碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的微波吸收性能研究

姚文惠，黄 英，王 娜，何 倩，丁 晓

（西北工业大学 应用化学系 空间应用物理与化学教育部重点实验室，陕西 西安 710129）

摘 要： 为了提高碳纳米管的微波吸收性能，采用化学镀的方法在碳纳米管表面镀覆了一层 Ni-Co-La 合金层。利用扫描电镜、X 射线能谱仪、振动样品磁强计、矢量网络分析仪分析了镀层形貌、成分与含量、磁性能，研究了其在 2～18 GHz 频段内的吸波性能。研究表明：添加适量的稀土镧能显著改善镀层的吸波性能，合金镀层中镧原子的含量可达 4.16%（wt）。比较碳纳米管化学镀镍-钴-镧与碳纳米管化学镀镍-钴合金的吸波性能可知，碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金反射损失更大，最低反射损耗达到 -14.3 dB，反射损失超过 -5 dB 的频率范围为 5.0～7.0 GHz，碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金在其原有较高的介电损耗基础上兼具明显的磁损耗。

关 键 词： 碳纳米管，化学镀，镍-钴-镧合金，吸波性能，稀土元素镧
中图分类号： TQ316.6+2 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000-2758(2013)02-0317-06

碳纳米管（carbon nanotubes，CNTs）是由类石墨的六边形网格所组成的管状物，管子一般由单层或多层管组成，直径在几纳米到几十纳米之间，长度可达数微米，它的层片间距为 0.34 nm，比石墨的层片间距（0.335 4 nm）稍大[1]。碳纳米管的特殊结构和介电性，使其表现出较强的宽带微波吸收性能，同时兼具质量轻、导电性可调、高温抗氧化性能强和稳定性好等一系列优点，是一种有前途的微波吸收剂，可作为潜在的隐身材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料使用。但单一的碳纳米管作为吸收剂的吸波性能不是很强，基于改善材料的吸波性能，人们对碳纳米管复合材料的研究产生了浓厚的兴趣，试图通过材料的复合探索使其具有更强的吸波特性。Kong FZ 等[2]运用化学镀的方法在化学气相沉积生长的多壁碳纳米管上镀了一层金属镍，镍不断在碳纳米管上沉积，最终形成连续的厚度为 20～40 nm 的镍镀层；Bao Tianjiao 等[3]在金属盐浓度为 0.006M，pH 值为 11 的条件下成功制得钴-多壁碳纳米管（Co-MWCNTs），与纯的多壁碳纳米管（MWCNTs）相比，Co-MWCNTs 在 8.4 GHz 多了一个小的吸收峰，显示其有更好的吸波潜力。由于 CNTs 在吸波过程中没有明显的磁损耗，Chen Wang 等[4]采用化学镀法在内部填充 Fe 的 CNTs 表面镀覆 Fe-Co 合金，CNTs-FeCo 合金在 13.5 GHz 有强的吸收峰，其反射损失达到 -21.4 dB。但采用化学镀的方法在碳纳米管表面沉积稀土元素的研究目前尚未见报道，本文采用化学镀的方法对碳纳米管的表面进行修饰，从而在多壁碳纳米管的表面沉积上一层磁性镍-钴-镧合金（MWCNTs-NiCoLa），并探索了镧元素的加入对其吸波性能的影响。比较碳纳米管化学镀镍-钴-镧与纳米管化学镀镍-钴合金的吸波性能可知，在 2～18GHz，前者的反射损失更大，具有良好的吸波性能，可作为一种性能良好的吸波材料使用。

1 实 验

实验所用的 MWCNTs 由中科院成都有机化学有限公司提供。

1.1 氧化处理

称取 2.0g MWCNTs 分散于 160 ml 混酸（浓硝酸与浓硫酸体积比为 1∶3）中，在 70℃ 下加热回流，冷却，稀释并过滤，将滤饼用蒸馏水洗至中性，然后

收稿日期：2012-06-12 基金项目：航天科技创新基金（NBXT0002）与航天支撑技术基金（NBXW0001）资助
作者简介：姚文惠（1985—），西北工业大学硕士研究生，主要从事碳纳米管基复合材料的吸波性能研究。

