



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103390479 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201210146205. 1

(22) 申请日 2012. 05. 07

(71) 申请人 杭州千石科技有限公司

地址 310019 浙江省杭州市江干区九环路
31-1 号 4 幢 308 室

(72) 发明人 姜力强 车声雷 乔梁 郑精武

(51) Int. Cl.

H01F 1/12 (2006. 01)

H01F 1/34 (2006. 01)

H05K 9/00 (2006. 01)

B01J 13/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高电磁屏蔽效能的无机复合微粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高电磁屏蔽效能的无机复合微粉及其制备方法,所述无机复合微粉由表层为W型铁氧体和内部为导电碳微球构成。该复合微粉在1K-30GHz的频率范围内,均具有高的电磁屏蔽效能。该复合微粉的制备方法是以前驱体葡萄糖作为碳的前驱体原料,利用水热和热处理相结合的工艺而制得。相比于传统的铁氧体和导电金属屏蔽材料,该发明的产品具有更广阔的频段屏蔽效能。

1. 一种具有高电磁屏蔽效能的无机复合微粉,在 1K-30GHz 的频率范围内,均具有高的电磁屏蔽效能。

2. 如权利要求 1 所述的复合微粉,其特征在于由表层为 W 型铁氧体和内部为导电碳微球构成。

3. 如权利要求 1 所述的复合微粉,其特征在于表层的 W 型铁氧体为 Zn_2 -W 型铁氧体。

4. 如权利要求 1 所述的复合微粉,其特征在于粒度为 0.5-10 μ m。

5. 如权利要求 1 所述的复合微粉,其特征在于由如下方法制备得到:以葡萄糖作为碳微球的前驱体原料,在水热反应釜中进行是水热反应,反应压力为 5-9MPa,反应温度为 150-200 $^{\circ}$ C,反应 0.5-1h 后,按照 Zn_2 -W 型铁氧体的化学组成,加入硝酸铁、氧化锌、碳酸锶等原料,继续在同样的温度和压力下进行水热反应,反应时间 1-3h,生成表面嵌合 Fe、Zn、Sr 的碳微球,再将该微球在 500-800 $^{\circ}$ C 下进行热处理,使其表面铁氧化物及内部石墨化,得到表面包裹有 Zn_2 -W 型铁氧体的导电碳复合微球。

6. 如权利要求 5 所述的复合微粉的制备方法,其中:葡萄糖、硝酸铁、氧化锌、碳酸锶的最优选质量比为:48.03 : 48.13 : 2.02 : 1.82。

7. 如权利要求 5 所述的复合微粉的制备方法,其中,水热反应条件优选为:7MPa, 180 $^{\circ}$ C, 1h, 3h。

8. 如权利要求 5 所述的复合微粉的制备方法,其中,热处理条件优选为:800 $^{\circ}$ C, 3h。

一种高电磁屏蔽效能的无机复合微粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有高电磁屏蔽吸收效能的无机复合微粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电力电子技术的发展及广泛应用,各种电子电气设备在工作时向外辐射出电磁波,每年辐射出的电磁能量以 7-14% 的速度递增,人们正越来越生活在电磁污染的环境中;另一方面,电子电气设备由于日趋数字化、高度集成化、信号电平小量化以满足其高速化、轻量化和小型化的要求,其运行时对外界电磁环境的敏感性增加,极易受外界电磁干扰而使其产生误动作,从而带来严重后果。因此,人们越来越重视电子产品的电磁兼容要求(EMC),由此产生的电磁屏蔽技术也得到了越来越广泛的应用。

[0003] 能够产生屏蔽作用的主要机制来自屏蔽材料对导线、电缆、元部件、电路或系统等外部的干扰电磁波和内部电磁波产生吸收作用(涡流损耗)、反射作用(电磁波在屏蔽体上的界面反射)和抵消作用(电磁感应在屏蔽层上产生反向电磁场,可抵消部分干扰电磁波),从而减弱电磁波的干扰。

[0004] 目前,常用的屏蔽方法有以下几种:(1)当干扰电磁场的频率较高时,利用低电阻率的金属材料中产生的涡流,形成对外来电磁波的抵消作用,从而达到屏蔽的效果。目前,已经应用的有铜系、镍系、银系材料作为电磁屏蔽材料的填料;(2)当干扰电磁波的频率较低时,要采用高导磁率的材料,从而使磁力线限制在屏蔽体内部,防止扩散到屏蔽的空间去,比如采用高磁导率金属材料或软磁铁氧体材料。(3)在某些场合下,如果要求对高频和低频电磁场都具有良好的屏蔽效果时,往往采用不同的金属材料组成多层屏蔽体,比如采用 Ag/Cu, Cu/石墨, Ag/SiO₂ 等。

