

磁化纤维改性碳纤维复合材料制备及性能研究

王富强 张少波 李伟 郭文卿 王永胜

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原 030006

[摘要]为提高碳纤维导电导磁性能, 采用水热-热解法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性杂化碳纤维, 并利用 XRD、SEM-EDS、TEM 分别对杂化纤维表面的结构、形貌和尺寸等进行了表征。并以此纤维与环氧树脂复合, 模压制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维复合材料, 研究了复合材料磁导率、电导率以及复合材料的屏蔽效能。研究表明, 按照文中方法碳纤维表面成功生长了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性纳米颗粒, 所制备的防护材料与未处理案例对比, 磁导率明显得到提升, 其复合材料的低频屏蔽效能达到 35dB (150kHz), 相对未处理案例提高了 30dB 以上。

[关键词] $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁性颗粒; 碳纤维; 低频电磁防护; 屏蔽效能

DOI: 10.33142/ec.v3i10.2735

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Study on Preparation and Performance of Magnetized Fiber Modified Carbon Fiber Composite

WANG Fuqiang, ZHANG Shaobo, LI Wei, GUO Wenqing, WANG Yongsheng

The 33rd Research Institute of CETC, Taiyuan, Shanxi, 030006, China

Abstract: In order to improve the conductivity and magnetic conductivity of carbon fibers, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetic hybrid carbon fibers were prepared by hydrothermal pyrolysis method. The surface structure, morphology and size of the hybrid fibers were characterized by XRD, SEM-EDS and TEM. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ hybrid carbon fiber composites were prepared by molding with epoxy resin. The permeability, conductivity and shielding effectiveness of the composite were studied. The results show that $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles were successfully grown on the surface of carbon fiber according to the method proposed in this paper. Compared with the untreated case, the permeability of the prepared protective material is obviously improved. The low frequency shielding efficiency of the composite reaches 35dB (150kHz), which is more than 30dB higher than that of the untreated case.

Keywords: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetic particles; carbon fiber; low frequency electromagnetic protection; shielding effectiveness

引言

电磁屏蔽复合材料作为一类新兴的电磁防护材料, 一直受到国内外研究机构的重视。而碳纤维复合材料 (CFRP) 作为目前最有发展潜力之一的轻量化复合材料, 如何能够将 CFRP 更好的应用于电磁防护领域, 成为了国内外研究人员研究的一个重点。

目前, 提高碳纤维复合材料电磁防护性能的研究, 大多集中在提高其高频下的电磁防护能力方面, 其对于低频 (< 150kHz) 磁场下防护研究和相关应用的报道明显不足^[1]。

根据低频电磁防护原理, 低频电磁波比高频电磁波有更高的磁场分量, 低频磁场在与材料相互作用时, 由于其频率低, 趋附效应小, 吸收损耗小, 并且由于其波阻抗很低, 反射损耗也很小, 因此单纯靠吸收和反射很难获得需要的屏蔽效能, 对低频磁场要通过使用高导磁率材料提供磁旁路来实现屏蔽^[2]。

对于非常低的干扰频率, 屏蔽材料的导磁率远比高频时更为重要^[3], 这样对于复合材料, 提高其导磁性能则是提高其低频防护能力的一个重要途径^{[4] [5]}。碳纤维表面化学接枝的方法既能够提高复合材料力学性能和界面结合力, 又能赋予材料新的功能, 本文采用水热法和热解法, 在碳纤维表面接枝 Fe 和 Co 的磁性纳米颗粒, 提高原有增强纤维的导磁性能^{[6] [7]}。文中对于提升碳纤维复合材料低频电磁防护性能的方法已应用于轨道车辆低频电磁防护部件, 取得了较好的防护效果。

1 实验

1.1 原料和仪器

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 北京中化试剂有限公司; 短切碳纤维 (T700, 12K、长度 2mm) 光威复合材料有限公司; 丙酮、无水乙醇 (分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司; 去离子水, 自制。

