

复合金属包覆碳纳米管的制备及电磁屏蔽性能

赵 琪¹, 马俊宾¹, 谢 明², 李才巨¹, 陶静梅¹, 鲍 瑞¹, 刘意春¹, 易健宏^{1,3}

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

(3. 中南大学, 湖南 长沙 410000)

摘 要: 对 CNTs 进行预处理后, 采用超声喷雾化学镀的方法来制备镀镍碳纳米管(Ni-CNTs), 在此基础上分别采用化学镀和共沉淀法制备镍银包覆碳纳米管(Ni/Ag-CNTs)和镍铜包覆碳纳米管(Ni/Cu-CNTs)。采用 TEM、FESEM 和 XRD 对镀层形态及结构进行表征。结果表明, 采用超声喷雾化学镀方法, 在改善 CNTs 分散性的前提下可实现镍层在其表面均匀连续镀覆; 并结合化学镀和共沉淀法分别成功制备出 Ni/Ag-CNTs 和 Ni/Cu-CNTs。电磁屏蔽测试表明, Ni/Ag-CNTs 和 Ni/Cu-CNTs 的电磁屏蔽性能显著优于 Ni-CNTs (55.62 dB), 分别达到了 89.34 和 72.21 dB。

关键词: 碳纳米管; 超声喷雾; 化学镀; 共沉淀法; 电磁屏蔽

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0249-05

随着科学技术发展, 各种电子设备在人们生活中越来越普及, 而电磁波引起的安全问题也越来越被重视。近年来碳纳米管复合材料的电磁波辐射材料也成为了学者们研究的热点。碳纳米管(CNTs)自从 1991 年被 Iijima 发现以来, 由于其具有优异的电学、磁学和力学性能, 使其在场发射显示器, 复合材料增强体和导电材料等领域得以广泛的研究和应用^[1-3]。在电磁屏蔽方面, CNTs 也表现出优异的性能, 将银、铜、镍等金属和 CNTs 进行复合用于电磁屏蔽已有初步研究^[4-8]。但 CNTs 本身的结构特征使其极易团聚, 分散性差, 并且 CNTs 与金属基体之间很难实现均匀完整包覆和理想的界面结合, 这很大程度上制约了其应用^[9-11]。

现在主流的电磁屏蔽材料包括银系、碳系、铜系和镍系等。银系电磁屏蔽材料虽然导电性和电磁屏蔽性能优异, 但是高昂的成本因素使其只能用于某些特殊的领域; 碳系涂料导电性差, 电磁屏蔽效率低, 一般只能作为防静电材料; 铜系电磁屏蔽材料电阻率较低, 导电性好但由于其填料用量大问题使其应用范围较窄; 而镍系电磁屏蔽材料存在其电磁参数会随着频率有明显变化, 导致其电磁屏蔽效能不能达到最优^[12-15]。本实验通过采用在 CNTs 表面镀覆复合镀层的方式, 结合各种材料的优势, 制备一种电磁屏蔽性能优异的复合材料。本实验中采用超声喷雾化学镀^[16]在 CNTs

表面镀覆金属镍来对其表面进行修饰, 以改善其与其他金属的界面结合和在基体中分散性, 也进一步提高其电磁屏蔽性能。超声喷雾方法可在一定程度上改善 CNTs 的分散性, 更容易在 CNTs 表面镀覆均匀的镀镍层, 可为后续银和铜的镀覆提供更多成核生长点。在此基础上, 采用超声喷雾方法制备 Ni-CNTs 复合粉末作为原料^[17], 再分别利用化学镀和共沉淀方法^[18]制备 Ni/Ag-CNTs 和 Ni/Cu-CNTs 复合粉末, 并对其电磁屏蔽性能进行研究。

1 实 验

1.1 CNTs 的结构与形貌

图 1 所示为原始 CNTs(中国科学院成都有机化学有限公司, 规格 TNM7)的 TEM 照片。从图中可以看出, CNTs 表面光滑, 基本没有无定型碳存在, 其纯度较高。其管径分布在 10~50 nm。高分辨透射电子显微镜照片表明 CNTs 石墨化程度较高, 其多壁结构明显, 外径约为 25 nm, 内径约为 8 nm。

CNTs 由于本身石墨化程度高, 需要对其进行预处理对其表面进行改性, 提高金属在其表面的润湿性。本实验对 CNTs 的预处理包括 3 部分: 酸化、敏化和活化^[10]。

