

石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 纳米复合材料的制备及其电磁性能研究

黄琪惠¹ 张豹山² 唐东明² 杨 燚² 李晓光¹ 姬广斌^{*,1}

(¹ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(² 南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093)

摘要: 采用改进 Hummers 法制备氧化石墨, 通过高温热膨胀剥离氧化石墨获得多层石墨烯, 最后由羰基铁热分解法原位制备多层石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 纳米复合材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、振动样品磁强计(VSM)以及矢量网络分析仪等对该复合材料的结构、形貌、电磁参数等进行了表征和测试。结果表明, 石墨烯片层上附着了尺寸小于 50 nm 的球形 Fe@Fe₃O₄ 颗粒; 反射率损耗(RL)计算结果表明: 以金属为衬底, 当复合材料厚度为 1.5 mm 时, 在 10~16 GHz 范围内反射损耗均在 -10 dB 以下; 当厚度为 3 mm 时, 材料的反射损耗在 4.3 GHz 处达最大值, 约为 -25 dB。

关键词: 石墨烯; 羰基铁; Fe; Fe@Fe₃O₄

中图分类号: O614.81+1; O613.71; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2077-06

Synthesis and Characteristics of Graphene-Fe@Fe₃O₄ Nano-Composites Materials

HUANG Qi-Hui¹ ZHANG Bao-Shan² TANG Dong-Ming²

YANG Yi² LI Xiao-Guang¹ JI Guang-Bin^{*,1}

(¹ College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(² College of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The preparation of graphite oxide (GO) was carried out by modified Hummer's method. The multilayer graphene was obtained by thermally exfoliation of GO. Subsequently, the in situ information of multilayer graphene-Fe@Fe₃O₄ nano-composite was carried out through the heated decomposition of carbonyl iron. The microstructure, morphology, and electromagnetic parameters of the graphene-Fe@Fe₃O₄ nano-composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electronic microscopy(TEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer. The results show that the sphere shaped Fe@Fe₃O₄ nanoparticles with diameter of less than 50 nm were attached to the graphene layers. Calculated reflection loss (RL) baked with the perfect metal indicates that the composite has a less than -10 dB reflection loss in the frequency range of 10~16 GHz under the thickness of 1.5 mm, and reaches peak value of -25 dB reflection loss at 4.3 GHz when the thickness is 3 mm.

Key words: graphene; carbonyl iron; Fe; Fe@Fe₃O₄

0 引 言

近年来, 石墨烯以其独特的物理化学性能引起了科学家的广泛关注, 大面积高质量单层石墨烯已

研制成功, 批量合成纳微米级多层石墨烯的技术也已发展较为成熟, 该合成技术主要以石墨为原料, 经强氧化剂氧化为氧化石墨, 再通过高温膨胀热剥离即可得到几层或多层的石墨烯。在此基础上, 石

收稿日期: 2012-03-07。收修改稿日期: 2012-05-09。

航空科学基金(No.2011ZF52064)和国家自然科学基金(No.51172109)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gbj@nuaa.edu.cn

墨烯复合材料的研究也成为热点。利用石墨稀的大比表面积、高导电性等特点,制备出的复合材料在生物医学、电化学电池、微波器件、光催化等方面有着巨大的应用前景^[1-7]。

石墨烯-磁性复合材料的研究也有一定的进展,Shen 等^[8]在加外磁场下高温分解乙酰丙酮铁和氧化石墨,制备出氧化石墨稀与氧化铁的复合材料,并指出两者主要是靠金属粒子与羰基分子间的作用力结合在一起的。Li 等^[9]在溶液中制备出 CoFe_2O_4 -石墨烯复合材料, CoFe_2O_4 颗粒具有较好的结晶程度,复合材料的具有良好的吸附能力。Cong 等^[10]采用乙酰丙酮铁作为铁源,278 °C 氩气保护下回流制备出 Fe_3O_4 -还原氧化石墨复合材料,该材料具有较好的磁性能。Fu 等^[11]发现 MnFe_2O_4 -石墨烯磁性复合材料不仅具有良好的磁性能,而且石墨烯的空导带隙特性还使复合物可以作为光催化剂的载体,在可见光区域具有良好的催化活性。Basavaraja 等^[5]制备的聚苯胺-金/氧化石墨烯薄膜,由于氧化石墨烯的加入,能够提高材料在 2~12 GHz 的微波吸收性能。

