

稀土氧化物和碳纳米管共掺导电纸的 电磁屏蔽性能研究

邱治文 孙晓刚* 庞志鹏 刘珍红 陈 珑 蔡满园

(南昌大学机电工程学院,南昌 330031)

摘 要 以纸纤维作为基体,稀土掺杂碳纳米管作为导电剂,采用高速剪切分散工艺混合均匀,通过真空抽滤制备碳纳米管复合导电纸,并研究了其电磁屏蔽性能。采用扫描电子显微镜、四探针电阻仪和矢量网络分析仪对其进行表征。结果表明,分别采用 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 和 Sm_2O_3 掺杂碳纳米管作为导电添加剂。 CeO_2 作为稀土添加剂时,电磁屏蔽性能最佳,导电纸的电磁屏蔽性能提高了约 2dB。 CeO_2 稀土氧化物在碳纳米管中掺杂量从 15%(wt,质量分数,下同)增加到 35%时,碳纳米管导电纸的电磁屏蔽性能先增强后减弱,在 CeO_2 掺杂量为 20%时达到最大值,在 1000MHz 时屏蔽效能达到 -29.4dB。

关键词 稀土氧化物,碳纳米管,导电纸,电磁屏蔽,屏蔽效能

Study on EMI shielding performance of conductive paper doped with carbon nanotube and rare earth oxide

Qiu Zhiwen Sun Xiaogang Pang Zhipeng Liu Zhenhong Chen Long Cai Manyuan

(School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract The electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of carbon nanotube conductive paper were studied. Pulp fibers were used as matrix and CNTs and rare earth oxide were doped as additives. The two parts were mixed by high-speed shearing in water, and made into composite paper by method of vacuum filtration. The flexible conductive paper showed good electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness. The papers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), four-point probes (4PP) and vector network analyzer. CeO_2 , Pr_6O_{11} and Sm_2O_3 were used to doping CNTs. Different content of CeO_2 (15wt%~35wt%) was doped into CNTs. The results showed that the papers which were doped with 20wt% CeO_2 performed excellent EMI SE. The EMI SE of CNT paper increased about 2dB comparing with raw CNT papers in the frequency range of 200~1600MHz. The SE reached a maximum value of -29.4dB at the frequency of 1000MHz.

Key words rare earth oxide, CNTs, conductive paper, EMI shielding, SE

随着电子工业的迅速发展,电子产品普及到我们的生活中,电子产品带来的辐射充斥着我们的生活。电磁波不但会干扰仪器设备的正常使用,还会对人类身体带来巨大的危害。电磁干扰^[1](EMI)已经成为继噪声污染、大气污染和水污染后的第四大污染源。为了解决这一大公害,亟需开发吸收、屏蔽性能强,比重小,厚度薄,形状可控的新一代电磁屏蔽材料^[2-4]。

碳纳米管^[5](CNTs)作为纳米材料,具有质量

轻、比表面积大、力学性能强和电磁学化学性能优异的特点^[6-10],而 CNTs 优秀的电磁学特性^[11-12]使之在电磁屏蔽的应用中成为优秀的复合导电填料^[13-15]。稀土元素是一类具有被最外层电子所屏蔽的未成对 4f 电子的元素,因而它们的原子和离子具有特殊的电磁性能。将一定量的稀土元素添加到磁性吸波材料基体中可以提高材料的吸收量、扩展带宽、减薄匹配厚度,能较好地改善其吸波性能^[16-17]。添加稀土元素还可以改变材料的介电常数,使介电

基金项目:江西省科技厅科研项目(20142BBE50071);江西省教育厅(KJLD13006)

作者简介:邱治文(1991-),男,硕士研究生,主要从事碳纳米管及其复合材料的研究。

联系人:孙晓刚(1957-),男,教授,主要从事碳纳米管制备和应用方面的研究。

损耗和磁损耗实现按设计进行调节,实现材料的吸波性能可控^[18]。基于纸的吸附性和易成型性,将导电材料作为添加物,复合成型制成导电纸^[19-21]。这种导电纸具有轻薄、柔韧和形状可控等优异性能,可以广泛应用于电磁屏蔽领域^[22-23]。

