

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.116

# 无钯化学镀制备导电 Ni@Kevlar<sup>®</sup> 复合织物及其 电磁屏蔽性能

李敏娜<sup>1a</sup>, 张蕾蕾<sup>1a</sup>, 李晓琳<sup>1b</sup>, 王莎莎<sup>1b</sup>, 盛明杰<sup>2</sup>, 白瑞成<sup>1b</sup>, 邵勤思<sup>1a</sup>

(1. 上海大学 a. 理学院; b. 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 东南大学 机械工程学院, 南京 211189)

**摘要:** 采用高性能 Kevlar<sup>®</sup> 织物作为基体, 使用无刻蚀、无钯、无锡的“溶胀-银”方法进行活化, 通过化学镀工艺制备 Ni@Kevlar<sup>®</sup> 织物。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 观察织物表面及纤维截面的微观形貌, 探究不同时间下样品的质量增加率、增厚及面密度, 并利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和广角 X 射线衍射仪 (WXR) 测量表面成分及晶体结构, 采用四探针测试仪和综合物理性能测量系统 (PPMS) 测量电、磁性能。结果表明, 无刻蚀、无钯、无锡的“溶胀-银”活化处理能在织物表面产生大量的银催化靶点, 经化学镀后可得到具有良好导电性和铁磁性的纯镍镀层。同轴法屏蔽效能测试结果表明, Ni@Kevlar<sup>®</sup> 织物在低频波段 (0.1 MHz~1.5 GHz) 的屏蔽值最高达 70 dB, 能屏蔽 99.999 99% 的电磁波, 高频波段 (2~18 GHz) 达到 25 dB, 可满足生活生产的屏蔽需求。

**关键词:** Kevlar<sup>®</sup> 织物; 无钯; “溶胀-银”活化; 化学镀镍; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ342.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2023)09-078-14

## Electroconductive Ni@Kevlar<sup>®</sup> composite fabric prepared by palladium-free electroless plating and electromagnetic shielding properties

LI Minna<sup>1a</sup>, ZHANG Leilei<sup>1a</sup>, LI Xiaolin<sup>1b</sup>, WANG Shasha<sup>1b</sup>, SHENG Mingjie<sup>2</sup>,  
BAI Ruicheng<sup>1b</sup>, SHAO Qinsi<sup>1a</sup>

(1a. College of Science; 1b. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China; 2. College of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China)

**Abstract:** Ni@Kevlar<sup>®</sup> fabric was prepared by electroless plating process using high performance Kevlar<sup>®</sup> fabric as substrate and activated by etchant-free, palladium-free, and tin-free swelling-silver pretreatment. SEM and HRTEM were used to observe the morphology of the fabric and the cross section of the fiber. The mass gain, thickness and areal density of the samples at different plating time were investigated. The composition and structure of different Ni@Kevlar<sup>®</sup> fabrics were measured by EDS, XPS and WXR. The electrical and magnetic

收稿日期: 2022-03-01 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51803116, 21908142)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (51803116, 21908142).

作者简介: 李敏娜 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要从事功能材料研究, (E-mail)liminna@shu.edu.cn。

通信作者: 白瑞成, 男, 研究员, 主要从事复合材料研究, (E-mail)rcbai@shu.edu.cn; 邵勤思, 女, 助理研究员, 主要从事纤维、碳材料研究, (E-mail)qinsishao@shu.edu.cn。

properties of the materials were measured by four-probe tester and PPMS. Results showed that the exploitation of etchant-free, Pd-free, tin-free swelling-silver activation was very simple and efficient to fix massive silver seeds into the fiber matrix and facilitate the ensuing electroless Ni plating process with maintenance of the remarkable properties of the Kevlar® fabric, and exerted positive influence over the adhesion between the fiber matrix and the subsequent pure Ni nano-crystalline layer. Coaxial electromagnetic shielding test results demonstrated the excellent shielding effectiveness (up to 70 dB) at low-frequency band (0.1 MHz~1.5 GHz) and the fair shielding effectiveness (up to 25 dB) at high-frequency band (2~18 GHz), which could well meet the electromagnetic shielding needs of life and production.

**Keywords:** Kevlar® fabric; palladium-free; silver activation; electroless nickel plating; electromagnetic shielding

目前电磁辐射已成为继噪音、水和空气污染之后的第四大公共污染源<sup>[1]</sup>。电磁波影响人类和生物健康及敏感电气、电子设备的性能<sup>[2]</sup>。防止电磁辐射危害最简单、最有效的方法就是进行屏蔽。传统的电磁屏蔽材料主要由具有高强度、高导电性的耐腐蚀金属构成,但其韧性差、重量大,会在诸如可穿戴、便携式防护、航空航天等应用中受到限制,影响它的适用性和普及性<sup>[3]</sup>。因此,人们开发了导电的柔性复合织物材料。它们具有成本效益高、重量轻、柔韧性好、可加工性强等优点<sup>[4]</sup>,同时电磁屏蔽性能往往也能比肩传统的屏蔽材料<sup>[5]</sup>。

芳纶<sup>[6-8]</sup>在军事、防护装备和高端工业材料等领域有着广泛的应用<sup>[9-10]</sup>,是我国化纤工业“十三五”“十四五”发展指导意见中提出要达到国际先进水平的高性能纤维。导电芳纶兼具导电、质轻、高强、阻燃、柔软等诸多优势,是航空航天、军工通讯等特殊部门首选的电磁屏蔽材料。目前,杜邦已经开发出导电芳纶ARACON®产品并应用于同轴电缆等领域中,可减轻55%以上的重量,兼具优异的电磁屏蔽效能。鉴于其军事用途的敏感性,该产品技术保密且已经对国内禁运,而国内尚无可替代的产品,面临着需求旺、缺口大的现状,严重影响了一些军工项目的推动与进展。因此,研制导电芳纶对我国的国防、宇航事业及国家安全具有十分重要的社会效益。

制备导电芳纶的方法有很多种,其中化学镀技术作为一种环保型的表面处理方法,以其工艺简便、镀层均匀、能在非导体上沉积具有特殊功能的镀层等特点,已经成为导电芳纶的研究热点。常规化学镀要求在镀覆之前通过化学或物理方法对芳纶光滑表面进行粗化、敏化和活化处理<sup>[11]</sup>,预处理的好坏直接影响后续的施镀效果。粗化工艺会导致基体机械性能的急剧损失;敏化、活化处理是在镀件基底表面形成具有催化作用的金属靶点,促使后续化学镀自发进行。目前,活化处理应用最多的是氯化亚锡敏化-氯化钯活化的工艺,而钯(Pd)<sup>[12]</sup>价格昂贵,限制了该工艺的应用。

笔者以全对位芳纶Kevlar®织物作为基材,依次通过无刻蚀、无钯、无锡的“溶胀-银”活化处理及化学镀镍制备具有高电磁屏蔽性能的Ni@Kevlar®复合织物,采用多种测试方法对镀层的形貌、结构、成分进行表征,得出镀层是由纳米晶粒构成的高纯镍结构。同时对其电、磁、及电磁屏蔽性能进行研究,通过不同时间的镀覆及不同频段的屏蔽测试(0.1 MHz~1.5 GHz, 2~18 GHz),结果表明Ni@Kevlar®复合织物是以吸收为主的屏蔽机制,并在低频段内具有更为优秀的电磁屏蔽性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验织物采用由杜邦Kevlar®29的长丝纱(线密度220D)构成的机织平纹织物,其化学式见图1。使用国药化学试剂有限公司提供的分析纯级别的氢氧化钾、十二烷基硫酸钠、二甲亚砜、硝酸银、硼氢化钠、氨水、六水合硫酸镍、二甲氨基硼烷、一水合次磷酸钠和二水合柠檬酸三钠。

