• 62 •

ZnO/泡沫炭复合材料的制备及其电磁屏蔽性能

邵毅伟,刘和光

(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘 要:为进一步提高泡沫炭材料的电磁屏蔽性能,本文以泡沫炭为基体,以 ZnO 纳米颗粒为增强体,构建了 ZnO/ 泡沫炭复合材料,研究了 ZnO 纳米颗粒的引入对泡沫炭电磁屏蔽性能的影响。实验结果表明,ZnO/泡沫炭复合材料在 X 波段内的总电磁屏蔽效能可达 24 dB,明显优于泡沫炭材料。这主要归因于引入的 ZnO 纳米颗粒增强了泡沫炭材料 的介电损耗。此外,研究了复合材料的衰减常数和趋肤深度,发现与泡沫炭材料相比,复合材料的衰减常数得到显著提 升,趋肤深度明显降低。

关键词:电磁屏蔽;ZnO纳米颗粒;泡沫炭;复合材料

中图分类号: TB33 文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2023)01-0062-06

Fabrication of ZnO/Carbon Foam Composites and their Electromagnetic Shielding Properties

SHAO Yiwei, LIU Heguang

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: To improve the electromagnetic shielding performance of pristine carbon foam, a ZnO/carbon foam composite was constructed using ZnO nanoparticles as reinforcement in this paper. The influence of the introduced ZnO nanoparticles on the electromagnetic shielding performance was comprehensively studied. The results indicate that the total shielding effectiveness of the ZnO/carbon foam composite can reach 24 dB, which is obviously higher than that of the pristine carbon foam. This is attributed to the addition of ZnO nanoparticles, which enhance the dielectric loss of the pristine carbon foam. Moreover, the attenuation constant and the skin depth of the composite are also investigated. It is found that the composite delivers a higher attenuation constant and a lower skin depth.

Key words: electromagnetic shielding; ZnO nanoparticles; carbon foam; composite

随着电子通信设备在民用和军用领域的迅速 发展,电磁干扰和电磁辐射问题日趋严重,对仪器 的正常运行和人类的健康生活等方面带来了较大 危害。传统的电磁屏蔽材料已无法满足日益增长的 应用需求,开发高效的新型电磁屏蔽材料成为当前 电磁屏蔽领域的重要发展方向^[14]。

泡沫炭是一种海绵状结构的多孔炭材料,具有 轻质高强、高比表面积、高热导率、良好的尺寸稳定 性、耐腐蚀、低热膨胀系数等优点,其单位密度的比 热导率远高于铜和铝等金属和传统泡沫材料^[57]。泡 沫炭的三维网状结构由韧带交联组成,其开孔结构 赋予了泡沫炭极高的孔隙率,不仅有利于电磁波的 吸收,而且为纳米材料等增强体的生长提供了丰富 的空间。因此,泡沫炭在电磁屏蔽材料领域具有良好 的应用潜力。然而,泡沫炭的电磁屏蔽性能较弱(仅 在 20 dB 以下),距离商用电磁屏蔽材料的要求仍有 一定差距。近年来,研究人员在提高泡沫炭电磁屏蔽 性能方面进行了大量研究^[8-10]。其中,在泡沫炭基体 中引入第二相增强体,通过基体与增强体在性能上 的协同优化效应来提高泡沫炭的电磁屏蔽性能,被 认为是最有效的途径之一。

ZnO 是一种兼具带隙宽、载流子迁移率高等优 异特性的半导体材料,其优异的介电性能使其在电 磁屏蔽领域引起了广泛关注,是电磁屏蔽复合材料

收稿日期:2022-12-10

基金项目:国家自然科学基金(51802258);陕西省博士后科学基金(2018BSHEDZZ113)

作者简介: 邵毅伟, 2000 年生, 硕士研究生. 研究方向: 碳基电磁屏蔽材料. Email: 3605577024@qq.com

通讯作者: 刘和光, 1986年生, 博士, 副教授. 研究方向: 不同维度碳材料及其复合材料的设计和应用等. Email: heguangliu@xaut.edu.cn 引用格式: 邵毅伟, 刘和光. ZnO/泡沫炭复合材料的制备及其电磁屏蔽性能[J]. 铸造技术, 2023, 44(1): 62-67.

