

高岭土表面镀覆 Co-P 层及其微波吸收性能研究

张含卓, 陈 昭, 魏小亲, 欧雪梅

(中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 选用产于茂名和苏州的天然高岭土为原料, 通过改性处理和化学镀工艺制备了高岭土复合物 MK/Co-P 和 SK/Co-P, 对比分析其显微结构、磁性和微波吸收性能。结果表明: Co-P 镀层均为单相密排六方结构, 在 MK/Co-P 中均匀沉积在高岭土片层表面, Co 和 P 含量 (质量分数) 分别为 36.62% 和 4.41%。而在 SK/Co-P 中镀层对高岭土微米级团簇包覆完整, Co 和 P 含量显著下降。与 SK/Co-P 相比, MK/Co-P 的饱和磁化强度和矫顽力较高, 介电常数和磁导率大幅上升, 其匹配厚度在 2.0~3.0 mm 的有效吸波频带 ($R_{L} \leq -20$ dB) 覆盖 4.7~8.2 GHz, 反射损耗最大值为 -27.32 dB, 应用前景较好。

关键词: 高岭土; 化学镀; Co-P 镀层; 电磁参数; 微波吸收

中图分类号: TQ174.1¹3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2244-05

随着电子科技的迅速发展, 电磁干扰对军事和民用设施的影响日益突出, 开发高性能微波吸收材料已成为电磁材料领域的研究热点^[1]。单一的电损耗型吸波材料如聚苯胺、碳纤维等存在吸波频段窄、吸收率低等缺陷, 而磁损耗型吸波材料如铁氧体、羟基铁、磁性金属粉末等密度较大, 应用范围受到限制。因此通常采用复合工艺, 调节吸波材料的电磁参数和阻抗匹配, 从而达到理想的吸波效果。与其它复合工艺相比, 化学镀方法具有操作简便、生产效率高、镀层成分和厚度易于控制等优点^[2], 在制备吸波材料方面获得了广泛应用。早期程海峰等^[3]的研究表明, SiC 纤维表面化学镀 Ni 可使其电磁参数和性能明显改善。最近 Liu 等^[4]采用化学镀工艺制备 FeNi/片状石墨复合材料, 与石蜡混合后在 11.2~14.1 GHz 频段范围内的反射损耗均低于 -10 dB。Kim 等^[5]在 SiO₂ 空心微珠表面化学镀 Ag 膜, 发现其介电损耗随 Ag 膜电阻率的下降而显著增加。此外以螺旋藻^[6]、芽孢杆菌^[7]等微生物为基体, 通过化学镀和热处理工艺制备的金属微/纳米管状材料, 也表现出良好的吸波性能。

高岭土是一类常见的层状硅酸盐黏土矿物, 理想化学式为 Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈, 晶层单元由 SiO₄ 四面体层和 AlO₂(OH)₄ 八面体层按 1:1 连接构成。由于成矿环境的不同, 天然高岭土在微观下可呈现片状、管状或棒状等多种形貌^[8]。而利用酸浸、培烧、插层等改性工艺, 可使高岭土内部的微/纳米孔道和层隙数量大大

增加^[9]。这为开发高岭土作为新型吸波材料提供了研究思路, 目前国内外鲜有相关工作的文献报道。本研究选取 2 种天然高岭土为原料, 通过改性处理和化学镀工艺制备了高岭土/Co-P 复合材料, 对比分析其微观结构和性能。

1 实 验

选用产于广东茂名和江苏苏州的 2 种天然高岭土为原料, 经球磨、水洗、提纯后, 通过沉降分离法获取平均粒径小于 20.0 μm 的样品, 分别记为 MK 和 SK, 其化学成分如表 1 所示。为使 Co-P 层充分镀覆于高岭土片层表面, 对 MK 和 SK 依次进行下述操作:

(1) 敏化: 浸入含 SnCl₂·2H₂O 20 g/L、36% (质量分数) HCl 40 mL/L 的过量溶液中, 室温超声振荡 3 min 后抽滤, 去离子水洗涤。

(2) 活化: 浸入含 PdCl₂ 1 g/L、36% HCl 10 mL/L 的过量溶液中, 室温超声振荡 5 min 后抽滤, 去离子水洗涤。

(3) 化学镀: 基础镀液成分为 CoSO₄·7H₂O 28.1 g/L, NaH₂PO₂·H₂O 21.2 g/L, KNaC₄H₄O₆·4H₂O 141.1 g/L, (NH₄)₂SO₄ 52.9 g/L。调节镀液 pH 值 8.9~9.0, 镀液温度 85±1 °C, 施镀时间 30 min。镀后抽滤, 去离子水洗涤后 -40 °C 真空冷冻干燥 24 h, 得到的高岭土复合物分别记为 MK/Co-P 和 SK/Co-P。