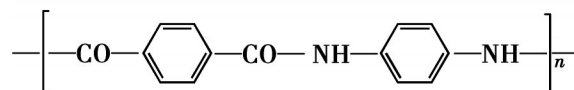


图1 全对位芳纶Kevlar®的结构式

Fig. 1 Structural formulas of aromatic Kevlar® fibers

## 1.2 实验仪器

使用的仪器见表1。

表1 本实验所用仪器型号和生产厂家

实验仪器名	仪器型号	生产厂家
电子分析天平	BSA224S-CW	Mettler Toledo 仪器有限公司
电子恒温水浴锅	HWS-24	上海一恒科学仪器有限公司
超声波清洗机	JP-020S	深圳洁盟清洗设备有限公司
加热磁力搅拌器	MS-H280-Pro	大龙兴创实验仪器股份公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海一恒科学仪器有限公司
真空烘箱	DZF-6030A	上海一恒科学仪器有限公司
超纯水器	GWB-1/super	北京普析通用仪器有限公司
pH计	S210-S	Mettler Toledo 仪器有限公司
矢量网络分析仪	R & S, ZNB20	ROHDE&SCHWARZ
拉伸试验机	MT10809	Deben

## 1.3 实验流程

图2为实验步骤流程图。包括超声除油、无钯活化、硼氢化钠还原、化学镀镍4个部分。具体的操作过程如下：

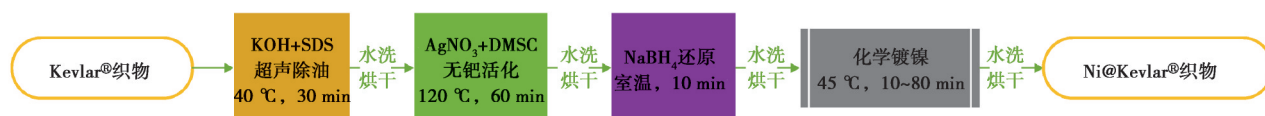


图2 实验流程图

Fig. 2 Experimental flow chart

1) 超声除油。将Kevlar®织物放入1.0 g/L氢氧化钾和1.0 g/L十二烷基硫酸钠的混合溶液,40 °C水浴超声清洗30 min,除去加工过程中的污垢和油迹,烘干备用;

2) 硝酸银活化。将除油后的织物浸入0.1 mol·L<sup>-1</sup>的硝酸银溶液中60 min,温度120 °C,取出后轻微漂洗;

3) 硼氢化钠还原。将活化、漂洗过的织物浸入质量分数0.3%的硼氢化钠溶液,室温下还原10 min,取出后洗净、烘干;

4) 化学镀镍。化学镀镍的配方及施镀条件见表2。将预处理后的织物浸入到上述溶液中并在45 °C下进行镀覆,洗涤、干燥得到复合织物。将镀覆时间为10、15、20、25、30、40、60、80 min的样品分别记为Ni 1、Ni 2、Ni 3、Ni 4、Ni 5、Ni 6、Ni 7和Ni 8。

表2 化学镀液成分及条件

成分	镀镍溶液
六水合硫酸镍	20 g/L
二水合柠檬酸三钠	30 g/L
一水合次磷酸钠	4 g/L
二甲氨基硼烷	1 g/L
十二烷基硫酸钠	5 mg/L
pH(使用氨水调节)	10.0
镀液温度	45 °C
镀覆时间	10~80 min
镀液体积	3 L
浴比	1:1 000

## 1.4 性能测试及表征

### 1.4.1 质量增加

称量化学镀织物,按以下公式计算金属质量增加率:

$$W = \left[ \frac{G_1 - G_0}{G_0} \right] \times 100\%,$$

式中: $W$ 为金属质量增加率; $G_0$ 、 $G_1$ 分别为镀覆前后的样品质量,g。

### 1.4.2 表面及截面形貌

采用捷克 Nova NanoSEM450 台式扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌。采用日本电子 JEOL 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析 Kevlar®织物预处理后的截面形貌。

### 1.4.3 成分

采用配备在扫描电子显微镜上的美国 Nova Nano 450 X 射线能谱(EDS)附件测量镀层织物表面成分,采用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱(XPS)测量 Ni@Kevlar®织物表面的元素,使用单色 Al K $\alpha$  X 射线源(1 486.7 eV)作为光源。

### 1.4.4 物相

采用 Smartlab 广角 X 射线衍射(WXRD)测定镀层晶体结构。

### 1.4.5 电阻

采用 RTS-9 四探针测试仪测定 Ni@Kevlar®织物的平面电阻,每个样品测试 10 个不同位置,取平均值。

### 1.4.6 磁性

采用美国 Quantum Design 公司的物理性能测量系统(PPMS)测试 Ni@Kevlar®织物的  $M-H$  曲线。

### 1.4.7 拉伸性能

采用 Deben 公司的拉伸试验机测量样品的拉伸强度,以纬向将 Kevlar®织物和 Ni 5 剪裁成 4 cm×1 cm 的长方形测量拉伸强度,每类样品测试 5 个求平均值。

### 1.4.8 弯曲测试

对样品进行反复弯折,测试 Ni@Kevlar®织物相对电阻( $R/R_0$ )的变化。

### 1.4.9 高温测试

选取 Ni 5 样品分别置于 100、200、300 °C 的真空烘箱内高温热处理 1 h,测试电阻( $R$ )及相对电阻( $R/R_0$ )的变化。

## 2 电磁屏蔽及表征

### 2.1 电磁屏蔽原理

当电磁射线通过介质时,射线会与介质的分子相互作用,这种现象一般可分为吸收、反射和内部多次反射 3 种机制。电磁屏蔽效能评估见表 3。根据定量分析,30 dB 的屏蔽值可以衰减 99.9% 的电磁辐射,被认为具有良好的屏蔽效能。商业应用所需电磁屏蔽效能的目标值约为 20 dB<sup>[13]</sup>。

表 3 电磁屏蔽效能与屏蔽效率的关系<sup>[14]</sup>

Table 3 Relationship between shielding effectiveness and shielding efficiency

屏蔽效能/dB	屏蔽效率/%
0	0
10	90
20	99
30	99.9
40	99.99
50	99.999
60	99.999 9
70	99.999 99

测量电磁屏蔽有很多种方法,本文选取同轴传输线测试,因为它适合测量小型、扁平 and 薄的导电样品。测量装置外壳如图3,是由一个发射器 $P_1$ 和一个接收器 $P_2$ 构成,将圆环形的样品放置在两端呈锥形的同轴电池中心,通过 $S$ 参数分析透过屏蔽材料的屏蔽效能(SE)。发射器内部结构如图4,电磁波由端口1进入,通过端口2输出记录为 $S_{21}$ ,电磁波由端口2进入,通过端口1输出记录为 $S_{12}$ ,电磁波由端口2进入,通过端口2输出记录为 $S_{22}$ ,电磁波由端口1进入,通过端口1输出记录为 $S_{11}$ ;由于同轴矢量网络分析仪是完全对称的设备,所以测试所得 $|S_{11}|=|S_{22}|$ , $|S_{12}|=|S_{21}|$ 。低频区测试样品尺寸为内径12.00 mm、外径115.00 mm的同心环,高频区测试样品尺寸为内径3.04 mm、外径7.00 mm的同心环。