SHAO Y W, LIU H G. Fabrication of ZnO/carbon foam composites and their electromagnetic shielding properties [J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 62-67.

中最常用的填料之一^[11-13]。例如,Singh 等^[14]报道了一 种 ZnO 纳米颗粒镶嵌的石墨烯电磁屏蔽复合材料。 经过研究发现,ZnO 纳米颗粒不仅能抑制石墨烯的 团聚,而且可以显著提升石墨烯的介电损耗和阻 抗不匹配。Zhou 等^[15]通过研究发现纳米 ZnO 可以 明显增强基体材料的电磁屏蔽性能。随着纳米 ZnO含量的增大,复合材料的电磁屏蔽效能不断 提升。

本文以泡沫炭为基体,在其韧带结构上原位合成 ZnO 纳米颗粒,构建 ZnO/泡沫炭复合材料。通过 泡沫炭与 ZnO 在性能方面的协同优化效应,实现对 泡沫炭电磁屏蔽性能的增强,获得了一种高电磁屏 蔽效能的复合材料。

1 实验材料与方法

以三聚氰胺泡沫为原料,采用直接炭化法,在管 式炉中制备三聚氰胺泡沫炭,并对烧制出的泡沫炭 进行物相及微观形貌分析。分别采用热分解法、溶剂 热法及水热法制备 ZnO 颗粒,对制备出的 ZnO 样品 进行物相及微观形貌分析。①热分解法:以碳酸钠和氯 化锌为原料,配置 50 mL 浓度为 0.2 mol/L 的溶液, 将配置好的氯化锌溶液倒入碳酸钠溶液中,并在 90 ℃恒温水浴,搅拌 40 min 后离心、洗涤。多次洗 涤后,取洗涤液于试管中,滴加硝酸银溶液,若无沉 淀产生则洗涤干净,若有沉淀产生则再洗涤后重复上 述操作至无沉淀产生,将洗涤后的沉淀 120 ℃ 干燥 5 h, 再 600 ℃煅烧 1 h。②溶剂热法:分别取 0.02 mol 六 亚甲基四胺和乙酸锌,溶于100mL去离子水,将混 合溶液置于 50 ℃水浴搅拌 30 min;再将 4 mL 氨水 缓慢加入溶液中,接着搅拌20min;最后超声处理 55 min,将所得沉淀用去离子水、乙醇洗涤、离心多 次后进行 80 ℃干燥。③水热法 1:取 0.02 mol 硝酸 锌于烧杯中,加入100mL去离子水溶解,再加入

0.4 mol 氢氧化钠,搅拌 30 min。取上述溶液 5 mL,加 入 50 mL 去离子水,超声 40 min后,放入高压反应釜, 180 ℃反应 12 h,冷却后取出,洗涤、离心后,80 ℃干燥。④水热法 2:以乙酸锌和无水乙醇为原料,将无水 乙醇和去离子水按 1:1 的体积比配成溶液,再将上述 溶液与乙酸锌按照 20:1(mL/g)混合后搅拌至乙酸锌 完全溶解,将所得溶液装入反应釜中,填充量约为 60%~70%。180 ℃反应 24 h 后,自然冷却,将沉淀物 经过洗涤、离心、干燥后得到纳米 ZnO。

最后制备 ZnO/泡沫炭复合材料,利用XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)和 JSM-6700F 型扫描电子 显微镜(SEM)等对制备出的 ZnO/泡沫炭复合材料进 行物相和形貌分析。采用四探针测试仪(RTS-8)对泡 沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料进行电导率测试。采用 矢量网络分析仪(E5071C)分别测试泡沫炭和 ZnO/ 泡沫炭复合材料在 X 波段(8.2~12.4 GHz)的电磁参 数,计算复合材料的电磁屏蔽效能。