采用 Falcon-60S 型能谱仪 (EDS) 和 D/max2500PC

收稿日期: 2016-10-23

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (2014QNA16)

作者简介: 张含卓, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83995525, E-mail: zhz@cumt.edu.cn

表 1 高岭土化学成分分析

Table 1 Chemical analyses of two types of kaolinite ($\omega/\%$)

Sample	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	K ₂ O	H ₂ O
MK	38.30	45.82	0.64	0.40	0.16	0.15	0.08	0.33	13.80
SK	39.17	44.61	0.04	0.12	0.22	0.11	0.10	0.17	14.97

型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征高岭土复合物的成分和晶体结构。XRD 衍射条件为 Cu 靶, 加速电压 50 kV, 扫描速度 4 %/min。采用 JSM-6360 型扫描电镜 (SEM) 观察其表面微观形貌。采用 LakeShore 7307 型振动样品磁强计测试高岭土复合物的磁性, 外加磁场强度最大值为 2.0 T。将高岭土复合物超声分散后与液体石蜡按质量比 3:2 均匀混合, 在专用模具中压制成为外径 7.0 mm、内径 3.0 mm 的同轴环状试样, 采用 Agilent 8722ES 型矢量网络分析仪测试其电磁损耗参数和微波吸收性能, 测试频率范围为 1.0~18.0 GHz。

2 结果与讨论

2.1 高岭土复合物的表征

图 1 为高岭土 MK 和 SK 表面镀覆 Co-P 层前后的表面微观形貌比较。可以看出, 高岭土 MK (图 1a) 为典型的假六方片状结构, 包括单片层和紧密堆积的叠片层。片层直径为 0.5~3.0 μm , 分散性较好, 没有明显的排布取向。高岭土 SK (图 1b) 则主要由直径为 2.0~11.5 μm 的不规则团簇组成, 团簇内多个高岭土片层交错堆积, 此外还混杂有少量的棒状结构。经过前处理和化学镀实验后, MK/Co-P (图 1c) 仍呈分散的片层状结构, 片层尺寸显著减小, 这与制备过程中多次超声振荡和抽滤有关。镀层均匀沉积在高岭土单片层和叠片层表面, 一些片层通过镀层相互粘接。而在 SK/Co-P (图 1d) 中镀层对高岭土团簇包覆完整, 团簇大小略有增加。由于高岭土团簇在化学镀过程中的形核点较多, 一些形核颗粒脱离团簇后继续生长并最终附着在镀层上, 导致镀层表面较为粗糙。

图 2a 和 2b 分别为高岭土复合物 MK/Co-P 和 SK/Co-P 的 EDS 检测结果。可见图中均存在 O、Al、

Si、P 和 Co 5 种元素对应的衍射峰, 其它杂质的衍射峰不明显。MK/Co-P 中 Co 和 P 含量 (质量分数) 分别为 36.62% 和 4.41%, 而在 SK/Co-P 中其含量显著降低, 分别为 23.31% 和 2.97%。这可能是由于 MK 的片层状结构具有较大的比表面积, 从而为化学镀 Co-P 层提供了更多的沉积表面。与高岭土原料相比, MK/Co-P 和 SK/Co-P 中 Al₂O₃:SiO₂ 的相对含量比均有所下降, 说明在前处理过程中高岭土内部分 Al₂O₃ 与酸性的敏化液、活化液反应而流失。