将其在80℃下烘至恒重。

1.2 敏化、活化

本文使用的工艺是敏化、活化两步法。即首先用氯化亚锡敏化，水解后用氯化钯溶液活化，从而在非金属表面附着上对化学镀具有催化作用的贵金属钯微粒。将碳纳米管中加入敏化液，超声分散，过滤，用蒸馏水洗涤至中性；再将碳纳米管加入活化液，超声分散，过滤，用蒸馏水洗涤至中性，干燥至恒重，研磨。

1.3 化学镀

在室温下配制镀液，以硫酸镍(10～30 g/L)、硫酸钴(5～15 g/L)、氧化镧(0.5～1.5 g/L)为主盐，次磷酸钠(15～30 g/L)为还原剂，柠檬酸钠(10～30 g/L)、苹果酸、丁二酸为络合剂，硫酸铵(25～35 g/L)为缓冲剂，调整镀液的pH值为8.0～9.0。取敏化后的碳纳米管0.5 g，加入蒸馏水中超声分散，在给定条件下加入镀液，经冷却，过滤，洗涤至中性，烘干至恒重，研磨。

1.4 热处理

化学镀镍-钴-镧合金后的碳纳米管在管式炉中于500℃、氩气氛围中加热2 h，进行热处理。

2 结果与讨论

本文以硫酸镍、硫酸钴、氧化镧为主盐，次磷酸钠为还原剂，柠檬酸钠为络合剂，硫酸铵为缓冲剂，经过自催化的氧化还原反应，在碳纳米管上形成Pd活性点，进而沉积得到镍-钴-镧合金镀层。一般的碳纳米管处理工艺包括氧化、敏化和活化。由于混酸(浓硝酸与浓硫酸体积比为1:3)对碳纳米管有强氧化作用，使其表面接上羧基和羟基等官能团，有利于无机阳离子的吸附与无机物的成核。采用$SnCl_2$和$PdCl_2$进行敏化-活化处理。在敏化过程中，Sn^{2+}以胶体颗粒吸附在碳纳米管表面。活化时，Pd^{2+}作为氧化剂被Sn^{2+}还原，Pd以纳米颗粒形式沉积在碳纳米管的表面，使得碳纳米管表面具有较强的催化活性，在随后的化学镀过程中，成为催化中心，促进化学镀层的形成。镀液中的镍-钴-镧很快被次磷酸盐还原成镍-钴-镧原子而覆盖在碳纳米管表面。

稀土元素的4*f*壳层有空轨道，具有磁矩，4*f*壳层"深埋"在原子中，在很大程度上不受传导电子和邻近点阵的影响；除了镧以外的重稀土均呈六角密堆积晶格，轻稀土呈双重六角晶格或超六角晶格，晶体对称性低，具有很高的磁晶各向异性，这些独特的性质使稀土磁材料在许多领域产生突破性进展，如稀土永磁、巨磁致伸缩材料、庞磁电阻材料、磁光和磁制冷材料等。稀土特异性也必将影响电波吸收材料的吸收机制，如复数磁导率μ和自然共振频率等。

通常认为，稀土元素La的电负性较低，析出电位为-2.37 V，很难从水溶液中直接沉积，制备稀土合金薄膜常采用物理方法或在有机溶剂中利用化学镀的方法进行[5]。本文选择合适的复合络合剂，通过镀液中配离子的稳定常数和奈斯特方程计算金属和配离子组成电对的电极电势。奈斯特方程为

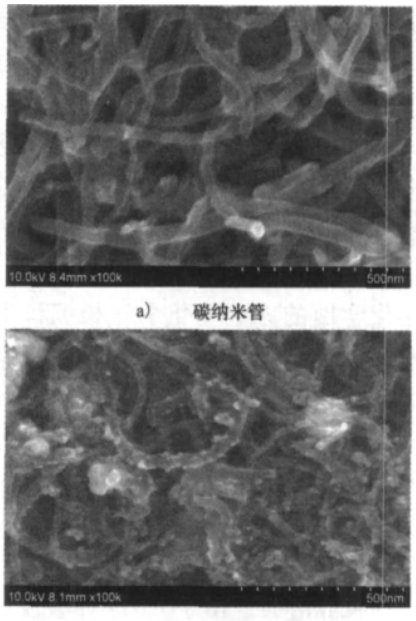
$$\varphi = \varphi^{\theta} - \frac{0.0592}{n}\lg\frac{1}{[M^{n+}]} \qquad (1)$$

