared by water-in-oil microemulsion [J]. *Electronic Materials Letters*, 2012, 8(6): 639-642.
- [9] Li Qing. Preparation and microwave absorption properties of grapheme composite materials [D]. Xi'an: North University of China, 2016. (in Chinese)
- [10] Xiong Liang. Preparation and electromagnetic properties of the $MnFe_2O_4$ /graphene composites [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [11] Sun Yinfeng, Li Peifang, Bao Guizhi. Study on the microwave absorption performances and structural analysis of rare earth doped Z type barium ferrite/graphene composite materials [J]. *Carbon Techniques*, 2016, 35(5): 52-55. (in Chinese)
- [12] Li Shuai, Xun Qining, Zhang Yu, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe_3O_4 hollow sphere/RGO composite [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2014, 23(5): 83-87. (in Chinese)
- [13] Liu Zhaojun. Study of graphene (carbon nanotubes)/LiZn ferrites temperature controlled composite materials [D]. Ji'nan: Shandong University, 2016. (in Chinese)
- [14] Zhang Na, Huang Ying, Zong Meng, et al. Research progress of graphene based on microwave absorbing composite materials [J]. *Material Development and Application*, 2014, 29(5): 89-96. (in Chinese)
- [15] Liu P, Yao Z, Zhou J, et al. Small magnetic co-doped NiZn ferrite/graphene nanocomposites and their dual-region microwave absorption performance [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(41): 9738-9749.
- [16] Durmus Z, Durmus A, Kavas H. Synthesis and characterization of structural and magnetic properties of graphene/hard ferrite nanocomposites as microwave-absorbing material [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(3): 1201-1213.
- [17] Bao Lixia, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. IR interference performance of carbon/ferromagnet composite materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(8): 1416-1419. (in Chinese)
- [18] Zhang H, Gao S, Shang N, et al. Copper ferrite-graphene hybrid: A highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes [J]. *Cheminform*, 2015, 46(8): 31328-31332.
- [19] Dai X Q, Tang Y N, Zhao J H. The effects of defects on Pt absorption on graphene [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2010, 27(5): 937-941. (in Chinese)
- [20] Xu N, Zhang C, Kong F J, et al. Transport properties of corrugated graphene nanoribbons [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, 27(9): 2107-2110. (in Chinese)
- [21] Wu Xiaoyu, Li Songmei, Liu Jianhua, et al. Preparation and microwave absorption properties of $CoFe_2O_4$ -graphene nanocomposites [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(8): 845-850. (in Chinese)
- [22] Ding S J, Ge D B, Huang L H. Impedance matching condition of electromagnetic absorbing material [J]. *Chinese Journal of Radio Science*, 2009, 24(6): 1104-1108.
- [23] Pan Ruzhong, Deng Weilin, Qian Jinfu. Discussion on the approaches for developing high quality infrared radiation materials [J]. *Journal of Infrared Millimeter & Waves*, 1991, 10(2): 312-316. (in Chinese)
- [24] Wang Baoming, Su Dazhao, Zhang Guangyin. Properties and mechanisms of infrared radiation of high emittance materials [J]. *Journal of Infrared & Millimeter Waves*, 1983, 2(1): 55-62. (in Chinese)