第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.05.20190693

熔盐辅助燃烧合成碳泡沫及其电磁屏蔽性能

徐文韬[1]，丁冬海[1]，于新民[2]，肖国庆[1]，任 耘[1]，高云琴[1]，侯 星[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 航天特种材料及工艺技术研究所，北京 100074)

摘 要：以聚氯乙烯(PVC)为原料，金属镁粉(Mg)为还原剂，二茂铁(Fc)为催化剂，不同种类的熔盐(NaCl，KCl，$MgCl_2$)为造孔剂，采用熔盐辅助燃烧合成法制备了碳泡沫。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、Raman 光谱仪、比表面积分析仪等对产物进行了表征；以燃烧合成的碳泡沫为吸收剂，石蜡为结合剂，采用矩形波导法测试试样在 8.2~12.4 GHz 频率范围内的电磁屏蔽效能。结果表明：使用 NaCl 熔盐作为造孔剂时发泡效果最好，燃烧合成产物经酸洗、水洗后得到发泡较为完整的圆球状碳泡沫，直径为 100~500 nm；熔盐的加入有利于燃烧合成产物有序度的提高及泡沫形貌的改善，其中 NaCl 的促进效果最为显著。燃烧合成产物具有较好的电磁屏蔽性能，且在 3 种氯盐中，使用 NaCl 作为熔盐时产物的总电磁屏蔽效能最好，最高可达 39.5 dB。

关键词：燃烧合成；熔盐；碳泡沫；电磁屏蔽
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)05–0768–09
网络出版时间：2020–03–13



Molten Salt-assisted Combustion Synthesis of Carbon Foam and its Electromagnetic Shielding Performance

XU Wentao[1], *DING Donghai*[1], *YU Xinmin*[2], *XIAO Guoqing*[1], *REN Yun*[1], *GAO Yunqin*[1], *HOU Xing*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an710055, China;
2. Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing100074, China)

Abstract: Carbon foams were prepared *via* molten salt-assisted combustion synthesis with polyvinyl chloride (PVC) as a carbon source, magnesium powder (Mg) as a reducing agent, ferrocene (Fc) as a catalyst and different kinds of molten salts (*i.e.*, NaCl, KCl, and $MgCl_2$) as a porogen. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and specific surface area measurement. The electromagnetic shielding specimens were prepared with carbon foam as an absorbent and paraffin as a binder. The electromagnetic shielding effectiveness of the samples in the frequency range of 8.2–12.4 GHz was tested by a rectangular waveguide method. The results show that the optimum foaming effect is achieved when NaCl is used as a porogen, and the well-developed hollow spherical carbon foams with the pore sizes of 100–500 nm are obtained after washing and leaching. Molten salts have a positive effect on the graphitization degree and micro-morphology of carbon foams, in which NaCl shows an optimum accelerating-effect. The combustion synthesized products have a good electromagnetic shielding performance. The carbon foams with NaCl as a molten salt have an optimum electromagnetic shielding efficiency (*i.e.*, up to 39.5 dB).

Keywords: combustion synthesis; molten salt; carbon foam; electromagnetic shielding

近年来，电子通讯技术的迅速发展带给人类社会极大便利的同时，手机、电脑等电子设备对人体的电磁辐射以及设备与设备之间的电磁干扰等问题愈发严重[1]。使用电磁屏蔽材料是解决电磁污染问题行之有效的方法。与传统的金属电磁屏蔽材料相比，碳系电磁屏蔽材料如碳纤维、碳纳米纤维、剥离石墨、炭黑等由于具有轻质、高比表面积、高化学稳定性、环保等优点而被广泛应用于电磁屏蔽领域[2]，其中，碳泡沫以其优良的物理和化学性能，如低密度、低热膨胀系数、高热导率、高孔隙率、大

收稿日期：2019–10–21。　修订日期：2019–11–21。
基金项目：国家自然科学基金(51502236，51572212，51772236)；陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS053)
第一作者：徐文韬(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：丁冬海(1983—)，男，副教授。

Received date: 2019–10–21.　**Revised date:** 2019–11–21.
First author: XU Wentao (1995–), male, Master candidate.
E-mail: xwt15991806987@163.com
Correspondent author: DING Donghai (1983–), male, Associate Professor.
E-mail: dingdongxauat@163.com

比表面积及良好的抗热震性等，受到人们的广泛关注[3]。碳泡沫正在考虑应用于储能[4–6]、电化学测量电极[7–8]、吸附[9–10]、电磁波吸收[11–18]等诸多领域。

目前已有多种方法制备不同形貌、不同孔径的碳泡沫，其中最常见的方法是发泡法和模板法。发泡法[18–20]是一种传统的制备碳泡沫的方法，它使用树脂和其他有机化合物作为碳前驱体，通过先压缩成型、加热、再在惰性气氛中熔化并缓慢注入惰性气体来获得碳泡沫。Farhan 等[20]将聚氨酯泡沫在融化的酚醛树脂中浸渍，经 24 h 干燥后与煤焦油沥青一同球磨粉碎，得到碳泡沫前驱体。随后将该粉末前驱体与不同含量的 Si 混合，放置于钢模中轻微加压，再使用梯度炉在 120~180 ℃固化 8 h，最后通入惰性气体进行发泡，在 1 500 ℃炭化得到含原位生长 SiC 纳米线的碳泡沫。结果表明，SiC 纳米线的生成有利与碳泡沫电磁屏蔽性能的提升，与原始碳泡沫的电磁屏蔽总效能(~20 dB)相比，加入质量分数为 20%的 Si 时，电磁屏蔽总效能最高可达 46 dB。采用发泡法可以制备微米级碳泡沫，但需要发泡、稳定、碳化等多种工艺，使生产周期变长。模板法[21–25]是近年来制备泡沫炭的最常用方法，可分为两种途径。一种是在多孔模板中加入碳源，然后除去模板以获得碳泡沫；另一种是以亚微米级聚合物或无机材料为核心，然后去除核心获得碳泡沫。Chen 等[25]首先使用化学气相沉积(CVD)法在泡沫镍上成功生长出石墨烯，随后在稀的聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液中浸渍 30 min，再在 100 ℃固化 1 h，最后用浓盐酸在 80 ℃腐蚀 12 h，以去除泡沫镍模板，制备得到石墨烯/碳泡沫复合材料，测得其 X 波段的电磁干扰屏蔽效能最高可达 30 dB。此外，该石墨烯/碳泡沫复合材料具有优异的柔韧性，使其在反复弯曲下仍具有稳定的电磁干扰屏蔽性能。采用模板法可以制备孔径均匀、孔容大、导电性高的纳米碳泡沫。但是，需要用高浓度的强酸或碱蚀刻来去除模板，这会造成模板材料的浪费。

