

纳米镍-铁合金/膨胀石墨复合材料的制备、表征及其电磁屏蔽性能

刘兰香¹ 黄玉安¹ 黄润生² 唐涛² 徐铮¹ 葛欣¹ 沈俭一^{*1}

(¹南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(²南京大学物理系, 南京 210093)

关键词: 膨胀石墨; 金属纳米颗粒; 铁镍合金; 电磁屏蔽

中图分类号: O614.81^{*1}; O614.81^{*3}; TM274

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1667-04

Preparation and Characterization of the Nano-particles Composites of Ni-Fe Alloys Dispersed on Expanded Graphite for the Shielding of Electromagnetic Radiations

LIU Lan-Xiang¹ HUANG Yu-An¹ HUANG Run-Sheng² TANG Tao²

XU Zheng¹ GE Xin¹ SHEN Jian-Yi^{*1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The composites with nano-particles of Ni-Fe alloys dispersed on the nano-layers of expanded graphite (EG) were prepared by the impregnation of EG with ethanol solutions of nickel and iron acetates, followed by drying and reduction in H₂. The square nano-particles of Ni-Fe alloys with particle sizes of mainly 20~40 nm were found to be well spread on the layers of EG. The alloy nano-particles exhibited high shielding effectiveness (SE) for electromagnetic radiations at low frequencies due to their high magnetic conductivity. Since EG is electronically conductive and displayed high SE at high frequencies, the composites exhibited good SE at wide range of frequencies. The electric and magnetic conductivities of the composites could be monitored through regulating the loadings of alloy nano-particles on EG, and it was found that the composites with 20%~40% of the alloys exhibited good SE. Specifically, the composite 27%Ni-3%Fe-EG showed the excellent SE from 66 to 110 dB at the frequencies from 300 kHz to 1.5 GHz.

Key words: expanded graphite; metallic nano-particle; Ni-Fe alloy; shielding effectiveness

铁磁性纳米金属颗粒如 Ni、Co、Fe 及其合金等具有重要的应用价值,可用于靶向给药^[1]、用作高密度磁记录材料^[2]、磁流体^[3]、催化剂^[4]、电磁屏蔽材料等^[5]。但纳米金属颗粒具有较大的比表面积和较高的反应活性,容易团聚和氧化^[6],在环境中很难保持其良好的本征性质,使其应用受到了较大的限制^[7]。因此,发展分散良好、抗氧化、且经济高效的纳米金

属的制备方法,具有十分重要的意义。将纳米金属负载在载体上能有效解决其分散和稳定性问题,研究过的载体有贵金属(Au 和 Ag 等)、氧化物(Al₂O₃、SiO₂ 及 MCM-41)^[8]、碳材料^[9]等。

膨胀石墨由鳞片石墨插层化合物急剧受热膨胀而得,在膨胀石墨的纳米层间有大量开放的孔道,这些空间可以用来寄居纳米金属颗粒。由于膨胀石墨

收稿日期:2007-04-28。收修改稿日期:2007-06-26。

江苏省科技厅高科技项目(No.BG2006031);国家 863 项目(No.2006AA03Z458);国家自然科学基金项目资助(No.20673055)。

*通讯联系人。E-mail: jyshen@nju.edu.cn; Tel: 025-83594305

第一作者: 刘兰香, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电磁屏蔽材料。

呈化学惰性,使得纳米金属-膨胀石墨复合材料具有较高的稳定性。此外,膨胀石墨具有良好的导电性,因而具有优异的高频(1~2 GHz)电磁屏蔽效能^[9]。本工作的目的是,制备与表征纳米金属 Ni-Fe 均匀分散在膨胀石墨纳米层表面的复合材料,考察其在较宽频率范围内的电磁屏蔽性能。