Fe 纳米粒子作为一种软磁材料,可应用到磁记录、磁流体、隐身技术等领域。但纳米级 Fe 颗粒的高表面活性使其在室温下极易被氧化,造成了其应用上的困难。为此,在 Fe 纳米粒子表面包覆一层如 SiO_2 ^[12,13]、 ZnO ^[14,15]、金^[16]或 Al_2O_3 ^[17]等形成核壳结构以提高其抗氧化性得到了广泛研究。但这些方法大多过程较为复杂,且包裹后粒子容易团聚,材料的磁性能也并未见显著提高^[18]。

本文将制得的多层石墨烯加入煤油溶液,在搅拌回流过程中,通入氮气作为保护性气体并引导羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气进入煤油溶液进行低温热分解,原位制备得到石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料,具

体原理见示意图 1,羰基铁热分解公式为 $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO} \uparrow$ ^[19]。该方法制备 Fe 纳米粒子步骤简单,石墨烯的加入有效提高了纳米粒子的分散性,且包裹在 Fe 颗粒外的 Fe_3O_4 能防止 Fe 纳米粒子的进一步氧化,通过控制分解时间等因素可调整 $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的大小,制备得到的复合材料显示出良好的磁性能以及微波电磁特性。

1 实验部分

1.1 试剂

天然鳞片石墨(上海华谊集团华源化工有限公司、 $<30\text{ }\mu\text{m}$);硝酸(AR、南京宁氏化学试剂有限公司);乙醇(AR、南京宁氏化学试剂有限公司);丙酮(AR、上海中试化工总公司);浓硫酸(AR、南京宁氏化学试剂有限公司);五羰基铁液体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (江苏盱眙天一超细粉体有限公司);高锰酸钾(AR、南京化学试剂有限公司);过氧化氢(AR、南京化学试剂有限公司);煤油溶剂(南京金悦化工有限公司)。

1.2 石墨烯的制备

先采用改进 Hummers 法^[20]制备氧化石墨(GO),将 GO 在 300 °C 下进行热膨胀 3 min,得到的产物即为多层褶皱状石墨烯^[21]。

1.3 石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的制备

采用热分解法制备多层石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料。首先将 100 mg 多层石墨烯和 500 mL 煤油加入四口烧瓶中,四口烧瓶分别连接冷凝管、温度控制仪、机械搅拌器、进气管。在不断搅拌的条件下,采用电热套(ZNHW 型、巩义市英峪予华仪器厂)缓慢加热煤油溶液至 220 °C 进行冷凝回流。通入氮气(N_2)10 min 排空,而后用 N_2 引导羰基铁蒸气进入煤油溶液进行分解, N_2 流速为 $120\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应持续一定时间后,在 N_2 保护下逐渐降温冷却。将样品进行磁分离,并使用正辛烷、丙酮、无水乙醇各洗涤 3 次,真空 60 °C 干燥后即得到黑色粉末状石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料样品。

1.4 石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的表征和测试

用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\text{ 178 nm}$) 检测样品的物相,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$; 用 HITACHI-S4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)和 JEM-2100 型透射式电子显微镜(TEM) 表征样品的结构和形貌特征; 用 Lakeshore 7400 Series 型振动样品磁强计测试复合材料的磁性能(饱和磁化强度和矫顽力);将样品与固体石蜡

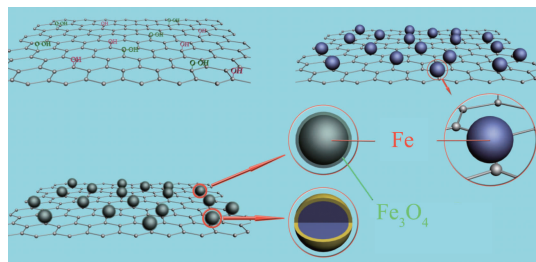


图 1 石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备过程及结构示意图

Fig.1 Schematic illustration showing the synthesis process and structure of graphene- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites