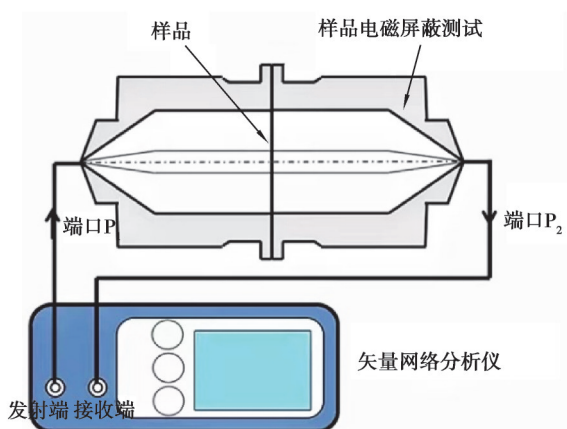


图3 同轴传输矢量网络分析仪示意图

Fig. 3 Schematic diagram of coaxial transmission vector network analyzer

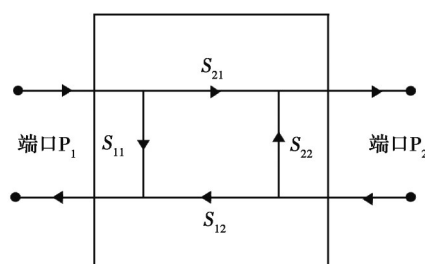


图4 矢量网络分析仪发射器内部结构图

Fig. 4 The internal structure of vector network analyzer transmitter

## 2.2 同轴法电磁屏蔽相关计算

对Ni@Kevlar<sup>®</sup>样品在0.1 MHz~1.5 GHz(遵循ASTM D4935-1999标准)和2~18 GHz频段下进行了电磁屏蔽测试。由散射参数 $S_{11}$ 和 $S_{21}$ 计算微波吸收系数( $SE_A$ )、微波反射系数( $SE_R$ )和微波传输系数( $SE_T$ ),公式如下<sup>[15-17]</sup>:

$$R=|S_{11}|^2=|S_{22}|^2, \quad (1)$$

$$T=|S_{21}|^2=|S_{12}|^2, \quad (2)$$

$$SE_A=10\log\left(\frac{1-R}{T}\right), \quad (3)$$

$$SE_T=10\log\left(\frac{1}{1-R}\right). \quad (4)$$

电磁干扰的屏蔽性能是通过屏蔽效能来评估的,屏蔽效能以分贝(dB)表示。更高的分贝意味着更好的电磁干扰屏蔽性能。

$$SE_{Total}=SE_A+SE_T+SE_M. \quad (5)$$

当 $SE_{Total}$ 大于15 dB时,可忽略 $SE_M$ 。

$$SE_{Total}=SE_A+SE_T. \quad (6)$$

有效吸收效率 $A_{eff}$ 可由下式计算:

$$A_{eff}=\frac{(1-R-T)}{1-R}. \quad (7)$$

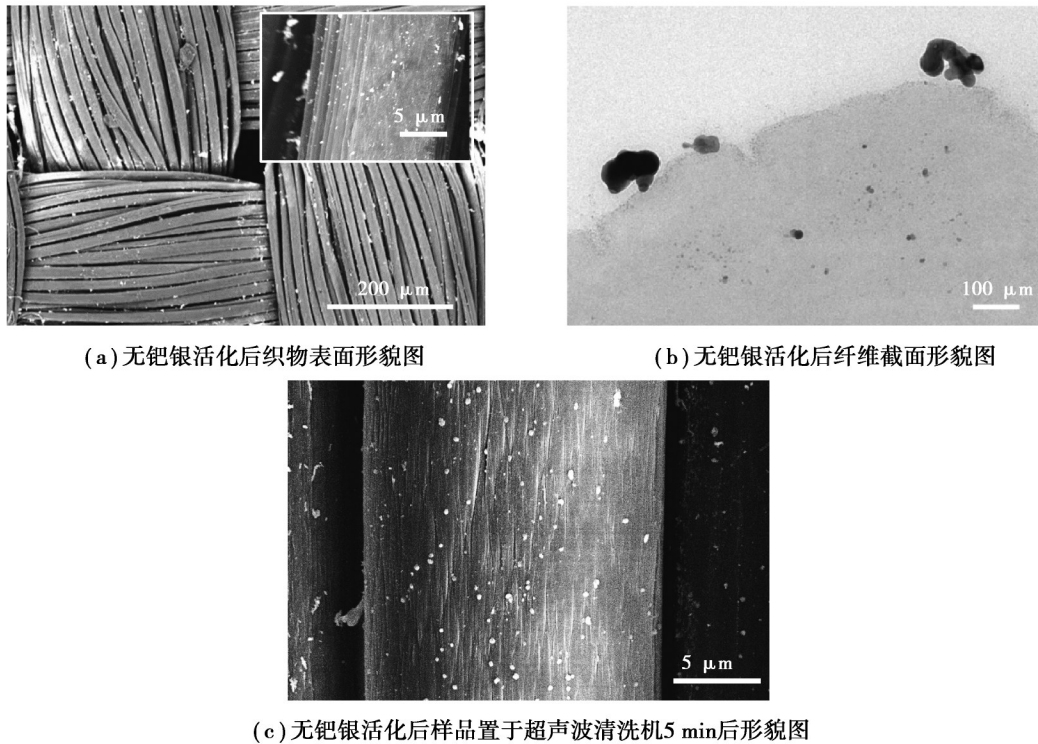
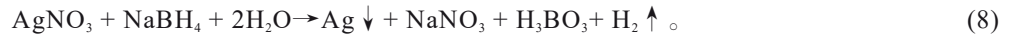
## 3 结果与讨论

### 3.1 无刻蚀、无钯、无锡的“溶胀-银”活化

采用无刻蚀、无钯、无锡的活化策略,利用“溶胀-银”技术将大量的 $Ag^+$ 离子吸附在基体上, $NaBH_4$ 处理将



Ag<sup>+</sup>原位还原为Ag纳米颗粒。通过图5(a)的SEM图可以看到活化后织物表面形成大量的Ag纳米颗粒,由图5(b)可发现Ag纳米颗粒牢牢嵌入到纤维内部。图5(c)为活化后样品置于超声波清洗机处理5 min后的形貌,从图中依旧能看到较多银颗粒,说明选择无钯银活化方法得到的银纳米颗粒能原位长在纤维表面,很难掉落,附着力比较强。该方法没有复杂的程序及昂贵的成本,得到大量可以作为形核中心和铆接点的银纳米颗粒,在保持芳纶机械性能前提下有效促进后续化学镀的进行,保证镀层和基底的结合牢度。银靶点形成的反应方程式见公式8。



(a) 无钯银活化后织物表面形貌图

(b) 无钯银活化后纤维截面形貌图

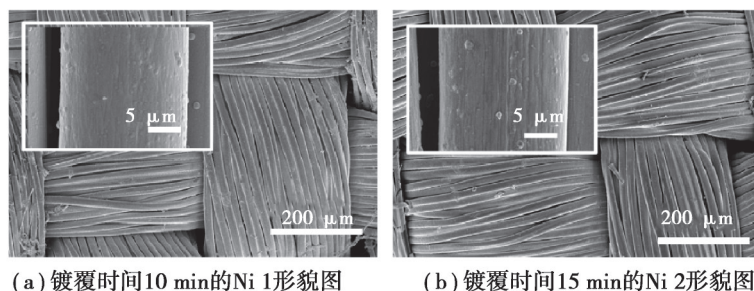
(c) 无钯银活化后样品置于超声波清洗机5 min后形貌图

图5 无钯银活化后织物的形貌图

Fig. 5 The morphology of palladium-free silver activated fabric

### 3.2 镀镍织物形貌、成分及结构分析

图6为无钯银活化的芳纶织物在镀液中开展不同时间化学镀后的SEM图,对应镀覆时间为10、15、20、25、30、40、60、80 min。沉积10 min(图6(a))时,基体表面挂有细小颗粒,时间短暂未能沉积完整的薄镀层,但这些颗粒会作为后续沉积的形核中心;沉积至20 min(图6(b))时,基体表面已经被镀层完全覆盖,同时表面颗粒有所长大,镀层变得较为致密;镀覆前30 min(图6(a)~(d)),镀层沿着纤维轴向生长形成网状纹理;随着时间的延长(图6(e)~(h)),网状纹理逐渐消失,表面较为光滑平整。选取Ni 5样品(图6(e))进行EDS成分分析,其中金属镍纯度较高,未出现磷成分,表明制备了一种不含磷的镍镀层复合织物。由于能谱无法有效识别原子序数小于C的样品,所以无法判定镀层中是否有B的存在。



