

Study on Microwave Absorbing Properties of CoFeBSiNb/Graphene Composites

Hao Zheng¹, Huaijun Sun²

¹Institute of Condensed Matter Physics, College of Mathematics, Physics and Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²Jiyang College, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Zhuji Zhejiang
Email: 707656098@qq.com

Received: Dec. 23rd, 2017; accepted: Jan. 9th, 2018; published: Jan. 30th, 2018

Abstract

The thin coating thickness is a requirement for excellent microwave absorbing materials. In this paper, the influencing parameters such as composite with graphene for microwave absorbing properties were investigated. X-ray diffraction patterns were done to analyze the crystal structure. The scanning electron microscopy was used to evaluate the morphology of composite materials. The complex permittivity and complex permeability were measured by a vector network analyzer at a frequency of 2~18 GHz. The result of experiment shows that, with the increase in mass fraction of graphene, the thickness of coating decreases, the microwave absorbing properties and bandwidth for $R_L < -10$ dB of the composite absorbing materials increases at first and then decreases later, and the reflection loss peak gradually shifts to a higher frequency. When the mass fraction of graphene is 8%, the composite sample has a maximum reflection loss of -39.3 dB with a thickness of 1.4 mm at 14.48 GHz and the bandwidth reaches 3.28 GHz for $R_L < -10$ dB. The composite materials possess excellent absorption properties in the condition of thin coating thickness.

Keywords

CoFeBSiNb, Graphene, Composite Materials, Microwave Absorption Properties

CoFeBSiNb/Graphene复合材料吸波性能研究

郑 豪¹, 孙怀君²

¹浙江师范大学数理与信息技术学院凝聚态物理研究所, 浙江 金华

²浙江农林大学暨阳学院, 浙江 诸暨
Email: 707656098@qq.com

收稿日期: 2017年12月23日; 录用日期: 2018年1月9日; 发布日期: 2018年1月30日

摘要

吸波材料有吸波涂层厚度薄的技术发展要求。本文研究化学腐蚀表面处理的Co基非晶粉末和不同质量分数石墨烯的复合材料的吸波性能。实验通过Y2000型X射线粉末衍射仪(XRD)对晶格结构进行表征, 通过S-4800型扫描电子显微镜(SEM)对表面形貌进行表征, 通过N5230型网络矢量分析仪(VNA)对电磁参数进行表征。实验结果表明, 随着石墨烯质量分数的增加, 复合材料最强吸收峰对应吸波涂层厚度依次减小, 吸波性能和吸波性能优异-10 dB的频带宽度均呈现先增强后减弱趋势, 且最大反射损耗峰向高频方向移动。当石墨烯质量分数为8%时, 吸波涂层厚度仅为1.4 mm时, 最大反射损耗值达到-39.3 dB, 频带宽度达到3.28 GHz。可见CoFeBSiNb/Graphene复合材料在薄吸波涂层厚度情况下具有优异的吸波性能, 在吸波领域具有良好的应用前景。

关键词

CoFeBSiNb, 石墨烯, 复合材料, 吸波性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着电子技术的高速发展, 电磁波在各领域的使用日益频繁。电磁污染受到人们的高度关注, 成为亟待解决的问题[1] [2]。现阶段, 主要可以通过电磁屏蔽和电磁吸收两种方式解决电磁污染问题[3] [4]。其中电磁屏蔽是依靠屏蔽材料将入射的电磁波反射回自由空间, 从而减少外界电磁波对被屏蔽物的干扰。可见电磁屏蔽并不能从根本上消除电磁波, 其反射回自由空间的电磁波将造成二次污染。因此, 能将入射的电磁波转化为热能等其他形式能量耗散掉的吸波材料才是解决电磁污染问题的关键[5] [6]。因此制备吸波性能优异的吸波材料具有深远意义。

吸波材料按照吸波剂的损耗机理不同, 可分为电阻损耗型、介电损耗型和磁损耗型三类。其中吸波性能优异的吸波材料需要同时具备良好的阻抗匹配特性和强的衰减特性。阻抗匹配要求吸波材料自身的波阻抗与自由空间的波阻抗尽可能接近, 这样才能使电磁波最大程度的进入到材料体内部, 尽可能地减少界面发射的发生。电磁波进入材料内部后, 需要材料具有很强的衰减特性, 才能尽可能地衰减消耗电磁波, 达到高效吸收电磁波的目的[7]。