按质量分数为 83%混合后,在磨具中压成紧密的内径为 3.04 mm、外径为 7.00 mm 的环形样品,用 Agilent PNA N5224A 矢量网络分析仪经同轴线法测试材料的微波特性(相对复介电常数和复磁导率)。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的表征

2.1.1 X 射线衍射

从 XRD 谱图上可以看到,当分解的时间为 180 min 时,在 29.6°、35.4°、56.9°和 62.5°处出现 Fe₃O₄ 分别在(220)、(311)、(511)和(440)处的特征衍射峰(PDF No.03-065-3107)^[2],Fe₃O₄ 结构为立方晶系尖晶石型;出现 Fe₃O₄ 衍射峰,是由于纳米级 Fe 颗粒表面氧化形成了一层致密的 Fe₃O₄ 膜。另外在 2θ=44.1°时出现 α-Fe 在(110)晶面处的特征衍射峰,在 65°处出现其(200)晶面不明显特征衍射峰(PDF No. 03-065-4899)。当分解时间为 360 min 时,在相同位置出现 Fe₃O₄ 和 Fe 的特征衍射峰,Fe 的 (110)和 (200)晶面衍射峰强度均有所增加,这主要是由于分

解时间增加,Fe 颗粒不断长大,Fe 与外层氧化物比例增大,故特征衍射峰的强度明显提高。

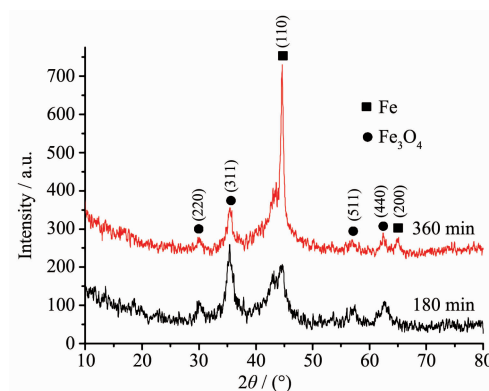


图 2 石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of graphene-Fe @Fe₃O₄ composite

2.1.2 SEM 分析

图 3(a、b)为多层石墨烯的 SEM 图,从图中可以看出,由改进 Hummers 法制备氧化石墨烯而后热膨胀剥离得到的多层石墨烯,呈褶皱状。由热膨胀方法得到的多层石墨烯,表面仍残留部分官能团并存在