式中，φ为化学镀液中的电极电势，*V*；φ^{θ}为标准电极电势，*V*；M^{n+}为镀液中金属离子的摩尔浓度，mol·L^{-1}；*n*为电子转移数。

通过调整镀液中各组分的浓度，使稀土元素La的电极电位正移，从而使稀土元素La的析出电位与金属Ni、Co的析出电位趋于接近，实现合金的共沉积。

2.1 镀层形貌

碳纳米管及碳纳米管化学镀镍-钴-镧的SEM图如图1所示。由图1a)、图1b)对比可以看出碳纳米管的表面较均匀地镀上了一层镍钴镧合金颗粒，颗粒直径大约为15～20 nm，可见碳纳米管的化学镀



a) 碳纳米管

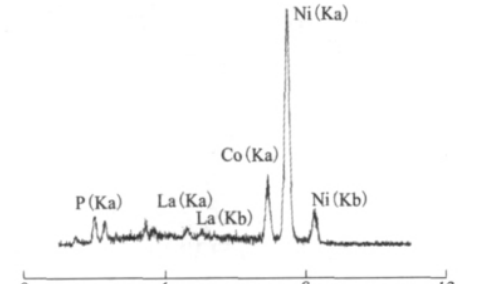
b) 碳纳米管化学镀镍-钴-镧

图1 SEM图

镍-钴-镧效率较高。

2. 2　镀层结构

碳纳米管化学镀镍-钴-镧的(X 射线能谱分析) EDS 图如图 2 所示。从图 2 可以看出,碳纳米管镀层成分为镍、钴、镧、磷,其主要成分为镍、钴、镧,约占镀层组分的 96% (wt) ,合金镀层中镧原子的含量达 4. 16% (wt) 。



Element	Weight%	Atomic%	Rel. Error
C	16.22	28.68	3.1
O	42.00	55.74	16.2
P	1.57	1.08	0.1
Ni	30.55	11.05	0.9
Co	6.55	2.36	0.2
La	1.68	0.26	0.1

图 2　化学镀镍钴镧碳纳米管的 EDS 图及各元素含量

碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金及其经 500℃ 热处理后的镀层的 X 射线衍射分析如图 3 所示。图 3 中,在衍射角 $2\theta = 25°$ 附近为碳纳米管的碳晶体特征峰; 在衍射角 $2\theta = 45°$ 附近,出现非晶结构的特征峰“馒头峰”,这是因为 Ni-Co-La 合金镀层未经热处理时为非晶结构。500℃ 热处理后,其衍射图谱在 $2\theta = 45$℃ 附近的衍射峰变得尖而窄,出现了 Ni_3P 晶相,镀层转变为晶态结构。

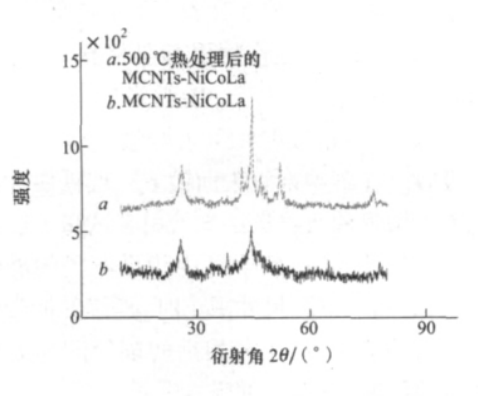


图 3　MCNTs-NiCoLa 及 500℃ 热处理后的 MCNTs-NiCoLa 的 X 射线衍射分析图

2. 3　磁性能

通过振动样品磁强计(VSM) 对所制得的碳纳米管化学镀 Ni-Co 和 Ni-Co-La 合金镀层的磁性能进行了研究,图 4 为其磁滞回线。由图 4 可知,所得合金镀层的矫顽力(H_c) 和剩磁(B_r) 都很小,几乎接近于零,而饱和磁感应强度(B_s) 皆较大,且添加稀土元素 L_a 后的 B_s 和磁导率(μ_r) 比未添加时大。故所制得的合金镀层为软磁性材料; B-H 曲线所包围的面积很小,说明每单位体积的能量损失较低,磁损耗值也较低,这可能是由于非晶态合金的原子无序堆积,磁各向异性较小有关。