2 实验结果与讨论

首先对不同方法制备的纳米 ZnO 进行结构和 形貌表征。图 1(a)为不同实验方案制备的 ZnO XRD 图谱。从图中可以看出,4 种实验方案制备出的样 品均在 2*θ*=31.7°、34.4°、36.2°、47.5°、56.6°、62.8°、 66.3°、67.9°、69.0°出现了特征衍射峰,分别对应 ZnO 的(100),(002),(101),(102),(110),(103),(200),(112), (201)晶面,与 ZnO PDF 标准卡片相符。这说明 4 种 实验方案均成功制备出了不含杂质相的 ZnO 材料。 同时,溶剂热法和水热法 1 制备出的 ZnO 衍射峰形 较为尖锐,说明制备出的 ZnO 结晶度较好。

图 1 (b~c) 分别为不同实验方案制备的 ZnO SEM 照片。由图可以看出,利用水热法 1 制备的 ZnO 颗粒尺寸为纳米级,粒径较为均匀,形貌以锥形 为主。利用水热法 2 制备出的 ZnO 呈棒状,直径为



图 1 样品的微观结构及形貌 :(a) 不同方案制备的 ZnO 的 XRD 图谱,(b) 水热法 1 制备的氧化锌的 SEM 图像,(c) 水热法 2 制 备的氧化锌的 SEM 图像,(d) 溶剂热法制备的氧化锌的 SEM 图像,(e) 热分解法制备的氧化锌的 SEM 图像 Fig.1 The microstructure and morphology of the obtained samples: (a) XRD spectrum of ZnO prepared by various methods, (b) SEM image of ZnO prepared by hydrothermal method 1#, (c) SEM image of ZnO prepared by hydrothermal method 2#, (d) SEM image of ZnO prepared by solvothermal method, (e) SEM image of ZnO prepared by the pyrolysis process

纳米级,长度为微米级,团聚较为严重。而以溶剂热法 制备出的 ZnO 颗粒为米粒状,形状均匀,尺寸接 近 1 μm,颗粒之间有较明显的团聚。图 1(e)是以热 分解法制备的 ZnO 颗粒,其尺寸分布较为均匀,但 颗粒形状不规则。综上,溶剂热法和以水热法 2 制 备出的 ZnO 尺寸不符合纳米级要求,且团聚现象较 为严重;热分解法制备出的 ZnO 粒径符合纳米级要 求,但颗粒尺寸不均匀、形状不规则,同时在制备过 程中需要高温煅烧流程,不利于在泡沫炭韧带结构中 进行负载。而以水热法 1 制备出的 ZnO 为纳米尺 寸,粒径较均匀,形状多为锥形,因此后续实验采用 该方案在泡沫炭基体上生长 ZnO,制备 ZnO/泡沫炭 复合材料。

图 2 所示为实验制备的泡沫炭材料的结构及 微观形貌。由图 2(a)可以看出,在 2*θ*=27°附近有一 个较弥散衍射峰,对应无定形碳结构中的(002)衍射 峰。图 2(b)为泡沫炭的 SEM 照片,由该图可以看出, 制备出的泡沫炭为典型的三维网状开孔结构,孔径



为 40~50 μm,孔与孔之间由韧带相连,无泡孔壁。泡 沫炭这种典型的开孔结构有利于水热反应时前驱体 溶液进入泡沫炭内部,使增强相材料在泡沫炭内部 的韧带上原位生长。