将预处理后的 CNTs 中加入水合肼配成还原剂/CNTs 的悬浮液。在化学镀过程中, 水合肼能够将 Ni²⁺

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51301079); 云南省科技厅重大项目(KKSB201451004); 云南省稀贵金属材料协同创新基金(KKPT201551005)

作者简介: 赵 琪, 男, 1991 年生, 硕士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 18206768890@163.com

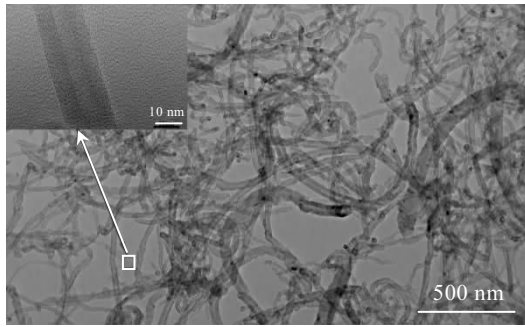


图 1 CNTs 的 TEM 照片
Fig.1 TEM images of raw CNTs

还原成单质 Ni 附着在金属 Pd 活性位点上，从而在 CNTs 表面镀上镍纳米颗粒。

1.2 复合金属包覆 CNTs 粉末的制备

复合金属包覆 CNTs 的制备主要包括超声喷雾化学镀镍以及镀镍 CNTs 的化学镀和共沉淀 3 个步骤，其流程原理图如图 2 所示。

将预处理好的 CNTs 0.1 g，加入 200 mL 去离子水中超声分散 60 min 然后在分散溶液加入 4 mL 水合肼，配制成还原剂-CNTs 的悬浮液；化学镀镍的优选镍盐溶液成分如表 1 所示。

镍盐溶液和还原溶液的体积比为 1:1，分别放在两个超声喷雾器中进行超声雾化，反应前将两个喷雾器的喷雾量和喷雾时间设置为相同值(20 min)。在镀镍反应过程中始终用恒温水浴锅为三口烧瓶加热，让其温度保持在(75±2) °C。反应结束后将产物从三口烧瓶中收集出来，通过干燥得到镀镍的 CNTs 粉体。

将预处理好的 Ni-CNTs 0.5 g，加入 200 mL 去离子水中超声分散 60 min 然后在分散溶液加入 5 mL 甲醛，配制成还原剂/Ni-CNTs 的悬浮液；将银盐溶液(AgNO₃, 10.5 g/L)和 5 mL 甲醛/CNTs-Ni 的悬浮液混合好的溶液放置于烧杯里，反应过程中使用恒温水浴锅给烧杯加热，让其温度保持在(40±2) °C，并使用机械搅拌器始终搅拌溶液保证溶液组分充分混匀。其反应

表 1 化学镀镍的优选镍盐溶液的组分和条件

Table 1 Composition and operating optimization conditions of electroless nickel coating solution

| Chemical | Composition/g·L ⁻¹ |
|---|-------------------------------|
| NiSO ₄ ·6H ₂ O | 20 |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 20 |
| Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O | 15 |
| pH | 10 |

20 min 后，将生成粉体过滤出，用去离子水充分洗涤置于真空干燥箱内烘干 24 h，最终制得 Ni/Ag-CNTs 复合粉末。

将铜盐溶液(CuSO₄·5H₂O, 25 g/L)和 5 g 葡萄糖/Ni-CNTs 的悬浮液混合好的溶液放置于烧杯里，反应过程中使用恒温水浴锅给烧杯加热，让其温度保持在(60±2)°C，并使用机械搅拌器始终搅拌溶液保证溶液组分充分混匀。其反应 40 min 后，将生成粉体过滤出，用去离子水充分洗涤置于真空干燥箱内烘干 24 h，制得 Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末。将制备的 Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末在气氛炉中通氢气还原(500 °C, 3 h)，随炉冷却后获得 Ni/Cu-CNTs 复合粉末。