X 射线衍射 (XRD) Bruker D8, 德国 AXS 公司; 扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) Tecnai F30 型, 美国 FEI 公司; 透射电镜 (TEM), JEM-2100 型, 日本 JEOL 公司; 相对磁导率 8232 型 B-H 交流回线仪, 日本岩崎 IWATSU、相对电

导率 SCT-255 电线电缆导体半导体电阻智能测试仪, 青岛斯坦德。

1.2 样品制备

(1) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维制备

首先用丙酮、乙醇和去离子水分别对短切碳纤维进行超声清洗 0.5h, 去除表面上浆剂。然后, 将金属离子摩尔比为 1: 2、1: 1 和 2: 1 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 35mL 的去离子水中, 同时都加入 5mmol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。其次, 将混合溶液搅拌 30min 后, 得到藏红花黄色溶液。然后, 将该溶液转移到 50mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 同时将一定量的 CF 置入溶液中。最后, 将高压釜放入烘箱内, 烘箱温度加热到 120°C , 保持 12h, 随后冷却至室温。将合成的样品取出, 去离子水清洗 3 次, 在 60°C 下干燥 12h, 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维前驱体。

将上述前驱体放置在磁舟上, 置入马弗炉中心, 加热至 400°C , 加热速度为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温 1h, 随后冷却至室温, 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化的碳纤维, 按摩尔比不同依次记作 x_1 、 x_2 、 x_3 。

(2) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ 复合材料制备

将环氧树脂和固化剂按照一定比例混合, 并分别加入体积分数为 5%、15%、25%、30% 的杂化碳纤维, 放入行星式真空搅拌机 SWXJ-05L 中混炼 20min, 取出称重, 置于 $600\text{mm} \times 600\text{mm} \times 10\text{mm}$ 模具内, 在热压机上压制成板以供测试。成型条件为: 120°C , 2h; 成型压力 15MPa。根据纤维种类和含量, 样品依次记作 x_1y_1 、 x_1y_2 、 x_1y_3 、 x_1y_4 、 x_2y_1 、 x_2y_2 、 x_2y_3 、 x_2y_4 、 x_3y_1 、 x_3y_2 、 x_3y_3 、 x_3y_4 , 同时以表面未处理后的碳纤维按同样工艺制作参照样本, 按体系分数不同分别记作 x_0y_1 、 x_0y_2 、 x_0y_3 、 x_0y_4 。

1.3 样品的性能及表征

利用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 的 Bruker D8 衍射仪获取杂化后纤维的 X 射线衍射 (XRD) 图谱; 利用场发射扫描电子显微镜对碳纤维复合材料的表面形貌和元素分布进行分析, 加速电压 20kV。采用透射电子显微镜观察碳纤维磁性纳米颗粒微观形貌。

相对磁导率测试参照 GB/T13012-2008 软磁材料直流磁性能的测量方法^[8]; 相对电导率测试参照 GB/T 351-1995 金属材料电阻系数测量方法^[9]; 屏蔽效能测试参照 GJB6190-2008 电磁屏蔽材料屏蔽效能测量方法^[10], 测试频率 9kHz~18GHz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对所得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维前驱体和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维行晶体学结构测试, 所得 X-射线衍射 (XRD) 结果如图 1 所示:

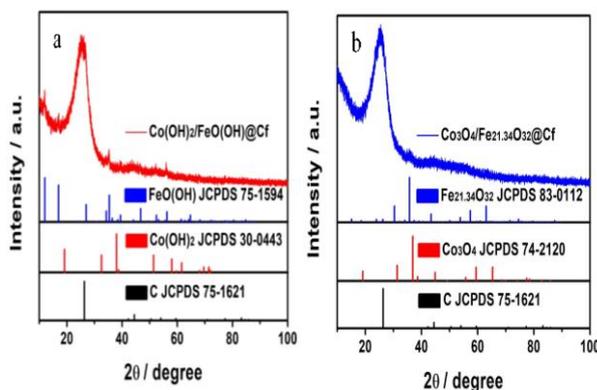


图 1 前驱体 (a) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CF}$ (b) 的 XRD 图谱