由于上述工艺存在发泡工艺复杂、模板材料昂贵、加工时间长等缺点，迫切需要寻找一种绿色、简单、能耗低的制备方法。燃烧合成法具有工艺周期短、能源消耗低、所需设备简单，产物纯度高等优点，是目前制备无机粉体的重要方法[26–27]。Huczko 等[27]利用燃烧合成法，以 Mg-MgC_2O_4 的复合粉体作为原料得到了纳米碳与 MgO 的固体产物，随后使用浓盐酸刻蚀以期除去副产物，研究发现，最终产物为花瓣状的纳米碳和残余的碳涂覆的氧化镁，这表明由于碳的包裹作用，副产物 MgO 不能完全通过酸洗而去除，仍有少量的杂质残留。

此外，在有关燃烧合成碳材料的研究中，很少有关于引入熔盐的研究。熔盐作为反应媒介，可以降低燃烧合成的反应温度，提高反应速率，从而改善产物的微观形貌。因此，熔盐合成已经被广泛地应用于其他无机材料的制备[28-30]。

本研究提出了一种以镁粉为还原剂，聚氯乙烯(PVC)为碳源，二茂铁为催化剂，碱金属氯化物为造孔剂，制备碳泡沫材料的新方法。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、Raman 光谱仪、BET 比表面积分析仪对所制备的碳泡沫进行微观表征，并测试试样在 X 波段的电磁屏蔽效能。通过研究熔盐的种类对燃烧合成产物电磁屏蔽性能的影响，筛选适合该燃烧合成体系的熔盐，制备一种具有良好电磁屏蔽效能的碳泡沫材料。

1　实验

1.1　主要原料

以聚氯乙烯为碳源(PVC，纯度大于 99%，东莞市龙旺塑胶材料有限公司提供)，金属镁粉为还原剂(Mg，纯度 99.8%，长沙天九金属材料有限公司提供)；二茂铁(Fc，纯度 99%)为催化剂，氯化钠(NaCl，分析纯)、氯化钾(KCl，分析纯)、氯化镁($MgCl_2$，分析纯)为熔盐造孔剂，以上原料由国药集团提供

1.2　碳泡沫试样制备

采用熔盐辅助燃烧合成法制备碳泡沫。根据反应式(1)确定了粉末状反应物 Mg 和 PVC 的摩尔比：

$$2(C_2H_3Cl)_n+n\mathrm{Mg}\rightarrow n\mathrm{MgCl_2}+3n\mathrm{H_2}+4n\mathrm{C} \quad (1)$$

为了探索熔盐种类对燃烧合成碳泡沫的影响，选用不同种类的氯盐进行实验，体系中原料的组成如表 1 所示。

表 1　各体系原料组成

Table 1　Composition of raw materials for each sample

Sample No.	Mass fraction/%					
	Mg	PVC	Fc	NaCl	KCl	$MgCl_2$
S-0	16	84	0.75	0	0	0
N-6	16	84	0.75	6	0	0
K-6	16	84	0.75	0	6	0
M-6	16	84	0.75	0	0	6

取 1.6 g Mg、8.4 g PVC、0.075 g Fc 以及 0.6 g 氯盐(NaCl、KCl、$MgCl_2$)置于坩埚中进行混料，经 60 min 混合均匀后，称取混合粉置于模具中，利用粉末压片机在 1 MPa 下压制试样并保压 5 min，制得直径为 20 mm，高度约在 23~25 mm 的圆柱状试样。连接好自蔓延高温反应炉内的钨丝后，将试样放于反应炉内，用石墨块垫高使得引燃剂刚好与钨

丝接触，封闭反应炉，先抽真空，再通入 1.0 MPa 的氩气，然后再抽真空、通氩气，如此反复 3 次，将炉内压力抽至–0.09 MPa 以证明炉内空气被排尽。将炉外变压器调制 20 V 左右，诱发反应后，迅速断电。待炉内温度降至室温后，排出炉内气体，打开炉门，得到碳泡沫粗产物。

考虑到粗产物中含副产物氯化镁($MgCl_2$)、未反应完全的 Mg 以及不参与反应的熔盐造孔剂，为得到纯净的碳泡沫，需将粗产物进行研磨、酸洗、水洗处理以除掉氯化镁($MgCl_2$)、Mg 以及造孔剂。在粗产物粉末中加入适量的质量分数为 10 %的稀盐酸酸洗 5 h，再用去离子水反复清洗，取上层清液用溴化银溶液检测至无白色絮状沉淀时，将烧杯放入 100 ℃烘箱中烘干，得到纯净的碳泡沫。根据燃烧合成时氯盐种类的不同，分别标记为 N-6，K-6，M-6 以及不加氯盐的对照组 S-0。

取少量上述提纯后的碳泡沫，与石蜡按照质量分数比为 1:2 的比例加热混合均匀，自然冷却后压片得到22.86 mm×10.16 mm×2.00 mm 的电磁屏蔽薄片试样。为了与其他种类的碳系电磁屏蔽材料进行电磁屏蔽效能对比，将商业炭黑(CB)与石蜡按照同等比例混合制成薄片样，记作 CB。

