

特约专栏

核/壳型碳包覆金属纳米胶囊的微波吸收性能

吴念独, 刘先国

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 具有核/壳结构的碳包覆金属纳米胶囊由于可调节的成分与结构特征, 可以实现微波频段内相互协调的磁损耗和介电损耗特性, 从而获得优异的微波吸收性能, 近年来受到研究者的广泛关注。碳外壳的包覆不仅改善了纳米材料的物理和化学性质, 由此引入的核/壳异质界面还在微观结构上赋予纳米胶囊新的微波吸收机制, 建立了合适的电磁匹配。首先介绍了通过直流电弧放电制备碳包覆金属纳米胶囊的方法, 简要分析了该方法中纳米胶囊的形成机制。介绍了一些关于碳包覆纳米胶囊的结构设计及其在微波吸收材料方面的应用探索, 包括不同核壳尺寸结构的设计、引入异质原子等不同方法对纳米胶囊在微波频段内的介电损耗和磁损耗能力的调控。

关键词: 核/壳结构; 纳米胶囊; 直流电弧放电法; 微波吸收性能; 电磁特性

中图分类号: TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)12-0899-06

Microwave Absorption Properties of Carbon-Coated Metallic Nanocapsules with Core/Shell Structures

WU Niandu, LIU Xianguo

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: Carbon-coated metallic nanocapsules have attracted much attention due to their tunable core/shell structure and complementary magnetic- and dielectric-loss properties which can lead to optimal microwave absorption properties. The carbon shells can not only improve physical and chemical properties of nanomaterials, but also result in some new mechanisms that are contributing to electromagnetic impedance matching. In this paper, we described core/shell-type carbon-coated metallic nanocapsules formation by using a DC arc discharge approach and analyzed their formation mechanism. The architectural design of nanocapsules applied for microwave absorbing materials was introduced and reviewed, including research on nanocapsules with different core or shell dimensions and doped by some kinds of heteroatoms, which are significant to adjust the dielectric and magnetic losses properties and the microwave absorption properties.

Key words: core/shell structures; nanocapsules; DC Arc Discharge Method; microwave absorption properties; electromagnetic properties

1 前言

纳米胶囊(Nanocapsules), 指一类由两相或多相物质以核/壳结构形式构成的纳米单体复合材料, 其尺寸分布

一般介于几纳米到几百纳米之间。它集合了纳米材料体系不同于块体材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面界面效应等特性和引入核/壳结构所产生的新的性质。通过有针对性地选择合适的材料包覆在纳米粒子表面制得纳米胶囊, 可以有效改善纳米颗粒本身比表面积大、表面活性高等导致的易氧化和团聚严重的问题, 保护内核不发生物理、化学变化, 并提高其在不同介质中的分散性和环境稳定性。此外, 引入的外壳材料和核/壳异质界面处的交换耦合作用还能赋予材料特殊的光学、电学、磁学和催化等性能^[1-3]。这些特点使得纳米胶囊在电

收稿日期: 2016-07-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201002)

第一作者: 吴念独, 男, 1992年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘先国, 男, 1981年生, 教授, 硕士生导师, Email: liuxianguo@hugh@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.12.03

磁波屏蔽吸收、医药载体、催化剂等方面都具有重要的应用前景,受到科学家们的广泛关注^[4-6]。

近年来,以软磁金属纳米粒子(主要是 Fe、Co、Ni 及其合金)为核心的纳米胶囊成为了微波吸收材料研究的一个热点。微波吸收材料是解决电磁污染问题的有效手段之一,它要求材料在高频电磁波下仍具备高的磁损耗、介电损耗能力及良好的电磁匹配特性。纳米软磁金属及合金具有良好的热传导性和抗静电能力,同时由于高的饱和磁化强度,在微波范围内仍能保持有效的磁损耗能力,作为吸波材料具有很多优势^[7,8]。但由于其抗氧化能力差,又极易发生团聚,在实际应用方面受到了很大限制^[9]。采用合适的介电性材料包覆在磁性粒子外组装成纳米胶囊,可以有效提高其稳定性并赋予额外的介电损耗能力,从而实现电磁匹配获得高效的吸波性能。目前常见作为外壳的材料主要包括碳材料^[9-12]、金属或半导体氧化物(如 ZnO、Al₂O₃、SiO₂)^[13-15]、导电聚合物(如聚苯胺)^[16]等。其中,碳材料由于其合适的介电性能及制备简单、密度低、环境稳定性好等优点被认为是理想的外壳材料。大量研究表明,碳包覆金属纳米胶囊在微波频段内表现出了优秀的电磁波吸收特性,这是由于其高度匹配的介电-磁损耗作用和界面反射波干涉相消共同作用的结果^[2,10,12]。

