

花状钴镍合金的制备及其吸波性能

高婷婷,李巧玲,李凯旋,何晓勇

(中北大学理学院化学系,山西太原030051)

摘要:通过液相还原法成功地制备了花状钴镍合金磁性粉体。利用XRD、SEM和矢量网络分析仪对样品的结构、形貌和吸波性能进行了分析与测试。结果表明,样品为面心立方(fcc)结构,样品形貌为花状结构。而且通过改变柠檬酸钠的用量和钴镍摩尔比可以调控样品的吸波性能,当柠檬酸钠用量为4 mmol,钴镍摩尔比为1:2时,制得的样品的最大回损值达到-34.4 dB,小于-5 dB的频宽为2 700 MHz,小于-10 dB的频宽为967 MHz。

关键词:花状钴镍合金;液相还原法;吸波材料

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0076-04

Preparation and microwave absorbent properties of flower-like CoNi

GAO Ting-ting, LI Qiao-ling, LI Kai-xuan, HE Xiao-yong

(Department of Chemistry, College of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The flower-like nickel cobalt alloy magnetic powders are successfully synthesized by the liquid phase reduction method. The structure, surface morphology and electromagnetic parameters are characterized by XRD, SEM and vector network analyzer. The results show that the samples are face-centered cubic (fcc) structure. The morphology is leaf-like structure. The absorption properties of the samples are controlled by changing the dosage of sodium citrate and the ratio of cobalt-nickel when the dosage of sodium citrate and molar ratio of cobalt and nickel are 4 mmol and 1:2, respectively. The maximum return loss value of the obtained samples is -34.4 dB. The bandwidths less than -5 dB and -10 dB are 2 700 MHz and 967 MHz, respectively.

Key words: flower-like cobalt-nickel alloy; liquid-phase reduction method; microwave absorption material

随着科技的进步和社会的发展,电子与信息化技术的应用得到迅速发展,各种现代电子设备如无线电广播、电视、手机等快速普及,由此产生的电磁污染也大幅增加。因此,对电磁屏蔽和吸波材料的需求也与日俱增^[1]。

铁磁金属由于具有高饱和磁化强度、优良的磁导率和小磁致伸缩系数,对于获得高吸收的电磁波吸收材料至关重要^[2]。而超微钴镍合金材料具有良好的耐腐蚀性、热稳定性和高的机械强度等^[3],不同于单质钴、镍金属粉末的特殊性能以及表面磁性,在硬质合金、磁性材料、燃料电池、电子和光电子器件、生物工程材料、电磁屏蔽和吸波材料等领域具有广泛的应用前景^[4-5],因此长期以来受到研究者的广泛重视。其制备方法可分为固相法、气相法、液相法3种^[6],液相法由于具有工艺简单、效率高和成本低等优点而被广泛采用^[7]。

以氯化钴、氯化镍和氢氧化钠为反应前驱物,水合肼作还原剂,柠檬酸钠作络合剂,采用液相还原法成功制备出钴镍合金磁性粉体。并探讨了柠檬酸钠用量和钴镍摩尔比对产物形貌和吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品和表征手段

实验试剂:氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、柠檬酸钠、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 80%)均为分析纯,未作进一步纯化处理;实验用水为蒸馏水。

通过日本理学D/max-rA型X射线衍射仪、日立-1500型扫描电子显微镜、HH-10型振动样品磁强计以及南京大学仪器厂的矢量网络分析仪分别对所得样品的结构、形貌、磁性能和吸波性能等进行表征。

1.2 制备方法

将一定比例的氯化钴、氯化镍和相应比例的柠檬酸钠溶解于150 mL去离子水中。在机械搅拌下,将一定浓度的NaOH和水合肼的混合溶液通过控制滴加速度逐滴加入上述溶液中,反应温度控制在80℃左右。反应5 h后,将产物磁性分离,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,然后置于80℃烘箱中干燥。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

样品的表面微观结构扫描电子显微图如图1所示。从图1(a)中可以看出,所得样品分散性较好,产率较高,形貌单一,尺寸均匀。从图1(b)中可以看出,单一的样品是由很多短小的纳米棒沿中心呈辐射状相互交错组装在一起形成的花状结构。