近年来,越来越多的电子产品应用于日常生活,它们辐射各种频率的电磁波,产生电磁干扰,影响人类健康,因此需要电磁防护,需要电磁屏蔽材料^[10]。膨胀石墨因其导电性而反射电磁波,且频率越高反射率越高,故膨胀石墨的电磁屏蔽效能随电磁波频率的降低而急剧减小。提高屏蔽材料相对电导率与磁导率的乘积有利于提高电磁吸收损耗,特别是低频段的电磁吸收损耗。为此,我们设计并制备了纳米磁性金属-膨胀石墨复合材料^[11],其中膨胀石墨起反射电磁辐射的作用,纳米磁性金属起吸收电磁辐射的作用,而复合材料在较宽的频率范围具有良好的电磁屏蔽效能。此外,膨胀石墨轻质、柔软、抗腐蚀、价格低廉,其复合材料可能比常规高分子电磁屏蔽复合材料具有更好的应用潜力^[12,13]。

1 实验部分

1.1 制备

使用硝酸这样的强氧化性酸处理石墨,可在石墨表面生长各种含氧官能团,它们具有锚定金属离子的作用,有利于金属的分散^[14,15],但化学氧化处理可能破坏石墨表面的完整性,降低其导电性。而未经处理的膨胀石墨表面疏水、亲油,有利于有机溶剂及金属有机盐的浸润与分散。在本工作中,我们使用有机溶剂溶解的有机金属盐浸渍膨胀石墨,没有对膨胀石墨进行破坏性的氧化处理,具体方法如下^[11]:将 3 g 市售的硫酸插层鳞片石墨(可膨胀石墨)置于微波炉内,以 900 W 的功率加热 3 min,可膨胀石墨快速膨胀,体积增大了约 250 倍,形成了膨胀石墨(EG)。将 EG 加入到溶解有 Ni 和 Fe 醋酸盐的乙醇溶液中,搅拌,水浴蒸发溶剂,383 K 干燥 6 h,然后在 723 K H₂ 中还原 2.5 h,冷却后得复合材料样品,其中金属含量分别是加入的金属 Ni 和 Fe 的质量分数。

1.2 表征

X-射线衍射图(XRD)在 Shimadzu XRD-6000 型 X-射线衍射仪上测定, Cu 靶, K α 射线($\lambda=0.154$ 18 nm),电压 40 kV,电流 35 mA。样品的形貌由扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)测定,使用的扫描电镜为

JEOL JSM-6380LV 型,电子加速电压为 15 kV,使用的透射电镜为 JEM-2100 型,加速电压为 200 kV。复合材料的磁性质通过振动样品磁强计(VSM)在室温下测定,磁场扫描范围为 6.50 kOe。

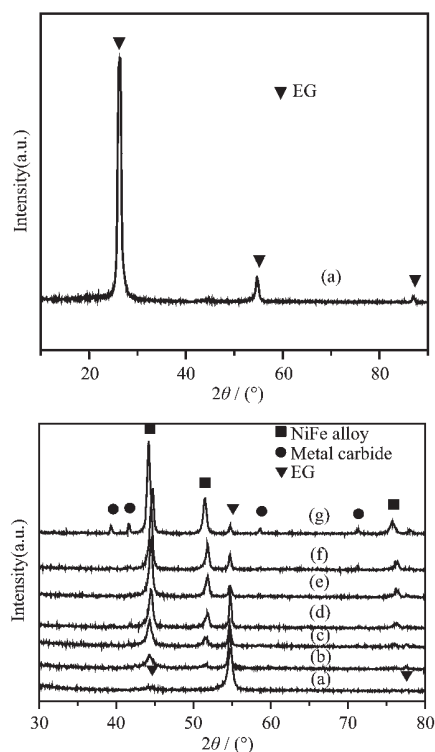
1.3 电磁屏蔽效能测定

复合材料的电磁屏蔽效能通过网络分析仪测定,频率扫描范围为 300 kHz~1.5 GHz,类似的测量装置见文献^[16]。测量样品在 10 MPa 压力下压制成内外直径分别为 12 和 115 mm 的圆环,厚度约 0.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相

