DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.0353

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[1-4]。

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[5-7]。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.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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 100 mL 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 20 min；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 100 mL 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 2θ=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

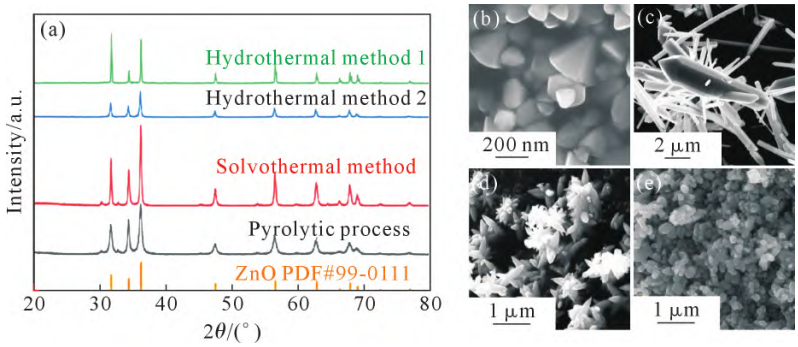


图 1　样品的微观结构及形貌：(a) 不同方案制备的 ZnO 的 XRD 图谱，(b) 水热法 1 制备的氧化锌的 SEM 图像，(c) 水热法 2 制备的氧化锌的 SEM 图像，(d) 溶剂热法制备的氧化锌的 SEM 图像，(e) 热分解法制备的氧化锌的 SEM 图像

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

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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 2θ=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

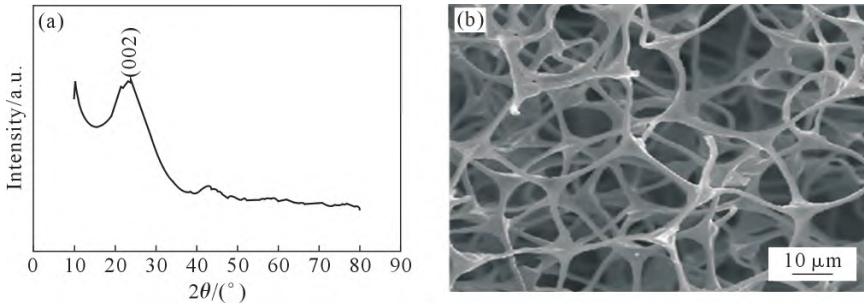


图 2 泡沫炭的微观结构及形貌：(a) XRD 图谱，(b) SEM 图像

Fig.2 The microstructure and morphology of the obtained carbon foam: (a) XRD spectrum, (b) SEM image

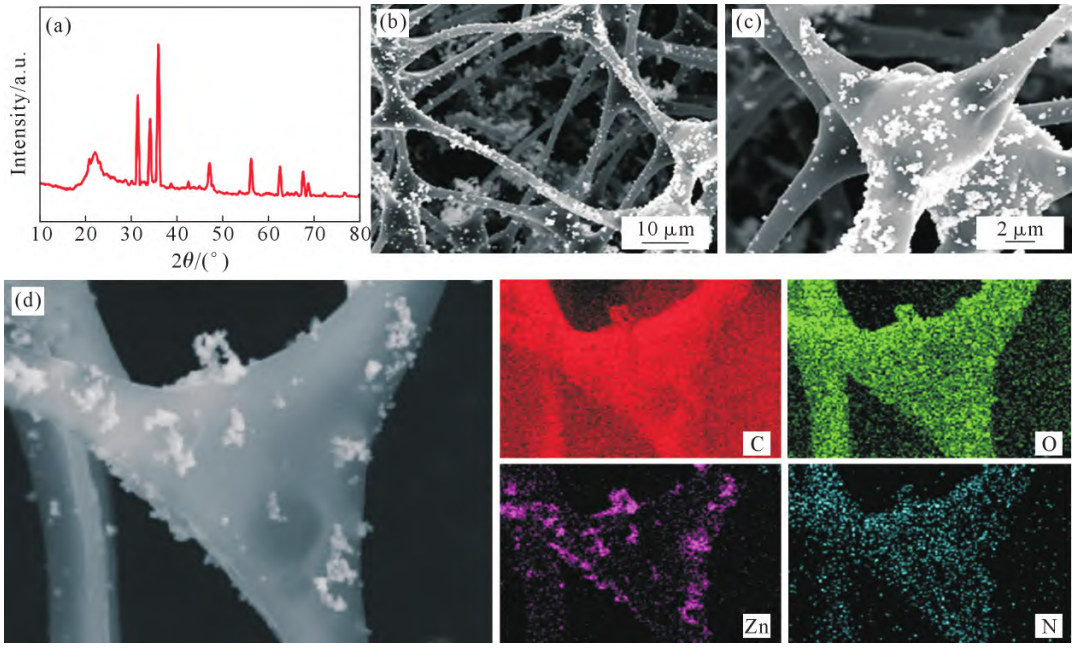


图 3 ZnO/ 泡沫炭复合材料的微观结构和形貌：(a) XRD 图谱，(b) SEM 图像，(c) SEM 图像，(d) EDS 图像

Fig.3 The microstructure and morphology of the ZnO/carbon foam composite: (a) XRD spectrum, (b) SEM image, (c) SEM image, (d) EDS mapping

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 泡沫炭及ZnO/泡沫炭复合材料的电导率
Tab.1 Electrical conductivities of carbon foam and 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