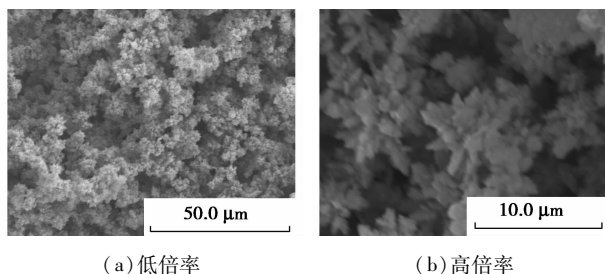


图1 样品的扫描电镜图

所制备的样品的 XRD 谱图如图2所示。从图2中可以看出,在 2θ 为 44.34° 、 51.56° 和 75.88° 处出现了衍射峰,分别对应面心立方(fcc)结构钴、

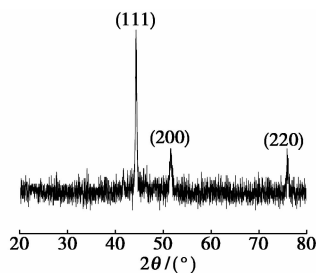


图2 样品的 XRD 谱图

镍单质的(111)、(200)和(220)晶面的衍射峰,而且每个衍射峰都是单峰,说明样品不是由单质钴和镍的简单混合,而是以晶胞为面心立方结构的合金的形式存在。除了这些衍射峰以外并没有从图谱中发现 Co 或 Ni 的氯化物、氧化物和氢氧化物的特征峰,说明制得的产物为结晶性较好的纯相 NiCo 合金。

2.2 柠檬酸钠用量对形貌的影响

在其他条件不变的情况下,改变柠檬酸钠用量进行了一系列实验,并对其形貌进行了表征,如图3所示。由图3(a)中可以看出,当不加入柠檬酸钠时,样品的形貌呈球形颗粒,粒径在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 左右;当柠檬酸钠物质的量为 2mmol 时,产物为许多棱形颗粒堆积在一起的不规则颗粒,颗粒表面有明显的突起和棱角,且粒径较图3(a)样品要大,大约在 $4\mu\text{m}$ 左右,如图3(b)所示;当柠檬酸钠物质的量增加到 4mmol 时,样品为由很多短小的纳米棒相互交错组装在一起形成花状结构,单一样品的粒径为 $5\mu\text{m}$ 左右,与图3(b)相比,棱形颗粒明显变长、变细,成为构成花状结构的纳米棒;当柠檬酸钠物质的量为 6mmol 时,花状结构已被破坏,样品形貌为分散均匀的球形颗粒,粒径在 300nm 左右,如图3(d)所示。因此,随着反应体系中柠檬酸钠用量的增加,产物形貌由球形颗粒到花状结构再到球形颗粒的转变。这是由于柠檬酸根和金属离子形成的络合剂可以有效地控制金属离子的释放速率,使晶体有序的逐渐生长。而且在晶体生长过程中,游离态的柠檬酸根还可以选择性地吸附在产物特定的晶面上,从而对其生长进行导向^[8]。随着体系中柠檬酸根的

(上接第75页)

- [26] Sánchez L, Rodríguez J F, Romero A, *et al.* Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(1): 216–222.
- [27] You M, Wang X C, Zhang X X, *et al.* Microencapsulated *n*-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells [J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(1): 49–58.
- [28] Qiu X L, Li W, Song G L, *et al.* Microencapsulated *n*-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage [J]. *Energy*, 2012, 46(1): 188–199.
- [29] Qiu X L, Li W, Song G L, *et al.* Fabrication and characterization of microencapsulated *n*-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 283–293.
- [30] Wang H, Wang J P, Wang X C, *et al.* Preparation and properties of microencapsulated phase change materials containing two-phase

core materials [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(41): 14706–14712.