2012年 Tong 等[8]首先采用化学腐蚀表面处理的方法, 对吸波材料进行表面改性。研究表明, 适宜的处理时间可以使得吸波材料吸波性能得到提升。2016年 Zheng 等[9]对片状碳基铁粉进行化学腐蚀表面处理, 通过形状各向异性和化学表面腐蚀处理的结合作用, 得到了低厚度条件下吸波性能优异的吸波材料。

2004年英国曼彻斯特大学物理学家发现二维结构的石墨烯材料, 由于其具有电导率、热导率和电子迁移率高等特点, 受到广泛关注[10]。由于过大的介电常数, 使得石墨烯材料不易实现阻抗匹配。研究发现, 将石墨烯与磁损耗材料复合可以提升其阻抗匹配特性, 从而获得优异的吸波性能[11]。2010~2011年 Wang 等[12] [13]将氧化石墨烯分别与 Ni 和 Co 粉末在水溶液中进行超声混合, 然后再通过还原氧化石墨

烯的方式制备得到复合材料。获得了适宜混合比条件下, 吸波性能优异的复合材料。2016年 Chuai 等[14]通过将非晶材料与石墨烯共同机械球磨的方式制备得吸波性能优异的 Fe 基复合材料。

本文将利用化学腐蚀表面处理后的 Co 基非晶粉末与石墨烯为原料, 在氩气氛围下通过机械球磨的方式制备非晶粉末与石墨烯的复合材料。通过与不同质量分数石墨烯的复合, 研究石墨烯质量分数对吸波涂层厚度、吸波性能、频带宽度和吸收峰频率的影响。

2. 实验

2.1. 样品制备

在 3.5×10^{-3} Pa 的真空条件下通 0.05 MPa 氩气作保护气, 通过高频感应熔炼炉熔炼组分为 $\text{Co}_{64.08}\text{Fe}_{4.108}\text{B}_{22.4}\text{Si}_{5.6}\text{Nb}_{3.816}$ 的母合金。为确保各元素混合均匀, 母合金进行三次后反复熔炼的均匀化处理, 每次熔炼时间为 20 min。熔炼均匀后浇铸入铜模中制备得到直径 60 mm, 厚 2 mm 的非晶薄带制备所需的母合铸锭。在铜棍线速度为 20 m/s, 棍嘴间距 0.3 mm, 氩气分压 20 KPa 的条件下, 通过单辊快淬法制备得宽 1 mm, 厚 28 μm 的薄带。

将 pH = 2 条件下, 机械搅拌 1 h 化学腐蚀表面处理的非晶粉末与石墨烯按照一定质量分数称量后放入球磨罐内。按照 60:1 质量球比放入磨球, 用机械泵对密封装载完毕的球磨罐进行真空处理, 然后通入氩气作为保护气, 在 200 r/min 的实验条件下进行 4 h 交替模式行星机械球磨, 以此制备得石墨烯复合材料。

2.2. 样品测试

复合样品晶格结构通过 Y2000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行表征, 表面形貌通过 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征。将复合材料与 0.2 g 石蜡按照 60%的质量分数均匀混合, 然后通过模压法制成内径 3 mm, 外径 7 mm, 高 3.5 mm 的同轴样品。利用 N5230 型网络矢量分析仪测量同轴样品在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数, 然后根据传输线理论计算得到表征材料吸波性能的反射损耗值(R_L)。

3. 结论与分析

复合样品 XRD 衍射图谱如图 1 所示。由图可知, 在 26.5° 处有一个石墨烯的衍射峰, 然后是一个典型的非晶态材料的宽的弥散峰, 表明复合样品是由非晶粉末和石墨烯组成而成。复合材料表面形貌由 SEM 表征, 如图 2 所示。由图中可观察到石墨烯均匀分布在非晶粉末表面。

结合 EDS 对复合材料各元素含量进行分析, 结果如图 3 所示。由图中可知, 复合材料中碳元素的含量达到 27.14%。综合 XRD 晶格结构分析、SEM 的表面形貌图观察和 EDS 元素分析, 可认为石墨烯与非晶粉末成功复合。

