

石墨烯/碳纳米管/纤维素纸复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究

刘伟 王东红* 贾琨 谷建宇 李克训

(电磁防护材料及技术山西省重点实验室,中国电子科技集团公司第三十三研究所,太原 030032)

摘要 采用纤维素纸交替浸渍石墨烯纳米片(GNS)及碳纳米管(CNTs)分散液的方法,制备了 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料,并对其微观形貌、导电性及电磁屏蔽性能进行了表征。结果表明:GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的导电性及屏蔽性能随着浸渍次数的增加而提高,当浸渍石墨烯及碳纳米管分散液各 5 次后,样品的电导率可达 7.63 S/cm,在 30 MHz~1.5 GHz 范围内屏蔽效能均高于 22 dB,最高可达 32 dB。更重要的是,所制备的复合材料拥有轻质、超薄、柔软等传统屏蔽材料不具备的优良特性,在高集成度电子设备的电磁防护领域展现出巨大的应用潜力。

关键词 石墨烯,碳纳米管,电磁屏蔽,纤维素纸,介电极化

Facile preparation of GNS/CNTs/cellulose paper composite for EMI shielding

Liu Wei Wang Donghong Jia Kun Gu Jianyu Li Kexun

(Electromagnetic Protection Materials and Technology Key Laboratory of Shanxi Province, the 33th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030032)

Abstract GNS/CNTs/cellulose paper composites were prepared by impregnating cellulose paper into graphene and CNTs suspension alternately. The microstructure, conductivity and electromagnetic interference (EMI) shielding performance of prepared samples were also characterized. The conductivity and EMI shielding effectiveness of samples were improved with the increase of number of impregnating cycles. After five cycles of impregnation in graphene and CNTs suspension, the composite shown a high conductivity of 7.63 S/cm and a superior EMI shielding effectiveness of 22~32 dB. Furthermore, as-prepared composites possessed a huge application potential in the field of electromagnetic protection for high density electric device due to their lightweight, ultrathin and flexible characteristics that traditional EMI shielding materials were not able to have.

Key words graphene, carbon nanotube, electromagnetic interference shielding, cellulose paper, dielectric polarization

随着电子化、信息化的快速发展,电磁波作为信息传播的重要载体,已渗入生活的各个方面。与此同时,日益严重的电磁干扰和污染问题对设备的正常运行和人体健康构成了巨大威胁^[1-2]。电磁屏蔽是抑制电磁干扰及污染问题的有效手段之一,针对电磁屏蔽材料的研究也日益受到重视。

低电阻的金属材料是最常见的电磁屏蔽材料,良好的导电性能赋予其优异的高频电磁屏蔽性能^[3-4];而磁性材料如铁氧体、羰基铁等则对低频电

磁波有较强的吸收能力^[5]。然而,上述两种电磁屏蔽材料由于密度大、化学活性强等缺点,很难满足高集成度电子设备或腐蚀性环境中的应用要求。近年来,碳纳米材料因其较低的密度、优异的导电性和介电性能以及良好的化学稳定性和热稳定性等优势,有望成为新一代电磁屏蔽材料^[6-7]。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道构成蜂窝状晶格的二维平面材料。自 2004 年问世以来,石墨烯及其复合材料已经在储能、吸附、催化等领域掀

基金项目:国家自然科学基金(U1710115);山西省自然科学基金面上项目(201701D121050);中国电科联合基金(6401B08110304)

作者简介:刘伟(1990-),男,硕士,主要从事碳纳米吸波材料的研究。

联系人:王东红(1980-),女,高级工程师,主要从事碳纳米吸波材料和吸波超材料的研究。

起了研究热潮^[8-10]。常温下,单层石墨烯的电子迁移率达 $15000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,而体积电阻率仅为 $10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ ^[11],低于铜、银等高导电金属,使石墨烯具有较小的趋肤深度和较强的电磁波反射能力。此外,在电磁场作用下,石墨烯表面形成电偶极子并产生极化电流,引起了介电吸收损耗。石墨烯表面的晶格缺陷和残余官能团增强了这种介电极化效应,带来了更高的吸收损耗^[12]。目前报道的大部分研究通常是将石墨烯作为导电填料掺杂入树脂、陶瓷等基体中,制备出电磁屏蔽复合材料^[13-14]。然而,此类方法制备的电磁屏蔽复合材料厚度大、柔韧性差,并且石墨烯的团聚问题导致其在基体中难以形成连续的导电通道,极大限制了电磁屏蔽性能的提高^[6]。