(a) 镀覆时间10 min的Ni 1形貌图

(b) 镀覆时间15 min的Ni 2形貌图

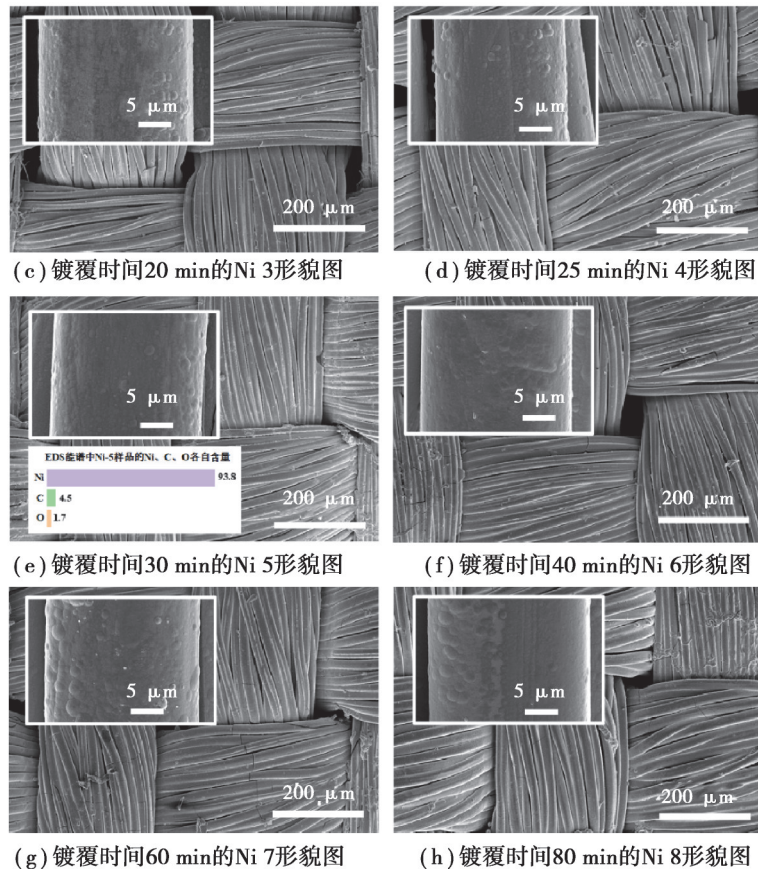
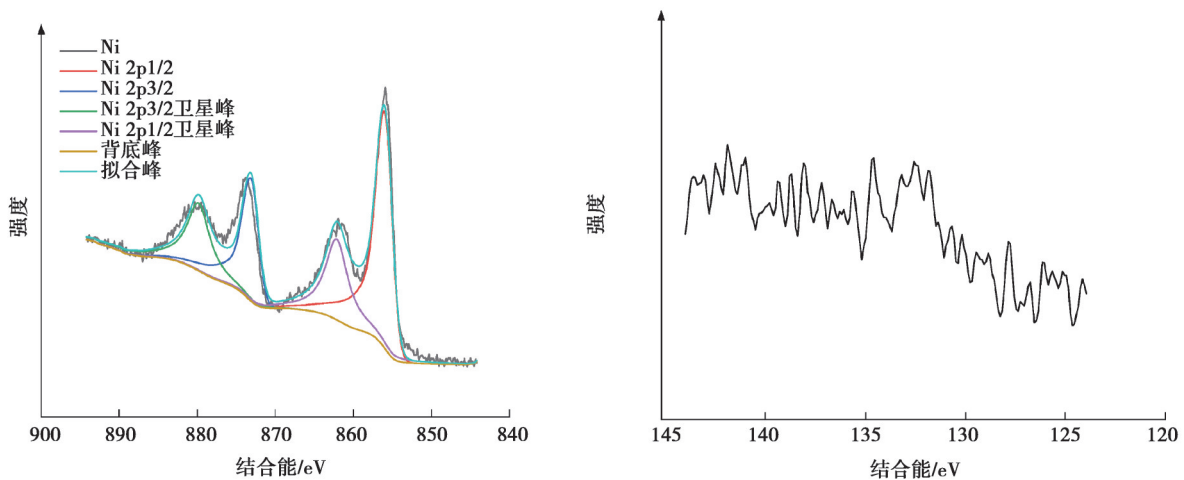


图6 不同时间镀覆下的Ni@Kevlar<sup>®</sup>织物SEM图(内部为大倍率下单根纤维图)

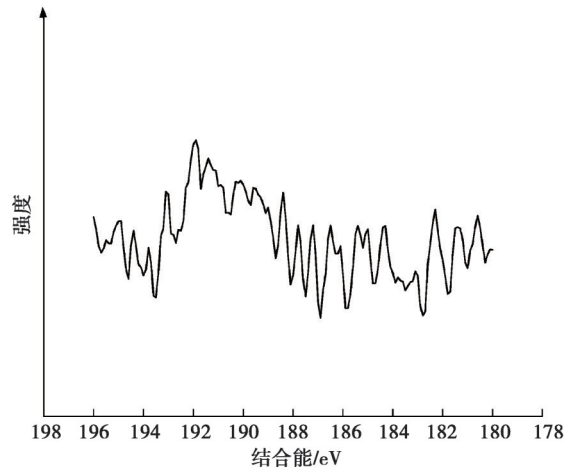
Fig. 6 SEM images of Ni@Kevlar<sup>®</sup> fabrics plated at different time (inside is single fiber with larger multiplication)

采用XPS进一步进行镀层表面的元素分析。图7(a)~(c)为Ni、P、B三个元素在各自特征峰区域的窄扫图谱,在Ni元素的图谱中,855.7 eV和873.8 eV处分别是NiO的 $2p^{3/2}$ 峰和 $2p^{1/2}$ 峰,861.5 eV和879.7 eV处分别是NiO的 $2p^{3/2}$ 和 $2p^{1/2}$ 所对应的卫星峰。具体分峰和含量数据见表4。由于XPS反映的是样品表面3~5 nm的信息,可以判定镍镀层表面已经全部被氧化,这应该是由于后续的存放中,活泼的镍镀层表面接触到空气从而被氧化。结合EDS数据可以确定镀层表面没有P和B的存在,这证明本配方可制备高纯镍镀层。



(a) Ni 2p元素窄扫及分峰图谱

(b) P 2p元素窄扫图谱



(c) B 1s 元素窄扫图谱

图 7 镀 Ni@Kevlar® 织物的 XPS 图谱

Fig. 7 High resolution XPS spectra of Ni@Kevlar® fabric

表 4 Ni、P 和 B 的峰值分配和权重百分比

Table 4 Peak assignments and weight percentages of Ni, P and B

元素	峰值信息	结合能/eV	权重百分比/%
Ni	NiO, 2p <sup>3/2</sup>	855.7	100
	NiO, 2p <sup>1/2</sup>	873.8	
	NiO, 2p <sup>3/2</sup> 卫星峰	861.5	
	NiO, 2p <sup>1/2</sup> 卫星峰	879.7	
P	P, 2p <sup>3/2</sup>	129.5	0
B	B, 1s	187.3	0
	B, BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , 1s	191.0	

图 8 为 Ni@Kevlar® 织物在不同化学镀时间下的 WXR D 谱图。在  $2\theta=44.83^\circ, 52.23^\circ, 76.81^\circ, 93.22^\circ$  处出现尖锐的衍射峰, 分别对应金属镍的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面 (参考 JCPDS Card No. 03-1051), 氧化镍只存在于表层且含量低而未被检测到。由于纳米颗粒的小尺寸效应, 镍镀层的衍射峰均有不同程度的宽化。随着沉积时间的延长, 镍镀层的衍射峰越来越尖锐, 半高宽逐渐缩小, 晶粒不断长大, 镍镀层的结晶结构越来越完善。在  $2\theta=20.79^\circ$  和  $22.84^\circ$  处有 2 个强衍射峰, 这归因于基酰胺键 (—CO—NH—) 在 Kevlar® 纤维分子中的有序排列 (JCPDS Card No. 48-2146)。在  $2\theta=38.2^\circ$  和  $64.6^\circ$  中出现的衍射峰对应着 Ag 的 (111)、(220) 晶面 (JCPDS Card No. 87-0720), 归因于“溶胀—银”预处理后在织物表面形成的大量的银纳米颗粒<sup>[18]</sup>, 基于形成的银靶点比较多, 即使化学镀镍层也无法完全掩盖银的信息。