通过 VNA 测量不同质量分数复合材料的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$), 结果如图 5 所示。其中实部代表材料对电磁波的储能能力, 虚部代表损耗能力[8]。由图 4(a)和图 4(b)可知, 随着复合石墨烯质量分数的增加, 复介电常数的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')均随之增大。 ϵ' 由 4%质量分数时的 7.26 增加到 10%时的 23.09。 ϵ'' 也由 4%时 0.37 增加到 10%时 1.50。 ϵ'' 值提升了近五倍, 这可能是由于复合材料中石墨烯的优异导电性使材料的介电损耗性能显著增强[14]。观察图 4(c)和图 4(d)可知, 复磁导率的值变化并未像复介电常数那样显著。在 2~6 GHz 频率范围内, 复磁导率实部(μ')几乎保持不变, 在 6~18 GHz 频率范围内才开始随着质量分数的增加而小幅增大。复磁导率虚部(μ'')随质量分数的增加, 呈现小幅先增大后减小的变化趋势, 这可能是由于随着磁损耗性能较弱的石墨烯的增加, 其磁损耗特性有小幅增强; 进一步增加石墨烯质量分数, 优异的导电性能使导电网络更易形成, 使涡流效应有所增强,

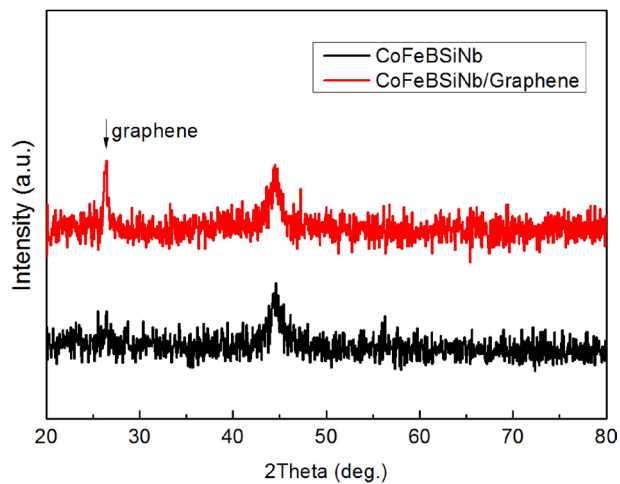


Figure 1. XRD patterns of composite powders

图 1. 复合粉末 XRD 图谱

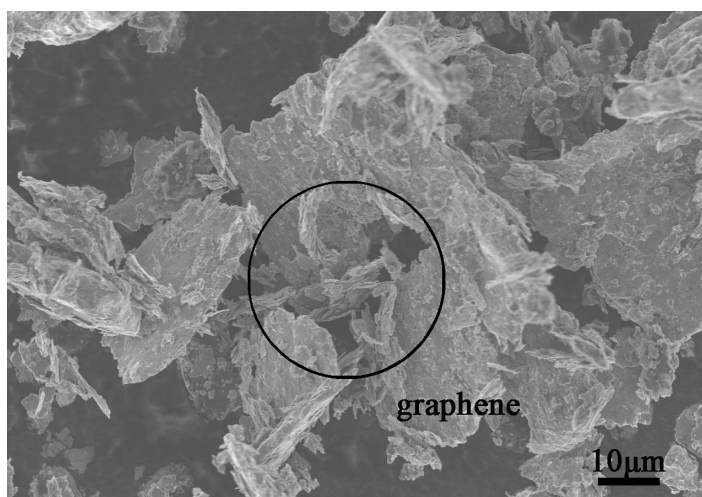