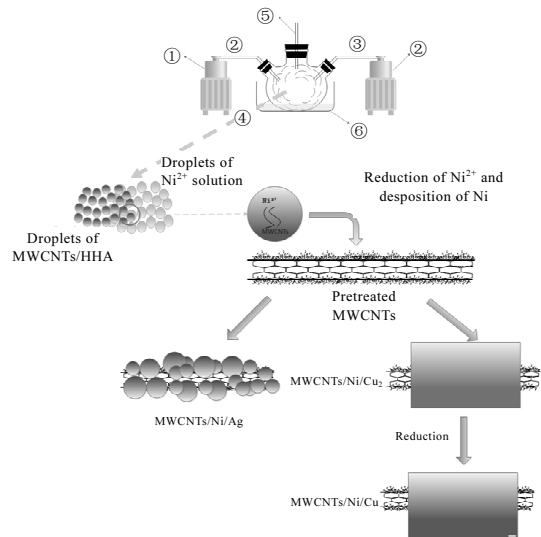
1.3 结构与性能表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova. Nano 450)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)，在抽真空处理后进行微观形貌的观察。采用 X 射线衍射仪(XRD)对镀镍 CNTs 成分进行分析。采用 Sigma2008B 涡流导电仪测试复合金属镀层碳纳米管材料在室温下的导电率。用矢量网络分析仪(PNA-N5244A, 美国安捷伦仪器公司)来测定不同试样的电磁屏蔽性能。

2 结果与讨论

2.1 超声喷雾化学镀镍制备 Ni-CNTs

图 3 是所制备的 Ni-CNTs 试样的透射照片与其 XRD 图谱。XRD 结果表明包覆层主要为面心立方结构的镍层，并未观测到其他杂质峰。从 TEM 照片中



①② ultrasonic atomizers ③ corrugated pipes ④ three-mouth flask ⑤ recycle path ⑥ homoeothermic water path

图 2 复合金属包覆 CNTs 粉末制备流程示意图

Fig.2 Schematic of metal coated CNTs preparation

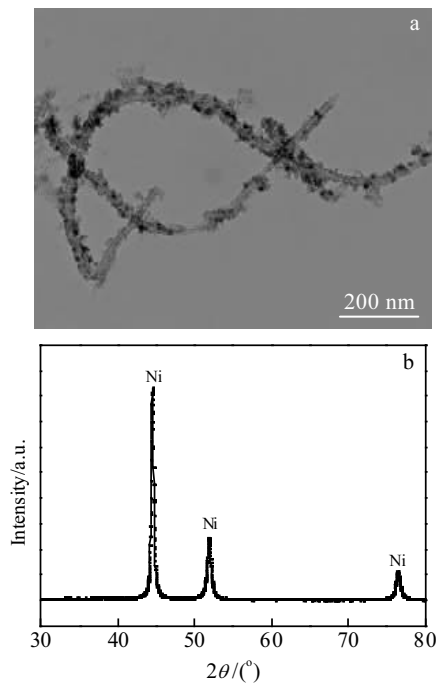


图 3 Ni-CNTs 的 TEM 照片及其 XRD 图谱

Fig.3 TEM image of Ni-CNTs (a) and the corresponding XRD pattern (b)

可以观察到, 在 CNTs 表面有球状镍纳米颗粒生成, 并且将其表面覆盖, 形成相对连续的镀镍层。由于镍盐溶液浓度较高, 出现了镍颗粒团聚的现象, 并且镀层不是很光滑, 存在起伏, 可能由于钯的活性位点分布不均匀而导致, 采用超声喷雾方式, 将镍盐溶液和还原剂/CNTs 的悬浮液超声雾化成液滴的形态, 在反应容器里发生接触和还原反应, 由于每个液滴所包含的 CNTs 或镍离子相对有限, 可以保证两个或多个液滴接触的同时发生还原反应, 被还原出的镍纳米颗粒形成在 CNTs 表面的活性位点上。在超声雾化还原剂/CNTs 的悬浮液的过程中可以对其中 CNTs 进行筛选, 由于液滴的携带能力有限, 故分散程度相对好的 CNTs 会被液滴所携带而进入反应容器, 并且每个液滴的浓度和成分相对均匀, 避免了传统化学镀方法存在的浓度梯度不均一、CNTs 团聚严重和大颗粒镍的生成等问题的发生。

2.2 Ni/Ag-CNTs 和 Ni/Cu-CNTs 的微观形貌

Ni/Ag-CNTs 复合粉末的 TEM、FESEM 观察照片如 4 所示, 可见 Ni-CNTs 经过化学镀银处理后, 银颗粒沿着其长度方向上沉积并将 Ni-CNTs 包覆在内部, 银颗粒的尺寸较为均匀, 其粒径在 100~200 nm 的范围内分布。在样品中未观察到游离于 Ni-CNTs 之外的