由所得 XRD 图谱可知, 图 1(a) 中的衍射峰被检索为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (标准卡片号为 JCPDS 30-0443) 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ (标准卡片号为 JCPDS 75-1594)。在 400°C 的空气中焙烧 1h 后, 图 1(b) 所有的衍射峰均对应于 Fe_2O_3 (标准考片号为 JCPDS 83-0112) 和立方尖晶石结构 Co_3O_4 (标准卡片号为 JCPDS 74-2120), 因此焙烧后我们制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化的磁性碳纤维。

2.2 SEM 形貌观察和 EDS 能谱分析

不同摩尔比的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维微观形貌如图 2、3 所示, 通过扫描电镜照片 (SEM) 可以清晰地看到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化层以颗粒状形式堆积模式生长, 图 2(a) 为未进行表面杂化的碳纤维, (b)、(c)、(e) 分别对应于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比值为 1: 2、1: 1 和 2: 1。(d) 为 (c) 的局部放大图; (f) 为 (e) 的局部放大图, (g) 和 (h) 分别是 Fe

和 Co 元素分布图。

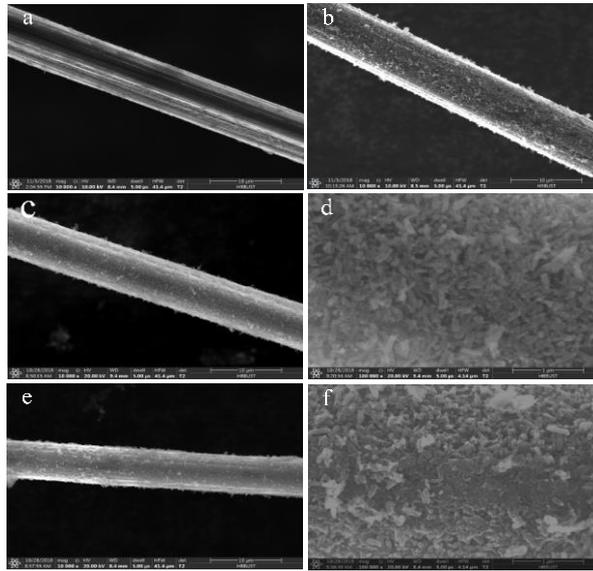


图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CF}$ 的 SEM 图和元素分布图

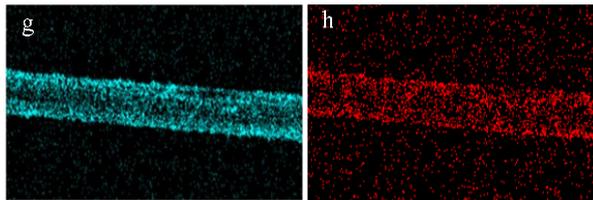


图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CF}$ 的元素分布图

由图 3 可知，对于所有比例，均在碳纤维上制备了磁性纳米杂化层， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比例为 1:1 的样品表面磁性纳米颗粒比其它比例的更致密、更厚实。碳纤维上的 Fe 和 Co 元素呈现均匀分布的状态。基于 SEM 结果^[11]，采用水热法和热解法成功制备了一种纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 杂化碳纤维表面的磁性复合纤维。

2.3 杂化纤维表面纳米粒子 TEM 微观形貌观察

将杂化后的碳纤维用超声波机在丙酮中剥离表面 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子，然后用透射电镜 (TEM) 观察 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子微观形貌，如图 4 所示，(a) 和 (b) 分别是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的透射电镜照片 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 图。(c) 和 (d) 分别是 Co_3O_4 和 Fe_2O_3 的高清透射电镜 (HRTEM) 图像。