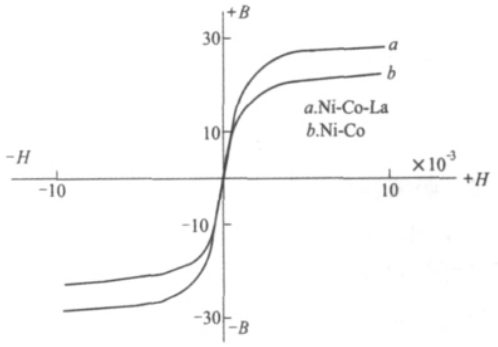


图 4　非晶态合金镀层的 B-H 曲线

2. 4　电磁参数

碳纳米管化学镀镍-钴及碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的复介电常数(ε'与 ε'') 与频率的变化关系图如图 5 所示。

由图 5 可以看出,碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金存在明显的介电损耗,这是因为碳纳米管具有一维纳米结构,大的比表面积、大量的 π 电子和悬挂键(一般晶体因晶格在表面处突然终止,在表面的最外层的每个原子将有一个未配对的电子,即有一个未饱和的键,这个键称为悬挂键) ,包覆过程中还形成大量的结构缺陷。这样的结构在微波电磁场中,正负电荷的变化和电荷的运动形成空间电荷极化,产生一定的介电损耗。在整个频率范围内碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金介电常数虚部 ε'' 值均比碳纳米管化学镀镍-钴合金大。

碳纳米管化学镀镍-钴及碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的复磁导率(μ'与 μ'') 与频率的变化关系如图 6 所示。

由图 6 可以看出,碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金有明显的磁导率变化,其实部在 0. 7 ~ 1. 5 间波

动，虚部最大值达0.3左右，说明复合材料存在明显的磁损耗。碳纳米管是典型的电损耗型吸波剂，而碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金在所测频段却存在明显的磁损耗，这是因为，作为包覆体的镍-钴-镧合金具有较高的磁导率，特别是磁导率的虚部值。

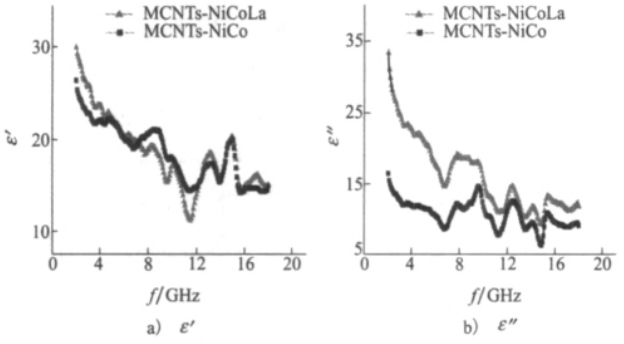


图5 MCNTs-NiCoLa与MCNTs-NiCo的复介电常数（ε'与ε''）与频率的变化关系

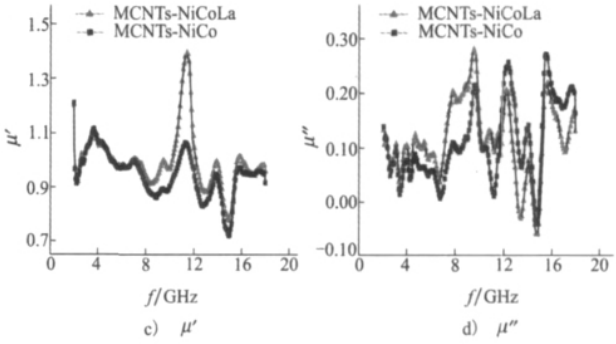


图6 MCNTs-NiCoLa与MCNTs-NiCo的复磁导率（μ'与μ''）与频率的变化关系

2.5 吸波性能

采用同轴法测定样品的介电常数和磁导率。测试的粉体样品用石蜡粘结成内径3 mm、外径7 mm、厚度为2 mm的同轴试样。测量频率范围为2～18 GHz。实验中测定的介电常数、磁导率均为相对介电常数、相对磁导率，其中化学镀镍钴镧碳纳米管的质量分数为30 %。