本文简要介绍了碳包覆金属纳米胶囊的制备和对该类型纳米胶囊微波吸收性能的研究工作和发展趋势。这些研究包括一系列对纳米胶囊成分结构的控制、对吸波性能的影响因素及机理的分析,以有效实现对微波吸收性能的调控。

2 碳包覆型纳米胶囊的形成过程

纳米胶囊的制备有多种方法,主要包括物理方法,如真空电弧法、物理气相沉积、溅射法等,和化学方法,如水热法、溶胶凝胶法、共沉淀法和化学气相沉积等。一般来说,所制备纳米胶囊的形态结构和尺寸分布等受实验过程和条件影响较大,因此对于不同种类的纳米胶囊需选择合适的方法。目前,许多研究者在制备碳包覆金属纳米胶囊时多采取真空直流电弧放电的方法。直流电弧放电法(DC Arc Discharge Method)是在多种气体气氛下利用电弧放电产生的极高温度蒸发阳极金属靶材从而获得纳米颗粒或纳米胶囊的方法,该制备方法具有操作简单、产量高、物相纯净、可重复性强等优点。

直流电弧放电法制备纳米胶囊主要利用金属在气态和固态之间的物态的变化。在富碳气氛(如 CH₄、C₂H₅OH、C₆H₁₄等)中利用直流电弧的高温将金属蒸发,形成大量金属蒸汽,这些金属蒸汽会与气氛中的碳结合,并同惰性气体碰撞迅速失去动能而被冷却,随着其离开电弧区

温度急剧下降,最终获得具有核/壳结构的纳米微粒。对于该过程中核/壳结构的形成机制,不同的研究者提出了多种机制假说,但始终未有统一的理论。一些研究者认为在电弧放电过程中蒸发的金属原子和碳是先固溶,之后在冷却过程中固溶的碳原子为了降低系统的表面能而在金属粒子表面析出,形成包覆形式的外壳结构^[17]。另一些研究者认为对于 Fe、Co、Ni 等这类能够促进石墨化的金属,在电弧放电过程中会首先形成金属纳米粒子,之后碳由于这些金属粒子促进石墨化的作用而在表面形核,并因此不断吸附碳原子形成连续的石墨层状外壳将金属颗粒包覆起来^[18]。

中科院金属所张志东研究组在乙醇气氛中电弧放电蒸发具有不同成分比例的 CoNi 合金靶材制备碳包覆 CoNi 合金纳米胶囊,发现纳米胶囊中碳壳的层数会随着实验所用靶材中 Co 含量由 20% 提高到 60% 而逐渐增加,之后呈下降趋势^[9]。这个变化表明碳壳的形成过程是受到作为内核的 CoNi 合金成分影响的。在运用高分辨电子显微镜(HRTEM)对纳米粒子进行观察后,研究者提出了该类纳米胶囊中碳原子从金属内部向表面扩散形成碳壳的过程,如图 1a 所示。图 1b 中观察到的金属内核在核壳界面处面间距的增大,以及图 1c 中金属核内部一些线状区域(图中 A 区域)内(111)面的面间距增大的现象,均被认为是纳米

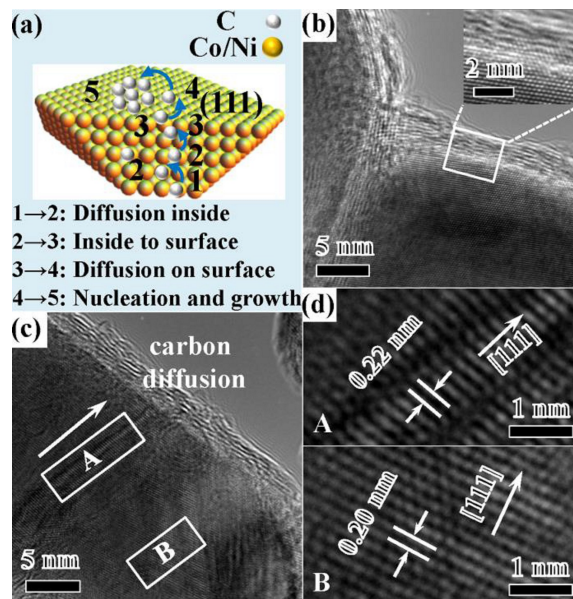


图 1 碳原子扩散路径的示意图(a);金属核与碳壳间的相界面(b);碳原子在核内的扩散通道(c);A、B 区域的放大(d)^[9]