本研究使用纤维素纸作为骨架结构,通过交替浸渍石墨烯及碳纳米管(CNTs)分散液,制备了轻质、超薄、柔性的石墨烯纳米片(GNS)/CNTs/纤维素纸复合材料,并考察了其导电性及电磁屏蔽性能。

1 实验部分

1.1 材料的制备

石墨烯及碳纳米管分散液的配制:将氧化还原法制备的石墨烯纳米片(GNS)和表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)加入去离子水中并超声分散1h,得到石墨烯分散液。其中,GNS和SDS的质量分数分别为5%和1%。采用相同方法将直径为10~15nm,长度为100 μm 的多壁碳纳米管(中国科学院成都有机化学有限公司)配制成5%(wt,质量分数,下同)的碳纳米管分散液。

GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的制备:首先,将孔径为22 μm ,直径为125mm的纤维素纸浸渍于上述石墨烯分散液中,5s后取出并在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥30min;随后将其再次浸入上述碳纳米管分散液中,5s后取出并置于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,得到的样品记为GNS/CNTs/CP-1;通过反复交替浸渍石墨烯及碳纳米管分散液,制备出一系列GNS/CNTs/纤维素纸复合材料样品,记为GNS/CNTs/CP- n (n 为浸渍石墨烯及碳纳米管分散液的次数)。

作为对比,将相同的纤维素纸采用与上述相同的步骤在5%碳纳米管分散液或石墨烯分散液中反复浸渍10次,得到碳纳米管纸(CNTs/CP-10)或石墨烯纸(GNS/CP-10)。

1.2 材料的表征

利用场发射扫描电镜(FE-SEM, JEOL JSM-7001F型)观察了GNS/CNTs/纤维素纸复合材料

的微观形貌;分别用螺旋测微器(Mitutoyo 329-250型)和分析天平(梅特姆AL204型)测量了样品的厚度和质量;采用四探针电阻测试仪(RTS-8型)测量了复合材料的体积电阻率和电导率;依据标准SJ20524—1995《材料屏蔽效能的测试方法》,利用矢量网络分析仪(Anritsu 37269D型),采用同轴法对GNS/CNTs/纤维素纸复合材料在30MHz~1.5GHz频率范围的电磁屏蔽效能(SE)进行了测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1为纤维素纸、GNS/CNTs/CP-1、GNS/CNTs/CP-3及GNS/CNTs/CP-5的SEM图。由图可见,纯纤维素纸是由表面光滑的纤维素纤维构成,呈现多孔结构。由于纤维素纸的导电性较差,电子难以转移而容易聚集在纤维表面,导致其SEM图局部发亮。而GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的SEM图亮度均匀,证明纤维素纸浸渍GNS及CNTs分散液之后,其导电性得到明显改善。其中,浸渍次数较少的GNS/CNTs/CP-1保留了纤维状结构,其纤维表面仍存在未被GNS和CNTs覆盖的裸露表面。而浸渍次数较多的GNS/CNTs/CP-3和GNS/CNTs/CP-5中的纤维表面被GNS和CNTs完全覆盖,形成连续、稳定的导电通道,特别是GNS/CNTs/CP-5中的GNS和CNTs相互交联,构成了三维网络状结构。