[0005] 目前,铁氧体是一类非常重要的电磁波吸收材料,其电阻率比金属、合金磁性材料大,同时具有较高的介电性能,在高频时具有较高的磁导率,因此,在高频弱电领域应用非常广泛。铁氧体的吸波性能来源于亚铁磁性及介电性能,其相对磁导率和相对介电常数均呈复数形式,既能产生介电损耗又能产生磁损耗,因此具有良好微波性能。铁氧体分为尖晶石型、石榴石型和磁铅石型三种类型,都可以作为吸波材料,在磁铅石型铁氧体中,六角晶 M 型锶铁氧体是一类非常重要的电磁波吸收剂,其自然共振频率较高,在高频下不易产生趋肤电流,介电常数较小,可与其它吸波材料混合使用来对吸波涂层的电磁参数进行调节,然而,缺点是在制备时工艺难度较大,工艺的稍微变动就会对吸波性能产生影响,同时,要提高单一 M 型铁氧体的磁导率,难度也比较大。如果采用较高磁导率的铁磁性金属粉吸收剂,虽然其具有良好的温度稳定性和较高的饱和磁化强度 M_s ,但这些铁磁性金属粉吸收剂在微波频段下因受限于“趋肤效应”而粒度不能太大,并且要求分布均匀,体积分数不能过大,因此也限制其填充量的提高。M 型六角铁氧体作为磁性吸波材料的最大不足是饱和磁化强度低,因此,对其进行结构改性以提高其饱和磁化强度是磁性材料领域研究的重要方向,其中,通过掺入 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等,将其改变成 W 型是一种有效的方法。

[0006] 本发明的申请者考虑到电磁波在屏蔽层中的有效反射与吸收是达到最佳屏蔽效

果的本质,倘若材料本身同时具有反射屏蔽效能与吸收效能,同时,能够将反射与吸收有效连接起来,则可以预计,材料的整体屏蔽效能会大大提高。在长期对铁氧体磁性材料和水热法制备碳微球研究的基础上,通过控制制备工艺,在获得导电碳球形颗粒的表明合成 W 型铁氧体薄层,则可以透过该薄层的电磁波,未被吸收的电磁波进入颗粒内部后,遇到导电碳微粒,则产生涡流损耗并被反射回铁氧体薄层再次被吸收,由于其为球形颗粒,电磁波反射时的方向是随机的,这也更能够充分发挥表层铁氧体薄层的吸收作用,以此粉体颗粒制备的屏蔽材料,可以使电磁波多次反射与吸收,达到良好的吸波效果。由此构成了本发明的思路。

发明内容

[0007] 本发明目的在于提供一种无机复合粉体材料,该粉体材料具有高的电磁屏蔽性能和低的密度。为实现本发明目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种具有高屏蔽吸收功能和轻质的无机复合粉体材料,由表面层为 Zn_2 -W 型铁氧体,内核为导电碳微球复合构成。该粉体材料的颗粒粒度为 0.5-10 μm 。

[0009] 本发明所述高屏蔽吸收轻质微球粉体的制备方法如下:以葡萄糖作为碳微球的前驱体原料,在水热反应釜中进行是水热反应,反应压力为 5-9MPa,反应温度控制在 150-200 $^{\circ}C$,反应 0.5-1h 后,按照 Zn_2 -W 型铁氧体的化学组成,加入硝酸铁、氧化锌、碳酸锶等原料,继续在同样的温度和压力下进行水热反应,反应时间 1-3h,生成表面嵌合 Fe、Zn、Sr 的碳微球,再将该微球在 500-800 $^{\circ}C$ 温度下氮气保护气氛下进行热处理,使其表面铁氧体化及内部石墨化,得到表面包裹有 Zn_2 -W 型铁氧体的导电碳复合微球。

[0010] 优选的原料投料物质的量之比为:葡萄糖、硝酸铁、氧化锌、碳酸锶的质量比为 1 : 2.15 : 3.8 : 0.5 : 0.15 : 0.3。

[0011] 本发明与现有技术相比,其有益效果体现在:本发明采用水热法和低温热处理相结合的工艺,在内部导电碳微球的表面覆盖一层 W 型铁氧体,使该复合材料同时具有吸波效能和屏蔽效能,同时,由于该材料不合常规比重较大的导电导磁金属,因而具有轻质的优点。

附图说明

[0012] 图 1 显示了该无机复合微粉的微观形貌。

具体实施方式

[0013] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

实施例 1 ~ 15

[0014] 称取 1000g 葡萄糖,溶解在 1500g 水中,然后倒入水热反应釜中,在 5MPa、7MPa 和 9MPa 的反应压力和温度下,反应 0.5h、1h,然后打开反应釜,加入 1002g 硝酸铁、42g 氧化锌、38g 碳酸锶,然后在同样的压力和温度下分别反应 1h、2h、3h。将反应产物洗涤干燥后,于 500-800 $^{\circ}C$,氩气保护气氛下进行热处理 1h、2h 和 3h,得到表面含有 Zn_2 -W 型铁氧体内核为导电碳微球的无机球形粉体。

[0015] 为了测量所得粉体的屏蔽吸收性能,将该微粉颗粒加入硅橡胶(微粉颗粒所占质

量百分比为 60wt%) 中, 在 120°C 固化成平板状, 然后测量起屏蔽效能和密度。同时, 在 SEM 下观察该微粉的颗粒形貌及粒度。不同工艺条件下的电磁屏蔽性能如表所示。