Fig. 1 Sketch of a possible diffusion path of carbon atoms (a); Interface between metal core and graphite layers (b); Diffusion path of carbon atoms in the metal core (c); Enlarged image of the two regions (A and B) in (c) (d)^[9]

胶囊形成过程中未及时扩散至表面的部分碳原子占据 CoNi 相间隙位置引起的。这些在金属核中面间距增大的区域,恰好反映了碳原子在碳壳形成过程中的扩散路径。这表明在该类碳包覆 CoNi 合金纳米胶囊的形成过程中,碳原子首先会固溶于金属纳米粒子中,之后在一定作用下从核内部沿(111)面方向扩散至表面形成碳壳。

3 核/壳结构对微波吸收性能的影响

在直流电弧放电法中,通过改变阳极靶材成分、反应气氛、电压/电流等实验条件,可以调节所得纳米胶囊的结构成分,从而实现对性能的合理控制。张志东等人报道了在直流电弧法制备碳包覆镍纳米胶囊(Ni/C)的过程中,控制通入作为碳源的乙醇的含量,可以获得具有不同碳壳厚度的纳米胶囊^[2]。如图 2 所示,在不改变其他实验条件的基础上,制备过程中通入的乙醇量越多,所得纳米胶囊的碳壳则越厚。图 3 为其所制得的样品与石蜡混合后的复介电常数和复磁导率,从中可知,增大纳米胶囊的碳壳厚度可以使之获得更高的复介电常数实部与虚部,在微波频段内获得更高的介电损耗能力。其复磁导率基本不变,这反映出镍内核的磁损耗能力并不受碳壳厚度变化的影响。在进一步运用传输线原理计算样品的反射损耗后可以得出,具有较厚碳壳的 Ni/C 纳米

胶囊具有更高的反射损失,同时其最强吸收峰随着碳壳厚度的增加逐渐由高频向低频移动。

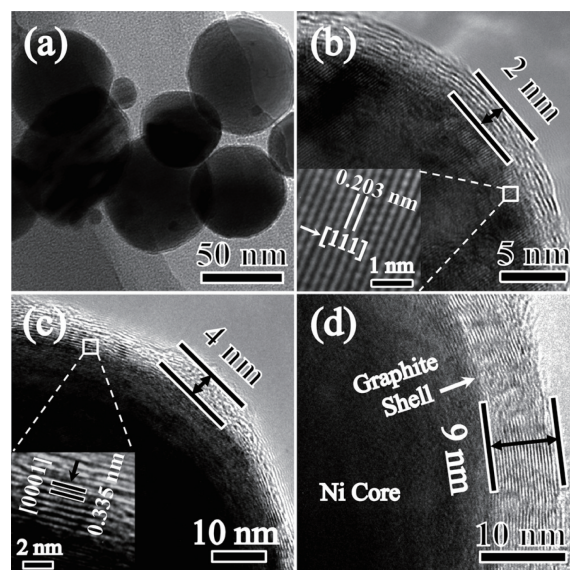


图 2 碳包覆镍纳米胶囊的 TEM 照片(a); 通入乙醇含量分别为 5, 10 和 35 ml 下制得的碳包覆镍纳米胶囊的 HRTEM 照片(b~d)^[2]

Fig. 2 TEM image of Ni/C nanocapsules (a) and HRTEM images of prepared Ni/C nanocapsules using ethanol of 5, 10 and 35 ml, respectively, as the carbon source (b~d)^[2]