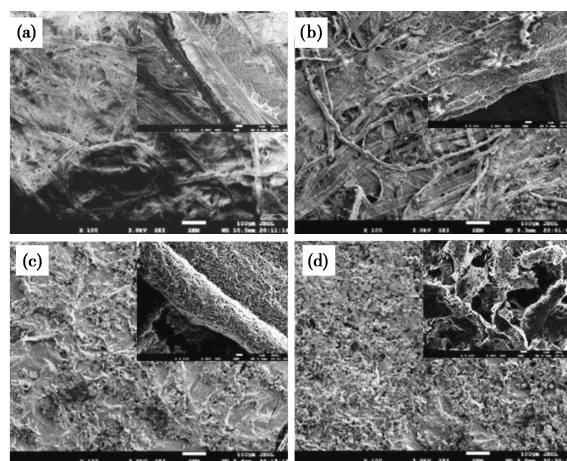


图1 纤维素纸(a)、GNS/CNTs/CP-1(b)、GNS/CNTs/CP-3(c)及GNS/CNTs/CP-5(d)的SEM图(插图为高分辨率下)

纤维素纸的骨架结构赋予了GNS/CNTs复合导电纸一定的机械强度和韧性,如图2所示。由图

可见,GNS/CNTs 复合导电纸可以进行任意角度的折叠和弯曲,展示了其卓越的机械柔韧性。

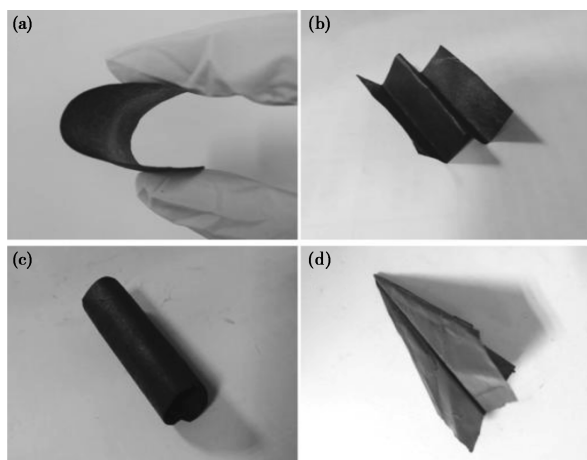


图 2 弯曲或折叠成不同形状的 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料示意图

[(a)180°弯曲;(b)60°折叠;(c)360°卷曲;(d)任意角度折叠]

2.2 导电性分析

GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的厚度、面密度、体积电阻率及电导率的测试结果见表 1。从表 1 可以看出,随着浸渍次数的增加,GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的厚度和面密度均呈增长趋势,GNS/CNTs/CP-5 的厚度仅为 253.2 μm ,面密度只有 35.7 g/m^2 (体积密度为 0.14 g/cm^3),展现了所制备复合材料轻质、超薄的优良特性。

表 1 各样品的厚度、面密度、体积电阻率及电导率等性能参数

样品名称	厚度/ μm	面密度/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	体积电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
纤维素纸	155.3	19.5	—	—
GNS/CNTs/CP-1	174.7	26.0	3.070	0.33
GNS/CNTs/CP-2	192.7	27.9	0.800	1.25
GNS/CNTs/CP-3	234.0	29.9	0.397	2.52
GNS/CNTs/CP-4	243.7	33.8	0.230	4.35
GNS/CNTs/CP-5	253.2	35.7	0.131	7.63
CNTs/CP-10	249.0	35.1	0.317	3.15
GNS/CP-10	261.7	37.0	0.243	4.12

纤维素纸是一个电绝缘体,其体积电阻率超出了仪器的测试量程。随浸渍次数的增加,GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的体积电阻率由 3.07 $\Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 0.131 $\Omega \cdot \text{cm}$,这是因为随着浸渍次数增加,越来越多的石墨烯和 CNTs 附着在纸纤维的表面,形成三维网络结构,构成了更加稳定的导电通道。在浸渍次数相同的情况下,GNS/CNTs/CP-5 的体积

电阻率比 CNTs/CP-10 或 GNS/CP-10 更低,这主要是因为石墨烯和 CNTs 能够彼此作为“桥梁”相互交联,比单纯石墨烯或 CNTs 更容易形成连续稳定的电子迁移通道。