由于 CNTs 主要是电损耗型材料,并没有铁磁性,其磁损耗性能并不是很明显,在一定程度上限制了 CNTs 复合材料的电磁屏蔽性能,在加入稀土元素后, CNTs 复合材料的电磁屏蔽性能能够得到明显改善^[24]。轻稀土由于价格低廉、储量丰富,其应用价值优于中重稀土,本研究采用 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 和 Sm_2O_3 三种轻稀土氧化物开展实验。利用纸纤维为基体,以 CNTs 和掺杂轻稀土的 CNTs 作为导电添加剂,采用真空抽滤法制成导电纸,对比不同稀土对 CNTs 导电纸的性能影响,并对比不同稀土掺杂量对 CNTs 导电纸电磁屏蔽性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳纳米管(CNTs),南昌大学锂电及新能源汽车研究院; CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 ,江西新世纪材料股份有限公司;漂白针叶原生木浆;十二烷基硫酸钠(SDS);磷酸三丁酯;乙醇(纯度大于等于 99.7%,分析纯);去离子水。

高速剪切机(FM300 型),德国 Fluko 公司;超声波清洗器(YQ-220D 型),上海易净超声波仪器有限公司;实验行星式球磨机(XQM-1 型),长沙天创粉末技术有限公司;电热鼓风干燥箱(101 型),北京市永光明医疗仪器厂;扫描电子显微镜(SEM, S-3000N 型),日本日立公司;矢量网络分析仪(AV3620 型),中国电子科技集团;多功能数字式四探针测试仪(St2258C 型),苏州晶格电子有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型),德国 BRUKER 公司;拉曼光谱仪(Labram-010 型),法国 HORIBA Jobin Yvon 公司;透射电子显微镜(TEM, JEOL-3010 型),日本电子公司;能谱仪(EDS, X-Max N-80 型),牛津仪器科技(上海)有限公司。

1.2 导电纸的制备

称取总质量为 1g 的稀土氧化物和 CNTs 混合粉体,置于行星球磨机中,以 200r/min 的转速球磨 2h。混合均匀后溶于去离子水中,加入一定量 SDS 作为分散剂,超声 1h 后以 10000r/min 高速剪切 2h,得到稀土掺杂 CNTs 分散液。

称取 1g 漂白针叶原生木浆纤维,置于一定量蒸馏水中,采用 4000r/min 的转速高速剪切分散 3h,静置 2h,滤掉部分上清液,得到下层浊液。将稀土掺杂的 CNTs 分散液与得到的原生木浆浊液混合,采用 4000r/min 高速剪切分散 3h。

将分散好的液体注入真空抽滤装置,液体均匀沉降在滤纸上形成随机分布的三维导电纤维网,置于 50℃ 干燥箱烘干 12h 后,轧制形成导电纸。

1.3 实验方法

分别采用 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 和 Sm_2O_3 3 种稀土氧化物对 CNTs 进行 20%(wt,质量分数,下同)掺杂改性处理,制成导电纸检测电磁屏蔽性能,方案如表 1 所示。选择改性最明显的稀土氧化物对 CNTs 进行不同含量 15%、20%、25%、30% 和 35% 的掺杂,作为添加剂制成导电纸检测电磁屏蔽性能,方案如表 2 所示。

表 1 不同稀土氧化物掺杂 CNTs 的实验方案

样品	CNTs 质量/g	稀土氧化物质量/g	样品质量/g
CNTs	1.0	0	1
CNTs- CeO_2	0.8	0.2	1
CNTs- Pr_6O_{11}	0.8	0.2	1
CNTs- Sm_2O_3	0.8	0.2	1

表 2 不同比例稀土氧化物掺杂 CNTs 的实验方案

稀土氧化物 比重/%	CNTs 质量/ g	稀土氧化物 质量/g	样品质量/ g
15	0.85	0.15	1
20	0.80	0.20	1
25	0.75	0.25	1
30	0.70	0.30	1
35	0.65	0.35	1