1.3 碳泡沫的微观表征及性能测试

采用荷兰 Panalytical 公司 Empyrean 型 X 射线衍射仪对燃烧合成产物的相组成和石墨化程度进行分析，用 Cu K_α(λ=0.154 06 nm)射线，工作电压 50 kV，电流 100 mA，扫描范围 10°~90°，扫描速率 2 (°) /min，步长 0.02°。采用日本日立公司的 SU6600 型可变真空度场发射扫描电镜和能谱仪对燃烧合成产物进行显微结构分析及微区成分分析。采用 Invia 显微共焦 Raman 光谱对碳泡沫的有序度进行表征，激光波长为 514nm，扫描范围 100~3 200 cm^{-1}，空间分辨率为横向 1 μm，纵向 2 μm。采用氮气吸附仪(ASAP-2020)在 77 K 获得了燃烧合成碳泡沫的氮气吸附/脱附等温曲线数据，通过 Barret-Joyner-Halendar(BJH)方法计算产物孔径分布(PSD)。采用矩形波导法在 Agilent E8362B 矢量网络分析平台上测试试样在 X 波段(8.2~12.4 GHz)频率范围内的散射参数 S11、S12、S21、S22。根据测量的散射参数确定总的屏蔽效能(E_t)、反射效能(E_r)以及吸收效能(E_a)，如式(2)~式(6)所示[1]：

$$R=|S_{11}|^2, T=|S_{21}|^2 \tag{2}$$

$$A=1-R-T \tag{3}$$

$$E_r(\mathrm{dB})=-10\lg(1-R) \tag{4}$$

$$E_a(\mathrm{dB})=-10\lg\frac{1}{1-R} \tag{5}$$

$$E_t(\mathrm{dB})=-10\lg(\frac{P_I}{P_T})=E_r+E_a \tag{6}$$

其中：R 为反射系数；T 为透射系数；A 为吸收系数；P_i 为入射功率；P_t 为发射功率。

2 结果与讨论

2.1 燃烧合成体系的绝热温度

绝热温度(T_{ad})是燃烧合成反应的一个重要参数，是燃烧合成体系能达到的最高理论温度，可用来判断反应能否自持[31]。在绝热温度的计算过程中，作出以下假设：1) 反应体系在绝热条件下进行，即反应体系在反应过程中处于独立系统，不存在与外界的能量交换，反应放出的热量全部用于加热生成物；2) 反应体系完全按照相应的化学方程式进行，不发生任何其他的化学反应；3) 反应体系中的反应物全部参与反应，转化为生成物，即体系的反应转化率为 100%[32]。

通过热力学软件 FactSage7.0 对不同熔盐体系以及未加熔盐体系进行了热力学分析。图 1 展示了不同熔盐体系及未加熔盐体系时热力学温度的变化。从图 1 可以看出：不加入熔盐时，体系的绝热温度为 2118 K，当加入 6%的 $MgCl_2$ 时，绝热温度下降至 2 074 K；当加入 6%的 KCl 时，绝热温度下降至 2 066 K；当加入 6%的 NaCl 时，绝热温度下降至 2 051 K。根据根据 Merzhnov 提出的燃烧合成反应的经验判据[31]，绝热温度大于 1 800 K 时，反应可自持。故 3 种体系反应均可自持。此外，3 种熔盐的加入均使绝热温度有所下降，其中 NaCl 对体系燃烧合成绝热温度的下降作用最为明显。各体系熔盐的熔、沸点如表 2 所示。根据绝热温度及熔盐熔沸点之间的关系，可对燃烧合成过程中熔盐的发泡机理作出以下可能的解释。

熔盐在燃烧合成反应中经历熔化、气化的过程，气化的熔盐在熔融的碳前驱体中鼓泡，最终导致了碳泡沫的生成。虽然在燃烧合成过程中，实际的燃烧温度往往远低于理论计算所得的绝热温度，但是通过绝热温度也能反应出燃烧温度的变化趋势。当加入 6%的 $MgCl_2$ 时，绝热温度下降不明显，而与 KCl 和 NaCl 相比，$MgCl_2$ 的熔点与沸点较低，可能造成发泡过于剧烈，导致产物呈现鳞片状等不规则形貌；当加入 6%的 KCl 或 NaCl 时，绝热温度与熔盐的沸点较为接近，这有利于碳泡沫的完整发育，形成空心球状的碳泡沫。

表 2　不同熔盐的熔沸点

Table 2　Melting point and boiling point of different molten salts

Salt	Melting point /K	Boiling point/K
$MgCl_2$	987	1 685
KCl	1 043	1 693
NaCl	1 074	1 738

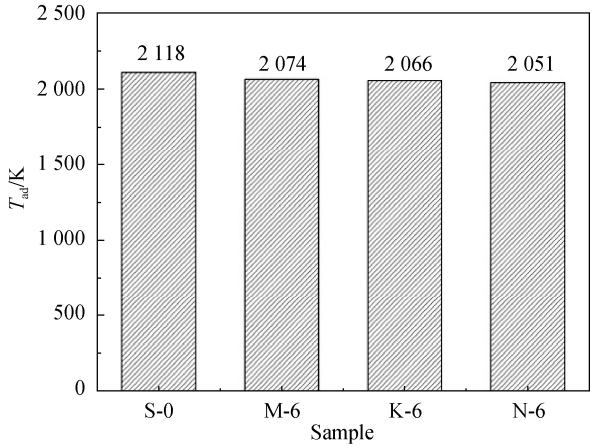


图 1　不同燃烧合成反应体系绝热温度

Fig. 1　Adiabatic temperature of different combustion synthesis reaction systems

2.2　碳泡沫的相组成及微观形貌表征

图 2 说明了不同熔盐种类对燃烧合成产物结晶度的影响。在 2θ=25.5°处的强峰，这归因于石墨相的(002)面衍射；在 2θ=43.3°处出现较弱的峰值，可归因于石墨相的(004)面衍射。此外，从图 2 还可以看出一些微小的杂峰，通过与标准卡片对比发现是经过水洗之后残留的少量副产物 $MgCl_2$。经过多次水洗过后这些副产物仍有残留，这可能是因为副产物 $MgCl_2$ 被碳球所包裹，导致清洗不彻底。从图 2 可以看出，与不加熔盐(S-0)相比，熔盐的加入都使 2θ=25.5°，43.3°处石墨峰的强度有明显的增强。当加入 6%的 NaCl 时，碳的(002)峰最强，表明产物的石墨化程度达到最大值。石墨(002)峰的增强与熔盐的作用机理有关，熔盐在高温下融化成液相，使原本的固固反应变为固液反应[29]。熔盐作为液相存在于反应体系中充当溶剂的作用，有利于碳原子的扩散，促进晶粒的成核与长大[30]。此外，在 3 种不同的氯盐体系中，NaCl 体系燃烧合成产物的石墨(002)峰最高，半高宽最窄，表明 NaCl 对燃烧合成反应的促进效果最好。