- [31] Yin D Z, Ma L, Liu J J, *et al.* Pickering emulsion: A novel template for microencapsulated phase change materials with polymer-silica hybrid shell [J]. *Energy*, 2014, 64: 575–581.
- [32] Taguchi Y, Yokoyama H, Kado H, *et al.* Preparation of PCM microcapsules by using oil absorbable polymer particles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1/2/3): 41–47.
- [33] Sari A, Alkan C, Karaipekli A, *et al.* Microencapsulated *n*-octadecane as phase change material for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(10): 1757–1763.
- [34] Baek K H, Lee J Y, Kim J H. Core/shell structured PCM nanocapsules obtained by resin fortified emulsion process [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2007, 28(7): 1059–1065.
- [35] Ma S D, Song G L, Li W, *et al.* UV irradiation-initiated MMA polymerization to prepare microcapsules containing phase change paraffin [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(10): 1643–1647. ■

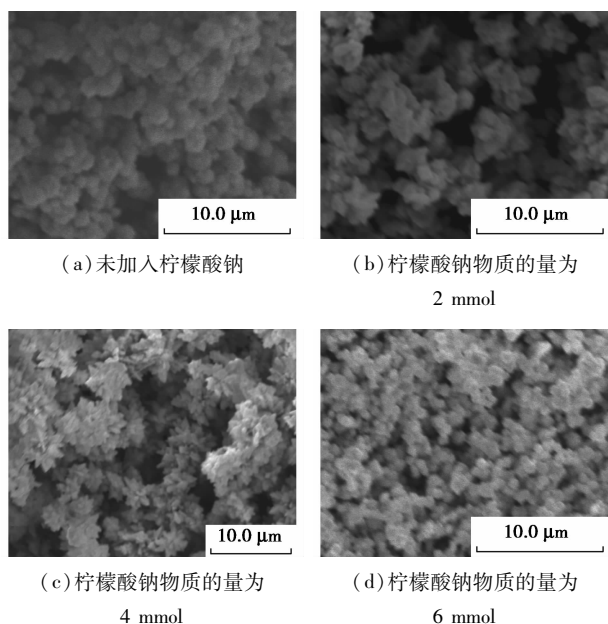


图 3 不同的柠檬酸根用量下得到的样品的扫描电镜图

增加,吸附在晶面上的柠檬酸根增加,抑制了棱形颗粒的横向生长,使其变长、变细成为纳米棒,如图 3 (c) 所示。当加入柠檬酸钠过量时,如图 3 (d) 所示,由于游离态的柠檬酸根较多,吸附在形成的晶体表面形成空间位阻,由于位阻较大,花状结构被破坏,产物成为粒径较小的球形颗粒。

2.3 钴镍摩尔比对形貌的影响

为了考察钴镍摩尔比对产物形貌的影响,在其他条件不变的情况下,改变钴镍比进行了一系列实验,并对其形貌进行了表征。通过扫描电子显微镜获得了不同钴镍摩尔比所得产物的扫描电镜图,如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,样品为由很多短小的纳米棒相互交错组装在一起形成的花状结构,单一样品的粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 左右;从图 4(b) 可以看出,样品仍然为由很多短小的纳米棒相互交错组装在一起形成的花状结构,但相比图 4(a) 来看,构成花状结构的纳米棒的长度明显变短,单一样品的粒径为 $3.5\ \mu\text{m}$ 左右;从图 4(c) 中可以看出,产物为粒径 $2\ \mu\text{m}$ 左右的不规则颗粒。图 4(d) 为图 4(c) 局部放大图,从中可以看出,产物形貌与图 3(b) 的形貌相似,但是粒径变得更小;从图 4(e) 中可以看出,产物为粒径不均一的球形颗粒,且有部分团聚;从图 4(e) 中可以看出,所得样品为分散性较好,形貌单一,尺寸相对均匀的球形颗粒,粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右。

