

文章编号:1673-9981(2010)04-0414-04

# 碳纳米管复合电磁屏蔽涂料的研究

杜磊, 张海燕, 黄耀林, 张敏

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

**摘要:**综述了国内外碳纳米管功能化的研究进展,特别是碳纳米管复合涂料电磁的电磁屏蔽和吸波性能研究,并提出了将不同功能侧重(反射与吸收)的镀金属碳纳米管梯度复合的理由和方案,对未来的研究方向提出了一些建议。

**关键词:**碳纳米管; 电磁波屏蔽; 电磁波吸收; 梯度复合  
**中图分类号:** TB383      **文献标识码:** A

随着电子工业的长足发展和电子产品的广泛使用,电子元器件的灵敏度越来越高,就很容易受到外界电磁干扰而出现误动、图像障碍以及声音障碍等情况;电磁辐射对人体也会产生危害.防止电磁波辐射污染以保护环境和人体健康,防止电磁波泄漏以保障信息安全,已经成为当前十分需要解决的问题。

目前,导电涂料应用较多的填料有银粉、镍粉和铜粉等.其中银系导电涂料的性能稳定,但由于价格昂贵,主要应用在某些特殊的领域;铜系涂料的电阻率低,但由于易下沉使得分散不好,及存在抗氧化性能差等问题;镍系涂料的价格适中,氧化问题比铜轻,因而成为当前欧美等国电磁屏蔽用涂料的主流,但镍的电导率较低,其电磁参数随频率而变化,在低频区和高频区的电磁屏蔽性能不理想,抗氧化性较差.它们都存在质量重、易沉降和屏蔽频带窄的问题。

自从1991年碳纳米管发现以来,由于其独特的结构和应用前景,受到了越来越多的科学家的关注<sup>[1,2]</sup>.碳纳米管独特的结构和性能意味着它可以作为催化剂载体,以及合成线形和管状纳米结构复合材料的模板.通过碳纳米管的表面镀金属可改善其导电性,镀磁性金属还可使其具有较好的吸波性能<sup>[3-5]</sup>.因此,碳纳米管复合电磁屏蔽材料的研究也成为碳纳米管应用研究的重要方向。

## 1 镀金属 CNTs 导电填料的电磁屏蔽研究

由于流动的电子在碳纳米管内受到量子限域,通常只能沿着轴向在同一层运动,沿着径向的运动将受到很大的限制,宏观上表现出优良的导电性能,同时又拥有较大的长径比,因而很适合做导电填料.与炭黑相比,达到同样的屏蔽效果,碳纳米管的填充分数只为炭黑的1%左右<sup>[6]</sup>.

Wern-Shiang Jou 等人<sup>[7]</sup>研究了两种不同长径比的碳纳米管在塑料中的电磁屏蔽效能发现,两种复合材料的电磁屏蔽效能都能达到40 dB以上,达到了工业应用的要求.将两种类型的碳纳米管和两种不同的聚合物(液晶聚合物和三聚氰胺树脂聚合物)分别复合,最高可以达到60 dB的屏蔽效能.值得注意的是碳纳米管的长径比越大碳纳米管复合材料的电磁屏蔽效能越高.此研究结果说明有电磁屏蔽效果的CNTs在电子产品的塑料包装袋中的应用是可行的。

冯永成等人<sup>[8]</sup>对CNTs管径、长径比、用量等对涂料的导电性的影响进行了研究,结果表明:碳纳米管作为导电涂料的导电介质时,其管径越小,所制得的导电涂料导电性越好;碳纳米管作为导电涂料的

收稿日期:2010-10-20

作者简介:杜磊(1985—),男,湖北襄樊人,硕士研究生.

导电介质的最佳长径比约为 250;一般地,碳纳米管的含量越高,所制得的涂料导电性越好.当碳纳米管的含量大于或等于 0.5% 时,碳纳米管在环氧树脂中分散得越好,其涂料导电性越好.

