

镀钴碳纳米管/环氧树脂基复合材料的制备及其微波吸收特性研究

毕红 吴先良 李民权

(安徽大学,合肥 230039)

摘 要 采用化学镀法制备了表面镀钴的多壁碳纳米管,并将其均匀分散在环氧树脂基体中固化成膜,形成镀钴碳纳米管/环氧树脂基复合材料。采用透射电镜、X射线衍射及振动样品磁强计等对镀钴碳纳米管的形貌、微结构与磁性能进行了表征,还采用数字化网络分析仪对该复合材料在 0.5 ~ 40 GHz 频段内的微波吸收特性进行了研究。结果表明:在相同的碳管质量分数(1%)和吸波介质层厚度(2.0 mm)等条件下,与纯碳纳米管相比,表面镀钴碳纳米管的吸收峰往高频方向移动,吸收强度略有增加,但吸收频带并没有宽化趋势。

关键词 碳纳米管,化学镀,钴,微波吸收

Electroless Plating Preparation and Microwave Absorbing Properties of Co-Coated Carbon Nanotubes/Epoxy Composite

Bi Hong Wu Xianliang Li Minquan

(Anhui University, Hefei 230039)

Abstract Co-coated multi-walled carbon nanotubes (MWCN) are prepared by electroless plating technique. Their morphology, microstructure and magnetic property at room temperature are characterized by using TEM, XRD and VSM methods. The microwave absorption properties of pure MWCN and Co-coated MWCN are studied by using a microwave network analyzer. It is found that in the frequency range of 5 ~ 25 GHz, the maximum absorbing peak of Co-coated MWCN has shifted to higher frequency area than that of pure MWCN, and its absorbing value is increased a little, but the absorbing frequency band is not widened.

Key words Carbon nanotube, Electroless plating, Co, Microwave absorption

1 引言

微波吸收材料在广播电视、雷达通讯和隐身技术等方面有着重要用途,理想的吸波材料要求“薄、轻、强、宽”。单一种类型的材料很难同时满足,因此需要将多种材料进行各种形式的复合以获得最佳效果^[1,2]。由于特殊的结构和介电性,碳纳米管表现出较强的宽带微波吸收性能,它同时还具有质量

轻、导电性可调、高温抗氧化性能强和稳定性好等特点,是一种有前途的微波吸收剂,有可能用于隐形材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料^[3]。然而,到目前为止,碳纳米管的吸波机理还不清楚,一种观点^[4]认为它作为偶极子在电磁场中产生耗散电流即属于电损耗型吸波材料,还有一种观点^[5]认为碳纳米管具有手征性使其成为一种旋波介质,从而增

收稿日期:2004-10-18

基金项目:2004年安徽省青年教师基金(2004jq113);南京大学固体微结构国家重点实验室开放基金(M031308)

作者简介:毕红,1970年出生,教授,主要从事无机与高分子纳米复合吸波材料的研究工作

强了材料的吸波性能。无论其吸波机理如何,碳纳米管作为单一吸收剂的吸波值不是很强,尚不能达到实际应用,近年来有关碳纳米管与各种类型材料复合以改善其吸波性能的研究正在兴起。如沈曾民等人^[4]用化学镀法在碳纳米管表面镀上磁性镍金属层,发现碳纳米管表面镀镍后虽然吸收峰值变小,但吸收峰有宽化的趋势,这种趋势对提高材料的综合吸波性能是有利的。

曹茂盛等人^[5]研究了添加不同质量分数碳管的聚酯基复合材料的电磁波吸收性能,发现厚度在2 mm以下的碳纳米管/聚酯基复合材料的吸收峰位于毫米波段,而且添加碳纳米管的聚酯基复合材料频带变宽。然而,遗憾的是上述研究中大多是碳纳米管的宽带微波吸收性能得到增强,但吸收强度却未能得到明显提高。本文运用化学镀的方法在多壁碳纳米管的表面镀钴,然后将镀钴的碳纳米管充分分散在环氧树脂基体中并固化成膜,制备出镀钴碳纳米管/环氧树脂基复合材料。由于室温下钴的饱和磁化强度(1.40×10^7 A/m)远大于镍的(4.85×10^5 A/m),且钴的居里温度(1 395 K)比镍(631 K)也高得多,因而,镀钴碳纳米管有望在较高温度下获得较大电损耗的同时增大磁损耗。

2 实验

实验采用的多壁碳纳米管原料由中国科技大学微尺度物质科学国家实验室提供,其外径为30~70 nm,内径为6~10 nm,长度约100~500 μ m。实验所用浓硫酸、浓硝酸、 SnCl_2 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯试剂。