随着反应体系中钴镍摩尔比的减小,产物的形貌由三维花状结构向球形颗粒转变。一方面是由于

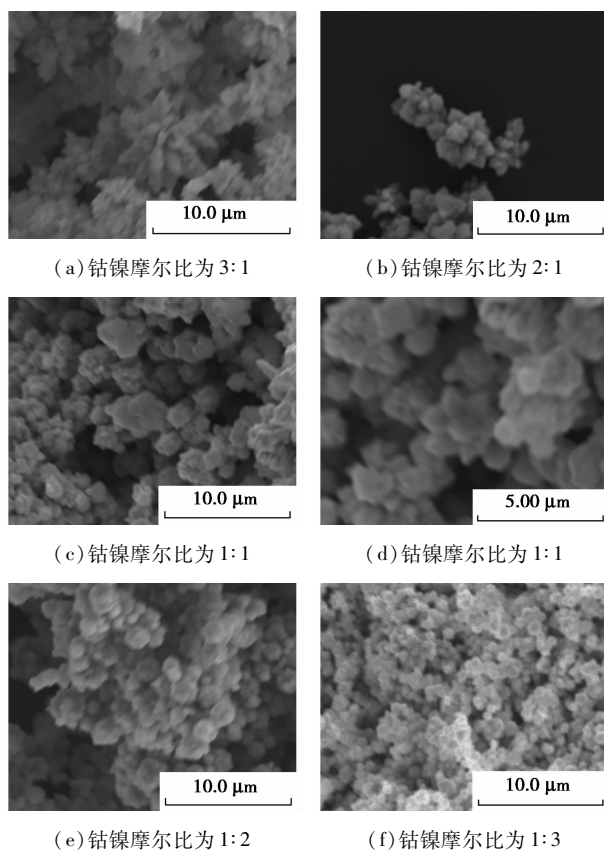


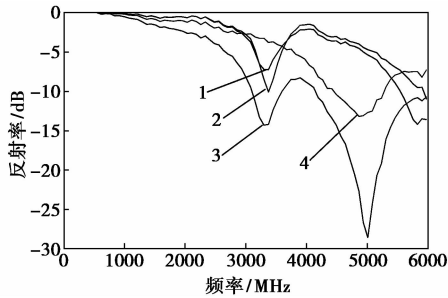
图 4 不同钴镍摩尔比所得样品的扫描电镜图

当络合剂和金属离子形成络合物后,络合剂可以作为形貌导向剂选择性地吸附在晶体的某些特定的晶面来控制晶体的生长,使得各个晶面之间的反应速率产生差异,最终导致了产物各向异性生长的最终形貌;另一方面,由于 Co^{2+} 要易于 Ni^{2+} 被还原,先还原出来的 Co 作为成核中心,其浓度的大小直接影响了后续 CoNi 纳米粒子的形貌和尺寸^[9],至于预先形成的核心浓度如何影响纳米粒子的自组装方式,还有待进一步研究。

2.4 样品的吸波性能分析

不同柠檬酸钠用量条件下制备的样品的吸波图谱如图 5 所示。从图 5 可以看出:随着柠檬酸钠用量的增加,样品的最大回损值先减小后增大,当柠檬酸钠物质的量为 $4\ \text{mmol}$ 时,样品的最大回损值达到 $-28.8\ \text{dB}$,小于 $-5\ \text{dB}$ 的频宽为 $3\ 500\ \text{MHz}$,小于 $-10\ \text{dB}$ 的频宽为 $3\ 000\ \text{MHz}$ 。这是由于材料的吸波性能取决于其电磁性能,而除了材料组成成分外,其形状、粒度、聚集状态同样是影响其电磁性能的重要因素。从电磁波对吸波材料极化和磁化的角度考虑,不同形貌的吸波材料对电磁参数和吸波性能的影响不同,共振频率由于形貌的变化而发生偏移。理论和实验均证实了材料的各向异性化后其电磁性

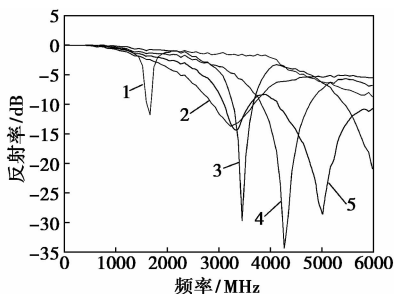
可以得到改善,从而提高吸波性能;同时,通过改变形貌尺寸还可对材料的电磁参数进行调节,更有利于实现阻抗匹配,提高材料的吸波性能^[10-11]。而改变柠檬酸钠的物质的量可以改变产物的最终形貌,当柠檬酸钠用量为 4 mmol 时,3 号样品的形貌各向异性化较大,因此其吸波性能最好。从上述分析可知,在不改变钴镍摩尔比的情况下,产物的形貌参数是其吸波性能的决定性因素。