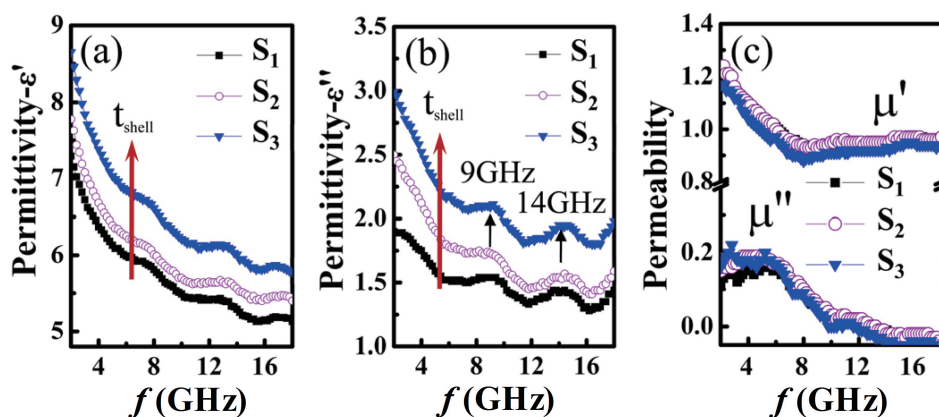


图 3 (a)和(b)分别是样品的复介电常数的实部和虚部;(c)是样品的复磁导率(其中 $S_1 \sim S_3$ 分别表示通入乙醇为 5, 10 和 35 ml 下制得的样品)^[2]

Fig. 3 Frequency dependences of the real and imaginary parts of ϵ (a~b), frequency dependence of the real and imaginary parts of μ (c) ($S_1 \sim S_3$ are the samples prepared using ethanol of 5, 10 and 35 ml, respectively)^[2]

近期,作者研究组尝试改变真空电弧法中放电电流的大小,在一定范围内实现了对所得 Ni/C 纳米胶囊尺寸的控制^[12]。随着放电电流的增加,所制得的纳米胶囊粒径逐渐增大,同时其碳外壳的厚度保持基本不变。这是由于增大电流使得阳极靶材获得了更多的能量,使得单

位时间内产生更多蒸发的金属原子,这有利于获得更大的纳米粒子。而由于实验中通入的碳量相同且碳在金属中的扩散速率有限,碳壳厚度受温度变化的影响并不大。因此,在真空电弧法中通过调节电流可以获得碳壳厚度相近而金属内核尺寸不同的 Ni/C 纳米胶囊。

在对 Ni/C 纳米胶囊与石蜡均匀混合后的介电损耗因数和磁损耗因数进行分析后可以发现,随着纳米胶囊内核尺寸的增大,样品介电损耗能力逐渐降低,但磁损耗能力并无明显变化,如图 4 所示。这是由于随着尺寸的增大,纳米胶囊的比表面和界面大小逐渐降低,其界面极化效果减弱,故介电损耗能力有所下降。与之相比复磁导率并没

有明显随磁性内核尺寸大小而变化,反映出在纳米胶囊中界面极化效应受尺寸变化影响更为敏感。进一步分析样品在不同吸波剂厚度下的反射损耗曲线后发现,在碳壳厚度一定时,减小纳米胶囊的尺寸可以获得更强的介电损耗能力,从而在更薄的吸波涂层厚度下获得更高的吸波效能,且具有更宽的有效吸收频带,如图 5 所示。

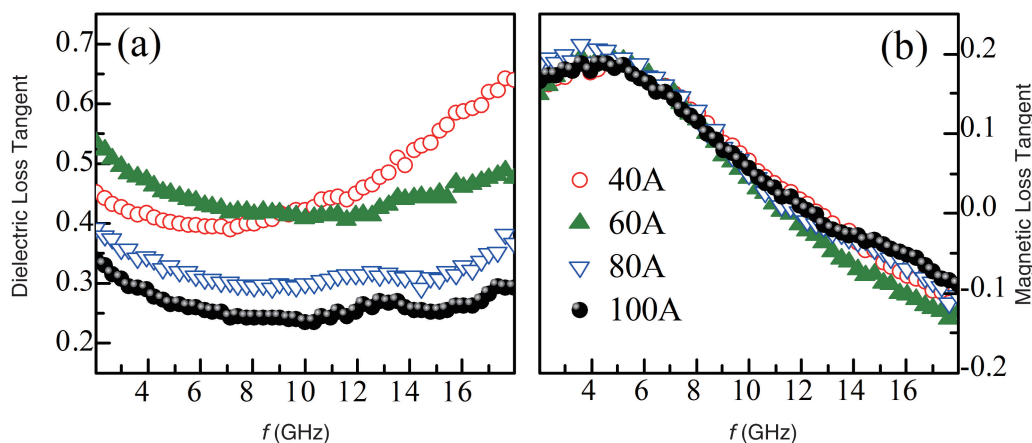


图 4 电流分别为 40, 60, 80 和 100 A 条件下制得的 Ni/C 纳米胶囊-石蜡混合物的介电损耗因数(a)和磁损耗因数(b)^[12]