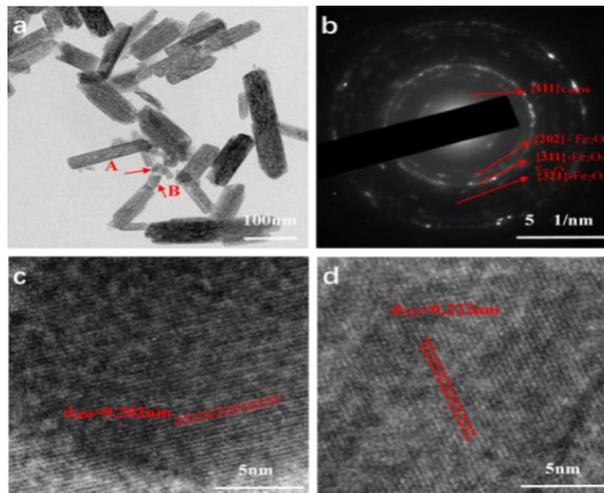


图 4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的 TEM 表征

如上图 4, 由 (a) 可知大多数纳米颗粒也以短纤维形式存在, 以字母 A 和 B 分别进行标记相应的纳米粒子, 通过 (b) 中 SAED 图进行索引可知, 第一衍射环对应于 Co_3O_4 的 {111} 晶面族, 以下三个环被确定为 Fe_2O_3 的 {102}, {311}, {321} 晶面族。因此, 在碳纤维上得到的相与 XRD 的结果是相一致的。

由 (c) 可知, (a) 中标记 A 区域的 HRTEM, 晶格间距约为 0.202nm, 属于 Co_3O_4 {400} 晶面族; (a) 中标记 B 区域的 HRTEM, 晶格间距为 0.222nm, 属于 Fe_2O_3 {321} 晶面族。

2.4 复合材料磁导率和电导率

碳纤维复合材料的相对磁导率测试参照 GB/T13012-2008 软磁材料直流磁性能的测量方法, 样品为外径 60mm 内径 50mm 厚度 10mm 的环型标样; 相对电导率测试参照 GB/T351-1995 金属材料电阻系数测量方法, 样品为 200mm×10mm×10mm 矩形标样, 测试结果如表 1。

表 1 被试样品相对电导率和相对磁导率

样品编号	x_1y_1	x_1y_2	x_1y	x_1y_4	x_2y_1	x_2y_2	x_2y_3	x_2y_4
相对电导率 (μ_r)	0.0007	0.0031	0.0065	0.011	0.0006	0.0024	0.0057	0.0098
相对磁导率 (σ_r)	1.1	4.0	22.0	69.0	1.8	6.3	50.2	190.1
样品编号	x_3y_1	x_3y_2	x_3y_3	x_3y_4	x_0y_1	x_0y_2	x_0y_3	x_0y_4
相对电导率 (μ_r)	0.0008	0.0034	0.0067	0.012	0.001	0.004	0.008	0.015
相对磁导率 (σ_r)	1.2	5.6	32.0	89.0	1.0	1.0	1.0	1.0

由表 1 可知, 磁性粒子杂化后的碳纤维复合材料可以提高材料的相对磁导率, 且在对于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比例为 1:1 的优选样品, 其增强的复合材料磁导率随着纤维含量的增加而增加, 在纤维含量 30% 的样品 (x_2y_4) 相对磁导率达到本批次样品的最大值 190.1。同时, 复合材料的相对电导率随着纤维的含量提高而增大, 且纤维表面涂层的导电性能也影响复合材料的电性能^[12]。

2.5 复合材料屏蔽效能

碳纤维复合材料的屏蔽效能测试参照 GJB6190-2008 电磁屏蔽材料屏蔽效能测量方法, 样品尺寸 600mm×600mm×10mm, 样品编号为 x_0y_4 、 x_1y_4 、 x_2y_4 、 x_3y_4 , 测试频率 9kHz~18GHz。测试结果如表 2 所示:

表 2 被试样品屏蔽效能

频率 (Hz)	9k	150k	30M	200M	1G	3G	6G	18G
x_0y_4 屏蔽效能 (dB)	1	5	23	54	55	46	48	45
x_1y_4 屏蔽效能 (dB)	13	25	41	51	52	46	46	43
x_2y_4 屏蔽效能 (dB)	21	38	45	54	49	46	45	41
x_3y_4 屏蔽效能 (dB)	15	29	43	53	50	46	47	43