图 3 为高岭土 MK 和 SK 表面镀覆 Co-P 层前后的 XRD 图谱。可见 MK 和 SK 均与标准卡片 (14-0164) 中高岭土的特征衍射峰相对应, 衍射角 $2\theta=12.3^\circ$ 、 19.9° 、 20.4° 、 21.6° 和 25.1° 附近的衍射峰分别对应于高岭土的 (001)、(020)、(110)、(111)、(020) 晶面, 其中 (001) 和 (020) 晶面的衍射峰强度较大。与 SK 相比, MK 的 (020)、(110) 和 (111) 晶面衍射峰清晰分开, 同时在 $2\theta=35^\circ \sim 40^\circ$ 之间 2 个典型的高岭土三指峰也更加明显, 因此具有较高的结晶度^[10]。此外 SK 中出现了石英对应的衍射峰, 说明其含有少量杂质。经过前处理和化学镀 Co-P 工艺后, MK/Co-P 和 SK/Co-P 中高岭土的特征衍射峰仍然存在, 衍射强度相对减小, 说明镀层仅包覆于高岭土片层或团簇表面, 其内部结构基本未变, 这与 SEM 的检测结果一致。在 $2\theta=41.7^\circ$ 、 44.8° 和 47.6° 附近均出现了明显的衍射峰, 分别与密排六方结构 α -Co 的 (01 $\bar{1}$ 0)、(0002)、(01 $\bar{1}$ 1) 晶面对应。由于 P 原子固溶于 α -Co 的晶格中, 致使各衍射峰与标准图谱相比略微左移。此外 MK/Co-P 和 SK/Co-P 中 Co-P 镀层均具有一定的 (01 $\bar{1}$ 0) 晶面织构, 可能与高岭土各晶面不同的化学活性有关^[11]。

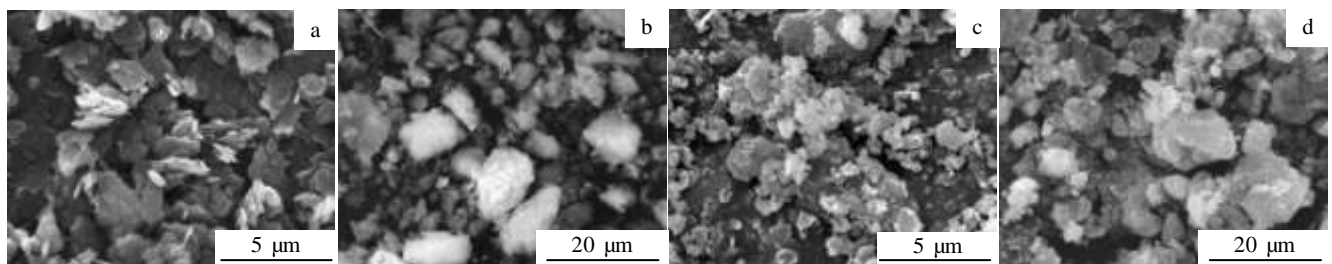


图 1 2 种高岭土表面镀覆 Co-P 层前后的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the two kaolinites before and after electroless deposition of Co-P coatings: (a) MK, (b) SK, (c) MK/Co-P, and (d) SK/Co-P

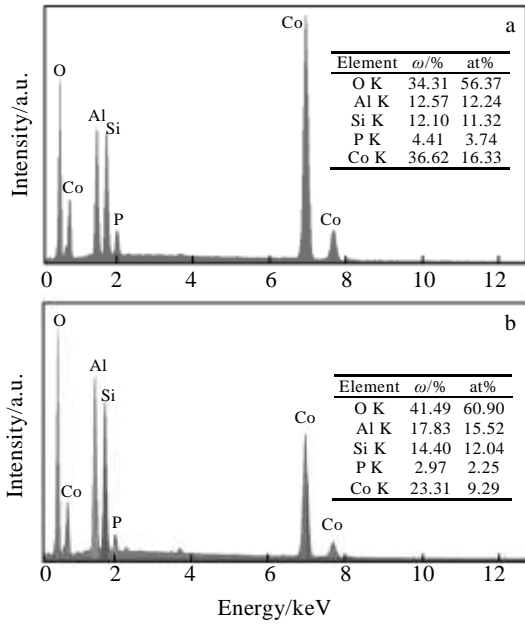


图 2 2 种高岭土复合物的 EDS 检测结果

Fig.2 EDS results of the two kaolinites: (a) MK/Co-P and (b) SK/Co-P

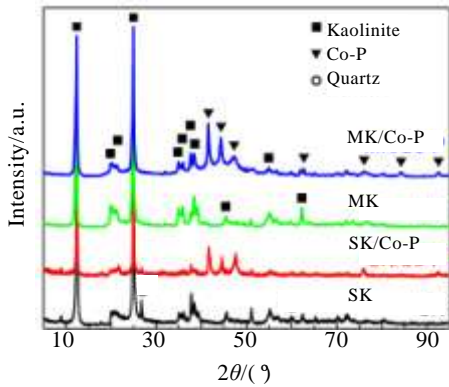


图 3 2 种高岭土表面覆层 Co-P 层前后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the two kaolinites before and after electroless deposition of Co-P coatings