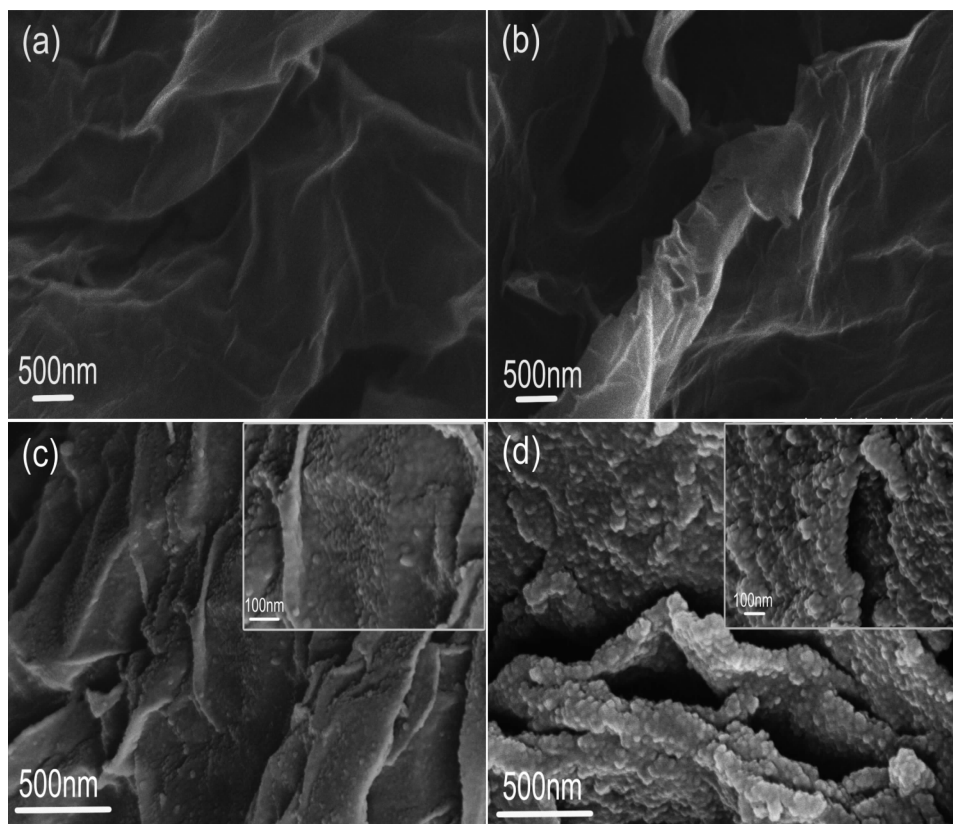


图 3 多层石墨烯(a/b);石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料(c/d),分解时间分别为 180 和 360 min 的 SEM 照片(其中 c 和 d 图中的插图为其 FE-SEM 照片)

Fig.3 SEM images of multilayer graphene (a/b) and the decomposition time was 180 and 360 min of graphene-Fe @Fe₃O₄ composite (c/d). The illustrations shown in c and d for the FE-SEM images

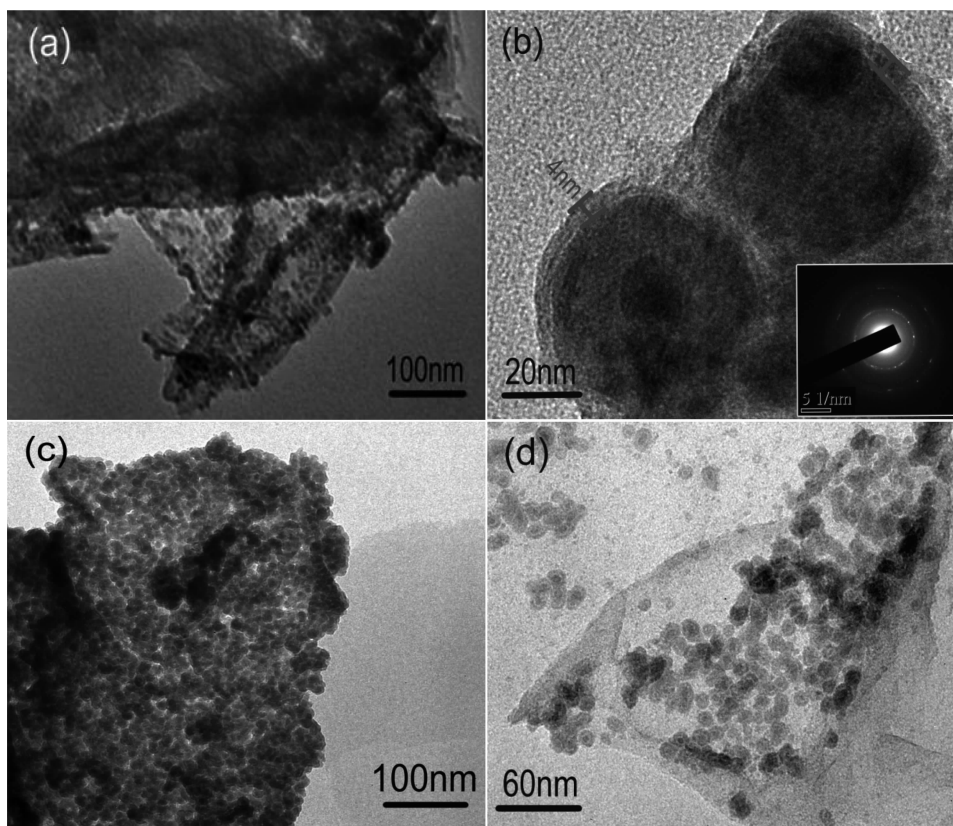


图 4 石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的 TEM 照片(a, b)分解时间为 180 min; (c, d)分解时间为 360 min