为了进一步研究熔盐的作用，对样品进行拉曼光谱分析，如图 3 所示。在 Raman 频移为 1 365 和 1 600 cm^{-1} 时，观察到两条对称带，分别对应于碳原子呼吸振动引起的缺陷 D 带和二维六方晶格中 sp^2 碳原子的碳键伸缩引起的石墨 G 带[33]。在 2 715 cm^{-1} 频率下也可以有个较宽的频带，对应于 G'带。加入熔盐后，D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)均出现不同程度的升高，当以 6%的 NaCl 作为熔盐时，I_D/I_G 值最小。这表明熔盐的加入使产物结晶度提高、缺陷减少，与 XRD 分析结果一致。

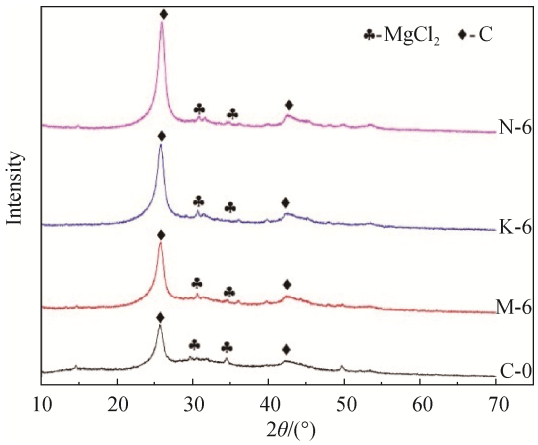


图 2　不同种类熔盐对燃烧合成产物相组成的影响

Fig. 2　Effects of different molten salts on phase composition of combustion products

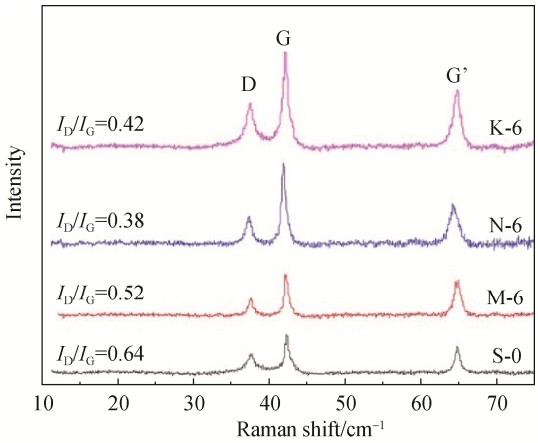


图 3　不同种类熔盐燃烧合成产物 Raman 光谱

Fig. 3　Raman spectra of combustion synthesis products with different molten salt contents

产物碳泡沫的晶粒尺寸(L_a)由 I_D/I_G 的值计算得到，可用以下方程表示[33]：

$$L_a(\text{nm}) = (2.4\times10^{-10})\lambda_1^4\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \tag{7}$$

$$L_a(\text{nm}) = \sqrt{C'(\lambda_1)^{-1} - \left(\frac{I_D}{I_G}\right)} \tag{8}$$

其中 λ=514 nm，$C'(\lambda_1)$=5.5 μm。Ferrari[37]在研究石墨烯及石墨的 Raman 光谱时提出，式(7)用于计算 L_a 大于 2 nm 时的值，而式(8)适用于计算 L_a 小于 2 nm 时的值。且根据 XRD 与 Raman 光谱结果，碳有序度较高，故使用公式(7)计算碳泡沫的晶粒尺寸，即

I_D/I_G 的值与晶粒尺寸 L_a 成反比。不同氯盐体系燃烧合成碳泡沫的晶粒尺寸如图 4 所示。氯盐为 NaCl 时，I_D/I_G 值最小、晶粒尺寸最大，G 峰半高宽最窄，表明碳泡沫缺陷最少，石墨化程度最大。