2.2 高岭土复合物的电磁性能

图 4 为 2 种高岭土复合物的磁滞回线，可见 MK/Co-P 和 SK/Co-P 均呈典型的铁磁性特征，饱和磁化强度 M_s 分别为 25.4 和 $14.1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ，剩磁比 M_r/M_s 分别为 0.34 和 0.25 ，矫顽力 H_c 分别为 66481.9 和 48277.4 A m^{-1} 。由于高岭土本身不具有铁磁性，2 种高岭土复合物的磁性均来源于化学镀 Co-P 层，其 M_s 值低于纯 Co 镀层^[12]，而与 Co-P 层包覆碳纳米管复合材料^[13]的 M_s 值相近。Kim 等^[14]研究发现，Co-P 层的矫顽力受 P 含量、晶体结构及择优取向、晶格缺

陷等综合因素的影响。本实验中 MK/Co-P 的 P 含量和 (01 $\bar{1}0$) 晶面织构强度相对较高，其 H_c 值也明显高于 SK/Co-P，接近一些永磁材料的性能。

介质在交变电磁场内产生损耗，其相对介电常数 ϵ_r 和相对磁导率 μ_r 为复数，可定义为 $\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$ 和 $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ，其中 ϵ' 和 ϵ'' 分别为介电常数的实部和虚部， μ' 和 μ'' 分别为磁导率的实部和虚部。图 5 为 2 种高岭土复合物的复介电常数频谱特性。可见在整个频段内 MK/Co-P 的介电常数实部明显高于 SK/Co-P，这与 MK/Co-P 中 Co 含量较高有关^[15]。MK/Co-P 的介电常数虚部在 8.1 和 11.9 GHz 附近有 2 个微弱的吸收峰，这主要是由于 Co-P 镀层与高岭土片层形成了大量界面，在外加电场作用下产生界面极化现象，从而显示出一定的介电弛豫特性^[6]。而在 SK/Co-P 中镀层为高岭土团簇的包覆层，其内部不含有微观的导电网络结构，因此其介电常数虚部缓慢衰减，介电损耗有所下降。

图 6 为 2 种高岭土复合物的复磁导率频谱特性。可见其磁导率实部均随频率的增加而下降，而磁导率虚部差别较大。MK/Co-P 的磁导率虚部在 4.2 和 10.1 GHz 附近存在 2 个较宽的共振吸收峰，在高频波段 $12.0\sim 18.0 \text{ GHz}$ 的 μ'' 值稳定在 0.27 左右，与球磨法制备的 Co 纳米片性能相近^[16]。而 SK/Co-P 的 μ'' 值在低频波段缓慢上升，在 7.8 和 10.1 GHz 附近也有 2 个共振吸收峰，峰宽与 MK/Co-P 相比明显减小。通常频率大于 2.0 GHz 后出现的磁共振吸收峰为自然共振与交换共振的共同作用，峰宽正比于材料的磁各向异性场强度^[7,16]。计算可知，在整个频段内 MK/Co-P 的磁损耗正切均高于 SK/Co-P，在 $3.0\sim 8.5 \text{ GHz}$ 范围内尤为明显，这对其微波吸收性能有重要影响。

根据等效传输线理论和阻抗匹配理论，单层吸波材料对电磁波的反射损耗 R_L 可由下式计算：

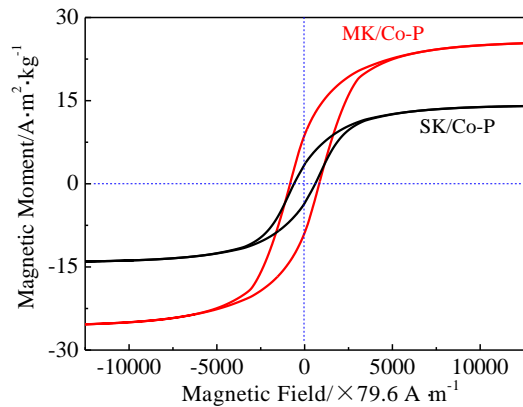


图 4 2 种高岭土复合物的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of the two kaolinite composites