我们还对复合材料的结构和微观形貌进行了表征。图 3 所示为复合材料的 XRD 图谱及 SEM 照片。由图 3(a)可以看出所制备的复合材料的 XRD 图 谱中包含 ZnO 和泡沫炭的衍射峰,与图 1(a)和图 2(a)对应,说明实验成功制备了 ZnO/泡沫炭复合材料。图 3(b~c)为 ZnO/泡沫炭复合材料的 SEM 图像,从图中可以明显看出 ZnO 沿泡沫炭三维网络结构较均匀分布。图 3(d~g)为 ZnO/泡沫炭复合材料的 EDS 元素分布图像,从图中可以看出复合材料中含有 Zn、O、N 及 C 元素,进一步证实了 ZnO 纳米颗粒 在泡沫炭韧带结构中的均匀分布。

在研究泡沫炭及复合材料的电磁屏蔽性能之前,对样品的电导率进行了测试。泡沫炭和 ZnO/泡 沫炭复合材料的电导率如表 1 所示,实验结果为 3







图 3 ZnO/泡沫炭复合材料的微观结构和形貌:(a) XRD 图谱,(b) SEM 图像,(c) SEM 图像,(d) EDS 图像 Fig.3 The microstructure and morphology of the ZnO/carbon foam composite: (a) XRD spectrum, (b) SEM image, (c) SEM image, (d) EDS mapping

表1泡沫炭及ZnO/泡沫炭复合材料的电导	率	
Tab.1 Electrical conductivities of carbon foa	n a	nd
ZnO/carbon foam composite		

	-	
	泡沫炭	ZnO/泡沫炭复合材料
电导率 /(S・m ⁻¹)	20.78	5.23

次测量数据的平均值。可见,泡沫炭的电导率平均 值为 20.78 S/m,而 ZnO/泡沫炭复合材料的电导率 平均值为 5.23 S/m,复合材料的电导率明显低于泡 沫炭材料。这主要是因为 ZnO 是一种半导体,电导 率较低,引入 ZnO 纳米颗粒后,复合材料的导电性 减弱。

实验测试了样品在 X 波段内的电磁参数,并计 算了样品的电磁屏蔽效能,结果如图 4 所示。由图 可见,泡沫炭的总屏蔽效能(SE_T)仅为 18 dB,其中吸 收屏蔽效能(SE_A)为 14 dB 左右,反射屏蔽效能(SE_R) 接近于 5 dB。而 ZnO/泡沫炭复合材料的 SE_T 可达 24 dB,其中 SE_A 为 18~20 dB, SE_R 略高于 5 dB,可以 看出 ZnO/泡沫炭复合材料电磁屏蔽中,吸收损耗贡 献明显大于吸收损耗。经过对比可以看到,在 ZnO/ 泡沫炭复合材料的 SE_A 、 SE_R 、 SE_T 的数值均高于泡沫 炭材料,其中 SE_T 提高了约 33%,引入 ZnO 纳米颗 粒后,泡沫炭的电磁屏蔽效能明显提高。同时,复合 ZnO/泡沫炭复合材料的 SE_R 较泡沫炭的 SE_R 数值提 升不明显,这主要是因为 ZnO 是一种介电材料,对 泡沫炭电磁屏蔽效能的提高主要是通过引入介电损 耗来提高吸收屏蔽。

为了研究引入 ZnO 纳米颗粒对复合材料介电 损耗的影响,我们还测试了样品的复合介电常数。图 5 为泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料复介电常数的 实部和虚部。观察该图可以发现,泡沫炭的复介电常 数的实部随频率变化有较为明显的波动,ZnO/泡沫 炭复合材料的介电常数实部较为稳定,随频率变化 无明显变动。同时,泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料 复介电常数的虚部均随频率增大呈下降趋势。此外, 从图中可以看出 ZnO/泡沫炭复合材料介电常数的 实部和虚部相较于泡沫炭均有明显提升。这表明 ZnO/泡沫炭复合材料对电磁波的介电损耗更强,因







图 5 泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料复介电常数:(a) 复介电常数的实部,(b) 复介电常数的虚部 Fig.5 The complex permittivity of carbon foam and the ZnO/carbon foam composite: (a) real part, (b) imaginary part

(2)