### 3.3 镀镍织物质量增加、增厚及其电磁学性能分析

浴比一致情况下, 不同镀覆时间织物的质量增加率、厚度及镍镀层的面密度数据见表 5。可以看出, 前 30 min 质量增加较快, 因为一开始织物表面具有催化性的金属银靶点很多, 化学镀反应速度快, 相应厚度增

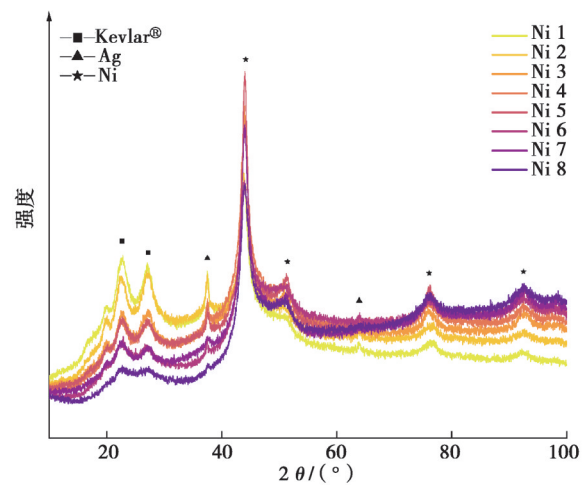


图 8 镀 Ni@Kevlar® 织物在不同镀覆时间下的 WXR D

Fig. 8 WXR D patterns of Ni@Kevlar® fabrics at different time



长也快;虽然为了确保达到充分的镀覆,镀液中有效成分的质量相较于织物的质量是过量的,但进行到30 min之后,表面已被金属镍全部覆盖,平滑完整的镍镀层自催化效果和银颗粒相比较弱,可以看到质量增加趋势缓慢,同时厚度的数据也能反映其沉积情况。图9为不同镀覆时间下Ni@Kevlar®织物的实物图,可以看到原始Kevlar®织物呈现金黄色。10 min时还能看到浅黄色Kevlar®基底,随着时间的延长样品表面逐渐被金属覆盖,20 min时可以明显看到金属镍全部覆盖织物,形成轻薄但完整的镀层,呈现灰棕色光泽。当然镀覆时间不断增加,灰棕色金属光泽愈发明显。最后当表面的金属镀层达到一定厚度时,颜色则无明显变化。

表5 镀覆不同时间下样品的质量增加率、厚度及面密度

样品名称	质量增加率/%	厚度/mm	面密度/(g·cm <sup>-2</sup> )
Ni 1	27.83	0.22	0.004 60
Ni 2	40.15	0.24	0.006 12
Ni 3	54.47	0.27	0.008 48
Ni 4	60.77	0.28	0.009 62
Ni 5	85.80	0.33	0.014 30
Ni 6	93.40	0.36	0.015 60
Ni 7	136.87	0.46	0.021 90
Ni 8	150.01	0.48	0.024 40

不同镀覆时间的样品表面电阻测量见图10,可以看到Ni@Kevlar®织物的表面电阻在前20 min内显著降低,这是由于短时间的镀覆,织物表面镀层晶体结构不够完整,镀层也比较薄。结合SEM图也可以发现,在镀覆20 min时,镍镀层刚刚完全覆盖纤维表面,此时镀层较薄,沉积颗粒比较小。此后随着反应时间增加,织物表面镍沉积变得逐渐完整并具有一定的厚度,后续电阻下降逐渐平缓。

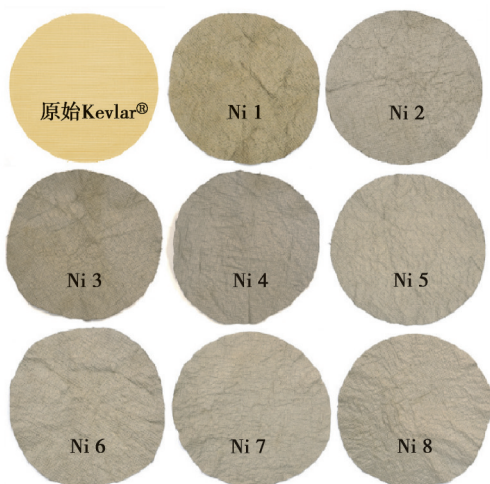


图9 不同镀覆时间下Ni@Kevlar®织物的样品实物图

Fig. 9 Diagrams of Ni@Kevlar® fabric samples at different plating time

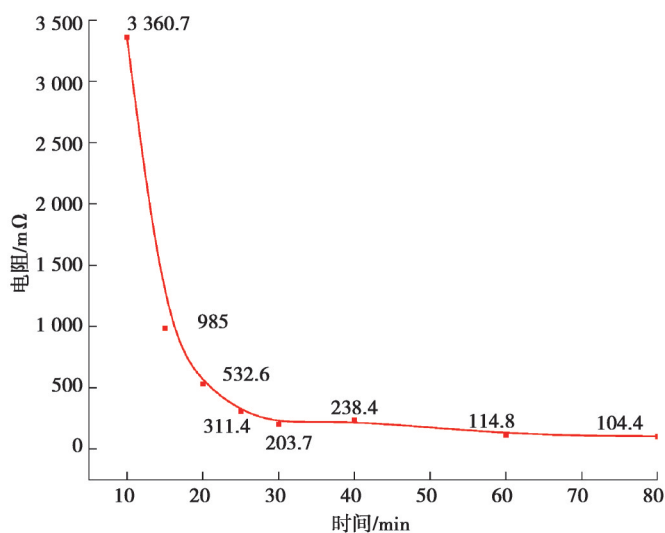


图10 化学镀时间对织物表面电阻的影响

Fig. 10 Effect of electroless plating time on surface resistance of fabric

为了获得并比较复合织物的磁性能,在300 K(26.85 °C),-40~40 T条件下测量了Ni@Kevlar®织物在不同镀覆时间下的M-H曲线。磁参数包括饱和磁化强度( $M_s$ )和矫顽力( $H_c$ )<sup>[19]</sup>。如图11所示,织物具有可逆的饱和铁磁行为,这归因于金属镍本身的性能。不同涂层厚度的Ni@Kevlar®织物的滞后回线近似为S形,时间延长S形趋势明显。其中Ni 8样品 $M_s$ 达到14.54 A·m<sup>2</sup>/kg,性能最好。因此,纯镍镀层可以赋予复合织物优异的铁磁性能,具有磁损能力来屏蔽电磁干扰。