Fig.4 TEM images of graphene-Fe@Fe₃O₄ composite (a, b) the time of decomposition was 180 min; (c, d) the time of decomposition was 360 min

一定的缺陷,又因其巨大的比表面积,羰基铁分解出的铁粒子能够很好的吸附在石墨烯表面,并稳定附着^[23]。图 3(c,d)分别为分解时间为 180 和 360 min 的石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 的 SEM 图,由 c 图可见,羰基铁分解出的铁粒子较均匀分散附着在石墨烯表面,插图为其高倍扫描照片,可以看到复合粒子颗粒大小不一。由图 d 可看出,随着分解的增加,铁颗粒尺寸不断增加,逐渐在多层石墨烯上形成一层铁颗粒膜;随着反应的进行,新形成的颗粒逐渐堆积在铁颗粒膜的表面和边缘,图 d 插图表明复合粒子的尺寸在 30 nm 左右。

2.1.3 TEM 分析

由图 4(a)可看出,复合粒子分布在石墨烯片层上,分散性较好,从插图中可看出,复合颗粒尺寸在 10~50 nm,且大部分在 10 nm 左右,这是由于在五羰基铁蒸气分解过程中,时间较短(180 min),蒸气与石墨烯接触几率不同,部分 Fe 颗粒局部长大,因而尺寸不均一,该结果与 SEM 照片显示结果一致。从图 4(b)可看出,尺寸较大的 Fe 颗粒外面均匀覆盖了一层致密的 Fe₃O₄ 纳米壳层,壳层厚度大约为在

4 nm 左右,对该部分粒子进行选区电子衍射分析,由衍射花样图可看到明显的 Fe 的氧化物的特征衍射峰,这一结果也与 XRD 谱图中出现 Fe₃O₄ 的特征衍射峰一致,这可能是因为溶解氧的存在以及在清洗过程中与氧的接触,Fe 纳米粒子颗粒表面逐渐被氧化为 Fe₃O₄,从而生成一层致密的 Fe₃O₄ 保护膜,该氧化层能防止 Fe 粒子的进一步氧化,提高其抗氧化性。由图 4(c)可知,随着分解时间的延长,Fe 颗粒不断长大,逐渐在石墨烯的外面形成一层 Fe@Fe₃O₄ 颗粒膜,整个石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料为片状结构,从图 4(d)中可看出,随着分解的不断进行,复合颗粒的尺寸也逐渐均匀,在 30 nm 左右,该结果与 SEM 图结果较为一致。

2.2 石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的电磁性能

2.2.1 振动样品磁强计(VSM)

由图可知,当回流时间为 180 min 时,样品饱和磁化强度(M_s)为 113 emu·g⁻¹,矫顽力(H_c)为 170 Oe,剩磁(M_r)为 14.2 emu·g⁻¹;当回流时间为 360 min 时,样品的饱和磁化强度为 140 emu·g⁻¹,矫顽力(H_c)为 193 Oe,剩磁为 29 emu·g⁻¹。随着回流时间的延长,

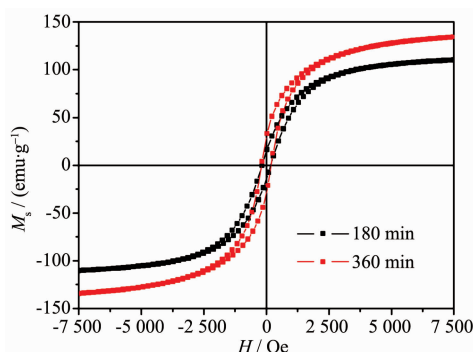


图 5 分解时间分别为 180、360 min 的石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的室温磁致回线