1.4 表征

采用 SEM 观察样品形貌;采用矢量网络分析仪进行电磁屏蔽效能测试;采用 XRD 表征样品相与相之间的结构;采用拉曼光谱对样品结构进行表征;采用多功能数字式四探针测试仪表征材料表面的电阻及电阻率。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 导电纸形貌表征

CNTs 导电纸和添加 CNTs 的原生木浆纸的实物图片见图 1。导电纸的厚度取决于抽滤装置的大

小和加入材料的量。本研究采用直径为 13mm 的圆形抽滤漏斗,制作出的复合纸可以根据需要裁剪成各种形状。

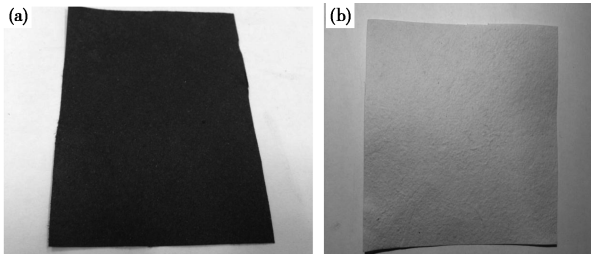


图1 CNTs 导电纸(a)和添加 CNTs 的
原生木浆纸(b)示意图

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为 CNTs 的 SEM 和 TEM 图。由图 2(a)可知,本实验所用 CNTs 为直线型,管径均匀、光滑;由图 2(b)可知,CNTs 原子排列较规整,具有良好的结构排列,结晶度高,表现出良好的物理化学性能。

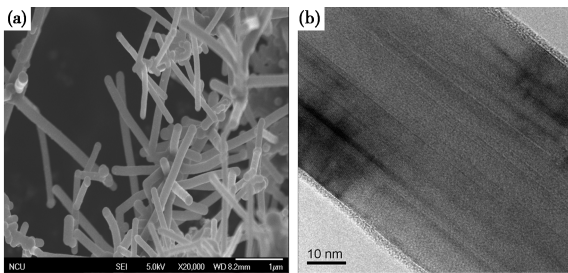


图2 碳纳米管的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

2.3 XRD 和拉曼光谱分析

图 3(a)为 CNTs 的 XRD 谱图。由图可知,CNTs 择优取向是(002)晶面,在 26° 附近出现衍射峰,CNTs 的衍射峰窄且尖锐,在(100)、(004)晶面衍射峰明显。表明 CNTs 结晶度和石墨化程度较高。图 3(b)为 CNTs 的拉曼光谱图。由图可知,CNTs 的 D 峰为缺陷峰,位于 1334cm^{-1} ,CNTs 的石墨峰 G 峰位于 1576cm^{-1} ,CNTs 的 2D 峰位于 2656cm^{-1} 。D 峰和 G 峰的强度比值 I_D/I_G 为 0.24,表示 CNTs 的石墨化程度很高,缺陷较少,与 XRD 谱图结果相一致。

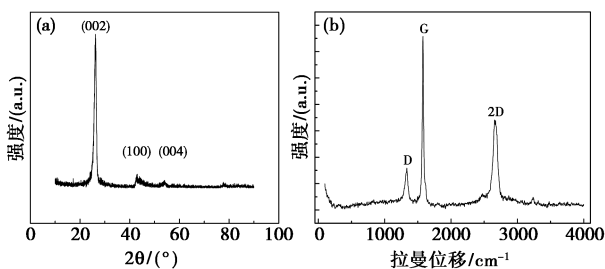


图3 CNTs 的 XRD 谱图(a)和拉曼光谱图(b)

2.4 不同稀土氧化物掺杂 CNTs 导电纸的表征

2.4.1 不同稀土氧化物掺杂改性 CNTs 的 SEM 分析

图 4 为 CNTs- CeO_2 、CNTs- Pr_6O_{11} 和 CNTs- Sm_2O_3 的 SEM 图。由图可知,CNTs 搭接成的网络上,附着稀土氧化物材料,CNTs 和稀土氧化物良好的结合成界面结构,为复合材料的吸波提供了巨大的贡献。