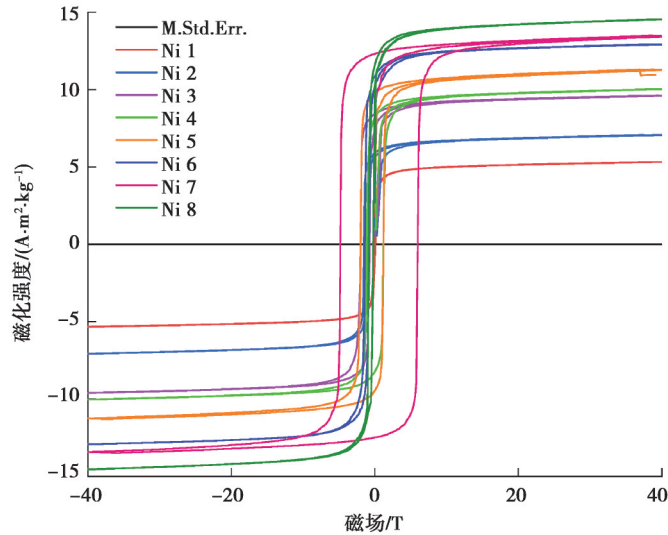


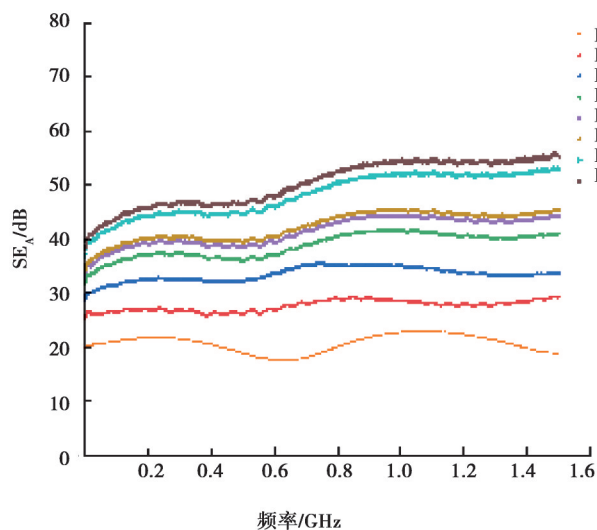
图 11 300 K 时 Ni@Kevlar<sup>®</sup>织物的  $M-H$  曲线

Fig. 11  $M-H$  curve of the Ni@Kevlar<sup>®</sup> fabrics at 300 K

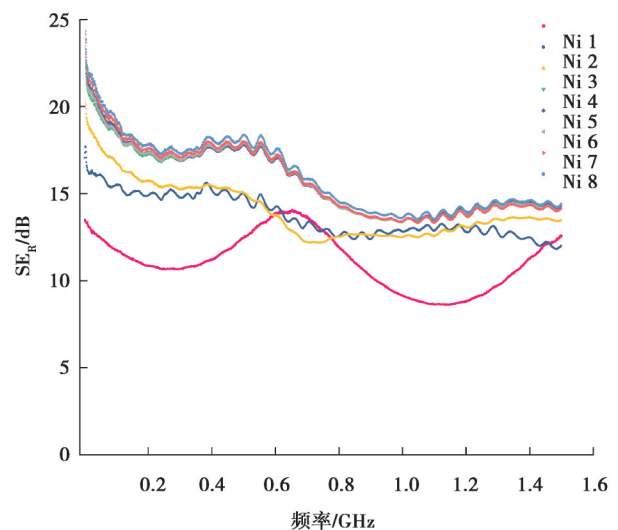
### 3.4 镀镍织物电磁屏蔽性能分析

#### 3.4.1 低频 EMI

基于 ASTM D 4935-1999,研究了样品在 0.1 MHz~1.5 GHz 电磁波段的屏蔽效能。图 12 为不同镀覆时间的 Ni@Kevlar<sup>®</sup>织物在该波段内的电磁屏蔽效能图。图 12(a)~(c)分别为 8 个样品的  $SE_R$ 、 $SE_A$  和  $SE_{Total}$  值。从图 12(c)中可以清楚地看到所有样品的  $SE_{Total}$  都大于 15 dB,因此,  $SE_M$  可忽略。在测试频段内,每个样品的  $SE_{Total}$  基本保持恒定。在较短的镀覆时间(10 min)下,其  $SE_{Total}$  值约为 31 dB,能对 99.9% 的电磁波表现出良好的屏蔽效果。时间增加到 30 min,由于更完整的镍金属涂层、较低的表面电导率和更好的磁导率,样品在整个  $SE_{Total}$  测试值约 57 dB,此时屏蔽效能高达 99.999%,远高于普通商业需求<sup>[13]</sup>。随着化学镀时间增加,镀镍织物表面形成了稳定致密的 Ni 镀层,使  $SE_{Total}$  值和  $SE_A$  值持续增加,  $SE_{Total}$  值最终增加到 70 dB (此时镀覆时间为 80 min)。为了更细致地说明制备的镀镍金属涂层复合材料对电磁波的屏蔽机制,计算了样品在不同波段下的  $SE_A/SE_{Total}$ 、 $SE_R/SE_{Total}$  和吸收效率 ( $A_{eff}$ ),如图 12(d)所示,被吸收和衰减的电磁波明显高于被反射阻挡的电磁波。这些结果进一步证实了 Ni@Kevlar<sup>®</sup>具有吸收主导的屏蔽机制,从而减轻了二次辐射。



(a) 对电磁波的  $SE_A$  曲线



(b) 对电磁波的  $SE_R$  曲线

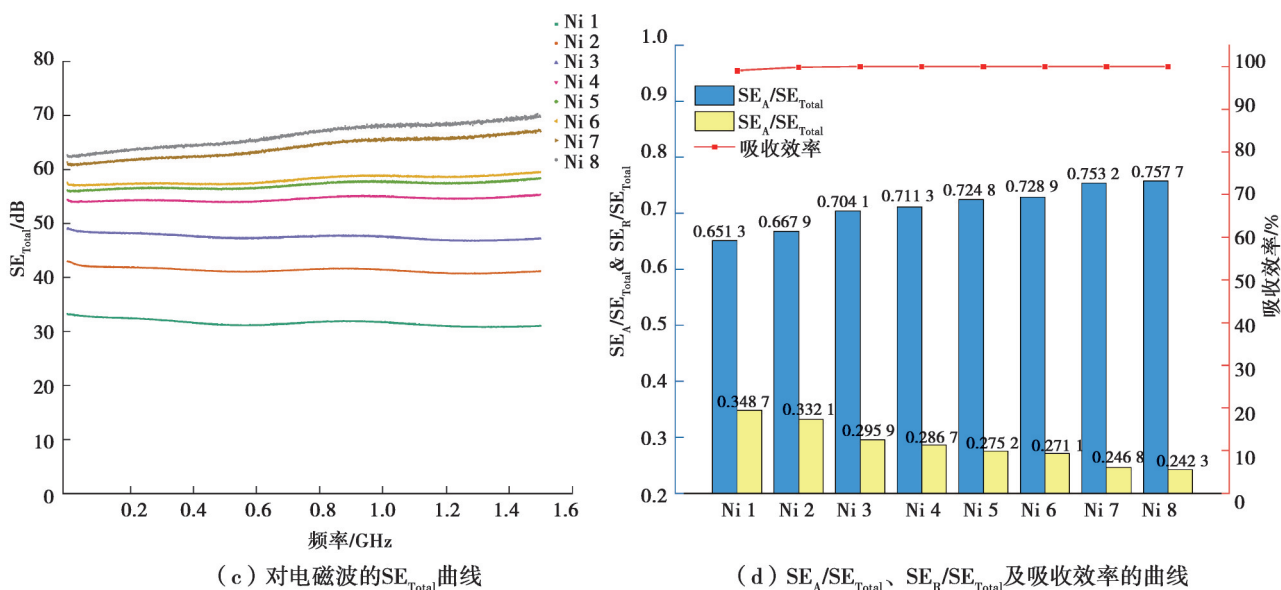
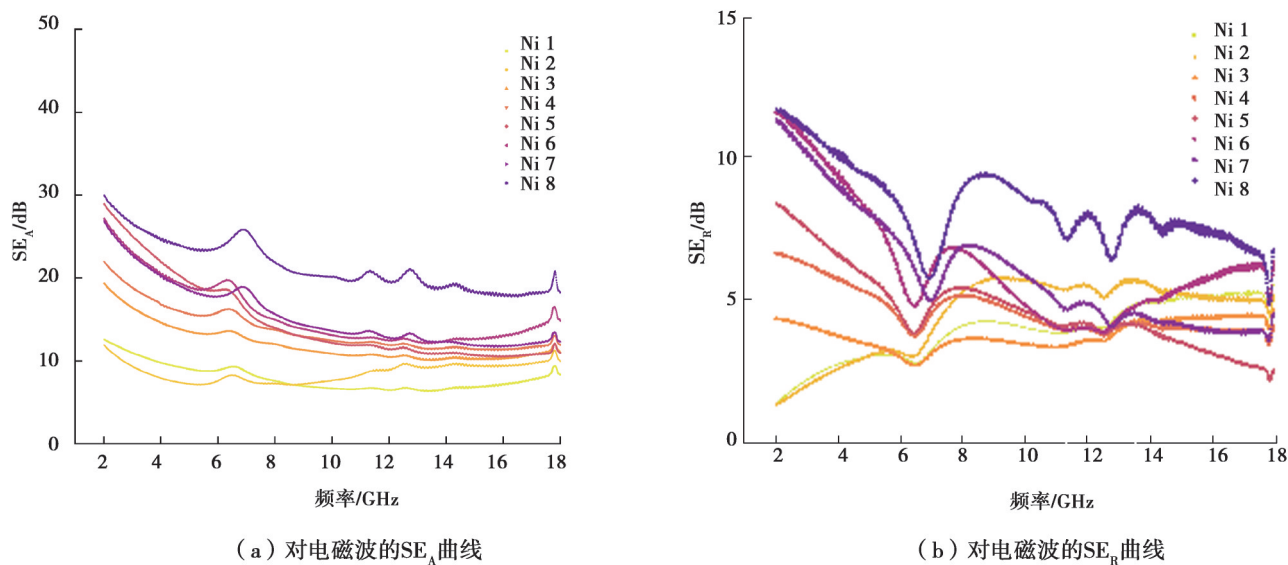