Fig.5 Room temperature magnetization curves for graphene-Fe@Fe₃O₄ composite with decomposition time of 180 min and 360 min

所得到样品的饱和磁化强度、矫顽力和剩磁均有所提高,这应该这是由于 Fe 颗粒的逐步长大和增多所致,该结果与 XRD 显示的 Fe 特征衍射峰强度增加结果一致。由石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的矫顽力和剩磁可知,该材料为铁磁性物质。本文制备得到的 Fe 复合材料并没有达到文献报道的羰基铁的饱和磁化强度 193 emu·g⁻¹ 左右^[24],这主要是由于材料中纳米 Fe 粒子表面包覆有部分 Fe₃O₄,使得材料的饱和磁化强度有所降低。

2.2.2 电磁参数

图 6(a)为羰基铁蒸气分解时间为 180 和 360 min 的复合材料,其质量分数(与固体石蜡比)为 83%时,材料的相对复介电常数 ϵ_r 图。由图可见分解时间为 180 min 时,材料的介电损耗 ϵ'' 明显高于其介电常数 ϵ' ,显示出导电的特性,这主要是由于

羰基铁分解时间短,多层石墨烯未包覆率高于其逾渗阈值^[25];当分解时间为 360 min 时,多层石墨烯被复合颗粒较好包覆,裸露在外的多层石墨烯的浓度低于其逾渗阈值,材料不导电,因而其相对复介电常数大大降低,并且随着频率的提高, ϵ' 变化不明显。图 6(b)为其复磁导率 μ_r 图,由图可见,随着羰基铁分解时间由 180 min 增加至 360 min,材料的磁导率 μ' 和磁损耗 μ'' 都部分增大,这是由于单位体积中铁粒子含量相对增加。复合材料的磁导率 μ' 随着频率的增加逐渐降低,磁损耗 μ'' 在 4.3 GHz 左右有一极大值,为此材料的自然共振频率。根据传输线理论,对于涂敷在理想金属表面的单层磁性吸波材料,当电磁波垂直于吸波材料表面入射时,其有效

阻抗为 $Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(\gamma t)$, 其中 Z_0 为自由空间波阻抗, γ 为传播常数, t 为吸波涂层厚度;反射损耗计算(RL)公式定义为 $R = 20 \lg \left| \frac{Z_0 - Z_{in}}{Z_0 + Z_{in}} \right|$ (dB)。图 6(c)为

分解时间为 360 min 时,根据 RL 公式计算出的材料不同厚度的反射损耗图(分解时间为 180 min 的 RL 图无实际应用价值,因此不予体现)。当材料厚度为 1.5 mm 时,在 10~16 GHz 频率范围内反射损耗均在 -10 dB 以下,且在高频处显示良好的宽频吸收特性,该特性主要是由于石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 纳米复合材料为片状结构,同时具有一定的形状各向异性和纳米颗粒的小尺寸效应;当复合材料厚度为 3 mm 时,在 4.3 GHz 附近,最大损耗能到 -25 dB 左右,这与材料的自然共振频率在 4.3 GHz 左右是一致的。

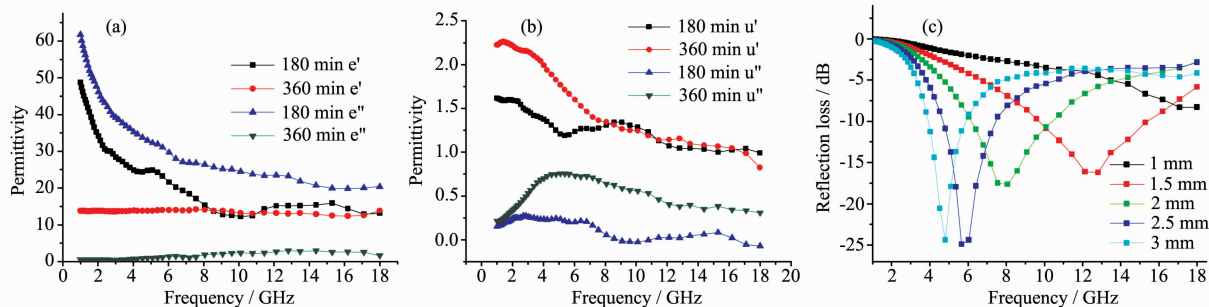


图 6 石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的相对复介电常数(a)、复磁导率(b)和反射率损耗计算图(c)