根据电磁理论，材料的反射率（R/dB）可由（2）式得到[6-8]

$$R(\mathrm{dB}) = 20\log\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \qquad (2)$$

式中（Z_{in}/Ω）是输入阻抗，可由（3）式得到

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\tanh\left[\mathrm{j}\left(\frac{2\pi}{c}\right)\sqrt{\mu\varepsilon}fd\right] \qquad (3)$$

式中，$\varepsilon = \varepsilon' - \mathrm{j}\varepsilon''$，$\mu = \mu' - \mathrm{j}\mu''$。j是虚部单位$-1$，$d$是样品的厚度（m），$f$是频率（Hz），$c$是光速（m·$\mathrm{s}^{-1}$），$h$为磁场强度（A·$\mathrm{m}^{-1}$）。微波在电磁媒介中传播很大程度取决于吸波材料磁导率与介电常数的相对大小。当$Z_{in}=1$时，反射率为零，材料接近于全吸收。

碳纳米管化学镀镍-钴及碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的反射率曲线如图7所示。从图7可以看出，在整个测试频率范围内，当匹配厚度为3 mm时，碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的吸收峰出现在4.3 GHz、5.5 GHz、11.5 GHz、14.0 GHz，最低反射损耗为-14.3 dB，反射损失超过-5 dB的频率范围为5.0～7.0 GHz；化学镀镍-钴碳纳米管吸收峰出现

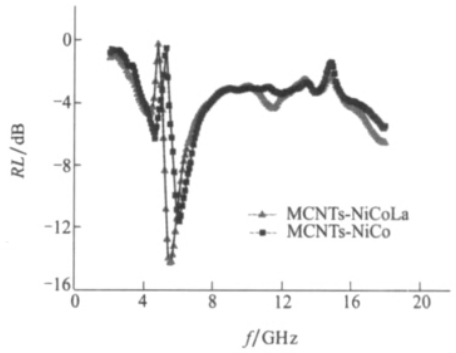


图7 化学镀镍钴镧碳纳米管及化学镀镍钴碳纳米管的反射率与频率关系曲线

在4.6 GHz、6.2 GHz、14.0 GHz，最低反射损耗达到-11.8 dB，反射损失超过-5 dB的频率范围为5.5～7.3 GHz。

在微波辐射下，碳纳米管表面形成电偶极子，这些偶极子和微波场相互作用引起晶格振动，并以发热的形式引起微波损失[9]。碳纳米管与微波作用产生瑞利散射，瑞利散射使入射微波在各个方向上被基体吸收。在碳纳米管表面镀上一层铁磁性纳米粒子能大大增强和改善碳纳米管材料的微波吸收性能。能带理论认为，块状金属中传导电子的能谱是准连续的，然而当颗粒尺寸减小时，连续的能带将分裂成不连续的能级，电子分裂后的能级间隔处于微波的能量范围时，导致新的吸波通道。

比较化学镀镍-钴-镧碳纳米管与化学镀镍-钴-碳纳米管的吸波性能可知，在整个电磁波频率范围

内,碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金的反射损失更大,具有良好的吸波性能,可作为一种性能良好的吸波材料使用。