2.1 碳纳米管化学镀钴

参照文献[6,7]对碳纳米管进行化学镀钴,具体工艺如下:(1)多壁碳纳米管在浓硫酸和浓硝酸(1:1配比)的混合溶液中纯化3 h,然后抽滤,用蒸馏水洗至中性烘干;(2)把纯化好的碳纳米管放到 SnCl_2 的盐酸水溶液中进行敏化处理30 min,然后抽滤水洗;(3)把敏化处理过的碳管再放到 PdCl_2 的盐酸水溶液中活化30 min,然后抽滤,用蒸馏水洗至中性;(4)把活化过的碳管放到由 CoCl_2 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 以及 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 组成的镀液中,镀液pH值调至9~10,镀液温度90~100 $^\circ\text{C}$,进行化学镀30 min左右,然后将溶液进行磁分离,再抽滤、水洗、烘干,最终得到黑色的产品。

宇航材料工艺 2005年 第2期

采用透射电镜(TEM, JEOL JEM-100SX), X射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM, Lakeshore, USA)等手段分别对产品的形貌、微结构和磁性能进行表征。

2.2 镀钴碳纳米管/环氧树脂基复合材料的制备

0.25 g镀钴碳纳米管先加入分散剂和20 mL丙酮,超声预分散15 min,然后称取25 g环氧树脂6101,将两者在室温下搅拌,再超声分散20 min,加入固化剂聚酰胺,然后倒入四氟乙烯模盘中,待室温固化成膜。为了对比,按照以上相同步骤和相同质量比例,还制备了纯碳纳米管/环氧树脂基膜。

2.3 复合材料的吸波性能测试

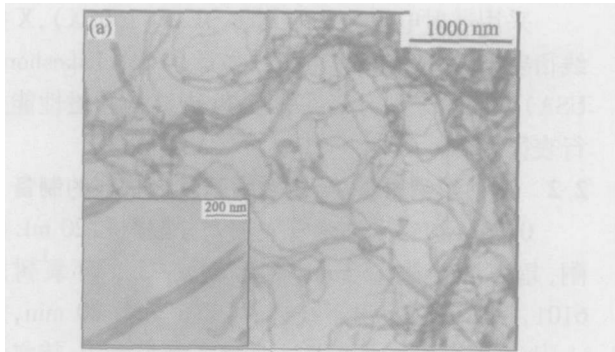
将制成的膜裁剪成2 cm \times 3 cm,厚度为2.0 mm的矩形片状样品,两面均打磨光滑,一面粘在全铝板短路片上,然后固定在数字化网络分析仪(Agilent Technologies, Inc 8722 ET Network Analyzers)的反射通道口上,测试在0.5~40 GHz频段内样品的微波反射率曲线。

3 结果与讨论

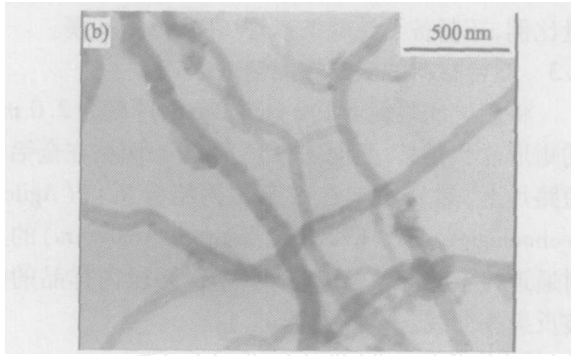
化学镀钴的原理及工艺与化学镀镍相似,化学镀镍是以次磷酸盐为还原剂,经过自催化的氧化还原反应而沉积出Ni-P合金镀层的工艺,与电镀工艺相比,它具有镀层牢固、可控性好及污染小等优点。但石墨化的碳纳米管的表面活化能很高,很难被铁、钴、镍、铜等金属所浸润,因此必须对碳纳米管表面进行改性处理以降低其表面活化能^[8]。

改性处理工艺如前面实验部分所述的纯化、敏化和活化。多壁碳纳米管经过纯化后,基本上不存在明显的无定形碳和金属催化剂颗粒,纯度较高。另外,由于浓 HNO_3 对碳纳米管有强氧化侵蚀作用,使其表面接上大量的羧基和羟基等官能团,有利于无机阳离子的吸附与无机物的成核。纯化过的碳管接着在 SnCl_2 溶液中进行敏化以及 PdCl_2 溶液中进行活化。在活化溶液中 Pd^{2+} 立即被Sn II还原成高活性的Pd原子而吸附在碳管表面形成活性点,在适当的镀液温度和pH值下,这些高活性的Pd原子充当催化剂,镀液中的Co II很快被次磷酸盐还原成Co原子而覆盖在碳纳米管表面^[6,7]。