Figure 2. The SEM image of morphology of composite powders

图 2. 复合粉末 SEM 表面形貌图

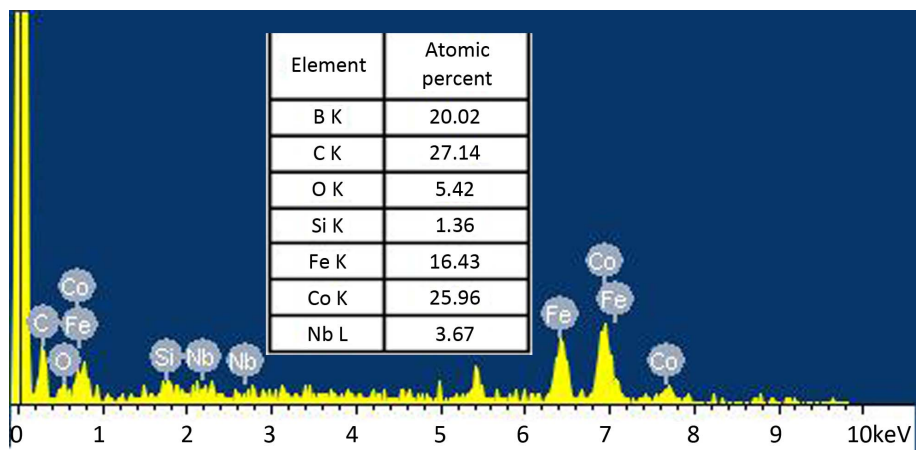


Figure 3. The nominal compositions of composite powders as examined by EDS

图 3. 复合粉末 EDS 图

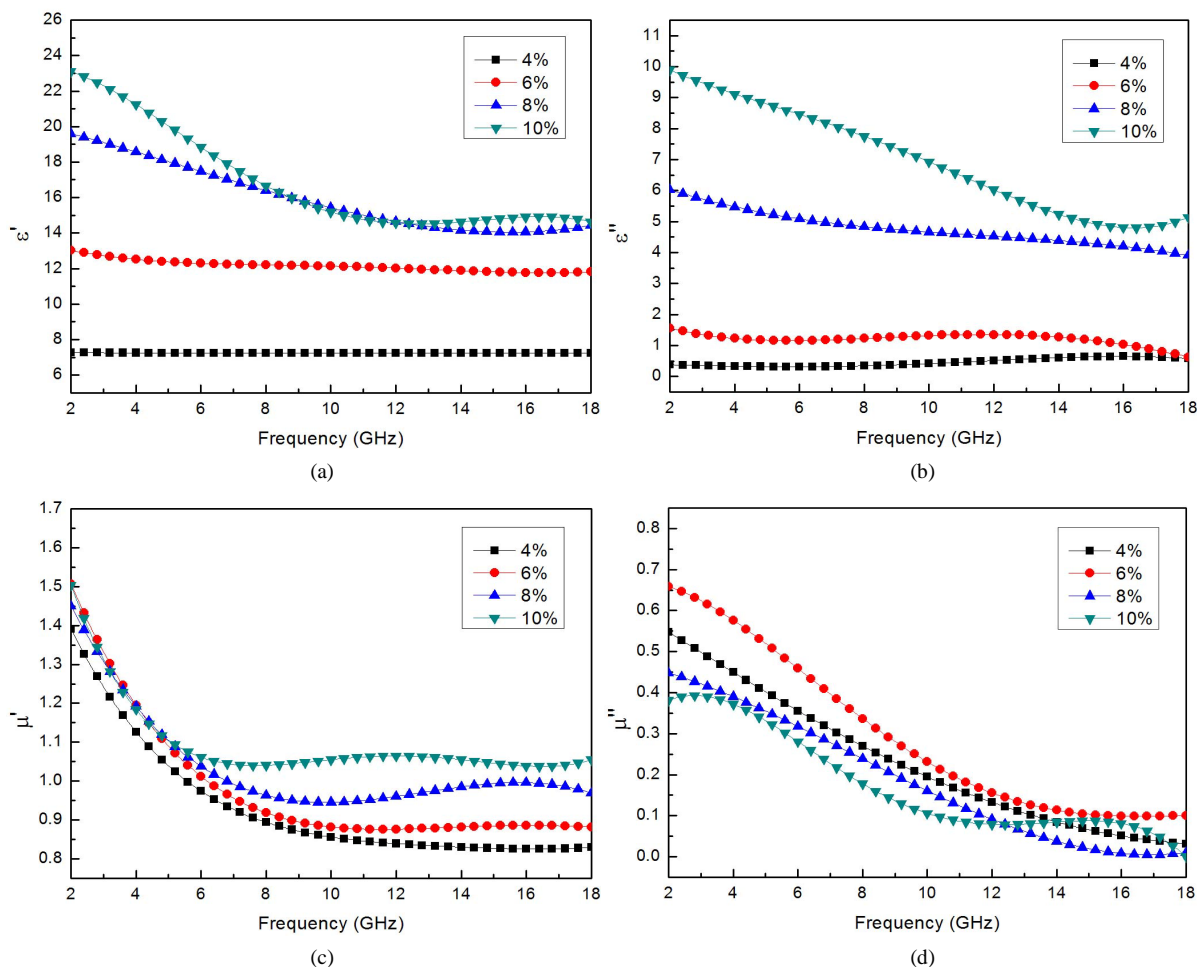


Figure 4. Frequency dependencies of (a) the real part ϵ' and (b) imaginary part ϵ'' of the complex permittivity, (c) the real part μ' and (d) imaginary part μ'' of the complex permeability for different mass fraction of graphene for composite materials
图 4. 不同石墨烯质量分数复合材料的(a)复介电常数实部 ϵ' , (b) 复介电常数虚部 ϵ'' , (c) 复磁导率实部 μ' , (d) 复磁导率虚部 μ'' 与频率关系图

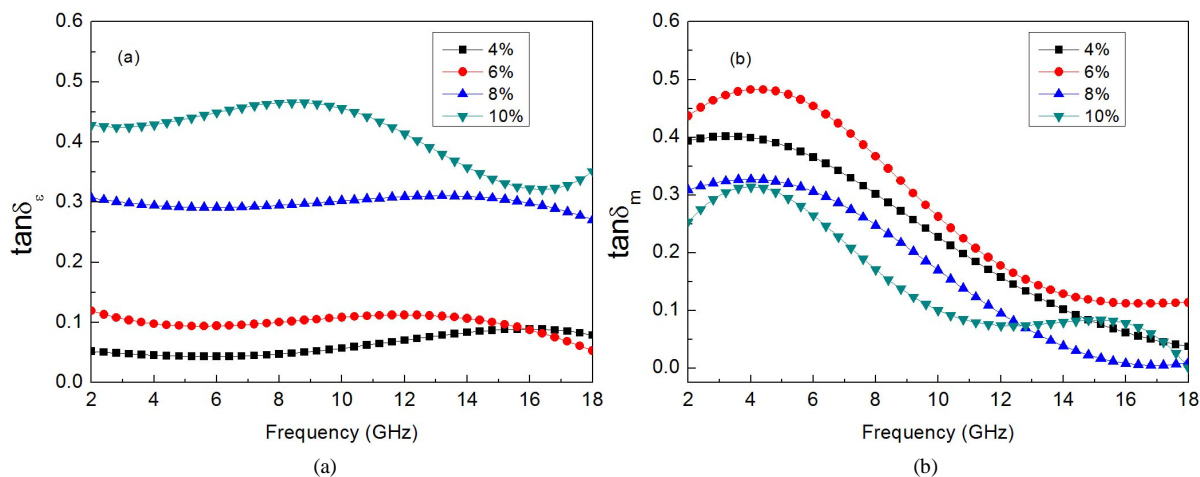