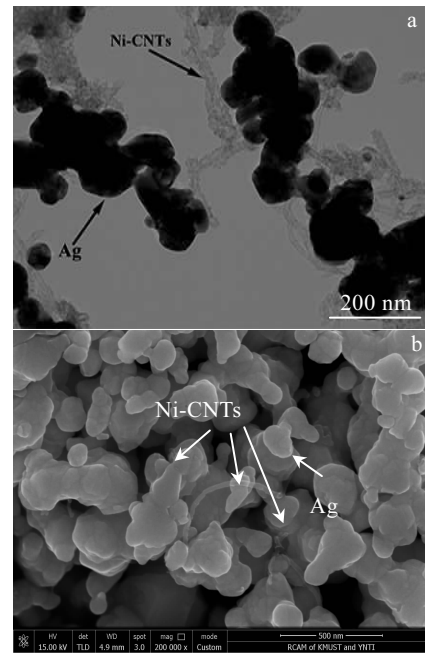


图 4 Ni/Ag-CNTs 的 TEM 及 FESEM 照片

Fig.4 TEM (a) and FESEM (b) images of Ni/Ag-CNTs

单独银颗粒存在, 可见在化学镀银过程中, 具有自催化效应的镍层为银的沉积提供了成核生长点, 从而获得了复金属材料包覆的 Ni/Ag-CNTs。

Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末的 TEM、FESEM 观察照片如图 5 所示。从图 5a 中可见, 制备出的氧化亚铜为立方体或球体形貌, 相对于普通液相还原制备方法, 所制备出的氧化亚铜的形状更规则, 并在其边缘地方发现了 Ni-CNTs, 通过局部放大图可以更清楚观察到 Ni-CNTs 呈镶嵌于氧化亚铜颗粒中的状态(图 5a)。利用 FESEM 对 Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末进行观察, 从图 5c 可见, 氧化亚铜的粒径在亚微米、微米的范围, 将其表面放大到 40 万倍时, 可以在立方体表面看到 Ni-CNTs 的端头, 与 TEM 像可相互印证。因此能做出推断在共沉淀法中, Ni-CNTs 复合体被包覆于氧化亚铜颗粒中, 形成 Ni/Cu₂O-CNTs 复合材料, 后续可以将 Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末还原成 Ni/Cu-CNTs 复合粉末。

图 6 是 Ni/Cu₂O-CNTs 复合粉末还原后的 FESEM 观察照片。从图中可以明显的观察到, 还原后的铜颗粒基本保留了氧化亚铜的立方体或球体的形貌, 由于氧元素的损失, 造成了表面的不平整。并且发现, Ni-CNTs 仍保留了在铜颗粒内的镶嵌状态, 形成了呈包覆结构的 Ni/Cu-CNTs 复合粉末。