2.3 电磁屏蔽性能分析

为了探究所制备样品的电磁屏蔽性能,本实验采用同轴法对各样品在 30MHz~1.5GHz 范围内的电磁屏蔽效能进行了测试,结果见图 3(a)。由图可见,除 GNS/CNTs/CP-1 外,其他所有样品在整个测试频段内的电磁屏蔽效能均高于 15dB,且在 100MHz 和 1.1GHz 附近分别出现一个较强的屏蔽峰。此外,它们的屏蔽效能随着浸渍次数的增加而逐渐提高,其中,GNS/CNTs/CP-5 在整个测试频段内的屏蔽效能大于 22dB (屏蔽率大于 99%),在 100MHz 和 1.1GHz 的屏蔽效能分别可以达到 29dB 和 32dB (屏蔽率约为 99.9%),证明了 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料具有优异的电磁屏蔽性能。

GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的最高屏蔽效能与其导电性的关系见图 3(b)。由图可见,GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的屏蔽效能与其导电性呈正相关关系,但并不成正比,当其电导率增加到一定程度后,电磁屏蔽性能逐渐趋于稳定。

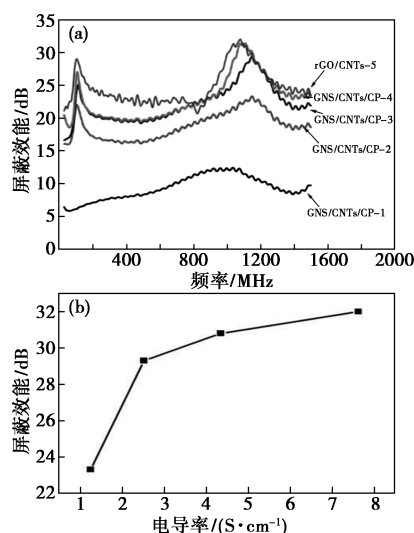


图 3 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料在 30MHz~1.5GHz 的电磁屏蔽效能变化趋势图(a)和 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的最高屏蔽效能与其导电性的关系图(b)

表 2 对比了近年来文献报道的石墨烯基电磁屏蔽材料的各项性能参数。由表 2 可见,本实验所制备的 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的屏蔽效能接近或优于其他类型的石墨烯基电磁屏蔽材料,且厚度及密度远远小于其中的大部分材料。

表 2 近年来文献报道的石墨烯基电磁屏蔽材料的性能对比

样品名称	厚度/ mm	密度/ (g· cm ⁻³)	体积 电导率/ (S·cm ⁻¹)	电磁屏 蔽效能/ dB
石墨烯/水性聚氨酯 (WPU) ^[15]	2	—	0.168	34
石墨烯/CNTs/聚苯 乙烯(PS) ^[16]	5.6	—	9.47×10 ⁻³	20.2
石墨烯/聚甲基丙烯酸 甲酯(PMMA) ^[17]	2.5	0.79	3.11×10 ⁻²	13~19
石墨烯/聚乙烯(PE) ^[18]	2.3	0.29	1.0×10 ⁻³	8~13
石墨烯/聚二甲基硅 氧烷(PDMS) ^[19]	1.0	0.06	2.0	32~36
石墨烯/乙烯-醋酸乙 烯酯共聚物(EVA) ^[20]	0.06	—	2.5	23~27
石墨烯/碳纳米纤维 ^[21]	0.22~0.27	—	8	25~28
GNS/CNTs/CP-5 (本研究工作)	0.25	0.14	7.63	22~32

GNS/CNTs/CP-5 与 CNTs/CP-10、GNS/CP-10 的电磁屏蔽效能变化趋势见图 4。由图可见,在大部分测试频段内,GNS/CNTs/CP-5 的屏蔽效能高于其他两种屏蔽纸,在低频区域(30~800MHz)尤为明显。相对于 GNS/CNTs/CP-5,GNS/CP-10 和 CNTs/CP-10 在 1.1GHz 附近的屏蔽峰分别略微向左和向右偏移,而 100MHz 的屏蔽峰有所减弱,但峰位未发生偏移,这暗示了 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的两个屏蔽峰是石墨烯和碳纳米管协同作用的结果。