图 12 不同化学镀时间下 Ni@Kevlar® 织物在 0.1 MHz~1.5 GHz 频段下对电磁波的屏蔽效果

Fig. 12 Shielding effect of Ni@Kevlar® fabric on electromagnetic wave in 0.1MHz~1.5 GHz band under different electroless plating time

### 3.4.2 高频 EMI

目前各类文献主要报道低频下的电磁屏蔽效应,对高频下的研究较少。这里,对 Ni@Kevlar® 样品开展高频波段(2~18 GHz)的同轴电磁屏蔽测试如图 13。从整体来看,该材料屏蔽机制是以吸收主导,在高电磁波段呈下降趋势,最终屏蔽值约为 15~25 dB,可屏蔽 90%~99% 的电磁波。Ni@Kevlar® 在低频频段表现出极好的屏蔽效果,而在高频频段的屏蔽效果有所降低。



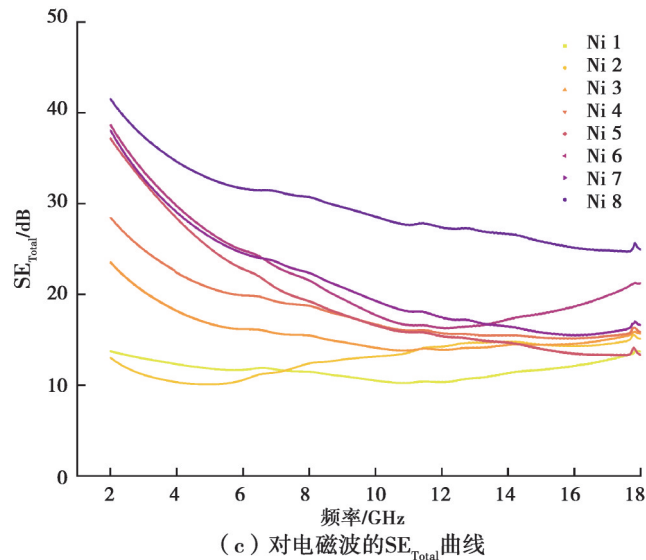


图13 不同化学镀时间下Ni@Kevlar®织物在2~18GHz频段下对电磁波的屏蔽效果

Fig. 13 Shielding effect of Ni@Kevlar® fabric on electromagnetic wave in 2~18GHz band under different electroless plating time

### 3.4.3 屏蔽机理分析

首先,当入射电磁波击中具有导电磁性的Ni@Kevlar®织物的表面时,由于空间与有高度定向导电网络金属膜涂层之间存在阻抗失配,少量微波直接被致密的金属涂层反射。然后,金属涂层表面产生的微电流会与入射点电磁波产生欧姆损耗和磁损耗,导致电磁波的能量下降。接着剩余电磁波进入内部重叠的纤维层结构,交错的复合织物纤维搭接结构可以增强镍与Kevlar®基底之间的多次散射<sup>[20]</sup>和吸收,大大增强了电磁波的能量传递,造成更多的吸收衰减。电磁波在导电织物中不断反射、散射并被捕获吸收,微波很难从织物内部逸出,直到纤维表面和金属涂层的内部衰减密度消散。最终,只有小部分的电磁微波透过屏蔽层。

### 3.5 力学及耐受性能

图14对比了原始Kevlar®和化学镀后复合织物的拉伸强度。选取Ni 5(质量增加85.80%)样品作为参考,以纬向将原始织物和Ni 5剪裁成4 cm×1 cm的长方形测量拉伸强度,每类样品测试5个求平均值。可以看到原始Kevlar®具有极高的机械强度,拉伸强度为94.04 MPa。经过化学镀处理后获得的Ni 5复合织物的机械强度为88.97 MPa,下降幅度约6%。这是由于镀镍溶液呈现碱性,在镀覆过程中对织物的高分子结构有所破坏,但总体来说,制备后的复合织物仍保持良好的机械性能,同时具有很好的电磁屏蔽性能,可以实现航空、航天及民用需求。

为了测试金属化后芳纶织物的耐受性,我们对镀覆30 min下的样品Ni 5(质量增加85.80%)进行弯折,测试反复弯曲相对电阻( $R/R_0$ )的变化如图15(a)所示。图中电阻随着弯折次数增加略微增大,但整体来说电阻值变化不明显。测量原始Kevlar®织物在氮气中的热重曲线可以了解,氮气气氛下,织物在相对较高的温度(400 °C以上)进行分解。选取镀覆30 min下的Ni 5样品(质量增加85.80%),分别置于100、200、300 °C的真空烘箱内高温热处理1 h。不同热处理后电阻及相对电阻变化如图15(b)所示,金属镀层的晶体结构在热处理后变得更加完善,电阻略有降低。由于电磁屏蔽性能与导电性紧密相关,而样品的导电性受高温影响较小,因此,可以推断样品在高温处理后电磁屏蔽性能不会出现严重下滑。



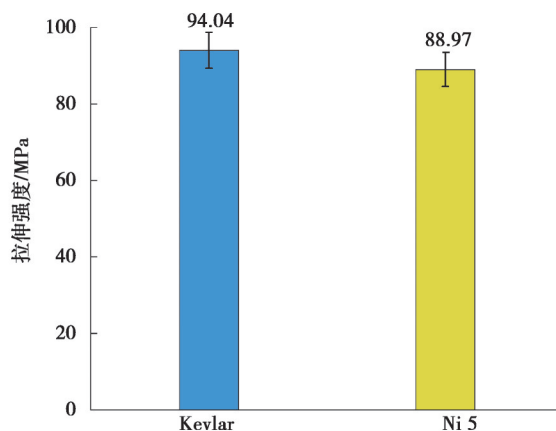
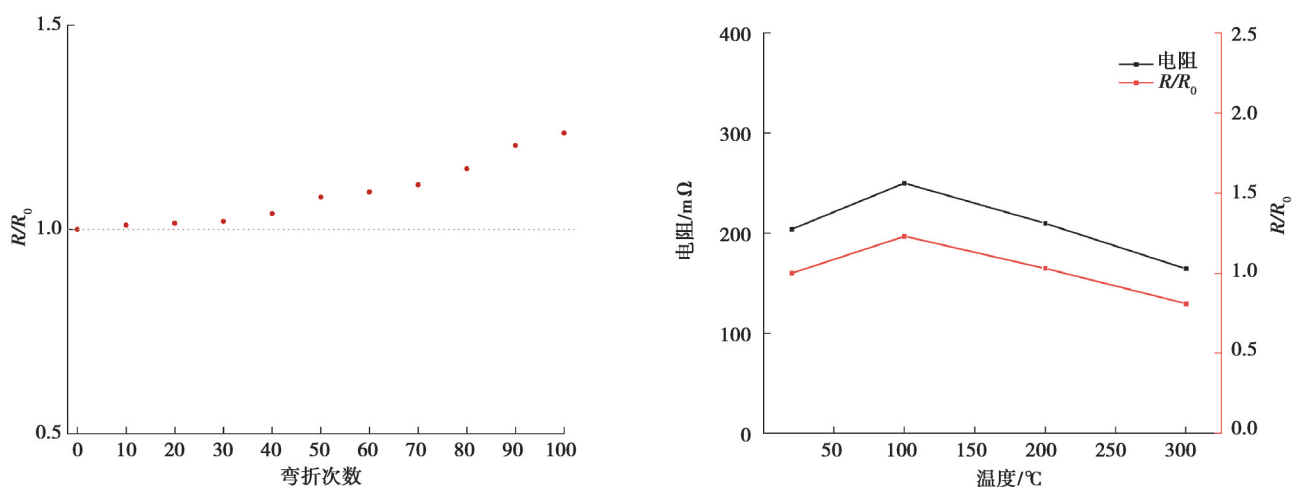