Fig.6 Frequency dependence of Relative complex permittivity (a), Complex permeability (b) and Calculated Reflectivity loss of graphene-Fe@Fe₃O₄ composite (c)

3 结 论

采用热分解法成功制备了多层石墨烯-

Fe@Fe₃O₄ 复合材料。Fe@Fe₃O₄ 复合颗粒负载在多层石墨烯表面和边缘,颗粒有较好的分散性;Fe 粒子外包覆的 2~4 nm 致密的 Fe₃O₄ 壳层增强了其抗

氧化性。多层石墨烯-Fe@Fe₃O₄ 复合材料的饱和磁化强度可达 140 emu·g⁻¹, 其自然共振频率在 4.3 GHz 左右。当复合材料厚度为 1.5 mm 时, 在 10~16 GHz 频率范围内反射损耗均在 -10 dB 以下; 当厚度为 3 mm 时, 材料的反射损耗在 4.3 GHz 处达最大值, 约为 -25 dB, 该复合材料在纳米微波吸波材料和轻质吸波领域具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. *Nature*, **2006**, **442**(7100):282-286
- [2] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. *Nature Mater.*, **2007**, **6**(9):652-655
- [3] Mao Y, Bao Y, Gan S Y, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2011**, **28**(1):291-297
- [4] Lu X J, Dou H, Yang S D, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**(25):9224-9232
- [5] Basavaraja C, Kim W J, Kim Y D, et al. *Mater. Lett.*, **2011**, **65**(19-20):3120-3123
- [6] Huang K J, Jing Q S, Wu Z W, et al. *Colloid. Surface B*, **2011**, **88**(1):310-314
- [7] Zhang X F, Quan X, Chen S, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2011**, **105**(1-2):237-242
- [8] Shen J F, Hu Y Z, Shi M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(3):1498-1503
- [9] Li N W, Zheng M B, Chang X F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**(6):953-958
- [10] Cong H P, He J J, Lu Y, et al. *Small*, **2010**, **6**(2):169-173
- [11] Fu Y S, Xiong P, Chen H Q, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, **51**(2):730-736
- [12] Kim J, Hong J, Lee K S. *Electron. Mater. Lett.*, **2007**, **3**(3):169-175
- [13] Tie S L, Lee H C, Bae Y S, et al. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2007**, **293**(1-3):278-285
- [14] Jin C Q, Zhong W, Qi X S, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**(7):78-82
- [15] Zhong W, Tang N, Jin C, et al. *Micronanoelectron Technol.*, **2008**, **45**(7):373-379
- [16] Zhang Y Z, Wang Z, Jiang W. *Analyst*, **2011**, **136**(4):702-707
- [17] Li H B, Liu M, Lu Y, et al. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2006**, **22**(4):432-434
- [18] TONG Guo-Xiu(童国秀), GUAN Jian-Guo(官建国), FAN Xi-An(樊希安), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):270-274
- [19] Ye E, Liu B, Fan W Y. *American Chemical Society*, **2007**, **19**(15):3845-3849
- [20] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**(6):1339
- [21] Du Q L, Zheng M B, Zhang L F, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(12):3897-3903
- [22] Zhao X Q, Liu B X, Liang Y, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, **164**(3):401-410
- [23] Xu C, Wang X, Zhu J W. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**(50):19841-19845
- [24] Yan L, Wang J, Han X, et al. *Nanotechnology*, **2010**, **21**(9):095708
- [25] Liang J J, Wang Y, Huang Y, et al. *Carbon*, **2009**, **47**(3):922-925