王进美和朱长纯<sup>[9]</sup>对 CNTs 进行了酸改性处理后进行化学镀镍、镀铜及镍铜混合镀,对镀层的碳纳米管材料采用四电极法和波导管法进行导电与电磁屏蔽性能测试,结果表明复合金属镀层的电导率和屏蔽效能最高,分别为 17.3 S/cm 和 71 dB,达到了目前国内同类材料应用性能的优异水平.

本课题组用镀镍碳纳米管为填料制备电磁屏蔽涂料,首先将纯化 CNTs 加入 50 g/L 的硫酸镍( $\text{NiSO}_4$ )溶液中,超声波分散 4 h,再过滤水洗后加入 100 mL 去离子水中,搅拌并超声分散 20 min,然后加入预先配制好的硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )碱性溶液 50 mL 进行反应,其中  $\text{KBH}_4$  为 0.5 g 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为 5 mL,以 CNTs 表面吸附的  $\text{Ni}^{2+}$  还原为  $\text{Ni}^{(0)}$  活性微粒.活化后的 CNTs 与去离子水配成 150 mL 悬浊液,加入 20 mL 质量分数为 3% 的复合表面活性剂溶液,进行搅拌,800 W 超声分散 1 min 后加入 0.05 g 次亚磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ),搅拌 10~20 min;然后缓慢加入配好的  $\text{NiSO}_4$  络合液和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  还原液进行化学镀镍反应.将经研磨的镀镍 CNTs 分散于乙酸乙酯和正丁醇混合溶剂中,加入丙烯酸固体树脂制得电磁屏蔽涂料.厚度为 0.5 mm,在电磁波频率为 3.9~6 GHz 时,可以达到 44~54 dB 较好的电磁屏蔽效能(图 1).

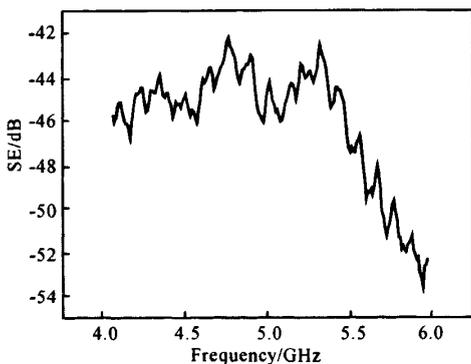


图 1 镀镍碳纳米管/环氧树脂电磁屏蔽涂料的屏蔽效能

## 2 镀金属 CNTs 导电填料的吸波性能研究

纳米材料具有高的电磁波吸收系数,近年来各国研究人员十分关注这方面的研究进展.此外纳米微粒的量子尺寸效应使之具有吸收峰等离子共振频移,因此可通过改变量子尺寸来控制吸收峰的位移,制造具有一定频宽的电磁波吸收剂.大量悬挂键的存在使界面极化,和严重散射形成新的吸波机制.

Zhuangjun Fan 等人<sup>[10]</sup>研究了 CNTs/聚合物(PET, PP, PE 和清漆)复合材料的制备和在 2~18 GHz 频宽范围内的微波吸收性能.结果表明,反射峰移到了较低的频率,且损耗因子随碳纳米管的含量增加而增加.当 CNTs 的质量分数约为 4% 时,损耗正切角突然增大.质量分数为 4% 的 CNTs/PET 和质量分数为 8% 的 CNTs/清漆复合材料在电磁波频率为 7.6 GHz 和 15.3 GHz 时达到相当大的吸收峰,分别为 17.6 dB 和 24.27 dB.碳纳米管的吸波机制主要归结于介电损耗而不是磁滞损耗.

杜波等人<sup>[11]</sup>在碳纳米管表面化学镀 Co 后,检测其磁性能得到了明显改善,复合材料的吸收峰成功的移至 X 波段,吸收峰( $R < -10$  dB)的带宽明显拓宽,吸收强度也有所增强.镀钴碳纳米管微波吸收性能的改善主要原因是碳纳米管镀钴后增强了它的磁导率<sup>[10]</sup>,使其具有磁滞损耗和铁磁共振损耗而使吸收性能提高.