Fig. 4 The dielectric loss tangent (a) and the magnetic loss tangent (b) of Ni/C nanocapsules-paraffin composites prepared using the currents of 40, 60, 80 and 100 A, respectively^[12]

有研究表明,除在材料内部依靠电磁损耗吸收电磁波外,对于单层吸波介质,当吸波剂的厚度满足四分之

一波长的奇数倍时,吸波剂前表面处的反射波与被金属背板反射后射出的背反射波的相位正好相反,这两束波

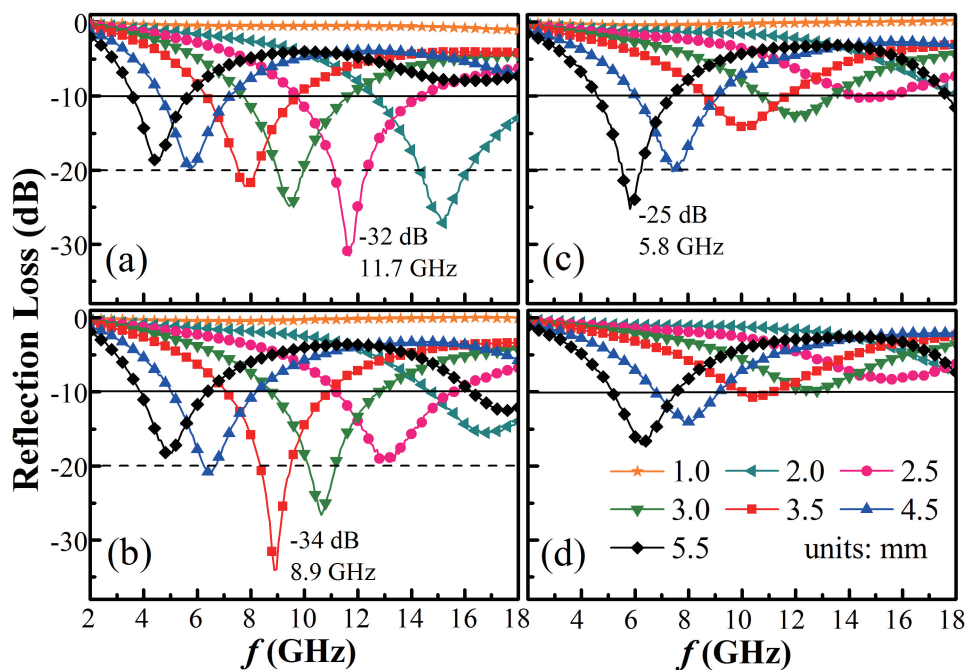


图 5 电流分别为 40, 60, 80 和 100 A 条件下制得的 Ni/C 纳米胶囊-石蜡混合物在不同吸波剂厚度下的反射损耗曲线^[12]

Fig. 5 Reflection loss curves for Ni/C nanocapsules-paraffin composites prepared using the currents of (a) 40 A, (b) 60 A, (c) 80 A and (d) 100 A, respectively, with selected absorber thicknesses in 2 ~ 18 GHz^[12]

恰好发生干涉相消现象从而在吸波剂表面实现对电磁波的损耗^[19]。在这里,我们对该实验中电流 40 A 时制备的 Ni/C 纳米胶囊与石蜡混合物的四分之一波长厚度与频率的关系进行了计算,如图 6 所示。从中可以看出,每个吸波剂厚度对应的反射损耗峰都能在四分之一波长厚度曲线上找到对应的点,说明 Ni/C 纳米胶囊石蜡混合物中存在界面反射相消机制。这表明,该类吸波剂之所以能够在某一特定厚度下获得最优的吸波效果,正是吸波剂涂层表面界面反射干涉相消机制及吸波剂内部电磁损耗机制协同作用的结果。