Figure 5. Frequency dependencies of (a) dielectric loss $\tan\delta_\epsilon$ and (b) magnetic loss $\tan\delta_m$ for composites materials with different mass fraction
图 5. 不同质量分数复合材料的(a)电损耗角正切值($\tan\delta_\epsilon$), (b)磁损耗角正切($\tan\delta_m$)和频率关系图

从而使磁损耗性能小幅减弱。在 2~18 GHz 频率范围内, μ' 和 μ'' 整体呈现随频率增加而减小的趋势, 这可能是由于铁磁共振引起的[15]。

磁损耗角正切($\tan \delta_m = \mu''/\mu'$)和介电损耗角正切($\tan \delta_e = \varepsilon''/\varepsilon'$)可分别表征材料的磁损耗和介电损耗能力的强弱。为明确何种损耗在复合材料中更强, 磁损耗角正切和介电损耗角正切值随频率的变化关系如图 5 所示[16]。当质量分数小于 8% 时, 磁损耗角正切值均大于介电损耗角正切值, 可见当质量分数为 4%~6% 时, 复合材料磁损耗强于介电损耗。当质量分数等于 8% 时, 介电损耗角正切值开始在高频段大于磁损耗角正切值, 表明此时复合材料开始介电损耗强于磁损耗。质量分数达到 10% 时, 2~18 GHz 频率范围内均为介电损耗角正切值大, 介电损耗强。其中吸波特性能可由反射损耗(R_L)表征。反射损耗 R_L 可由之前测得的复介电常数($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)依据传输线理论, 在给定频率和厚度的条件下, 依据如下公式计算得到:

$$R_L (dB) = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} \tanh \left[j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right] \quad (2)$$

$$Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0} \quad (3)$$

式(1)~(3)中 c 是电磁波在自由空间中的传播速度, Z_0 是自由空间的特征阻抗, Z_{in} 是材料的归一化输入阻抗, f 是给定的频率, d 是给定的吸波涂层厚度[8]。

吸波剂质量分数为 60% 时, 不同质量分数石墨烯的复合对吸波性能的影响如图 6 所示。由图可知, 在同一石墨烯质量分数条件下, 随着吸波涂层厚度的增加, 反射损耗峰向低频方向移动。这与界面反射模型相符合, 如式(4)所示:

$$d_m = \frac{c}{4f_m \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \quad (4)$$

式(4)中: d_m 是涂层厚度, f_m 是最大反射损耗峰对应频率, c 是电磁波在自由空间中的传播速度, ε_r 是复介电常数, μ_r 是复磁导率[14]。当质量分数为 4% 时, 随着吸波涂层厚度的增加, 其吸波性能随之增强, 当涂层厚度为 5.0 mm 时, 在 5.28 GHz 处最大反射损耗值为 -19.0 dB, 其吸波性能优于 -10 dB (吸收率达到 90%) 的频带宽度为 2 GHz。增加质量分数到 6%, 随着涂层厚度的增加, 吸波性能呈现先增强后减弱的趋势, 在涂层厚度为 2.2 mm 时达到最强, 在 10.32 GHz 处达到 -46.3 dB, 其频带宽扩展到 2.88 GHz。随着质量分数的小幅增加, 其吸波性能提升近 2.5 倍, 涂层厚度减小一半以上, 可见石墨烯复合对吸波性能提升显著。进一步增加质量分数到 8%, 吸波性能随涂层厚度的变化与 6% 质量分数时类似, 但最大反射损耗峰对应的涂层厚度进一步减小至 1.4 mm。此时, 在 14.48 GHz 处反射损耗值为 -39.3 dB, 相比于 6% 质量分数时减小了 15%, 但吸波性能仍很强(吸收率达 99.9% 以上), 且吸波涂层厚度减小了 36%, 频带宽度进一步扩展达到 3.28 GHz。此时材料在低涂层厚度条件下材料的吸波性能已经十分优异。仍继续增加质量分数到 10%, 此时最大反射损耗峰已移至 17.6 GHz 处, 此时最大反射损耗值减小为 -27.0 dB, 频带宽度也收窄为 2.4 GHz。虽然此时吸波涂层厚度仅为 1.1 mm, 但是其吸波性能及频带宽度降低明显, 因此综合吸波材料“薄、宽、轻、强”的技术要求, 认为此时低涂层厚度吸波性能弱于 8% 质量分数样品。综上所述, 将石墨烯与化学腐蚀非晶粉末复合, 可提升其低涂层厚度条件下的吸波强度, 且随着质量分数的增加, 最大反射损耗峰向高频移动, 提升了材料的高频吸收特性。结合涂覆型吸波材料对涂层厚度薄以及兼具吸波性能强和频带宽度宽的要求, 我们认为 8% 质量分数石墨烯复合材料完全能满足上述要求, 是具有广阔应用前景的优异吸波材料。