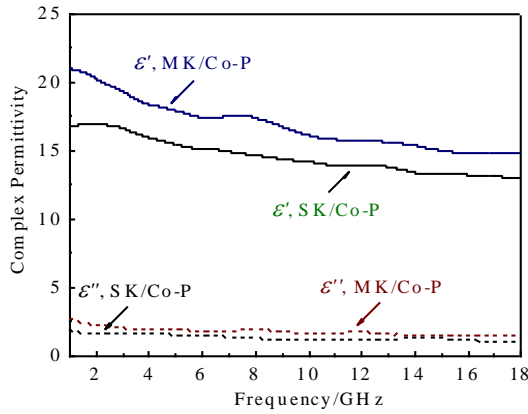


图 5 2 种高岭土复合物的复介电常数频谱特性

Fig.5 Complex permittivity of the two kaolinite composites

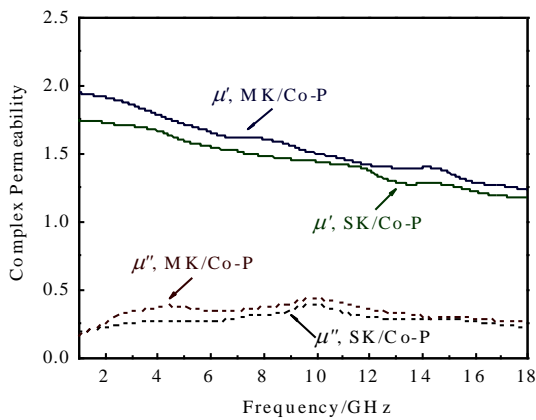


图 6 2 种高岭土复合物的复磁导率频谱特性

Fig.6 Complex permeability of the two kaolinite composites

$$R_L \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{z_{in} - z_0}{z_{in} + z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tan h \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (2)$$

其中 Z_{in} 为吸波层与自由空间界面处的归一化输入阻抗, $Z_0=377 \Omega$, 为自由空间本征阻抗, c 和 f 分别为电磁波在自由空间中的传播速度和频率, d 为吸波层厚度。将高岭土复合物的相对介电常数 ϵ_r 和相对磁导率 μ_r 代入公式(1)和(2), 得到其在不同厚度下的反射损耗-频率曲线, 如图 7a 和 7b 所示。可以看出, 2 种高岭土复合物均表现出良好的微波吸收能力, 随着匹配厚度的增大, 其反射损耗峰均向低频区移动。SK/Co-P 的匹配厚度为 2.0 mm 时, 反射损耗在 7.8 GHz 附近达到最大值-21.50 dB。而 MK/Co-P 的匹配厚度在 2.0~3.0 mm 范围内变化时, 有效吸波频带($R_L \leq -20$ dB)可以覆盖 4.7~8.2 GHz, 反射损耗最大值为-27.32 dB, 说明其在 C 波段的吸波性能优异, 其有效吸波频带的宽度超过了目前普遍使用的碳基-铁氧体复合材料^[17]。与 SK/Co-

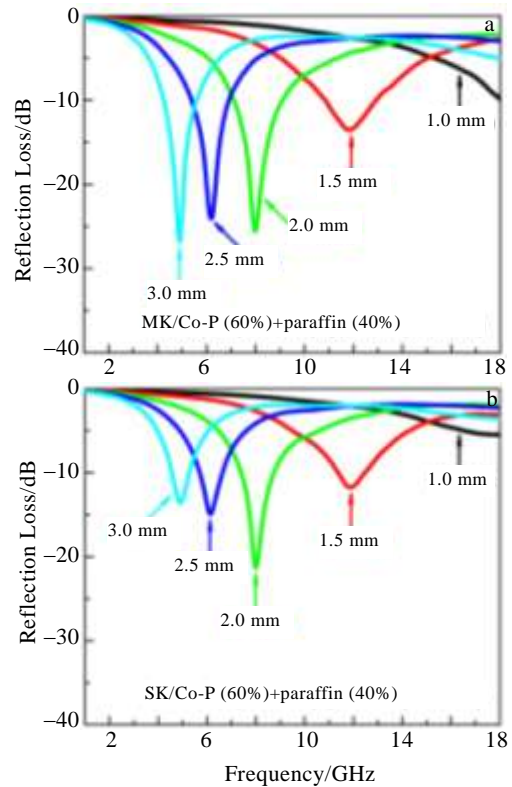


图 7 不同厚度下 2 种高岭土复合物的反射损耗-频率曲线
Fig.7 Reflection loss versus frequency of MK/Co-P (a) and SK/Co-P (b) mixed with paraffin at various thicknesses