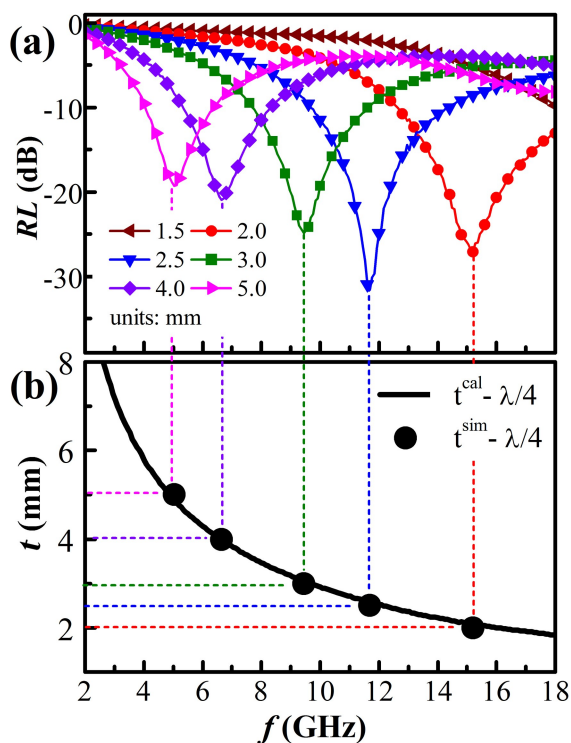


图 6 电流 40 A 时制得的 Ni/C 纳米胶囊-石蜡混合物的反射损耗曲线(a)和四分之一波长厚度随频率的变化关系(b)

Fig. 6 Frequency dependences of reflection loss (a) and $\lambda/4$ thickness (b) for the Ni/C nanocapsules-paraffin composites prepared using the current of 40 A

4 异质原子对纳米胶囊吸波性能的影响

在微波作用下的碳包覆金属纳米胶囊内部主要有两种介电损耗机制,即核/壳异质界面处的界面极化效应和碳壳的腔体谐振效应。纳米胶囊中的碳壳由于弯曲的形态及表面临界特征,使其包含有高密度的点缺陷。这些缺陷在电磁波的作用下可以成为电磁波极化的中心位置,在吸波剂内部产生显著的介电损耗特性。在调节微波频段内纳米胶囊的介电损耗和磁损耗机制相互匹配获得较

好电磁损耗的基础上,进一步选取合适的吸波剂厚度,使得电磁波在吸波剂表面发生反射波干涉相消作用,利用这两种机制的互补作用可以更加地增强材料的微波吸收性能^[10,11]。

实验证明,在纳米胶囊的碳壳中加入适当的异质原子可以提高介电极化效应并增强其微波吸收性能。张志东研究组在用直流电弧法使用己烷(C_6H_{14})和乙醇(C_2H_5OH)为碳源制备洋葱状碳纳米粒子的实验^[20]中,采用乙醇制备得到的碳纳米粒子可以观察到更多的缺陷,如间隙原子、层错、位错等。而用无氧的己烷为碳源制备出的碳纳米粒子与之相比具有较为规则的结构。对两者的复介电常数进行分析发现,具有较多缺陷的碳纳米粒子表现出更高的介电性实部与虚部。在电磁波作用下,缺陷处会产生大量电子聚集成为偶极子极化的中心,这会产生额外的介电极化效果,增强其介电损耗能力。在一定的吸波剂厚度下,电磁波还会在吸波表面产生反射波干涉相消效果,以此更好地实现对电磁波的衰减和吸收。

在作者课题组最近的研究中,通过在真空电弧法制备 Ni/C 纳米胶囊的过程中通入氮气作为等离子体,成功在碳壳内引入部分氮原子^[21]。对其电磁性能分析后表明,在引入氮原子后,纳米胶囊复介电常数的虚部微波频段低频范围内有所提升,这表明其在低频下的介电损耗明显增强。此外,其他研究组将 SiO_2 掺入 Ni/C 纳米胶囊的外壳中,也表明碳壳中异质原子的存在可以使材料的介电性及微波吸收性能得到改善^[22]。

5 结 语

介绍了近期一些碳包覆金属纳米胶囊微波吸收材料方面的研究进展,通过控制样品制备时的实验条件调节微观结构,或引入异质原子等方法,可以有效控制纳米胶囊的电磁性能,并改善材料对微波的衰减和吸收能力。

参考文献 References

- [1] Han Z, Li D, Wang H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 95: 023114.
- [2] Wang H, Guo H H, Dai Y Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2012, 101: 083116.
- [3] Lukanov P, Anuganti V K, Krupskaya Y, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2011, 21: 3583.
- [4] Huang H, Zhang X F, Lv Bo, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2013, 113: 084312.
- [5] Zhu Y F, Shi J L, Shen W H, et al. *Angewandte Chemie* [J], 2005, 117: 5213-5217.
- [6] Wang H, Chen C L, Zhang Y X, et al. *Nature Communications* [J], 2015, 6: 7181.