刘家琴等人<sup>[12]</sup>以碳纳米管为芯体,采用  $\text{SnCl}_2$  和  $\text{PdCl}_2$  进行敏化-活化预处理后,利用化学镀工艺在其表面均匀地包覆磁 Ni-Co-P 合金层,成功制备出新型轻质 Ni-Co-P/SNTs 纳米复合微波吸收剂.利用 XRD, TEM, SEM 和 EDS 等方法对样品进行形貌观察和分析表征,并讨论碳纳米管表面化学沉积 Ni-Co-P 的影响因素.结果表明:碳纳米管表面均匀、连续、完整地包覆 Ni-Co-P 合金层,化学镀后镀层呈非晶态,450 °C 氢气保护气氛下热处理后出现结晶相  $\text{Ni}_3\text{P}$  和六方晶系的  $\alpha\text{-Co}$  单质,调整镀液温度为 20~30 °C, pH 值为 8.8~9.0,选用十二烷基硫酸钠作为阴离子表面活性剂具有较好的包覆效果.

铁氧体吸波材料是研究较多而且比较成熟的吸波材料,由于在高频下有较高的磁导率,而且电阻率也较大.电磁波易于进入并快速衰减,被广泛地应用

在雷达吸波材料领域<sup>[13]</sup>。Y. Zhan 等人<sup>[14]</sup>在乙二醇溶液中由氯化铁的前驱体和 CNTs 制备一种新型的碳纳米管/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 无机杂化材料,通过 XRD, SEM, TEM 和 EDS 对制备的材料进行分析,结果显示单个分散的尺寸大约在 100 nm 的磁性微球均匀的自组装在碳纳米管的表面。磁损耗主要由于自然共振,这和 Kittel 方程的计算结果符合的很好。相信这种新型的电磁无机杂化材料在微波吸收性能上有潜在的应用。

### 3 复合对镀金属 CNTs/树脂涂料电磁屏蔽效果的影响

材料导电性好,吸收损耗和反射损耗均增大,屏蔽效能也增大;磁导率大,吸收损耗大,而反射损耗低。这是单层屏蔽材料的选材原则。为了在较宽的频率范围内都具有好的屏蔽作用,电磁屏蔽材料应是高电导率及高磁导率材料的组合。

材料的电磁波吸收性能不仅与材料的电磁参数有关,还和材料的表面匹配状况有关。这就要求电磁波在材料的表面反射小,这样进入材料内部的电磁波能量才多,才能被吸收<sup>[15]</sup>。因此,吸波材料的设计主要围绕两方面的内容进行,一是材料表面的阻抗匹配性能,二是材料本身的吸波能力。

如果电磁屏蔽材料的阻抗与空间波阻抗匹配,电磁波全部或大部分进入屏蔽层,就可以降低电磁波屏蔽材料的反射损耗;提高屏蔽材料对电磁波的衰减特性,则可增加材料对电磁波的吸收损耗。单一的电磁波屏蔽材料难以满足材料与空气接触界面处波阻抗匹配条件和衰减常数大的要求<sup>[16]</sup>。

镀铁氧体 CNTs 涂料的相对磁导率低,相对介电常数大,高铁氧体含量材料的阻抗大、电磁波衰减常数小,适于作阻抗匹配材料;镀镍 CNTs 涂料吸收和散射电磁波射线的电子矢量能力强,磁矢量的衰减幅度大,高镍含量材料阻抗小、电磁波衰减常数大,适宜作高吸收层材料;镀银 CNTs 涂料的反射电磁波的能力强,适合做底层反射层。