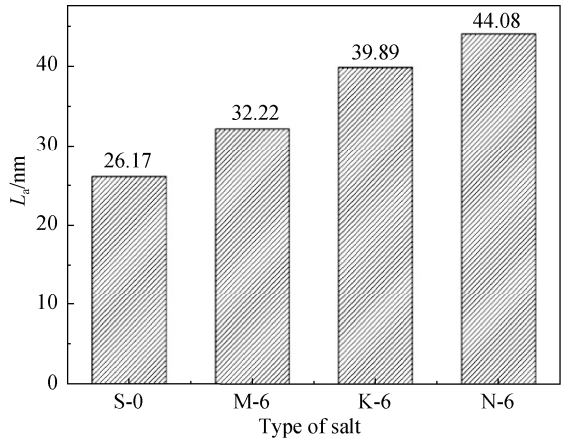


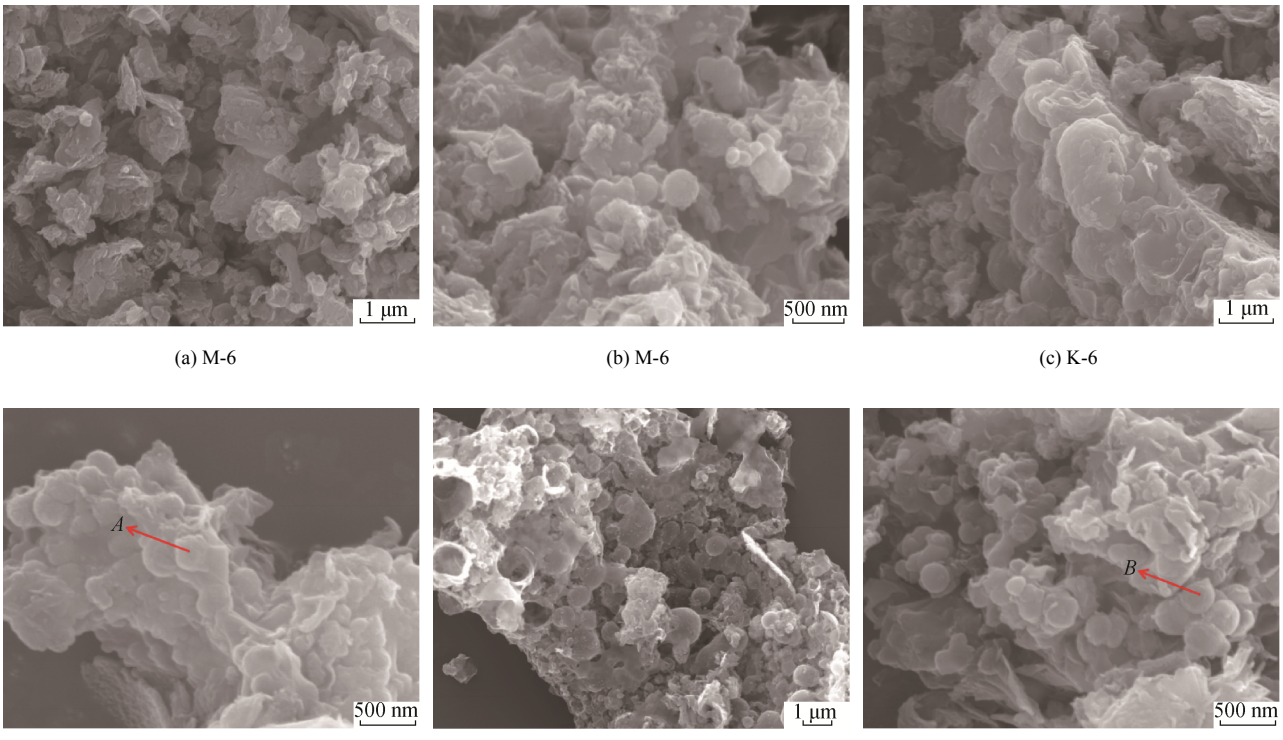
图 4 不同熔盐体系燃烧合成产物的晶粒尺寸

Fig. 4 Grain size of the synthesized products in different molten salt systems

图 5 和图 6 分别是使用不同熔盐种类时试样燃烧合成产物的电镜照片和能谱分析。熔盐种类对燃烧合成产物的形貌有较大影响。当选用 6%的 $MgCl_2$ 作为造孔剂时，产物形貌多为鳞片状，从高倍像可以观察到仅有少量的球状产物生成；当选用 6%的 KCl 作为造孔剂时，与前者相比，鳞片状形貌减少而球壳状形貌逐渐增多；当选用 6%的 NaCl 作为造孔剂时，圆球状形貌明显增多，可以观察到大量圆球状及球壳状的碳泡沫产物，其形状规则并且分散较为均匀，大多直径为 100~500 nm。

熔盐种类对燃烧合成产物形貌的影响可能与熔沸点等理化性质有关。结合对不同熔盐燃烧合成体系绝热温度的分析，在 3 组熔盐造孔剂中，$MgCl_2$ 的熔沸点远低于体系的绝热温度，导致发泡过于剧烈，从而出现大量破碎的鳞片状形貌；KCl 的熔沸点与其燃烧合成体系的绝热温度较为接近，由此形成了以球壳状为主的形貌；NaCl 的熔沸点与其体系的绝热温度最为接近，发泡条件较为温和，泡沫形貌发育完好，形成了大量圆球状碳泡沫产物。

称取 3 组试样的燃烧合成产物各 0.1 g，分别置于玻璃试样瓶中，注入 15 ml 蒸馏水，超声处理 30 min，然后静置 24 h，结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，3 组试样燃烧合成产物大部分均浮于水面。与其他两组试样相比，N-6 试样的产物漂浮厚度明显大于 M-6 和 K-6 试样，表明 N-6 试样的燃烧合成