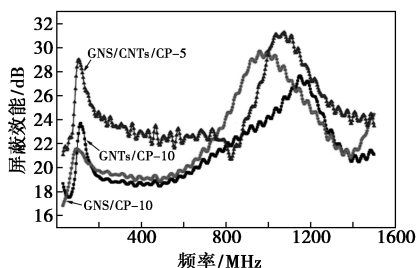


图 4 CNTs/CP-10,GNS/CP-10 及 GNS/CNTs/CP-5 在 30MHz~1500GHz 的电磁屏蔽效能变化趋势图

2.4 屏蔽机理分析

根据传输线理论,电磁波入射屏蔽材料时会发生 3 种行为:反射、吸收和透射。材料的电磁屏蔽效能可以认为是材料对电磁波的反射损耗(SE_R)、吸收损耗(SE_A)及材料内部多重反射损耗(SE_M ,当 $SE > 15$ dB 时,可以忽略不计)之和^[20]。而反射损

耗(SE_R)及吸收损耗(SE_A)可以通过公式(1)和(2)计算^[14,20]。

$$SE_R = -10\lg(1-R) \quad (1)$$

$$SE_A = -10\lg\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (2)$$

式中, T 和 R 分别为电磁波的透射率和反射率, %。两者可以通过公式(3)和(4)计算。

$$T = \frac{P_T}{P_I} = S_{21}^2 \quad (3)$$

$$R = \frac{P_R}{P_I} = S_{11}^2 \quad (4)$$

式中, P_T 、 P_R 和 P_I 分别为透射、反射和入射电磁波的功率, W; S_{11} 和 S_{21} 为电磁屏蔽材料的 S 参数,可以通过矢量网络分析仪测量的。

图 5(a)展示了 GNS/CNTs/CP-5 在 30MHz~1.5GHz 范围内对电磁波的反射损耗和吸收损耗情况。由图可见,样品的电磁屏蔽效能由反射损耗和吸收损耗共同贡献,并以反射损耗为主(> 20 dB),这主要得益于该样品优异的导电性能。而样品的吸收损耗主要是由石墨烯和 CNTs 表面的电偶极子极化产生的,在 100MHz 附近出现一个较强的吸收峰,这可能是由于石墨烯、CNTs 和纤维素纸之间的界面极化造成的。图 5(b)对比了各样品对 100MHz 电磁波的反射及吸收损耗情况。由图可见,GNS/CNTs/CP-1 中石墨烯和 CNTs 附着量少,导电性较差,导致其反射损耗较小;同时石墨烯、CNTs 和纤维素纸间的有效界面较小,因此没有出现明显的因界面极化引起的吸收损耗。随着石墨烯及 CNTs 附着量的增加,材料的导电性和界面面积

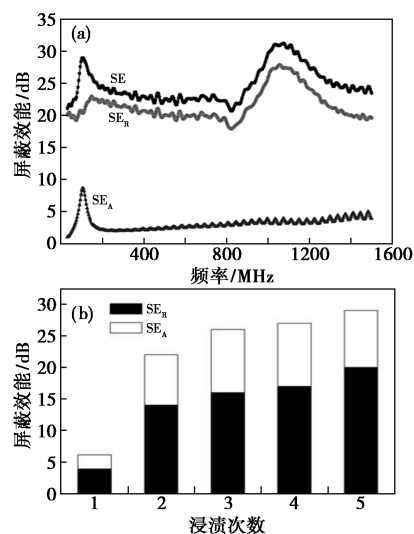


图 5 GNS/CNTs/CP-5 在 30MHz~1.5GHz 范围内对电磁波的反射损耗和吸收损耗变化趋势图(a)及各 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料对 100MHz 电磁波的反射损耗及吸收损耗变化趋势图(b)

显著增加,对 100MHz 电磁波的反射和吸收损耗也逐渐增强。但是,GNS/CNTs/CP-5 的吸收损耗却弱于 GNS/CNTs/CP-4 和 GNS/CNTs/CP-3,这是因为当纤维素纸表面被石墨烯或 CNTs 完全覆盖以后,附着量继续增加对界面面积影响不大,但却显著降低了样品的体积电阻率,增强了对电磁波的反射损耗而抑制了吸收损耗。

3 结论

(1)本实验所制备的 GNS/CNTs/纤维素纸复合材料具有轻质、超薄、柔软等特性,最小面密度只有 $26\text{g}/\text{m}^2$,最小厚度仅为 $174.7\mu\text{m}$ 。