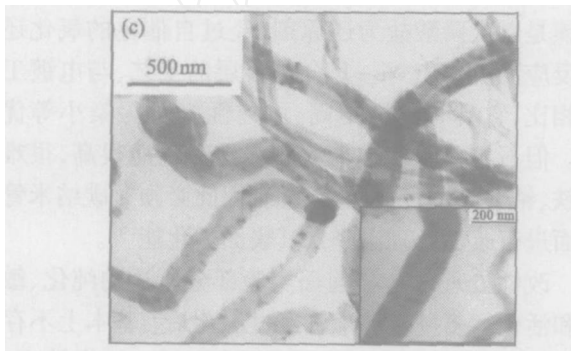
从图1(a)上看到,多壁碳纳米管为卷曲的空心长细管,其外径为30~70 nm,内径为6~10 nm,长度约为100~500 μ m。



(a) 未经表面改性
内插图为单根碳纳米管的放大照片



(b) 经表面改性



(c) 镀钴

内插图为单根镀钴碳纳米管的放大照片

图 1 多壁碳纳米管的 TEM 照片

Fig 1 TEM image of MWCN

图 1 (b) 显示了多壁碳纳米管表面经过纯化、敏化和活化处理后,有些碳纳米管外表面分布着离散的衬度更黑的小颗粒,这是沉积在碳纳米管外表面的 Pd/Sn 颗粒,说明活化点已经形成。图 1 (c) 可以看到碳纳米管外表面包裹着厚厚的较为均匀的镀层,其中仍有些似球形的小颗粒。均匀的厚镀层的形成主要是与我们实施的化学镀的时间 30 min 有

关,若化学镀只进行 10~15 min,在碳管外表面不能形成均匀的镀层,而是表面粘接着许多球形的金属小颗粒,这是因为碳管表面的弯曲度太大,镀钴层容易生成球形颗粒^[7]。

图 2 是纯多壁碳纳米管和镀钴碳纳米管的 XRD 图。从图 2 看出,多壁碳管石墨化程度很高,四个衍射峰分别对应晶态石墨的 (002)、(100)、(101) 和 (004) 晶面,而镀钴后的碳纳米管未显示出任何石墨化和结晶态钴的衍射峰。这种现象与化学镀镍后表面形成非晶相的 NiP 镀层类似,在碳纳米管表面镀钴后也形成非晶态的 CoP 镀层。通过 VSM 进一步对碳管镀钴前后的室温磁性能进行研究,发现未镀钴的碳纳米管不显铁磁性,而镀钴后的碳纳米管却显示较强的铁磁性,初步证明图 1 (c) 中碳纳米管外表面镀上了磁性金属钴层。

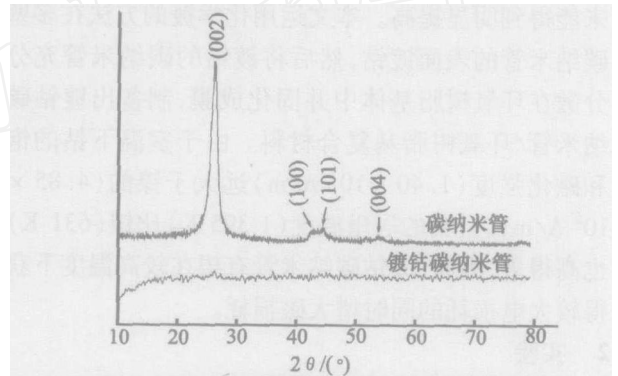


图 2 碳纳米管和镀钴碳纳米管的 XRD 图

Fig 2 XRD patterns of MWCN and Co-coated MWCN

图 3 给出了镀钴碳管在室温下的磁滞回线,图 3 显示其饱和磁化强度为 $106 \text{ Am}^2/\text{kg}$,矫顽力约 27.1 kA/m 。

由于复合材料的吸波性能与复合介质厚度、吸收剂含量、吸收剂本身的吸波性能以及基体的种类等多种因素有关,因此为了能对镀钴前后碳纳米管的吸波性能进行对比研究,我们制备的两个样品均为环氧树脂基膜,膜厚度均为 2.0 mm,碳纳米管在样品中的质量分数均为 1%,并且对所有膜表面均进行了相同的磨光处理。用数字化网络分析仪测得两个样品在 5~40 GHz 内的微波反射率与频率之间关系曲线(即 R-F 性能曲线),发现样品的吸收峰大多集中在 5~25 GHz 内,而且根据碳纳米管的本征手性模型和螺旋结构模型,也应产生毫米波段或