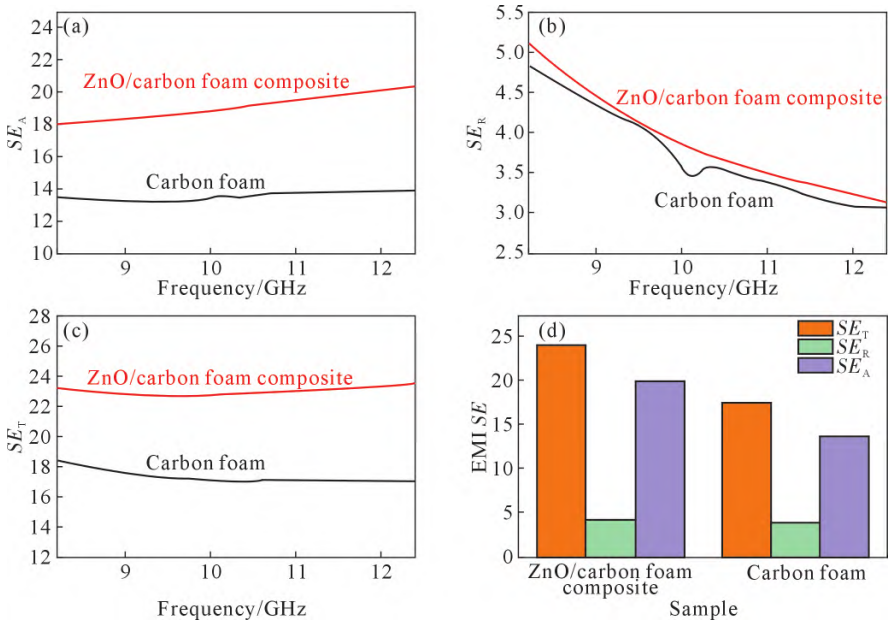


图 4 泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料电磁屏蔽效能：(a) SE_A，(b) SE_R，(c) SE_T，(d) SE_A、SE_R、SE_T 柱状图
Fig.4 Electromagnetic shielding performance of carbon foam and the ZnO/carbon foam composite: (a) SE_A, (b) SE_R, (c) SE_T, (d) histogram of SE_A、SE_R、SE_T

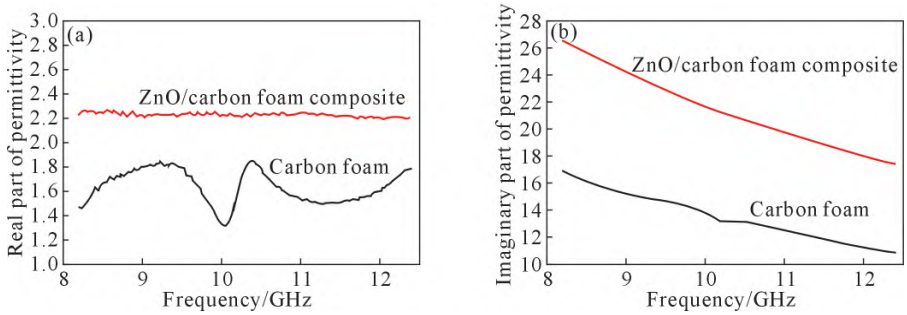


图 5 泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料复介电常数：(a) 复介电常数的实部，(b) 复介电常数的虚部
Fig.5 The complex permittivity of carbon foam and the ZnO/carbon foam composite: (a) real part, (b) imaginary part

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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[16]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：

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

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[17]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，则说明对电磁波的屏蔽效能越好。其计算公式如下：

$$\delta=1/\sqrt{\pi f\mu\sigma}=8.68\frac{x}{SE_A} \tag{2}$$

式中，δ 为趋肤深度，x 为样品厚度。

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。

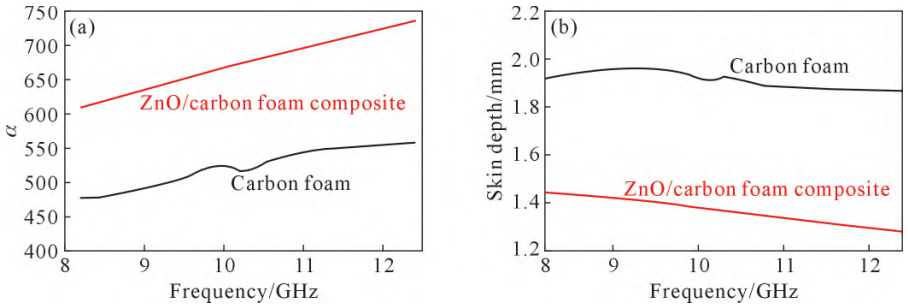


图 6 泡沫炭和 ZnO/泡沫炭复合材料的电磁屏蔽特征：(a) 衰减常数，(b) 趋肤深度

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 1.3~1.5。

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.

[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.

[3] WANG L, MA Z L, ZHANG Y L, et al. Polymer-based EMI 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-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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/SiO_2 hybrid nanomaterials[J]. Chemical Physics Letters, 2019, 715: 166-172.

[9] QI F, WANG L, ZHANG Y, et al. Robust $Ti_3C_2T_x$ 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.
LIU L Y, ZHOU M L, XU J X, et al. Microwave absorbing properties 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.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net