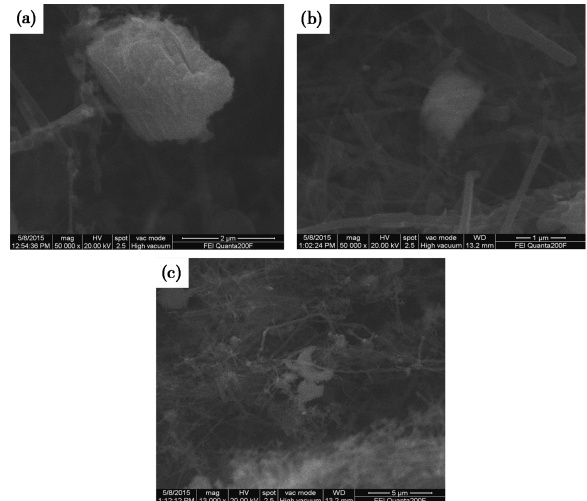


图4 CNTs- CeO_2 (a)、CNTs- Pr_6O_{11} (b)和
CNTs- Sm_2O_3 (c)的 SEM 图

2.4.2 不同稀土氧化物掺杂 CNTs 导电纸 SEM 分析

图 5 为 CNTs 纸、CNTs- CeO_2 纸、CNTs- Pr_6O_{11} 纸和 CNTs- Sm_2O_3 纸的 SEM 图。由图可知,宏观较粗长的物质为纸纤维,颗粒状的为稀土氧化物,而团絮状的为 CNTs。从图 5(a)可知,纤维状的 CNTs 吸附缠绕于纸纤维之间,形成了良好的三维

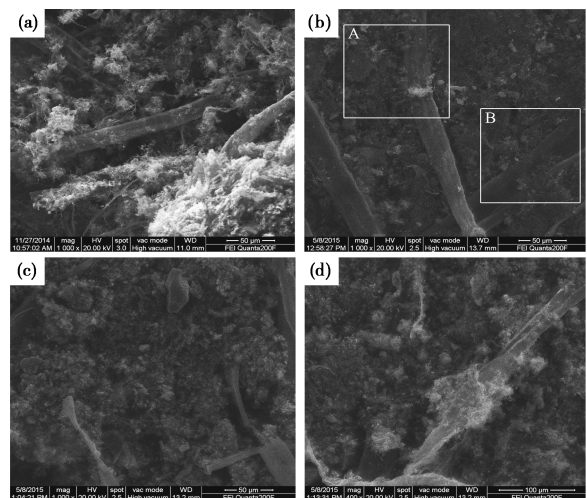


图5 试样的 SEM 图

[(a)CNTs 纸;(b)CNTs- CeO_2 纸;(c)CNTs- Pr_6O_{11} 纸;
(d)CNTs- Sm_2O_3 纸]

导电网络结构;从图 5(b)—图 5(d)中可以看出,块状的稀土氧化物均匀地分散在 CNTs 和纸纤维的网络之间,形成了良好的三相复合材料,具有复杂的微观结构。

取图 5(b)中区域 A 和 B 进行 EDS 扫描,得到导电纸中 C、O 和 Ce 的质量分数,结果如表 3 所示。由表可知,区域 A 和 B 中 Ce 所占的质量分数分别为 22.83% 和 23.79%,两区域稀土元素质量分数基本一致,说明稀土元素在导电纸中的各区域分布均匀,与 SEM 结果一致。