厘米波段的吸收^[5]。图4显示了两个样品在5~25 GHz内的R-F性能曲线。

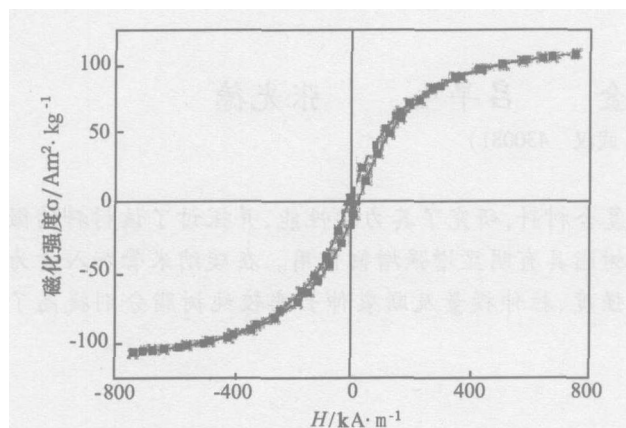


图3 镀钴碳纳米管在300 K下的磁滞回线

Fig 3 Hysteresis loop of Co-coated MWCN at temperature of 300 K

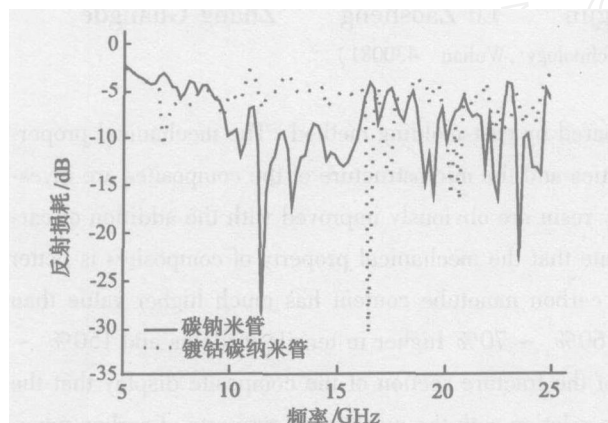


图4 碳纳米管和镀钴碳纳米管的微波R-F曲线

Fig 4 Microwave reflection-frequency curves of MWCN and Co-coated MWCN

图4中纯碳纳米管样品在11.4 GHz处吸收最强,其反射率的值为-28 dB,而镀钴碳纳米管样品的最大吸收峰位移到16.4 GHz处,其反射率的值增大为-30 dB,但其吸收频带并没有变宽。另外,位于19.0 GHz和19.4 GHz处的双峰也移动到20.2 GHz和20.6 GHz处,但它们的强度和吸收频带宽度均未改变。上述结果说明在碳纳米管外表面镀上金属钴,其吸收峰往高频方向移动,吸收强度略有增

加,但吸收频带没有宽化趋势。这种吸收峰往高频位移的现象在镀镍碳纳米管中也有发现^[4],可能是由于镀钴(镍)后碳纳米管复合材料的磁导率 μ' 提高,当吸波层厚度 d 不变时,复合材料在获得较大电损耗的同时,磁损耗(μ''/μ')增大。但本文中镀钴多壁碳纳米管的吸波性质与文献报道多壁碳纳米管表面镀镍后吸收峰值变小、吸收峰宽化的这些现象相差甚远,其中原因还在研究中。

4 结论

采用化学镀法在多壁碳纳米管表面镀上了非晶态金属钴层,然后将镀钴碳纳米管充分分散在环氧树脂基体中并固化成膜,制备出镀钴碳纳米管/环氧树脂基复合材料。碳纳米管表面镀上磁性金属钴后,其微波吸收峰往高频方向移动,吸收强度略有增加,但吸收频带没有宽化。该研究表明可以通过在碳纳米管表面镀上磁性金属层,来调节材料的综合吸波性能。

参考文献

- 1 方亮,龚宋州,吕建国. 雷达吸波材料的现状与展望. 武汉工业大学学报, 1999; 21(6): 21
- 2 钱海霞,熊惟皓. 纳米复合隐身材料的研究进展. 宇航材料工艺, 2002; 32(2): 8
- 3 于作龙,翟美臻. 碳纳米管的批量制备和应用. 中国高新技术企业, 2000; (3~4): 19
- 4 沈曾民,赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究. 新型炭材料, 2001; 16(1): 1
- 5 曹茂盛,高正娟,朱静. CNTs/Polyester复合材料的微波吸收特性研究. 材料工程, 2003; (2): 34
- 6 易国军,陈小华,蒋文忠等. 碳纳米管的表面改性与镍的包覆. 中国有色金属学报, 2004; 14(3): 479
- 7 Chen Xiaohua, Xia Jintong, Peng Jingcui et al. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating. Composites Science and Technology, 2000; 60: 301
- 8 Ebbesen T.W. Wetting, filling and decorating carbon nanotubes. J. Phys. Chem. Solids, 1996; 57: 951

(编辑 任涛)