此 ZnO/泡沫炭复合材料的电磁屏蔽效能较泡沫炭 得到了增强。

为了进一步研究 ZnO 纳米颗粒对泡沫炭电磁 屏蔽性能的影响,还计算了泡沫炭和复合材料的衰 减常数和趋肤深度。衰减常数1%表示电磁波在传输 过程中振幅或功率衰减的参数。衰减常数越大,说 明传输过程中对电磁波的损耗越大。其计算公式如 下所示:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \sqrt{(\mu'' \varepsilon'' - \mu' \varepsilon')} + \sqrt{(\mu'' \varepsilon'' - \mu' \varepsilon')^2 + (\mu' \varepsilon'' + \mu'' \varepsilon')^2}$$
(1)

式中, α 为衰减常数;f 为频率; 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。

趋肤深度即是指电磁波在材料传播过程中变为 原来的 1/e 所达到的深度,趋肤深度越小,则说明对

> 750 2.2 (b) (a) 700 2.0 8.1 1.8 1.6 1.4 Carbon foam 650 8⁶⁰⁰ ZnO/carbon foam composite 550 500 Carbon foam O/carbon foam 450 400 L 8 1.2L 8 9 10 11 12 10 11 Frequency/GHz Frequency/GHz



Fig.6 Electromagnetic shielding characteristics of carbon foam and the ZnO/carbon foam composite: (a) α , (b) δ

3 结论

(1)以三聚氰胺泡沫为原料,采用直接炭化法, 成功制备了孔径为 40~50 μm 的开孔结构的泡沫 炭。此外,以硝酸锌和氢氧化钠为原料,采用水热法 成功制备出氧化锌颗粒,尺寸较均匀而且形貌稳 定。将泡沫炭置于水热前驱体溶液中,采用水热法 在泡沫炭韧带上原位合成出 ZnO 纳米颗粒,得到 ZnO/泡沫炭复合材料,ZnO 纳米颗粒沿泡沫炭的韧 带结构分布均匀。

(2)ZnO 纳米颗粒的引入明显提高了泡沫炭的 电磁屏蔽效能,ZnO/泡沫炭复合材料的SE_T、SE_A、 SE_{R} 较泡沫炭均有所提高,且 SE_{T} 最高可达24 dB。 ZnO 纳米颗粒对泡沫炭电磁屏蔽性能的增强主要 通过增加其介电损耗实现。

(3)通过 ZnO 纳米颗粒与泡沫炭在性能方面的协 同优化效应,复合材料的衰减常数增强,趋肤深 度降低。ZnO/泡沫炭复合材料的衰减常数显著高 于泡沫炭,而趋肤深度明显低于泡沫炭,值仅为 $1.3 \sim 1.5_{\circ}$

参考文献:

[1] 秦青青, 胡应模, 秦舒浩, 等. PVC 基电磁屏蔽复合材料的制备 及研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(S1): 510-517. QIN Q Q, HU Y M, QIN S H, et al. Preparation and research progress of PVC-based electromagnetic shielding composites [J]. Materials Reports, 2022, 36(S1): 510-517.

电磁波的屏蔽效能越好。其计算公式如下:

式中, δ 为趋肤深度,x为样品厚度。

 $\delta = 1/\sqrt{\pi f\mu\sigma} = 8.68 \frac{x}{SE_{\Lambda}}$

计算得到的泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料的

衰减常数和趋肤深度如图 6 所示。从图 6(a)中可以

看出,ZnO/泡沫炭复合材料的衰减常数相较于泡沫

炭有明显提高,而且衰减常数随频率的增大呈线性

增大。衰减常数增大说明引入 ZnO 纳米颗粒后泡沫 炭对电磁波的屏蔽效果提升,而且对高频电磁波的 屏蔽效果优于低频电磁波。由图 6(b)可以看出,泡沫

炭的趋肤深度为 1.8~2.0 mm, ZnO/泡沫炭复合材料

的趋肤深度为 1.3~1.5 mm。将 ZnO 与泡沫炭复合

后,由于泡沫炭的导电损耗、ZnO的介电损耗以及两

者间的协同作用,对电磁波的衰减作用增强,因此趋

肤深度减小,对电磁波的屏蔽效能显著增强。

- [2] 王喜花,刘涛,黄丽,等.静电纺丝技术制备复合纳米纤维电磁 屏蔽及吸波材料的研究进展[J].复合材料学报,2023,40(3):1-12. WANG X H, LIU T, HUANG L, et al. Research progress for preparation of composite nanofiber electromagnetic shielding and absorbing materials by electrostatic spinning technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(3): 1-12.
- WANG L, MA Z L, ZHANG Y L, et al. Polymer-based EMI [3] shielding composites with 3D conductive networks: a mini-review [J]. Sustainable Materials & Technologies, 2021, 1(3): 413-431.
- [4] ZHAO B, HAMIDINEJAD M, WANG S, et al. Advances in electromagnetic shielding properties of composite foams[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(14): 8896-8949.
- [5] LIU Q, SUN S, ZHANG L, et al. N, O-doped carbon foam as metal-free electrocatalyst for efficient hydrogen production from seawater[J]. Nano Research, 2022, 15(10): 8922-8927.
- [6] FENG Y H, CHEN S H, WANG J, et al. Carbon foam with microporous structure for high performance symmetric potassium dual-ion capacitor[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 43(1): 129-

138.

- [7] WANG C, WANG J, LI Z, et al. Superhydrophilic porous carbon foam as a self-desalting monolithic solar steam generation device with high energy efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(19): 9528-9535.
- [8] ZENG Y, LUO X, YU K J, et al. EMI shielding performance of phenolic-based carbon foam modified with GO/SiO₂ hybrid nanomaterials[J]. Chemical Physics Letters, 2019, 715: 166-172.
- [9] QI F, WANG L, ZHANG Y, et al. Robust Ti₃C₂T_x MXene/starch derived carbon foam composites for superior EMI shielding and thermal insulation[J]. Materials Today Physics, 2021, 21: 100512.
- [10] LUO Y, LI C, HE X, et al. Porous carbon foam based on coassembled graphene and adenine-polyimide for electromagnetic interference shielding[J]. Polymer, 2021, 236: 124328.
- [11] 熊自明,吴凡,张中威,等. ZnO@RGO 复合材料的制备及其吸 波性能[J]. 复合材料学报,2021, 39(3): 1152-1162.
 XIONG Z M, WU F, ZHANG Z W, et al. Preparation and wave absorption properties of ZnO@RGO composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 39(3): 1152-1162.
- [12] 刘凌云,周梅琳,徐进霞,等.四针状氧化锌/炭黑复合吸波材料
 吸波性能的研究[J].光学与光电技术,2021,19(3):7-12.
 LIULY, ZHOUML, XUJX, et al. Microwave absorbing proper-

ties of tetrapod like ZnO/Carbon black composites [J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2021, 19(3): 7-12.

- [13] SHAYESTEN ZERAATI A, SUNDARARAJ U. Carbon nanotube/ZnO nanowire/polyvinylidene fluoride hybrid nanocomposites for enhanced electromagnetic interference shielding [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(5): 1036-1046.
- [14] SINGH A K, KUMAR A, SRIVASTAVA A, et al. Lightweight reduced graphene oxide-ZnO nanocomposite for enhanced dielectric loss and excellent electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 172: 234-242.
- [15] ZHOU J, YUAN B, TAO H, et al. The design of lightweight and porous graphene-based composite paper and the study on its electromagnetic interference shielding and fire resistance[J]. Materials Letters, 2021, 304: 130625.
- [16] AKMAN F, OZKAN I, KAÇAL M R, et al. Shielding features, to non-ionizing and ionizing photons, of FeCr-based composites [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2021, 167: 109470.
- [17] ZHANG Y, YANG Z J, WEN B Y. An ingenious strategy to construct helical structure with excellent electromagnetic shielding performance[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(11): 1900375.