2.3 复金属材料包覆碳纳米管的电磁屏蔽性能

将相同质量的复合粉末在相同规格的模具里采用

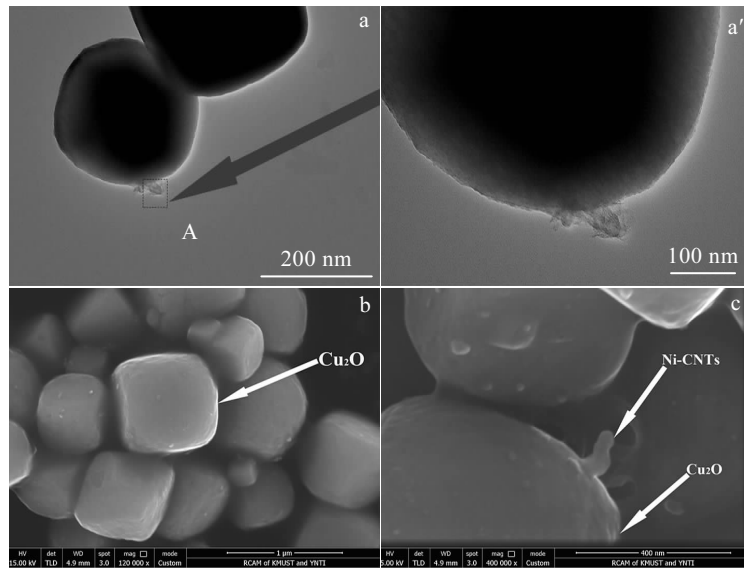


图 5 Ni/Cu₂O-CNTs 的 TEM 及 FESEM 照片

Fig.5 TEM (a, a') and FESEM (b, c) observation of Ni/Cu₂O-CNTs

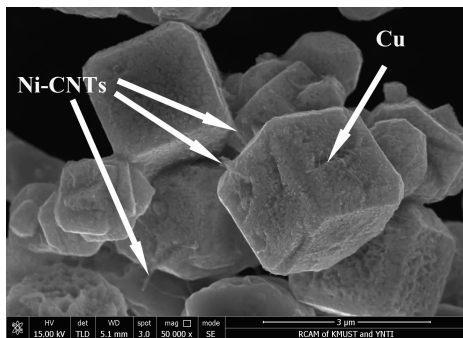


图 6 Ni/Cu-CNTs 的 FESEM 照片

Fig.6 FESEM image of Ni/Cu-CNTs

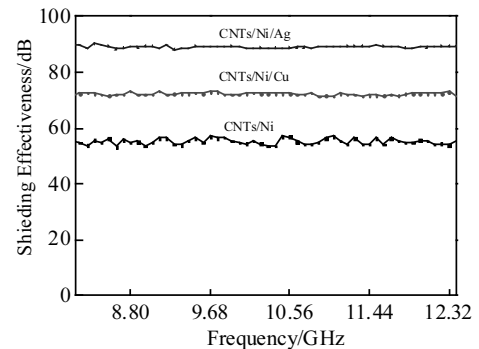


图 7 复合金属覆盖 CNTs 的电磁屏蔽性能

Fig.7 Shielding effectiveness of the metal coated carbon nanotubes

相同的压力分别进行压片，保证测试样品的压片厚度基本相同，再使用涡流导电仪测试其导电率，结果为：Ni-CNTs, Ni/Cu-CNTs, Ni/Ag-CNTs 导电率分别为 3.72, 4.65, 5.21 S/cm。并且在复合粉末中的 CNTs 的质量分数比均为 1%。图 7 为各复合粉末的电磁屏蔽性能测试结果。在 8.2~12.4 GHz 频率下，Ni-CNTs、Ni/Cu-CNTs 和 Ni/Ag-CNTs 的电磁屏蔽效应扫描测试的平均值分别为 55.62, 72.21 和 89.34 dB。不同复合粉末压片试样在不同频率下，其电磁屏蔽规律基本一致。由于铜和银的电导率相对较高，而相对磁导率较低，使其复合粉末的电磁屏蔽性能主要靠反射损耗。镍的相对磁导率较高，使其复合粉末的电磁屏蔽性能主要靠吸收损耗。Ni/Cu-CNTs 和 Ni/Ag-CNTs 的电磁屏蔽效应高于 Ni-CNTs，因为其包括了反射损耗和吸

收损耗，使其电磁屏蔽效果更优。而银的导电性优于铜，所以 Ni/Ag-CNTs 电磁屏蔽效应高于 Ni/Cu-CNTs。在实际应用中达到相同的电磁屏蔽效能，复合金属镀层碳纳米管的用量将远远小于镀镍碳纳米管，可以使电磁屏蔽涂层更薄更轻，利于其实际应用。复合材料电磁屏蔽机制可以从以下几个方面解释：(1) 金属粒子与 CNTs 之间的共轭体系的相互作用，使自由电子的数目有明显的提高，提高了复合材料的导电性从而改善其电磁屏蔽性能。(2) CNTs 属于介电材料可以产生吸收损耗，从而提高复合粉末的电磁屏蔽性能。(3) 复合粉末内的磁性金属组元与 CNT 之间存在阻抗不匹配，会造成散射，从而改善其电磁屏蔽性能^[19]。

复合金属包覆 CNTs 的电磁屏蔽性能已表现出明显的提升, 但其具体机理还需要进一步探究。

3 结论

1) 采用超声喷雾化学镀方法, 在改善 CNTs 分散性的前提下, 可实现镍层在其表面均匀连续镀覆。

2) 以使用超声喷雾化学镀制备的 Ni-CNTs 为基底, 再采用化学镀和共沉淀法可成功制备复合金属包覆 CNTs 复合粉体。Ni-CNTs 分散均匀, 呈嵌入 Ag 或 Cu 颗粒中的状态。