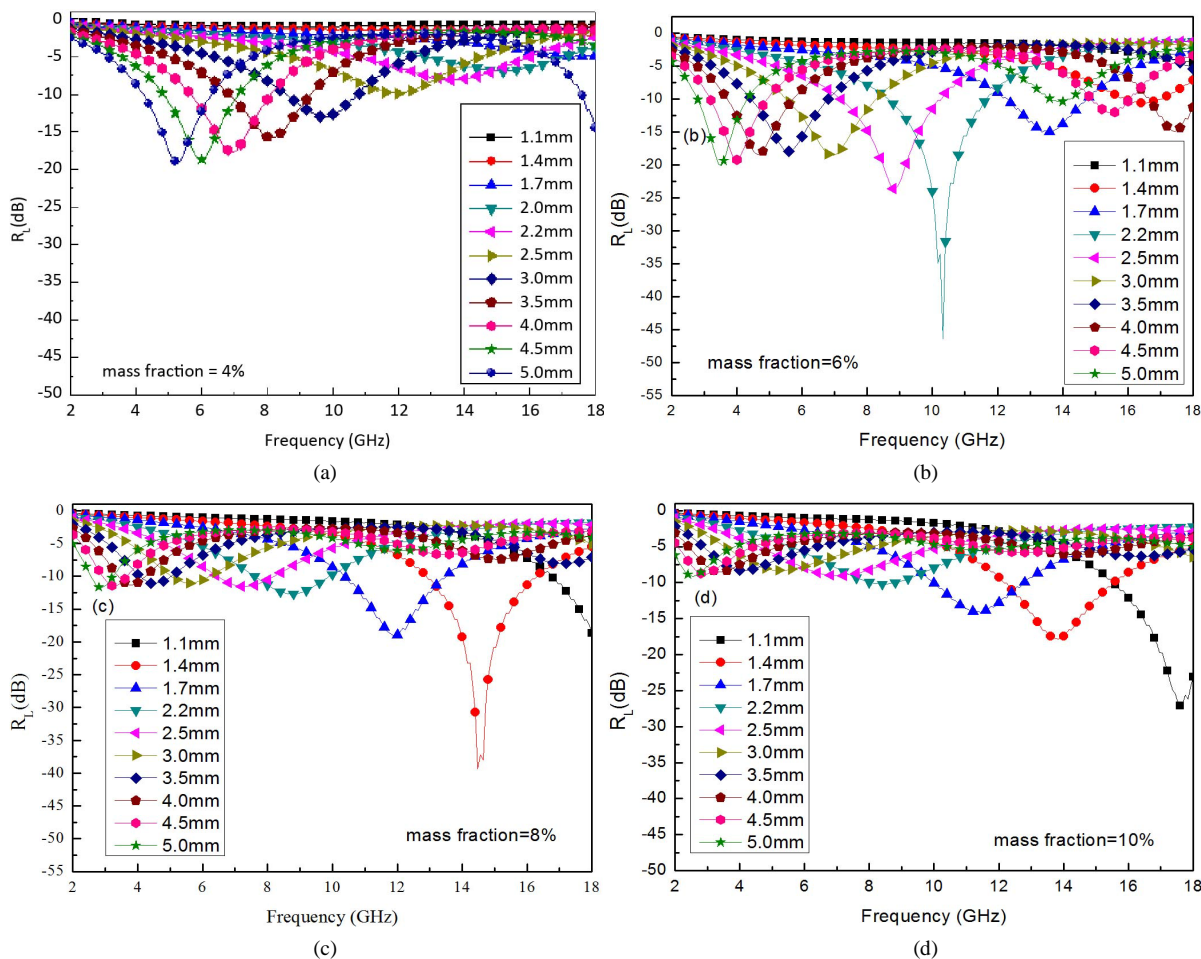


Figure 6. Frequency dependencies of the reflection loss (R_L) for composite materials with different mass fraction of graphene
图 6. 不同石墨烯质量分数复合材料的不同涂层厚度的反射损耗曲线图

4. 结论

化学腐蚀表面处理的非晶粉末和石墨烯在氩气保护氛围下, 通过机械球磨工艺制备得复合材料。实验发现, 在 60%吸波剂质量分数条件下, 随着石墨烯质量分数的增加, 吸波性能和频带宽度均呈现先增大后减弱的趋势, 质量分数为 6%时反射损耗最强达到-46.3 dB, 质量分数为 8%频带宽最宽度达 3.28 GHz。随着质量分数的增加, 吸波涂层厚度依次减小, 最大反射损耗峰频率逐渐向高频方向移动。8%相较于 6%质量分数而言, 其吸波性能小幅减小 15.1%为-39.3 dB, 但涂层厚度显著减小 36.4%仅为 1.4 mm, 且具备最大频带宽度; 相较于 10%质量分数而言, 虽然涂层厚度厚 0.3 mm, 但吸波性能却强了 12.3 dB。因此, 8%石墨烯质量分数与化学腐蚀表面处理的 CoFeBSiNb 非晶粉末复合可得到涂层厚度薄、频带宽度、吸波性能强的优异吸波材料, 具有广阔的应用前景。