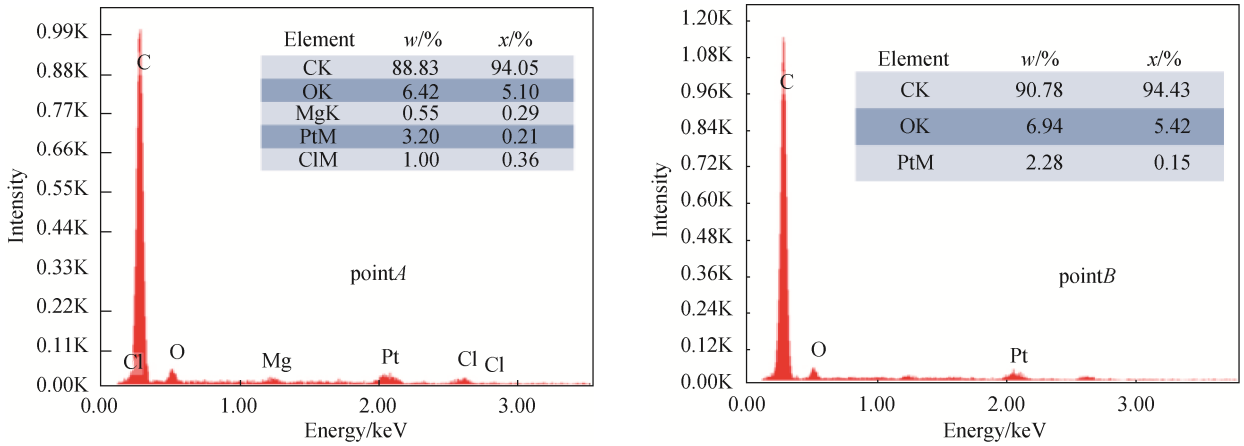


(a) M-6 (b) M-6 (c) K-6

(d) K-6 (e) N-6 (f) N-6

图 5 M-6, K-6 和 N-6 的燃烧合成产物的微观形貌

Fig. 5 SEM images of combustion synthesis products of M-6, K-6 and N-6



(a) K-6　　(b) N-6

图 6　K-6 和 N-6 的燃烧合成产物的能谱曲线

Fig. 6　EDS spectra of combustion synthesis products of K-6 and N-6

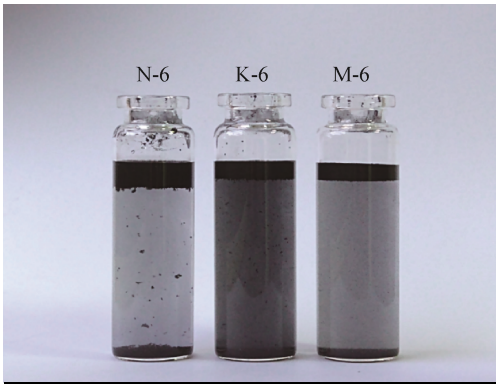


图 7　不同试样燃烧合成产物的水分散性测试

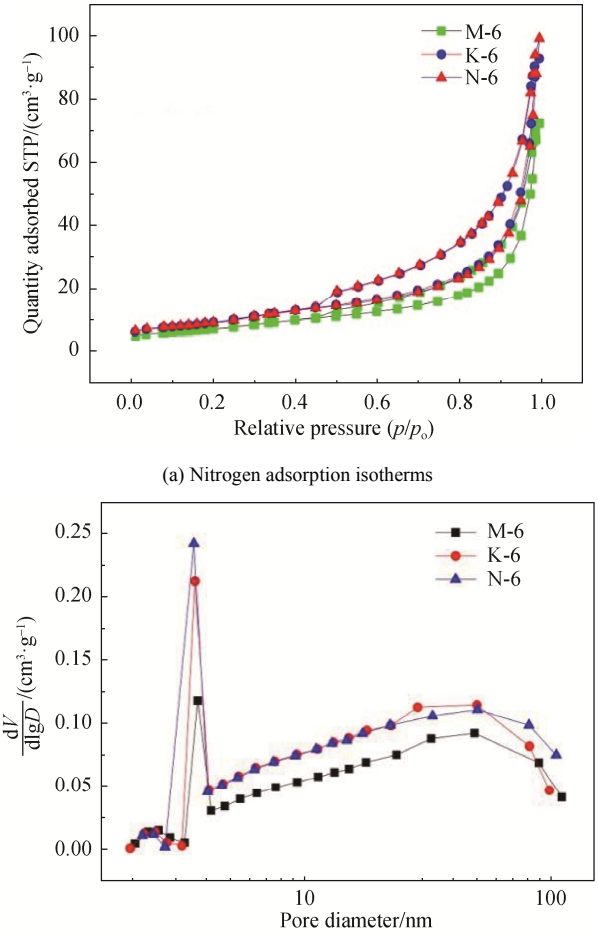
Fig. 7　Water dispersibility test for the products of combustion synthesis

产物表观密度较小，产物比较疏松。结合 SEM 分析，可以进一步说明 N-6 试样的燃烧合成产物具有更多疏松多孔的泡沫结构。

2.3　碳泡沫氮气吸附性能及孔径分布

图 8 展示了不同氯盐作为造孔剂时燃烧合成碳泡沫 M-6、K-6 以及 N-6 的氮气吸附等温线(图 8a)及孔径分布曲线(图 8b)。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)所提出的等温线分类标准，3 种碳泡沫的等温线均属于具有 H3 或 H4 型迟滞环的 III 型等温线。从吸附等温曲线(图 8a)可以看出，迟滞环位于 0.45~1.0 的相对压力之间。这是由于中孔内的毛细管凝聚和较高的相对压力范围内的吸收所致[34]。对比 3 组试样(M-6，K-6，N-6)的吸附等温线可知，相对压力为 0.95 以上的 N_2 等温线均没有达到饱和，从而证实了泡沫炭中存在相对较大的孔。

当相对压力较小时，N_2 吸附未出现明显的上升，表明 3 组试样中微孔均比较少。相比于 M-6 试样，K-6 和 N-6 试样的吸附量随相对压力上升较为明显，表明 K-6 和 N-6 的孔结构较多。



(a) Nitrogen adsorption isotherms

(b) Pore size distribution

图 8　三组不同种类熔盐试样的氮气吸附等温线和孔径分布图

Fig. 8　Nitrogen adsorption isotherms and pore size distribution of combustion synthesis products