P 相比, MK/Co-P 中的 Co-P 层镀覆在不同空间位向的高岭土片层表面, 导致入射电磁波不仅在其表面发生散射, 还可能在多个片层之间反复振荡产生谐振衰减, 因此吸波能力显著提升。进一步优化前处理和化学镀工艺, 调节镀层的成分、结构和厚度, 有望获得阻抗匹配更加合理的矿物粉体吸波材料。

3 结 论

- 1) 通过改性处理和化学镀工艺制备了高岭土复合物 MK/Co-P 和 SK/Co-P。在 MK/Co-P 中镀层均匀沉积在高岭土单片层和叠片层表面, Co 和 P 含量分别为 36.62 % 和 4.41%。在 SK/Co-P 中镀层包覆在微米级高岭土团簇外部, Co 和 P 含量分别为 23.31% 和 2.97%。
- 2) 与 SK/Co-P 相比, MK/Co-P 的饱和磁化强度和矫顽力较高, 介电常数和磁导率大幅上升。
- 3) 在 1.0~18.0 GHz 频率范围内, MK/Co-P 和 SK/Co-P 均表现出良好的微波吸收能力, 随着匹配厚度的增大, 其反射损耗峰均向低频区移动。MK/Co-P 的有效吸波频带可以覆盖 4.7~8.2 GHz, 反射损耗最大值为-27.32 dB, 应用前景较好。

参考文献 References

- [1] Petrov V M, Gagulin V V. *Inorganic Materials*[J], 2001, 37(2): 93
- [2] Zhang Hanzhuo(张含卓), ZhongYaodong(钟耀东), Xu Cheng(许程). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 722
- [3] Cheng Haifeng(程海峰), Chen Zhaohui(陈朝辉), Li Yongqing(李永清) *et al. Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺)[J], 1998, 28(2): 55
- [4] Liu Z L, He F, Gao F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 51
- [5] Kim W J, Kim S S. *Applied Surface Science*[J], 2015, 329: 219
- [6] Lan M M, Cai J, Yuan L M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 216: 152
- [7] Liu J H, Zhang X L, Li S M *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(6): 2383
- [8] Li X Y, Ouyang J, Zhou Y H *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5: 13 763
- [9] Xu H L, Jin X Z, Chen P *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(5): 6463
- [10] Zhang S H, Ou X M, Qiang Y H *et al. Applied Clay Science*[J], 2015, 114: 309
- [11] Niu J N, Qiang Y H, Li X *et al. Applied Clay Science*[J], 2014, 101: 215
- [12] Gómez E, Vallés E. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2002, 32(6): 693
- [13] Goel V, Anderson P, Hall J *et al. Journals of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 407: 42
- [14] Kim J H, Raja M, Thanikaikarasan S *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(13-14): 6540
- [15] Zhao Y, Zhang T, Zhang R *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(4): 587
- [16] Liu C, Jiang J T, Yuan Y *et al. Journals of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 416: 53
- [17] Wang L N, Jia X L, Li Y F *et al. Journals of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(36): 14 940

Microwave Absorbing Properties of Modified Kaolinite Coated with Co-P by Electroless Plating

Zhang Hanzhuo, Chen Zhao, Wei Xiaoqin, Ou Xuemei

(China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Kaolinite composites MK/Co-P and SK/Co-P were prepared by pretreatment and electroless deposition of two type of natural kaolinite produced from Maoming and Suzhou, respectively. The microstructures, magnetic properties and microwave absorption abilities were compared. Results indicate that both kaolinite composites contain single phased Co-P coatings with hexagonal-closed-packed structure. In MK/Co-P, Co-P coatings are deposited on the surfaces of kaolinite flakes uniformly, where the contents of cobalt and phosphorus are determined to be 36.62 wt% and 4.41 wt%, respectively. By comparison, kaolinite microclusters are covered completely by Co-P coatings in SK/Co-P and the contents of Co and P are both decreased noticeably. In contrast to SK/Co-P, MK/Co-P shows enhanced saturation magnetization and coercivity together with much improved permittivity and permeability. It presents a maximum reflection loss of -27.32 dB and an effective absorbing bandwidth (reflection loss below -20 dB) covering 4.7~8.2 GHz in the thickness range of 2.0~3.0 mm, which would be suitable for applications in microwave devices.

Key words: kaolinite; electroless plating; Co-P coating; electromagnetic parameters; microwave absorption

Corresponding author: Ou Xuemei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83995525, E-mail: oxm@cumt.edu.cn