借鉴功能梯度材料的设计思路,使外部匹配层到中部吸波层,再到内部反射层成梯度分布层状复合,将实现屏蔽涂层宽频、界面处的匹配条件和具有高吸收低反射的要求。

## 4 结 语

作为碳纳米管电磁屏蔽涂料的一个发展方向,碳纳米管镀银或镀镍可以改善涂料的电导率,提高其作为电磁屏蔽材料的反射率;碳纳米管镀铁或镀钴则可以改善涂料的磁导率,提高其吸收电磁波的能力。再通过不同功能侧重(反射与吸收)的镀金属碳纳米管梯度复合,使电磁波波吸在电磁屏蔽涂料中起到更重要的作用,必将将对宽频、质轻、低反射高吸收的碳纳米管复合电磁屏蔽涂料的研究产生重要影响。

### 参考文献:

- [1] SUMIO I. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, DE HEER W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. Science, 2002, 297: 787.
- [3] 陈玉金, 邱成军, 宿辉, 等. 碳纳米管化学复合镀镍钴[J]. 中国表面工程, 2003, 59: 29-32.
- [4] CHEN X H, XIA J T, PENG J C, et al. Carbon-nanotube metal matrix composites prepared by electroless plating[J]. Compos Sci Technol, 2000, 60: 301-306.
- [5] ZENG Q, BAYAZITOGU Y, ZHU J, et al. Coating of SWNTs with nickel by electroless plating method[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475-479.
- [6] GRUNLAN J C, MEHRABI A R, BANNON M V, et al. Water-based single-walled nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold[J]. Adv Mater, 2004, 16(2): 150.
- [7] WERN S J, CHENG H Z, HSU C F. The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 203: 641.
- [8] 冯永成, 瞿美臻, 周国民, 等. 碳纳米管在导电涂料中的应用研究-碳纳米管对导电涂料导电性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 133-135.
- [9] 王进美, 朱长纯. 碳纳米管的镍铜复合金属镀层及其抗电磁波性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 54-58.
- [10] FAN Zhuang Jun, LUO Guo Hua, ZHANG Zeng Fu, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites[J]. Materials Science and Engineering, 2006, B132: 85-89.

- [11] 杜波,袁华,刘俊峰,等. 镀钴碳纳米管/环氧树脂复合材料吸波性能研究[J]. 兵器材料科学与工程,2008,11,31(6):33.
- [12] 刘家琴,叶敏,吴玉程,等. Ni-Co-P/CNTs 复合微波吸收剂的制备及表征[J]. 兵器材料科学与工程. 2009,32(2):21.
- [13] KIMMS S,CHEONC N,YOONB I. Ferrite-epoxy absorber on carbon fiber composite substrate[J]. De Physique,1997,7(1):425.
- [14] ZHAN Y,ZHAO R,LEI Y J,et al. Preparation, characterization and electromagnetic properties of carbon nanotubes/ $Fe_3O_4$  inorganic hybrid material [J]. Appl Surf Sci,2010(8):88.
- [15] 高永芳,时家明. 一种双层吸波材料的制备与吸波特性研究[J]. 表面技术,2010,4(2):93.
- [16] 管登高,黄婉霞,毛健,等. 低反射高吸收梯度电磁波屏蔽复合材料研究[J]. 功能材料,2006,34(6):676-678.

## Study on composite electromagnetic shielding coatings with CNTs

DU Lei, ZHANG Hai-yan, HUANG Yao-lin, ZHANG Min

(Faculty of Materials and Energy,Guangdong University of Technology,Guangzhou 510006,China)

**Abstract:** The research progress were summarized on functionalization of CNTs, especially that of electromagnetic shielding and absorbing property of composite with CNTs. The reasons and schemes for gradient compositing of metal-coated CNTs with different function (reflection and absorbing) were put forward. Furthermore, several suggestions for future development in this domain were proposed as well.

**Key words:** CNTs; electromagnetic shilding; electromagnetic absorbing; gradient compositing