图14 Kevlar®织物和Ni 5织物的拉伸强度

Fig. 14 Tensile strength of Kevlar® fabric and Ni 5 fabric



(a) Ni 5 样品反复弯折处理后相对电阻的变化图

(b) 高温热处理后织物的表面电阻及相对电阻

图15 织物表面电阻测试

Fig. 15 The diagram of fabric surface resistance

## 4 结论

得出了一套完整的无刻蚀、无钯、无锡的“溶胀-银”化学镀高纯镍 Kevlar® 的制备工艺,通过多种测试对预处理及化学镀后的材料进行了表征。同时研究了时间作为变量,各种性能随之变化的定量变化情况,得出的结论如下:

1)通过对 Kevlar® 织物进行无钯“溶胀-银”预处理,具备催化性的银粒子能致密牢固地附着在织物表面,不仅高效完成后续化学镀步骤,还能大大降低实验成本;

2)化学镀后获得的 Ni@Kevlar® 织物表面被完整的金属镍搭接,EDS 数据结合 XPS 分析计算出磷、硼含量为 0,表明该化学镀配方稳定可靠;

3)研究时间变量对镀层结晶结构、质量增加、厚度及电、磁性能的影响,各性能随着时间变化呈现正反馈趋势。30 min 后沉积速度逐渐减慢,但由于溶液处于过量状态,镀层会继续缓慢沉积,结构继续完善,80 min 的导电、磁导率最佳;

4)利用同轴电磁屏蔽测试法对 Ni@Kevlar® 织物在不同频段下进行电磁屏蔽测试,结果表明,低频波段(0.1 MHz~1.5 GHz)材料的电磁屏蔽趋势平稳,屏蔽效能最高达 70 dB,能屏蔽 99.999 99% 的电磁波;高频波段(2~18 GHz)屏蔽呈现下降的趋势,但总体屏蔽效能也能达到 25 dB,可以满足生活生产的需求;

5)化学镀后获得的Ni@Kevlar®织物具有良好的耐受性,多次弯折及高温处理后导电性变化不明显。良好的机械性能及电磁屏蔽性能,可以实现航空、航天及民用需求。

### 参考文献

- [ 1 ] Oh H J, Dao V D, Choi H S. Electromagnetic shielding effectiveness of a thin silver layer deposited onto PET film via atmospheric pressure plasma reduction[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 7-15.
- [ 2 ] Liu C Y, Kang Z X. Facile fabrication of conductive silver films on carbon fiber fabrics via two components spray deposition technique for electromagnetic interference shielding[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 1245-1252.
- [ 3 ] 杨晓军,封波,杨志民,等.多层金属材料对高能电子的屏蔽效果分析-MULASSIS程序的应用[J].稀有金属,2007,31(4): 481-485.  
Yang X J, Feng B, Yang Z M, et al. Radiation shielding effects simulation of multi-layered metal sheets for high energy electrons-applications of MULASSIS software[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(4): 481-485. (in Chinese)
- [ 4 ] Wang H M, Wang H M, Wang Y L, et al. Laser writing of Janus graphene/Kevlar textile for intelligent protective clothing[J]. ACS Nano, 2020, 14(3): 3219-3226.
- [ 5 ] Lin Z I, Lou C W, Pan Y J, et al. Conductive fabrics made of polypropylene/multi-walled carbon nanotube coated polyester yarns: mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Composites Science and Technology, 2017, 141: 74-82.
- [ 6 ] Tang J B, Zhang X, Wang J, et al. Achieving flexible and durable electromagnetic interference shielding fabric through lightweight and mechanically strong aramid fiber wrapped in highly conductive multilayer metal[J]. Applied Surface Science, 2021, 565: 150577.
- [ 7 ] Lu Z Q, Jia F F, Zhuo L H, et al. Micro-porous MXene/Aramid nanofibers hybrid aerogel with reversible compression and efficient EMI shielding performance[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 217: 108853.
- [ 8 ] Kwon D J, Kwon I J, Milam-Guerrero J, et al. Aramid nanofiber-reinforced multilayer electromagnetic-interference (EMI) shielding composites with high interfacial durability[J]. Materials & Design, 2022, 215: 110452.
- [ 9 ] 万雷,吴文静,吕佳滨,等.我国对位芳纶产业链发展现状及展望[J].高科技纤维与应用,2019,44(3): 21-26.  
Wan L, Wu W J, Lv J B, et al. The current situation and prospect of para-aramid industry chain in China[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2019, 44(3): 21-26. (in Chinese)
- [ 10 ] Lv J W, Cheng Z, Wu H, et al. *In-situ* polymerization and covalent modification on aramid fiber surface via direct fluorination for interfacial enhancement[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 182: 107608.
- [ 11 ] Liu W Y, Sun D, Ma H D, et al. Electroless deposition to fabricate radiation protection suits for pregnant women: effect of water bath temperature on the electromagnetic shielding performance[J]. ChemistrySelect, 2021, 6(47): 13409-13413.
- [ 12 ] Huang J J, Gui C M, Ma H D, et al. Surface metallization of PET sheet: fabrication of Pd nanoparticle/polymer brush to catalyze electroless nickel plating[J]. Composites Science and Technology, 2021, 202: 108547.
- [ 13 ] Wang S J, Li D S, Jiang L. Synergistic effects between MXenes and Ni chains in flexible and ultrathin electromagnetic interference shielding films[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(19): 1900961.
- [ 14 ] Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) [J]. Science, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [ 15 ] Xia X F, Xiao Q L. Electromagnetic interference shielding of 2D transition metal carbide (MXene)/metal ion composites[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 2929.
- [ 16 ] Cheng W H, Zhang Y, Tian W X, et al. Highly efficient MXene-coated flame retardant cotton fabric for electromagnetic interference shielding[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(31): 14025-14036.
- [ 17 ] Jia L C, Xu L, Ren F, et al. Stretchable and durable conductive fabric for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2019, 144: 101-108.
- [ 18 ] Shao Q S, Bai R C, Tang Z Y, et al. Durable electroless Ni and Ni-P-B plating on aromatic polysulfonamide (PSA) fibers with different performances via chlorine-aided silver activation strategy[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 185-194.
- [ 19 ] Ma J, Zhao X T, Liu W, et al. Coercivity mechanism and magnetization reversal in anisotropic Ce-(Y)-Pr-Fe-B films[J]. Materials, 2021, 14(16): 4680.
- [ 20 ] Lan C T, Zou L H, Wang N, et al. Multi-reflection-enhanced electromagnetic interference shielding performance of conductive nanocomposite coatings on fabrics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 590: 467-475.

(编辑 吕建斌)