此外，从孔径分布曲线(图 8b)可以看出，在孔径为 4 nm 左右处 3 组试样均出现了 1 个非常尖锐的

假峰，这可能与内部孔道的连通性和孔型的多样性有关[34]。孔径>10 nm 的孔隙占总孔隙体积的比例最大，且主要集中在 40~70 nm。

2.4 碳泡沫的电磁屏蔽效能及屏蔽机理

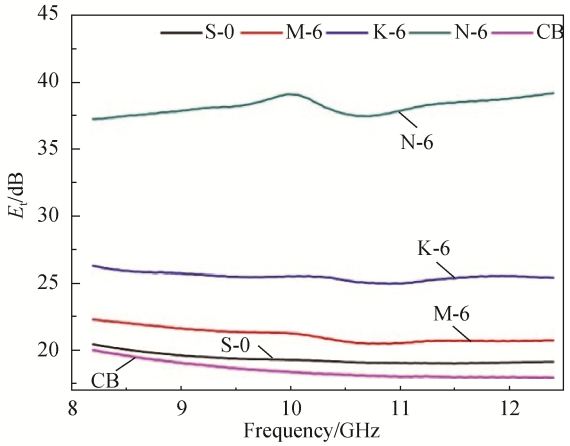
为了比较不同熔盐造孔剂对燃烧合成碳泡沫电磁屏蔽性能的影响，使用切片石蜡与碳泡沫(M-6，K-6，N-6，S-0)按一定比例混合制成电磁屏蔽试样，进行电磁屏蔽效能测试，并且与碳黑电磁屏蔽试样(CB)进行对比，如图 9 所示。从图 9 可以看出，对于碳泡沫试样，吸收效能至少可以达到总效能(E_t)的 68.2%，故碳泡沫是一种以吸收为主要机制的电磁屏蔽材料。几种不同熔盐造孔剂的加入均使碳泡沫的 E_t 有所提高，主要是来自 E_a 的贡献。当加入 6%的 NaCl 作为熔盐时，电磁屏蔽效能最高可达到 39.5 dB。

此外，所有碳泡沫试样的电磁屏蔽总效能(E_t)和电磁屏蔽吸收效能(E_a)均高于炭黑试样，这是由于碳泡沫形成了球壁相互连接的空心球状结构。入射电磁波除少数通过反射被屏蔽外，大部分电磁波透过碳泡沫表面，在碳泡沫内部通过多次反射而被吸收。与铜等良导体相比，碳系材料的电导率较小，因而具有较大的趋肤深度。可通过公式(9)来估算碳泡沫材料的趋肤深度 δ[1]：

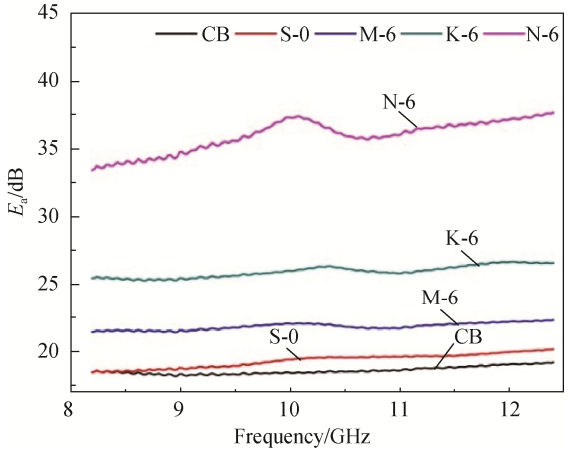
$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \tag{9}$$

其中 f 为入射波的频率，μ 和 σ 分别为屏蔽材料的磁导率和电导率。通过公式可以估算出碳泡沫电磁屏蔽材料在电磁波频率为 8.2~12.4 GHz 下的趋肤深度约为 90~110 nm，远大于碳泡沫的壁厚，所以大部分电磁波透过碳泡沫材料表面，吸收成为主要的电磁屏蔽机制。电磁波在碳泡沫材料内部通过电导损耗和介电损耗被转化成热能而耗散，其中介电损耗又包括界面极化损耗和弛豫损耗。偶极子在界面处(如碳泡沫/石蜡界面和碳泡沫/空气界面)由于电导率不同，在外加电磁场的作用下会产生极化，在高频电磁场下偶极子无法对高频电磁波作出及时响应，从而产生弛豫现象，使电磁波被损耗吸收[1]。

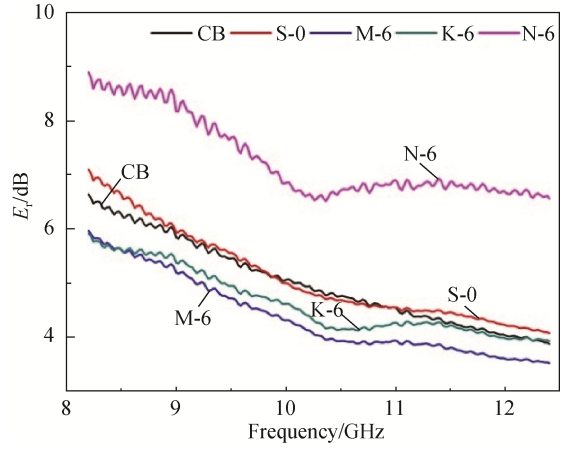
不同的熔盐造孔剂对燃烧合成碳泡沫的电磁屏蔽效能影响较大。熔盐对电磁屏蔽效能的促进作用可以从两方面来解释。首先，熔盐在反应过程中经历熔化、气化、凝结的过程，当温度高于熔盐的熔点时，熔盐由固态变为液态，充当反应介质，使原来的固固反应机制变为固液反应机制，从而使反应物实现原子尺度的混合，加快了离子扩散速率，促进了晶粒的成核与长大，提高了碳泡沫的有序度。其次，由于汽化的熔盐在熔融的碳前驱体中的鼓泡



(a) Total electromagnetic shielding effectiveness



(b) Electromagnetic shielding absorption efficiency



(c) Electromagnetic shielding reflection efficiency

图 9 燃烧合成产物及炭黑试样的电磁屏蔽总效能,电磁屏蔽吸收效能及电磁屏蔽反射效能

Fig. 9 Total electromagnetic shielding effectiveness (E_t) and electromagnetic shielding absorption efficiency (E_a) and electromagnetic shielding reflection efficiency (E_r) of combustion synthesis products and carbon black samples

作用，形成了球壁相互连接的空心球状碳泡沫结构，电磁波通过碳泡沫材料时，在材料内部多次反射，有利于电磁屏蔽效能的提升。使用 NaCl 作为熔盐的燃烧合成产物和使用其他两种熔盐相比，形成了完整的空心球状碳泡沫，因此导致电磁屏蔽性能的大幅提升。

3　结论

1) 通过熔盐辅助燃烧合成法成功制备了碳泡沫，当使用 6%的 NaCl 作为熔盐时，发泡较为完整的圆球状碳泡沫。

2) 使用熔盐辅助燃烧合成法制备的碳泡沫具有良好的电磁屏蔽效能，当使用 NaCl 熔盐作为造孔剂时，电磁屏蔽效能最好，总电磁屏蔽效能最高可达到 39 dB，电磁屏蔽吸收效能最高可达 33.5 dB，说明该方法制得的碳泡沫是一种很有前景的以吸收机制为主的电磁屏蔽材料。

参考文献:

[1] GUPTA S, TAI N. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band[J]. Carbon, 2019: 159–187.