图 1 为由纳米 Ni-Fe 合金分散在 EG 纳米层表面而形成的复合材料的 XRD 图,其中, 2θ 为 44.45°、51.40°、75.83° 的衍射峰可归属为 fcc-Ni₃Fe 中的 (111)、(200)、(220) 晶面 (JCPDS-ICDD No. 38-0419),而 2θ 为 39.40°、41.64°、58.57° 等处较弱的衍射峰可能产生于 Ni₃C 六面体结构中的 (110)、(006)、(116) 晶面 (JCPDS-ICDD No. 72-1647),根据两组衍射



(a)EG, (b)4.5%Ni-0.5%Fe-EG, (c)9%Ni-1%Fe-EG, (d)18%Ni-2%Fe-EG, (e)27%Ni-3%Fe-EG, (f)36%Ni-4%Fe-EG, (g)54%Ni-6%Fe-EG

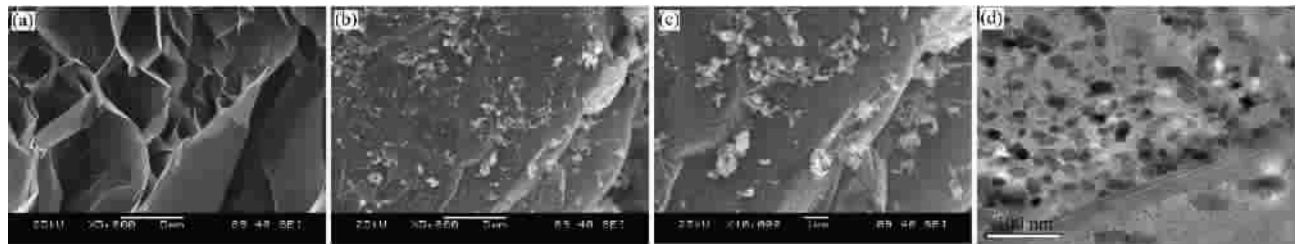
图 1 EG 与复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the composites with different loadings of Ni-Fe alloys

峰的相对强度可以判断,样品中的金属主要以 Ni-Fe 合金的形式存在,而金属碳化物的含量较少。 2θ 为 44.33° 、 54.80° 、 77.67° 处的衍射峰产生于 EG 的六角型石墨结构,为了清晰地显示金属物相的衍射峰,属于 EG 的最强衍射峰(26.80°)没有显示在图中。没有观察到 Ni 或 Fe 的氧化物的衍射峰,说明复合材料在空气中具有一定的稳定性,形成的 Ni-Fe 合金没有在空气中被氧化为金属氧化物。

2.2 复合材料的形貌

图 2 是 EG 与复合材料 27%Ni-3%Fe-EG 的扫



(a)EG; (b),(c) and (d) 27%Ni-3%Fe-EG

图 2 EG 及复合材料的 SEM(a, b, c)和 TEM(d)照片

Fig.2 SEM (a, b and c) and TEM (d) images of EG and some composite samples

2.3 复合材料的磁性质

我们制备了金属含量不同的 Ni-Fe-EG 复合材料,但固定 Ni、Fe 的质量比为 9/1。图 3 为 Ni-Fe-EG 复合材料的两个代表性样品的磁滞回线。具有不同金属含量的复合材料的磁性质、包括比饱和和磁化强度(σ_s)、剩磁(σ_r)、矫顽力(H_c)等数据列于表 1 中。数据表明,分散在 EG 表面的纳米 Ni-Fe 合金的矫顽力比相同 Ni、Fe 质量比的多晶 Ni-Fe 合金的大^[17],可能是由颗粒的形貌及表面不均匀性造成;剩磁与饱和磁化强度的比值(σ_r/σ_s)为 0.35~0.45,属于软磁性材料。

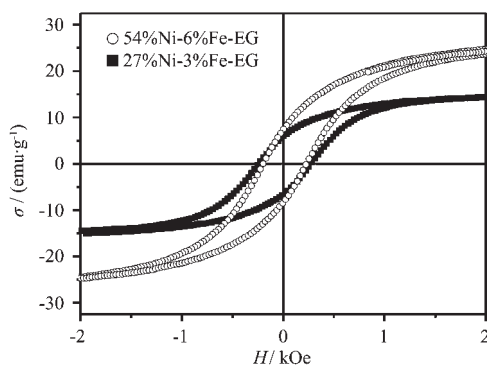


图 3 分散在膨胀石墨表面的纳米 Ni-Fe 合金的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of Ni-Fe nano-particles dispersed on expanded graphite