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论, 材料的电磁屏蔽效能 SE 由吸收损耗 A、反射损耗 R 和内部损耗 B 组成。通常当 A 大于 10dB 时, B 可以忽略, 则屏蔽效能的公式为:

$$SE=A+R \quad (2-1)$$

$$A=1.314t \sqrt{f\mu_r\sigma_r} \quad (2-2)$$

$$R=168-101g(f\mu_r/\sigma_r) \quad (2-3)$$

其中: f 为电磁波频率, t 为材料厚度。因此, 当材料厚度和入射波的电磁波频率 f 一定时, 其电磁屏蔽效能主要于相当磁导率 μ_r 和相对电导率 σ_r 有关^[13]。

由表 2 可知, 碳纤维表面负载磁性纳米粒子之后提高了材料磁导率, 复合材料在低频段的屏蔽效能明显提升, 最优样本 (x_2y_4) 在 150kHz 下达到 33dB。但随着频率的增加, 样本对于高频下的屏蔽效能改善不明显, 这与改性后材料磁导率和电导率的变化规律是一致的。同时说明了, 碳纤维表面负载磁性粒子的方式对于提升材料低频电磁波的防

护能力是非常有效的。

3 结论

本文采用两步法即水热法+热解法成功地制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CF}$, 并以此纤维制作了用于低频电磁防护的碳纤维复合材料。通过上述研究, 得到如下结论:

(1) 通过 XRD 结果表明, 水热法处理后纤维表面得到了 Fe_2O_3 和 Co_3O_4 晶体; SEM 结果表明, 碳纤维表面 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为棒状纳米纤维状; 当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的比例为 1: 1 时, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子完全包覆碳纤维表面。

(2) 提高碳纤维复合材料中纤维的导磁性能, 能够显著改善其低频下的电磁防护性能。

[参考文献]

- [1] Kim M S, Kim H K, Byun S W. PET fabric/polyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding[J]. Synthetic metals, 2002, 126(23): 233-239.
- [2] 高成, 刘晓, 石立华, 周璧华. 低频强磁场屏蔽效能的测试方法与测试设备研制[J]. 高电压技术, 2010, 36(09): 2272-2277.
- [3] 曲兆明, 王庆国, 王小亮, 等. 编织增强型电磁防护材料的等效模型与屏蔽性能[J]. 高电压技术, 2016, 42(12): 1409-1414.
- [4] 孙天, 赵晓明. 电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2018, 35(2): 118-122.
- [5] 李奇, 刘长隆, 周明, 等. 含不锈钢纤维机织物电磁屏蔽机理及其效能的仿真研究[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2041-2046.
- [6] 凌明花, 张辉. 涤纶织物纳米 Fe_3O_4 颗粒化学复合镀铜[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 455-458.
- [7] 宋迪. CNT/纳米 Fe_3O_4 /纳米 Fe 吸波材料的制备及电磁性能分析[J]. 功能材料, 2010, 15(2): 144-145.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 13012-2008 软磁材料直流磁性能的测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 国家市场监督管理总局. GB/T 351-2019 金属材料电阻系数测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [10] 国防科学技术工业委员会. GJB 6190-2008 电磁屏蔽材料屏蔽效能测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 刘落恺, 唐萍, 胡云平, 等. MFC 增强碳纳米纸的制备及其电磁屏蔽效能[J]. 功能材料, 2019, 050(9): 97-101.
- [12] 潘成, 方颀, 周志飏. 导电高分子电磁屏蔽材料研究进展[J]. 安全与电磁兼容, 2004, 3(2): 1-4.
- [13] 王富强, 马晨, 等. 屏蔽复合材料设备舱电磁脉冲屏蔽效能[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(10): 225-229.
- 作者简介: 王富强 (1980-), 男, 目前就职于中国电子科技集团公司第三十三研究所, 高级工程师, 从事电磁防护复合材料技术研究。