- [7] Lu B, Dong X L, Huang H, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2008, 320: 1106–1111.
- [8] Yan L G, Wang J B, Han X H, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2010, 21: 095708.
- [9] Wang H, Dai Y Y, Geng D Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7: 17312–17319.
- [10] Zhang X F, Dong X L, Huang H, *et al.* *Applied Physics Letter*[J], 2006 89: 053115.
- [11] Zhang X F, Guan P F, Dong X L. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 96: 223111.
- [12] Wu N D, Liu X G, Zhao C Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 656: 628–634.
- [13] Liu X G, Geng D Y, Shang P J, *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2008, 41: 175006.
- [14] Liu X G, Sun Y P, Feng C, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 280: 132–137.
- [15] Zhang X F, Dong X L, Huang H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 3727–3733.
- [16] Sun Y P, Xiao F, Liu X G, *et al.* *RSC Advances* [J], 2013, 3: 22554–22559.
- [17] Jiao J, Seraphin S. *Journal of Applied Physics* [J], 1998, 83: 2442–2448.
- [18] Nolan P E, Lynch D C, Cutler A H. *Carbon*[J], 1996, 34: 817–819.
- [19] Wang B C, Wei J J, Yang Y, *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323: 1101–1103.
- [20] Jiang L W, Wang Z H, Geng D Y, *et al.* *Carbon* [J], 2015, 95: 910–918.
- [21] Wu N D, Liu X G, Or S W. *AIP Advance*[J], 2016, 6: 056206.
- [22] Jiang J J, Wang H, Guo H H, *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2012, 7: 238.

(编辑 惠 琼)

国家级核材料技术创新中心落户原子能院

2016 年 12 月 16 日, 国防科技工业核材料技术创新中心成立大会暨理事会、专家委员会第一次全体会议在中国原子能科学研究院召开, 标志着以原子能院为主要依托单位设立的国家级创新中心正式成立, 将开展核材料战略发展研究与规划、核材料系统创新研究与设计、核材料前沿技术研究、核材料基础理论研究。该中心由国内核材料领域优势单位组成, 包括 13 家核工业系统单位、6 所著名大学、2 家中科院系统单位和 3 家企业。

周廉院士、王乃彦院士、陈念念院士、周邦新院士、李冠兴院士、柯伟院士、阮可强院士、王方定院士、张焕乔院士等国内核材料领域知名专家和学者出席了会议。国防科工局科技与质量司赵勇强副司长、中核集团雷增光总工程师共同为创新中心揭牌。

赵勇强在致辞中表示, 创新中心是代表本技术领域国内领先地位的金字招牌, 在运行中要瞄准更高的目标, 争取将其打造成代表国家最佳水平、国际同行认可的创新基地。中核集团表示, 理事成员单位都是有合作基础的科研院所、高校和企业, 创新中心将在国防科工局领导下, 脚踏实地, 协同创新, 做出成绩。

创新中心理事会、专家委员会第一次全体会议推选雷增光为理事长候选人, 原子能院院长万钢为创新中心主任候选人。万钢、核理化院院长王黎明被推选为副理事长, 王乃彦被推选为专家委员会主任, 黄国俊、陈念念、周邦新被推选为专家委员会副主任。创新中心成立后将进行为期两年的试运行, 期满经评估合格后正式开始运行。

来自北京大学、清华大学、北京科技大学、北京师范大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、西北有色金属研究院、中科院近代物理研究所、中科院金属研究所、钢铁研究总院、北京有色金属研究总院、中国原子能科学研究院、核工业理化工程研究院、核工业北京地质研究院、中核北方燃料元件有限公司、中国辐射防护研究院、四川红华实业有限公司、中核新能核工业工程有限责任公司、中核建中核燃料元件有限公司、核工业西南物理研究院、核工业北京化工冶金研究院、中国核科技信息与经济研究院、中核四〇四有限公司、中国核动力研究设计院等 24 家理事单位的代表参加了会议。

(摘编自中国核工业集团公司网站)