(2)GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的导电性及电磁屏蔽性能随着浸渍次数的增加而提高,其中,GNS/CNTs/CP-5 的电导率可以达到 $7.63\text{S}/\text{cm}$, $30\text{MHz}\sim 1.5\text{GHz}$ 范围的屏蔽效能均高于 22dB ,在 1.1GHz 附近可达 32dB 。

(3)GNS/CNTs/纤维素纸复合材料的电磁屏蔽效能由反射损耗和吸收损耗共同贡献,并以反射损耗为主 ($>20\text{dB}$);而吸收损耗来自于石墨烯、CNTs 的介电极化及它们与纤维素纸间的界面极化。

参考文献

- [1] Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. Science, 2016, 353(6304): 1137.
- [2] Lee T W, Lee S E, Jeong Y G. Highly effective electromagnetic interference shielding materials based on silver nanowire/cellulose papers[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(20): 13123.
- [3] Los P, Lukomska A, Jeziorska R. Metal-polymer composites for electromagnetic interference shielding applications[J]. Polimery, 2016, 61(10): 663.
- [4] Gaoui B, Hadjadj A, Kiouss M. Enhancement of the shielding effectiveness of multilayer materials by gradient thickness in the stacked layers[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2017, 28(15): 11292.
- [5] Zhao T, Jin W, Ji X, et al. Synthesis of sandwich microstructured expanded graphite/barium ferrite connected with carbon nanotube composite and its electromagnetic wave absorbing properties[J]. J Alloys Compd, 2017, 712: 59.
- [6] Zhang L, Alvarez N T, Zhang M, et al. Preparation and characterization of graphene paper for electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2015, 82: 353.
- [7] Kuang T, Chang L, Chen F, et al. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2016, 105: 305.
- [8] Zhang L, Huang D, Hu N, et al. Three-dimensional structures of graphene/polyaniline hybrid films constructed by steamed water for high-performance supercapacitors[J]. J Power Sources, 2017, 342: 1.
- [9] Cao M S, Wang X X, Cao W Q, et al. Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(26): 6589.
- [10] Wen B, Cao M, Lu M, et al. Reduced graphene oxides: lightweight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. Adv Mater, 2014, 26(21): 3484.
- [11] Shahzad F, Kumar P, Kim Y H, et al. Biomass-derived thermally annealed interconnected sulfur-doped graphene as a shield against electromagnetic interference[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(14): 9361.
- [12] Zhan Y, Wang J, Zhang K, et al. Fabrication of a flexible electromagnetic interference shielding Fe_3O_4 @reduced graphene oxide/natural rubber composite with segregated network[J]. Chem Eng J, 2018, 344: 184.
- [13] Liu X, Yu Z, Ishikawa R, et al. Single-source-precursor derived RGO/CNTs-SiCN ceramic nanocomposite with ultra-high electromagnetic shielding effectiveness[J]. Acta Mater, 2017, 130: 83.
- [14] Mondal S, Ganguly S, Das P, et al. High-performance carbon nanofiber coated cellulose filter paper for electromagnetic interference shielding[J]. Cellulose, 2017, 24(11): 5117.
- [15] Hsiao S T, Ma C M, Liao W H, et al. Lightweight and flexible reduced graphene oxide/water-borne polyurethane composites with high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(13): 10667.
- [16] Maiti S, Shrivastava N K, Suin S, et al. Polystyrene/MWCNT/graphite nanoplate nanocomposites: efficient electromagnetic interference shielding material through graphite nanoplate-MWCNT-graphite nanoplate networking[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11): 4712.
- [17] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, et al. Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(3): 918.
- [18] Yan D X, Pang H, Xu L, et al. Electromagnetic interference shielding of segregated polymer composite with an ultralow loading of in situ thermally reduced graphene oxide[J]. Nanotechnology, 2014, 25(14): 145705.
- [19] Chen Z, Xu C, Ma C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Adv Mater, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [20] Song W L, Cao M S, Lu M M, et al. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2013, 66: 67.
- [21] Song W L, Wang J, Fan L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber-graphene-carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(13): 10516.