表 1 水热反应条件与热处理工艺条件

	水热反应条件	热处理工艺条件
实施例 1	5MPa, 150°C, 0.5h, 1h	500°C, 3h
实施例 2	5MPa, 150°C, 0.5h, 2h	500°C, 3h
实施例 3	5MPa, 150°C, 0.5h, 3h	800°C, 1h
实施例 4	7MPa, 180°C, 0.5h, 1h	500°C, 3h
实施例 5	7MPa, 180°C, 0.5h, 2h	500°C, 3h
实施例 6	7MPa, 180°C, 0.5h, 3h	800°C, 1h
实施例 7	9MPa, 200°C, 0.5h, 1h	500°C, 3h
实施例 8	9MPa, 200°C, 0.5h, 2h	700°C, 3h
实施例 9	9MPa, 200°C, 0.5h, 3h	800°C, 3h
实施例 10	5MPa, 150°C, 1h, 1h	800°C, 3h
实施例 11	7MPa, 180°C, 1h, 1h	800°C, 3h
实施例 12	9MPa, 200°C, 1h, 1h	800°C, 3h
实施例 13	5MPa, 150°C, 1h, 3h	800°C, 3h
实施例 14	7MPa, 180°C, 1h, 3h	800°C, 3h
实施例 15	9MPa, 200°C, 1h, 3h	800°C, 3h

表 2 屏蔽材料的性能

	屏蔽效能 dB(1K-1GHz)	屏蔽效能 dB(1G-30GHz)	密度 g/cm ³	颗粒度 μm
实施例 1	>50	>30	2.11	0.5-3
实施例 2	>50	>31	2.12	0.5-3
实施例 3	>51	>30	2.10	0.5-3
实施例 4	>53	>32	2.14	0.5-3
实施例 5	>53	>32	2.11	1-3
实施例 6	>54	>32	2.11	1-4
实施例 7	>58	>34	2.12	1-4
实施例 8	>60	>34	2.12	1-4
实施例 9	>63	>35	2.13	1-5
实施例 10	>65	>37	2.12	1-5
实施例 11	>70	>41	2.13	3-6
实施例 12	>66	>36	2.14	3-7
实施例 13	>71	>39	2.14	4-7
实施例 14	>76	>46	2.11	5-9
实施例 15	>72	>41	2.11	5-10

[0016] 从表可以看出,合成粉体在 1K-1GHz 的频率范围内,屏蔽效能在 50dB 以上,最大在 76dB 以上。而在 1G-30GHz 的中高频范围内,屏蔽效能在 30dB 以上,最大在 46dB 以上,随着水热温度增大、时间延长、热处理温度提高,时间延长,复合粉体的颗粒度也逐渐增大,整个粒度分布区间在 0.5-10 μm。

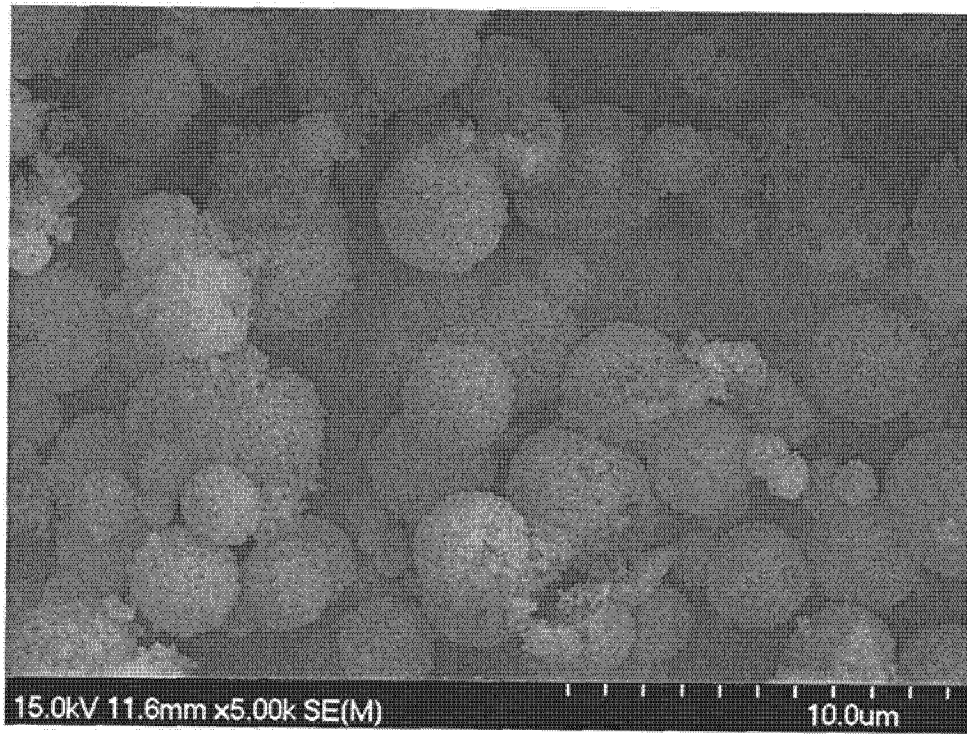


图 1