描电镜和透射电镜照片。图 2(a)显示了 EG 的纳米层结构及层间高度开放的空隙,这些空间可以用来寄宿各种客体物质,如纳米金属。图 2(b)及(c)显示了纳米 Ni-Fe 合金分散在 EG 纳米层表面上的 SEM 照片,照片清晰地显示了 EG 表面上均匀分散的一层类似树皮的物质。在透射电镜下,这层树皮状物质显示出了纳米颗粒的形貌,如图 2(d)所示,它们可能属于 XRD 所揭示的 Ni-Fe 合金。图 2(d)显示的这些颗粒大多呈方形,颗粒直径比较均匀,约为 20~40 nm。方形颗粒可能体现了 Ni-Fe 合金的 fcc 晶体结构。

表 1 分散在膨胀石墨表面的纳米 Ni-Fe 合金的磁性质

Table 1 Magnetic property of Ni-Fe nano-particles dispersed on expanded graphite

Ni-Fe content / wt%	$\sigma_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe	$\sigma_r / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	σ_r / σ_s
5	15.4	256	7.0	0.456
10	18.3	249	7.2	0.395
20	10.0	255	4.1	0.417
30	13.3	262	5.9	0.447
40	15.8	261	7.2	0.455
60	22.2	215	7.8	0.350

Note: All the samples are with the same weight ratio of $W_{Ni-Fe}/W_{EG}=9/1$.

2.4 复合材料的电磁屏蔽效能

图 4 是 Ni-Fe-EG 复合材料在 300 kHz~1.5 GHz 频率范围内的电磁屏蔽效能(SE)测定结果。EG 的 SE 随频率的减小而急剧降低,高于 30 MHz 时,EG 的 SE 可达 70 dB 以上,达到了优级水平(美国 ASTM D4395-99 标准),在较高频率如 1.5 GHz 附近,EG 的 SE 可高达 105 dB,但在频率低于 15 MHz 时,EG 的 SE 小于 60 dB,性能不够好。加入磁性纳米 Ni-Fe 合金以后,复合材料的低频率 SE 明显改善,当金属含量为 30%时,复合材料在 300 kHz 时的 SE 从 47 dB 提高到了 66 dB,接近优级水平(70 dB)。然而在频率较高时,加入纳米 Ni-Fe 合金并没有增强复合材料的 SE,可能原因是,加入纳米合金减少

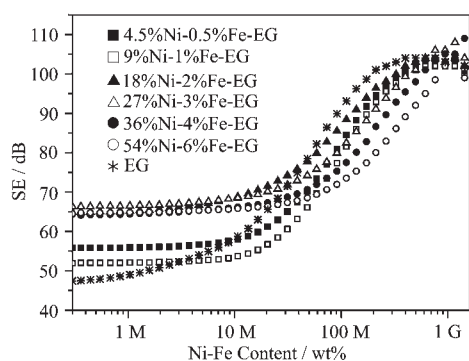


图4 EG和Ni-Fe-EG复合材料的电磁屏蔽效能

Fig.4 Shielding effectiveness of EG and the Ni-Fe-EG composites

了复合材料中EG的相对含量,降低了复合材料在较高频率时的反射损耗。

图5给出了300 kHz时SE随复合材料中纳米Ni-Fe合金含量的变化关系,可见,当纳米Ni-Fe合金的含量为20%~40%时,复合材料的低频电磁屏蔽效能较好,接近65 dB,而Ni-Fe合金含量低于20%或高于40%时,复合材料的低频电磁屏蔽效能较差,说明电磁屏蔽效能可能取决于复合材料的电、磁性质,而设计优良的电磁屏蔽材料可能需要考虑合适的电、磁性质及其相互匹配,有关工作还在进行中。