表 3 图 5(b)中标记区域的能谱分析结果

区域	C/%	O/%	Ce/%
A	27.36	49.82	22.83
B	30.65	45.56	23.79

2.4.3 不同稀土氧化物掺杂 CNTs 导电纸的电磁屏蔽性能分析

图 6 为 CNTs 纸、CNTs-CeO₂ 纸、CNTs-Pr₆O₁₁ 纸和 CNTs-Sm₂O₃ 纸在 175~1600MHz 之间电磁屏蔽效能的变化趋势。由图可知,4 种导电纸的电磁屏蔽效能变化趋势基本一致。在低频段 175~400MHz,4 种导电纸的屏蔽效能由小到大依次为 CNT-Pr₆O₁₁ 纸、CNTs 纸、CNTs-Sm₂O₃ 纸和 CNTs-CeO₂ 纸。随着频率的增大,4 种导电纸的屏蔽性能均增大,在 400MHz 时,CNTs-Pr₆O₁₁ 纸的屏蔽效能超越 CNTs 纸。在高频段 400~1600MHz,4 种导电纸的屏蔽效能由小到大的顺序依次为 CNTs 纸,CNTs-Pr₆O₁₁ 纸、CNTs-Sm₂O₃ 纸和 CNTs-CeO₂ 纸。CNTs-Pr₆O₁₁、CNTs-Sm₂O₃ 和 CNTs-CeO₂ 3 种导电纸较 CNTs 纸提高了约 1、1.2 和 2dB。

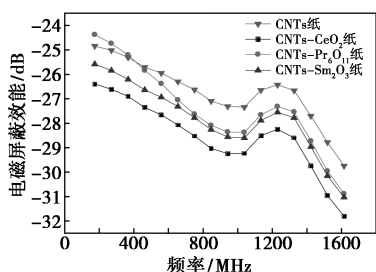


图 6 CNTs 纸、CNTs-CeO₂ 纸、CNTs-Pr₆O₁₁ 纸和 CNTs-Sm₂O₃ 纸的电磁屏蔽效能变化趋势 (175~1600MHz)

2.5 CeO₂ 掺杂量对 CNTs 导电纸电磁屏蔽性能的影响

经实验发现,CeO₂ 掺杂 CNTs 对导电纸的改

正效果更加明显。以 CeO₂ 对 CNTs 进行 15%、20%、25%、30% 和 35% 比例进行掺杂,对比了 CNTs-CeO₂ 纸的电磁屏蔽性能(175~1600MHz),结果如图 7 所示。由图可知,随着 CeO₂ 含量的继续增加,CNTs-CeO₂ 纸的电磁屏蔽效能先增大后减小,CeO₂ 含量为 20% 达到最大,屏蔽效能为 -26.3~-31.8dB,当 CeO₂ 含量增加到 35%,CNTs-CeO₂ 纸的屏蔽效能减小为 -23.0~-28.6dB。

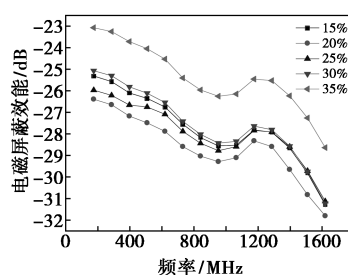


图 7 CeO₂ 掺杂量对 CNTs-CeO₂ 纸电磁屏蔽性能的影响

随着 CeO₂ 掺杂量由 15% 增加到 35%,CNTs-CeO₂ 纸的体积电阻率和在 1000MHz 的电磁屏蔽效能的变化曲线如图 8 所示。由图可知,随着 CeO₂ 添加量的增加,CNTs-CeO₂ 纸的体积电阻率不断增加,由 1.96Ω·cm 增加到 3.65Ω·cm,而在 1000MHz 处的电磁屏蔽效能先增加后减小,在 CeO₂ 掺杂量为 20% 时达到最大,为 -29.4dB;随后电磁屏蔽效能减小,当 CeO₂ 掺杂量为 35% 时,导电纸的电磁屏蔽效能下降为 -26.1dB。

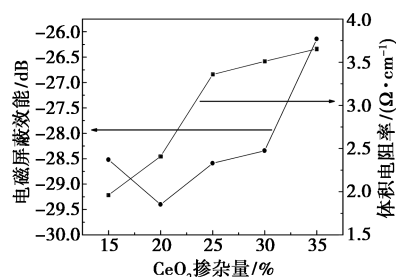


图 8 CNTs-CeO₂ 纸的体积电阻率和电磁屏蔽效能随 CeO₂ 掺杂量的变化曲线图

当 CeO₂ 掺杂量从 15% 增加到 20% 时,由于 CeO₂ 的加入,屏蔽材料的磁导率增加,产生了一定磁性损耗,从而增加了 CNTs-CeO₂ 纸的电磁吸收损耗。然而,CeO₂ 的导电性能较差,当其掺杂量到达 20% 后,过量 CeO₂ 的加入会导致屏蔽材料的电导率下降,使得材料的吸收损耗和表面反射损耗降低,从而降低屏蔽效能。