碳纳米管化学镀镍-钴-镧及碳纳米管化学镀镍-钴合金的 tanδ-f 关系曲线如图 8 所示。

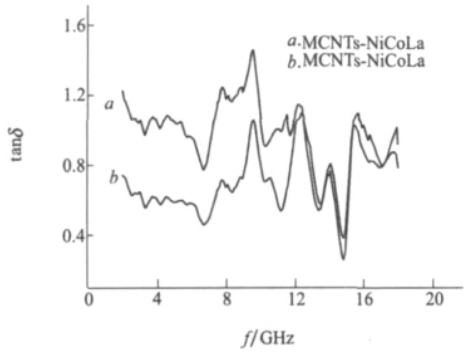


图 8　化学镀镍钴镧碳纳米管及化学镀镍钴碳纳米管的 tanδ-f 关系曲线

由图 8 可知,Ni-Co-La 合金镀层的损耗正切值 tanδ 几乎在整个频率范围内均比 Ni-Co 合金镀层的大,且前者的峰值也比后者高。这说明稀土元素 La 能提高合金镀层的电磁屏蔽和微波吸波能力。分析原因是由于稀土元素的 4*f* 电子受到 5*s*25*p*6 壳层的屏蔽,其原子和离子具有特殊的电磁性能; 同时在化学镀过程中,当稀土元素 La 吸附到碳纳米管表面时,可以使表面原子的不饱和键得到补偿,改变了表面原子间的相互作用方式,使表面能降低,促使碳纳米管表面的镀层细化,以上两方面的原因使镀层合金的电磁性能发生了较大的变化。

3　结　论

1) 碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金镀层中镧原子的含量可达 4. 16% (wt) ,镀层颗粒直径大约为 15 ~ 20 nm。

2) 所制得的合金镀层为软磁性材料,饱和磁感应强度(B_s) 皆较大,且添加稀土元素 La 后的 B_s 和磁导率(μ_r) 比未添加时大。

3) 碳纳米管化学镀镍-钴-镧合金在碳纳米管原有的较高的介电损耗的基础上又使其具有了明显的磁损耗。

4) 比较碳纳米管化学镀镍-钴-镧与纳米管化学镀镍-钴合金的吸波性能可知,在 2 ~ 18GHz, 前者的反射损失更大,具有良好的吸波性能,可作为一种性能良好的吸波材料使用。

参考文献:

[1] Dresselhaus M S. Down the Straight and Narrow. Nature, 1992, (358): 195-198

[2] Kong F Z, Zhang X B, Xiong W Q. Continuous Ni-Layer on Multiwall CNTs by an Electroless Plating Method. Surf Coat Tech, 2002,155(1): 3-6

[3] Bao Tianjiao, Zhao Yan, Su Xiaofeng. A Study of the Electromagnetic Properties of Cobalt-Multiwalled Carbon Nanotubes (Co-MWCNTs) Composites. Materials Science and Engineering B, 2011, 176(1): 906-912

[4] Chen Wang, Lv Ruitao, Kang Feiyu. Synthesis and Application of Iron-Filled Carbon Nanotubes Coated with FeCo Alloy Nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(13): 1924-1927

[5] Yuan D S, Liu Y L. Electrochemical Preparation La-Co Magnetic Alloy Films from Dimethylsulfoxide. Materials Chemistry and Physics, 2006, 96(1): 79-83

[6] Che R, Peng L, Duan X. Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes. Advanced Materials, 2004, 16(5): 401-405

[7] Xu P, Han X, Jiang J. Synthesis and Characterization of Novel Coralloid Polyaniline/$BaFe_{12}O_{19}$ Nanocomposites. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(34): 12603-12608

[8] Xu P, Han X, Wang C. Synthesis of Electromagnetic Functionalized Nickel/Polypyrrole Core/Shell Composites. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112 (34): 10443-10448

[9] Peng Zhihua, Peng Jingcu, Iou Yu. Study on Carbon Nanotubes Microwave Loss Mechanism. Journal of Functional Materials, 2006, 4(37): 621-623

Studying Experimentally Microwave Absorbing Properties of Carbon Nanotube with Ni-Co-La Coating

Yao Wenhui, Huang Ying, Wang Na, He Qian, Ding Xiao

(Ministry of Education Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, at Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to reinforce the microwave absorbing properties of carbon nanotube, the Ni-Co-La alloy was deposited on the surface of carbon nanotube via electroless plating. The morphologies of the coatings were observed through the scanning electron microscope (SEM). The elements and their content were analyzed through energy dispersion spectroscopy analysis (EDS). The magnetic properties were studied via the vibrating sample magnetometer. The absorption properties were measured using a vector network analyzer in the frequency range of 2 ~ 18 GHz. Lanthanum content is 4.16% (wt); the proper Lanthanum can reinforce the absorption properties. The sample exhibits the strongest absorbing peak of −14.3 dB at 5.5 GHz, and the effective bandwidth reaches 2 GHz under −5 dB.

Key words: absorption, bandwidth, coating, electroless plating, energy dispersive spectroscopy, experiments, morphology; carbon nanotube, microwave absorbing, Ni-Co-La alloy