[2] CHUNG D D L. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3342–3353.

[3] INAGAKI M, QIU J, GUO Q, et al. Carbon foam: Preparation and application[J]. Carbon, 2015: 128-152.

[4] GALLEGO N C, KLETT J W. Carbon foams for thermal management[J]. Carbon, 2003, 41(7): 1461–1466.

[5] PY X, OLIVES R, MAURAN S, et al. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2001, 44(14): 2727–2737.

[6] LAFDI K , MESALHY O , SHAIKH S . The effect of surface energy on the heat transfer enhancement of paraffin wax/carbon foam composites[J]. Carbon, 2007, 45(11):2188–2194.

[7] WEI X, LIU M, GAN L, et al. Preparation of nitrogen-doped macro-/mesoporous carbon foams as electrode material for supercapacitors[J]. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2012, 411(19): 34–39.

[8] NERSISYAN H H, JOO S H, YOO B U, et al. Combustion-mediated synthesis of hollow carbon nanospheres for high-performance cathode material in lithium-sulfur battery[J]. Carbon, 2016, 130: 255–262.

[9] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G. ChemInform abstract: nanotechnology in carbon materials[J]. Cheminform, 2010, 29(9). doi:10.1002/chin.199809283.

[10] NARASIMMAN R, PRABHAKARAN K. Preparation of carbon foams by thermo-foaming of activated carbon powder dispersions in an aqueous sucrose resin[J]. Carbon, 2012, 50(15): 5583–5593.

[11] MICHELI D, MORLES R B, MARCHETTI M, et al. Broadband electromagnetic characterization of carbon foam to metal contact[J]. Carbon, 2014, 68: 149–158.

[12] CHEN Z, XU C, MA C, et al. Lightweight and Flexible Graphene Foam Composites for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding[J]. Adv Mater, 2013, 25(9): 1296–1300.

[13] YANG J, SHEN Z M, HAO Z B. Microwave characteristics of sandwich composites with mesophase pitch carbon foams as core[J]. Carbon, 2004, 42(8/9): 1882–1885.

[14] FANG Z, CAO X, LI C, et al. Investigation of carbon foams as microwave absorber: Numerical prediction and experimental validation[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3368–3370.

[15] FANG Z, LI C, SUN J, et al. The electromagnetic characteristics of carbon foams[J]. Carbon, 2007, 45(15): 2873–2879.

[16] RAJEEV K, SANJAY R D, TEJENDRA G, et al. Effective improvement of the properties of light weight carbon foam by decoration with multi-wall carbon nanotubes[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(18): 5727–5735.

[17] KUMAR R, DHAKATE S R, SAINI P, et al. Improved electromagnetic interference shielding effectiveness of light weight carbon foam by ferrocene accumulation[J]. Rsc Adv, 2013, 3(13): 4145–4151.

[18] KLETT J W, HARDY R, ROMINE E, et al. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties[J]. Carbon, 2000, 38(7): 953–973.

[19] CHEN C, KENNEL E B, STILLER A H, et al. Carbon foam derived from various precursors[J]. Carbon, 2006, 44(8): 1535–1543.

[20] FARHAN S, WANG R, LI K, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon foam containing in situ grown silicon carbide nanowires[J]. Ceram Int, 2016, 42(9): 11330–11340.

[21] INAGAKI M, MORISHITA T, KUNO A, et al. Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template[J]. Carbon, 2004, 42(3): 497–502.

[22] CHEN Y, CHEN B, SHI X, et al. Preparation of pitch-based carbon foam using polyurethane foam template[J]. Carbon, 2007, 45(10): 2132–2134.

[23] LV Y, GAN L, LIU M, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes[J]. J Power Sources, 2012, 209: 152–157.

[24] YADAV A, KUMAR R, BHATIA G, et al. Development of mesophase pitch derived high thermal conductivity graphite foam using a template method[J]. Carbon, 2011, 49(11): 3622–3630.

[25] CHEN Z, XU C, MA C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Adv Mater, 2013, 25(9): 1296–1300.

[26] HUCZKO A, DĄBROWSKA A, ŁABĘDŹ O, et al. Facile and fast combustion synthesis and characterization of novel carbon nanostructures[J]. Phys Status Solid, 2014, 251(12): 6.

[27] HUCZKO A, KURCZ M, DĄBROWSKA A, et al. Self-propagating

high-temperature fast reduction of magnesium oxalate to novel nanocarbons[J]. Phys Status Solidi B-basic Solid State Phys, 2016, 253(12): 2486–2491.

[28] TAN C, LIU J, ZHANG H, et al. Low temperature synthesis of 2H-SiC powders via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction[J]. Ceram Int, 2017, 43(3): 2431–2437.

[29] BAO K, WEN Y, KHANGKHAMANO M, et al. Low‐temperature preparation of titanium diboride fine powder via magnesiothermic reduction in molten salt[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(5): 2266–2272.

[30] ZHANG S, KHANGKHAMANO M, ZHANG H, et al. Novel synthesis of ZrB_2 powder *via* molten‐salt‐mediated magnesiothermic reduction[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(6): 1686–1688.

[31] PATIL K C, ARUNA S T, MIMANI T, et al. Combustion synthesis: an update[J]. Current Opinion Solid State Mater Sci, 2002, 6(6): 507–512.

[32] MERZHANOV A G. History and recent developments in SHS[J]. Ceram Int, 1995, 21(5): 371–379.

[33] FERRARI A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. Solid State Commun, 2007, 143(1): 47–57.

[34] SING K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials[J]. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2001, 187: 3–9.