基金项目

浙江省自然科学基金(LY14B010001); 浙江省重点实验项目(2013E10022)资助。

参考文献 (References)

- [1] Jin, W.Y., Sang, B.L., Dong, G.S., Sang, K.L., Kim, K.H. and Park, O.O. (2016) Effect of Iron-Deposited Graphene

- Oxides on the Electromagnetic Wave Absorbing Property of Polymer Composite Films with Fe-Based Hollow Magnetic Fibers for Near-Field Applications. *Journal of Alloys & Compounds*, **663**, 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.021>
- [2] Li, Z.J., Hou, Z.L., Song, W.L., Liu, X.D., Cao, W.Q., Shao, X.H., *et al.* (2016) Unusual Continuous Dual Absorption Peaks in Ca-Doped BiFeO₃ Nanostructures for Broadened Microwave Absorption. *Nanoscale*, **8**, 10415-10424. <https://doi.org/10.1039/C6NR00223D>
- [3] 顾海霞, 谢国治, 田维, 等. Co 基高温吸波材料的研究现状[J]. 化学世界, 2016, 57(3): 178-181.
- [4] 王永辉, 赛义德, 黄昊, 等. 铁纳米粒子/碳纤维/环氧树脂基复合材料的制备和吸波性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(2): 81-87.
- [5] Wang, H., Zhu, D., Zhou, W. and Luo, F. (2015) Electromagnetic Property of SiO₂-Coated Carbonyl Iron/Polyimide Composites as Heat Resistant Microwave Absorbing Materials. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **375**, 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.061>
- [6] Lv, H., Ji, G., Li, X., Chang, X., Wang, M. and Zhang, H., *et al.* (2015) Microwave Absorbing Properties and Enhanced Infrared Reflectance of Feal Mixture Synthesized by Two-Step Ball-Milling Method. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **374**, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.006>
- [7] 刘立东. 铁磁性吸波材料的制备及其电磁性能研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学物理系, 2011.
- [8] Tong, G.X., Wu, W.H., Hu, Q., Yuan, J.H., Qiao, R. and Qian, H.S. (2012) Enhanced Electromagnetic Characteristics of Porous Iron Particles Made by a Facile Corrosion Technique. *Materials Chemistry & Physics*, **132**, 563-569. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.070>
- [9] Zheng, D., Liu, T., Zhou, L. and Xu, Y. (2016) Electromagnetic Absorbing Property of the Flaky Carbonyl Iron Particles by Chemical Corrosion Process. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **419**, 119-124. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.008>
- [10] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [11] 曹凤超, 曾元松, 刘宝胜, 等. 石墨烯基磁性吸波复合材料的研究进展[J]. 航空科学技术, 2017, 28(1): 1-9.
- [12] Wang, C., Han, X., Zhang, X., Hu, S., Zhang, T. and Wang, J., *et al.* (2010) Controlled Synthesis and Morphology-Dependent Electromagnetic Properties of Hierarchical Cobalt Assemblies. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 3196-3203. <https://doi.org/10.1021/jp908839r>
- [13] Wang, C., Han, X., Xu, P., Zhang, X., Du, Y. and Hu, S., *et al.* (2011) The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material. *Applied Physics Letters*, **98**, 217. <https://doi.org/10.1063/1.3555436>
- [14] Dan, C., Liu, X., Yu, R., Ye, J. and Shi, Y. (2016) Enhanced Microwave Absorption Properties of Flake-Shaped FePCB Metallic Glass/Graphene Composites. *Composites Part A*, **89**, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.010>
- [15] Tang, X., Tian, Q., Zhao, B. and Hu, K. (2007) The Microwave Electromagnetic and Absorption Properties of Some Porous Iron Powders. *Materials Science & Engineering A*, **s445-s446**, 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.008>
- [16] Tong, G., Guan, J., Zhang, W., Wang, W. and Dong, D. (2008) Preparation of Light Radar Absorbing Materials with Broad Bandwidth by Mixing Iron Nanofibers with Carbonyl Iron Particles. *Acta Metallurgica Sinica*, **44**, 1001-1005.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org