3) 单金属包覆 Ni-CNTs 的电磁屏蔽率为 55.62 dB, 经复合金属包覆后, 电磁屏蔽性能有了显著的提高, 分别达到 Ni/Cu-CNTs 的 72.21 dB 和 Ni/Ag-CNTs 的 89.34 dB, 显示出各组元间的性能复合效应。

参考文献 References

- [1] Volder Michael F L De, Tawfick Sameh H, Baughman Ray H *et al. Science*[J], 2013, 339: 535
- [2] Thostensona Erik T, Renb Zhifeng, Choua Tsu-Wei. *Composite Science and Technology*[J], 2001, 61: 1899
- [3] Choub Tsu-Wei, Gaoa Limin, Thostenson Erik T *et al. Composites Science and Technology*[J], 2010, 70: 1
- [4] Arai Susumu, Endo Morinobu, Kaneko Norio. *Carbon*[J], 2004, 42: 641
- [5] Jagannatham M, Sankaran S, Haridoss Prathap. *Applied Surface Science*[J], 2015, 324: 475
- [6] Mahanthesha P, Srinivasa C K, Mohankumar G C. *Procedia Materials Science*[J], 2014, 5: 883
- [7] Ji Keju, Zhao Huihui, Zhang Jun *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 311: 351
- [8] Li Junpeng, Qi Shuhua, Zhang Mengyu *et al. Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 33: 132
- [9] Jeong Hoon Byeon, Jungho Hwang. *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 203: 357
- [10] Choi Jeong-Ran, Rhee Kyong-Yop, Park Soo-Jin. *Composites Part B*[J], 2015, 80: 379
- [11] Daoush Walid M, Lim Byung K, Mo Chan B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 513-514: 247
- [12] Du Lei(杜磊), Zhang Haiyan(张海燕). *Materials Research and Application(材料研究与应用)*[J], 2010, 4: 414
- [13] Gu Yingying(古映莹), Qiu Xiaoyong(邱小勇). *Materials Review(材料导报)*[J], 2005, 19: 53
- [14] Wang Jianzhong(王建忠), Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(9): 1688
- [15] Zhai Yu(翟宇), Nie Yan(聂彦). *Functional Materials(功能材料)* [J], 2004, 35: 917
- [16] Zhao Qi, Xie Ming, Liu Yichun *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 409: 164
- [17] Zhao Qi(赵琪), Ma Junbin(马俊宾), Xie Ming(谢明) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*[J], 2018, 35(1): 117
- [18] Lim Byung K, Mo Chan B, Nam Dong H. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2010, 10: 78
- [19] Wang Chaohui(王超慧). *Thesis for Master Degree(硕士学位论文)*[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015

Preparation and Electromagnetic Shielding Performance of Multi-metal Coated Carbon Nanotubes

Zhao Qi¹, Ma Junbin¹, Xie Ming², Li Caiju¹, Tao Jingmei¹, Bao Rui¹, Liu Yichun¹, Yi Jianhong^{1,3}

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(3. Central South University, Changsha 410000, China)

Abstract: Ni-coated CNTs (Ni-CNTs) were firstly prepared with a novel electroless plating method assisted with ultrasonic spray atomization, and then silver coated Ni-CNTs(Ni/Ag-CNTs) and copper coated Ni-CNTs(Ni/Cu-CNTs) were prepared by electroless plating and coprecipitation, respectively. The obtained composite powders were characterized by TEM, FESEM and XRD. The Ni-CNTs show continuous and uniform nickel layers on highly dispersed CNTs, and both the Ni/Ag-CNTs and Ni/Cu-CNTs composite powders exhibit the morphology of Ni-CNTs embedded in silver or copper particles. The multi-metal coated CNTs show significant improvement in electromagnetic shielding properties, and the shielding effectiveness of Ni/Ag-CNTs and Ni/Cu-CNTs are 89.34 and 72.21 dB, respectively, which are superior to 55.62 dB of Ni-CNTs.

Key words: carbon nanotubes; ultrasonic spray; electroless plating; coprecipitation; electromagnetic shielding

Corresponding author: Liu Yichun, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: Liuyichun@kmust.edu.cn