3 结论

(1) CNTs 和纸纤维复合制成的导电纸具有良好的柔韧性、导电性和电磁屏蔽性能,具有良好的应用性。

(2) 采用稀土氧化物掺杂 CNTs 作为复合填料制备导电纸可以提高导电纸的电磁屏蔽性能,其中掺杂 20% CeO_2 时的屏蔽性能提高最明显,相对于未掺杂稀土氧化物时,提高了约 2dB。

(3) 随着 CeO_2 掺杂量从 10% 增加到 35%, CNTs- CeO_2 纸的体积电阻率不断增大,而电磁屏蔽效能先增大后减小,在 20% 时达到最大,可以得到最佳的屏蔽效果,在 1000MHz 时屏蔽效能达到 -29.4dB。

参考文献

- [1] Yusoff A N, Abdullah M H, Ahmad S H, et al. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(2): 876-882.
- [2] Wang W, Li Q, Chang C. Effect of MWCNTs content on the magnetic and wave absorbing properties of ferrite-MWCNTs composites [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(1): 44-50.
- [3] Zhu H, Zhang L, Zhang L, et al. Electromagnetic absorption properties of Sn-filled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing [J]. *Materials letters*, 2010, 64(3): 227-230.
- [4] Zeng Jun, Tao Peng, Wang Sen, et al. Preparation and study on radar-absorbing materials of cupric oxide-nanowire-covered carbon fibers [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 4916-4920.
- [5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [6] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Physical properties of carbon nanotubes [M]. London: Imperial College Press, 1998, 24-26.
- [7] Falvo M R, Clary G J, Taylor R M, et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain [J]. *Nature*, 1997, 389(6651): 582-584.
- [8] Kwon Y K, Tománek D. Orientational melting in carbon nanotube ropes [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(7): 1483.
- [9] Falvo M R, Clary G, Helser A, et al. Nanomanipulation experiments exploring frictional and mechanical properties of carbon nanotubes [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 1998, 4(5): 504-512.
- [10] Salvétat J P, Bonard J M, Thomson N H, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(3): 255-260.
- [11] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 382(6586): 54-56.
- [12] Paulson S, Helser A, Nardelli M B, et al. Tunable resistance of a carbon nanotube-graphite interface [J]. *Science*, 2000, 290(5497): 1742-1744.
- [13] Saini P, Choudhary V, Singh B P, et al. Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2): 919-926.
- [14] Xiang C, Pan Y, Guo J. Electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites [J]. *Ceramics International*, 2007, 33(7): 1293-1297.
- [15] Yuen S M, Ma C C M, Chuang C Y, et al. Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3): 963-968.
- [16] Shen G, Xu Z, Li Y. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 301(2): 325-330.
- [17] Zhang L, Zhu H. Dielectric, magnetic, and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Sm_2O_3 nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(2): 272-274.
- [18] 陈晓辉, 李建革, 张海岩. 稀土在电磁屏蔽材料中的应用研究进展 [J]. *稀土*, 2015, 36(3): 28.
- [19] Jabbour L, Chaussy D, Eyraud B, et al. Highly conductive graphite/carbon fiber/cellulose composite papers [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(5): 616-623.
- [20] Anderson R E, Guan J, Ricard M, et al. Multifunctional single-walled carbon nanotube-cellulose composite paper [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(12): 2400-2407.
- [21] Yoon S H, Jin H J, Kook M C, et al. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1280-1284.
- [22] Oya T, Ogino T. Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(1): 169-171.
- [23] Fugetsu B, Sano E, Sunada M, et al. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding efficiency of carbon nanotube/cellulose composite paper [J]. *Carbon*, 2008, 46(9): 1256-1258.
- [24] Zhang L, Zhu H, Song Y, et al. The electromagnetic characteristics and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Er_2O_3 nanoparticles as microwave absorbers [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, 153(1): 78-82.