1—未加柠檬酸钠;2—柠檬酸钠物质的量为 2 mmol;3—柠檬酸钠物质的量为 4 mmol;4—柠檬酸钠物质的量为 6 mmol

图 5 不同柠檬酸钠用量下制备样品的吸波图谱

不同钴镍摩尔比制备的样品的吸波图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当钴镍摩尔比为 2:1 时,制得的样品的最大回损值达到 -34.4 dB,小于 -5 dB 的频宽为 2 700 MHz,小于 -10 dB 的频宽为 967 MHz。随着钴物质的量的增加,样品的最大吸收频率向高频移动,样品的最大回损值先减小后增大。这与相关文献^[12-13]报道不符,这是由于一方面钴镍摩尔比的大小可以直接影响产物的吸波性能,另一方面由于钴镍摩尔比的大小可以影响产物的最终形貌,而产物的形貌参数又可以对样品的吸波性能产生影响,在双重因素的作用下导致了钴镍摩尔比的改变对产物吸波性能的影响较大。所以可以根据反射率峰值和主频率随柠檬酸钠的物质的量和钴镍摩尔比的变化规律,设计出特定形貌和适合



1—钴镍摩尔比为 1:3;2—钴镍摩尔比为 1:2;3—钴镍摩尔比为 1:1;4—钴镍摩尔比为 2:1;5—钴镍摩尔比为 3:1

图 6 不同钴镍比制备样品的吸波图谱

不同吸收频段的高性能吸波材料。

3 结论

(1)以水合肼为还原剂,柠檬酸钠为络合剂,通过液相还原法成功地合成了花状钴镍合金磁性粉体。

(2)通过改变反应体系的柠檬酸钠物质的量和钴镍摩尔比可以调控三维花状钴镍合金的形貌。

(3)随着柠檬酸钠物质的量的增加,样品的最大回损值先减小后增大;随着钴镍摩尔比的减小,样品的最大吸收频率向高频移动。当柠檬酸钠物质的量为 4 mmol,钴镍摩尔比为 1:2 时,制得的样品的最大回损值达到 -34.4 dB,小于 -5 dB 的频宽为 2 700 MHz,小于 -10 dB 的频宽为 967 MHz。

参考文献

- [1] 龚春红,姚莉,张玉,等. 超细镍粉复合材料的微波电磁特性研究[J]. 化学研究,2009,20(3):83-87.
- [2] 赵秀芬,王树伦,于名讯,等. 纳米磁性金属电磁波吸收剂[J]. 宇航材料工艺,2010,6:16-20.
- [3] 余锐,吴孔林,魏先文. $\text{Ni}_{46}\text{Co}_{54}$ 合金亚微米链状结构的制备及其磁性研究[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版,2010,(5):458-461.
- [4] Shafi K V P M, Gedanken A, Prozorov R. Sonochemical preparation and characterization of nanosized amorphous Co-Ni alloy powders[J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(3):769-773.
- [5] 湛菁,岳建峰,张传福,等. 准一维镍钴合金材料的制备研究及应用现状[J]. 材料导报,2010,24(9):93-96.
- [6] 湛菁,张传福. 镍钴合金粉的制备及其应用现状[J]. 硬质合金,2002,19(4):206-210.
- [7] 罗驹华. 铁镍纳米合金的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2008,20(8):1018-1020.
- [8] 李浩,张喜斌. 络合剂/表面活性剂对溶剂热法制备钴纳米花的影响[J]. 无机盐工业,2010,42(6):30-35.
- [9] 秦高梧,裴文利,姚骋,等. 多元醇法制备 CoNi 纳米粒子的形成机制,尺寸控制及磁性[J]. 功能材料,2010,(1):131-134.
- [10] 张德勇,程海峰,唐耿平,等. 吸收剂形状对雷达吸波材料性能的影响研究[J]. 功能材料,2008,38(A08):2963-2965.
- [11] 张宝芹,于名讯,张伟,等. 各向异性磁性吸波材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2013,(3):42-46.
- [12] Li Z, Shen B, Deng Y, et al. Preparation and microwave absorption properties of electroless Co-P-coated nickel hollow spheres[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(8):4542-4546.
- [13] 岳建峰. 纤维状镍钴合金粉吸波性能研究[D]. 湖南:中南大学,2012. ■