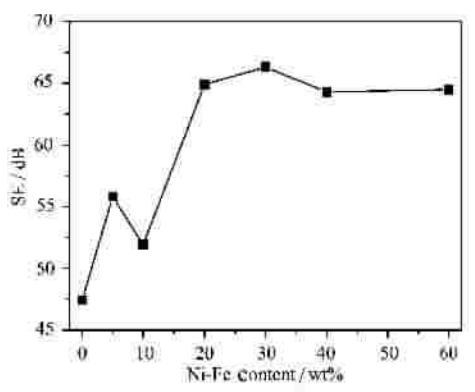


图5 金属含量对Ni-Fe-EG复合材料在300 kHz时的电磁屏蔽效能的影响

Fig.5 Effect of loading of Ni-Fe nano-particles on the shielding effectiveness of the composites at 300 kHz

3 结论

以金属醋酸盐为前驱体,乙醇为溶剂,通过简单的浸渍、干燥及 H_2 还原,制备了磁性纳米Ni-Fe合金均匀分散在膨胀石墨纳米层表面的复合材料。在复合材料中,纳米金属的含量可达60%,纳米合金颗粒呈方形,粒径为20~40 nm。膨胀石墨具有优异

的导电性,因而在高频段具有良好的电磁屏蔽效能。分散在EG纳米层表面上的磁性纳米Ni-Fe合金具有较高的磁导率,因而显著地改善了复合材料在低频段的电磁屏蔽效能,使得复合材料在较宽的频段内具有良好的电磁屏蔽效能。通过调控Ni-Fe-EG复合材料中的金属含量可以改变复合材料的导电性与导磁性,在金属含量为20%~40%时,复合材料的电磁屏蔽效能较好。特别地,复合材料27%Ni-3%Fe-EG在300 kHz~1.5 GHz频率范围内的电磁屏蔽效能达到66~110 dB,性能优异。

参考文献:

- [1] SEO W S, Lee J H, Sun X M, et al. *Nature Mater.*, **2006**,**5**: 971~976
- [2] Li X G, Chiba A, Takahashi S. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**83**:3871~3875
- [3] Prozorov T, Prozorov R, Gedanken A. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**: 1529~1532
- [4] Tee Y H, Grulke E, Bhattacharyy D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**,**44**:7062~7070
- [5] Kim S S, Kim S T, Yoon Y C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**,**97**:905
- [6] Hayashi K, Ohsugi M, Kamigaki M, et al. *Elec. and Solid-State Lett.*, **2002**,**5**:J9~J12
- [7] Karmhag R, Niklasson G A, Nygren M. *J. Appl. Phys.*, **1999**, **85**:1186~1191
- [8] Junga J S, Choa K H, Chae W S. *J. Phys. Chem. Soli.*, **2003**,**64**:385~390
- [9] Hayashi K, Ohsugi M, Kamigaki M, et al. *Elec. Solid-State Lett.*, **2002**,**5**:J9
- [10] Devender R S R. *Proc. Int. Conf. Electromagnetic Interference and Compatibility 1997. IEEE*. New Jersey: Piscataway, **1997**.459
- [11] SHEN Jian-Yi(沈俭一), HUANG Yu-An(黄玉安), XU Zheng(徐铮), et al. *CN. Pat.* 200610097444.7
- [12] Yang S Y, Lozano K, Lomeli A, et al. *Composites*, **2005**,**A36**: 691~697
- [13] Yang Y, Gupta M C, Dudley K L, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**: 2131~2134
- [14] Vovchenkoa L, Matzua L, Zakharenko M, et al. *J. Phys. Chem. Soli.*, **2004**,**65**:171~175
- [15] Bradhan B K, Sandle N K. *Carbon*, **1999**,**37**:1323~1332
- [16] Wu J H, Chung D D L. *Carbon*, **2002**,**40**:445~467
- [17] Shanghai Institute of Iron and Steel(上海钢铁研究所). *Variety and Performance of Foreign Magnetically Soft Alloy*(国外软磁合金的品种和性能). Shanghai: Institute of Scientific and Technical Information of Shanghai, **1974**.39~40