

空腔石墨烯的盐模板制备及其吸波性能



张强^{1*}, 周成华², 张鸿鹄², 赵睿³

(1. 中石化石油工程技术服务有限公司, 北京 100020; 2. 中石化西南石油工程有限公司钻井工程研究院, 德阳 618000;
3. 电子科技大学材料与能源学院, 成都 611731)

摘要 目前电磁波辐射控制材料正朝着“薄、轻、宽、强”的方向发展。在此背景下, 碳基吸波材料, 尤其是石墨烯基电磁波吸收材料受到了大量的关注。为了解决制备特殊形貌的石墨烯的难题, 实验采用固相热解法, 利用氯化钠作为模板、无金属酞菁作为碳源, 合成了空腔立方体状的少层石墨烯。在制备过程中, 利用反溶剂法制备氯化钠立方体模板, 利用溶剂分散无金属酞菁, 实现了碳源与盐模板的均匀混合, 探究了不同热解温度对电磁波吸收性能的影响。实验结果表明, 700 °C 热解得到的产物, 在填充装载度仅为 4 wt%、模拟涂层匹配厚度为 2.5 mm 时有效吸收带宽高达 6.7 GHz。该实验为新型低维石墨烯基电磁波吸收材料的大规模制备和应用研究提供了一条新思路。

关键词 电磁波吸收材料; 石墨烯; 酞菁; 盐模板法

中图分类号 TB34 文献标志码 A DOI 10.12178/1001-0548.2022389

Preparation of Cavity Graphene by Salt Template Method and Its Microwave Absorption Properties

ZHANG Qiang^{1*}, ZHOU Chenghua², ZHANG Honghu², and ZHAO Rui³

(1. Sinopec Oilfield Service Corporation, Beijing 100020, China;

2. Drilling Engineering Research Institute of Sinopec Southwest Petroleum Engineering Corporation, Deyang 618000, China;

3. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract Graphene-based electromagnetic wave absorbing materials have received great attention. In this paper, cavity cubic few-layer graphene was synthesized by solid-phase pyrolysis using sodium chloride as the template and phthalocyanine as the carbon source. In the preparation process, the sodium chloride cubic template was prepared by the antisolvent method and the homogeneous mixing of carbon source and template was achieved simultaneously. The experimental results show that the products obtained by pyrolysis at 700 °C can achieve an effective absorption bandwidth of 6.7 GHz with a filler loading of only 4 wt% and a coating matching thickness of 2.5 mm.

Key words electromagnetic wave absorbing materials; graphene; phthalocyanine; salt template method

随着微波电子技术的飞速发展, 电磁隐身和电磁波辐射控制都急需具有“薄、轻、宽、强”特点的电磁波吸收材料^[1-2]。传统的以羰基铁粉为代表的磁性吸波剂^[3], 已经得到了大规模的应用, 但在使用过程中暴露出了其质量密度大、易被腐蚀的缺点。同时传统的磁性电磁波吸收材料的有效吸收带宽集中在低频范围, 但通信领域主要的发展趋势是向高频发展, 如 5G 通信技术的大规模应用, 以及未来的毫米波通信发展。所以近年来新型的碳基电

磁波吸收材料受到了广泛的关注^[4]。石墨烯是典型的碳基吸波材料之一^[5], 它具有大长径比、大比表面积和高导电性, 同时石墨烯还具有可扩展性, 易于与其他材料复合。

利用盐模板法制备石墨烯具有产量大、成本低的优势。本文对盐模板法中的模板剂和碳前驱体进行了设计, 利用氯化钠立方晶体作为模板剂、无金属酞菁为碳前驱体。采用反溶剂法制备氯化钠模板剂, 同时实现与酞菁的物理混合。最后通过调整热

收稿日期: 2022-11-15; 修回日期: 2023-05-29

作者简介: 张强, 高级工程师, 主要从事低维碳材料设计及应用、电磁防护等方面的研究。

*通信作者 E-mail: 100947100@qq.com

解温度, 制备立方体空腔石墨烯。

1 实验

1.1 试剂与材料

无金属酞菁 (Pc, $C_{32}H_{18}N_8$, 93.0%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化钠 (NaCl, 分析纯)、无水乙醇 (C_2H_5OH , AR, 99.7%)、环己烷 (C_6H_{12} , 99.7%)、切片石蜡 ($C_{21}H_{27}NO_3$, 98%) 购自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 样品制备

烧瓶中加入 214 ml 乙醇、43 ml 环己烷, 磁力搅拌混合均匀, 利用冰水浴控制溶液温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加入 0.14 g 的无金属酞菁, 搅拌 30 min。缓慢向上述悬浮液中加入 53 ml 的饱和氯化钠溶液, 陈化 2 h。然后利用乙醇清洗过滤, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h, 得到混合的碳前驱体与盐模板。

在高温烧结炉中, 氩气气氛下进行固相热解, 烧结程序为: $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 h, 然后 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到设定的最终热解温度, 并保温 8 h, 最后自然降温。最后将热解产物进行水洗、干燥得到最终产物。实验设置的最终热解温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 分别命名为 NaCl_Pc_700 $^{\circ}\text{C}$ 、NaCl_Pc_800 $^{\circ}\text{C}$ 和 NaCl_Pc_900 $^{\circ}\text{C}$ 。

作为对比, 将 0.14 g 的无金属酞菁放入石英管直接热解, 升温程序与加入盐模板的相同。

1.3 分析测试

电磁参数测试采用同轴线法, 测试频段 2~18 GHz, 矢量网络分析仪使用是德科技 KEYSIGHT E5063A, 同轴石蜡环的内径为 3.04 mm、外径为 7.00 mm。所有样品和石蜡质量比为 1:24。

利用场发射扫描电子显微镜 (Helios G4 UC) 观察样品的微观形貌, 通过透射电子显微镜 (Helios H600) 进一步证明空腔结构, 利用 X 射线衍射仪 (MiniFlex 600) 和拉曼光谱仪 (LabRAM HR Evolution-325 nm) 研究样品的石墨化程度, 利用 X 射线光电子能谱 (赛默飞 250XI) 研究样品化学组成。

2 结果与讨论

2.1 样品物性表征

从图 1 可以看出, 直接热解得到的碳材料的形貌整体呈现为粒径大的块状, 同时 3 种温度下的形貌接近。主要是由于在热解的过程中, 小分子大量的团聚。由图 2a 和图 2b 可看出利用立方体氯化钠

作为盐模板, 辅助热解无金属酞菁得到的样品呈现完整的空心立方体状。石墨烯片层呈现波纹状起伏。在热解的过程中, 无金属酞菁分解为小分子^[6], 同时小分子在氯化钠模板的表面吸附, 生长为完整的石墨烯。图 2c 和图 2d 为 NaCl_Pc_800 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图, 可以看出立方空腔石墨烯上的石墨烯表面破损, 只剩下棱上的碳框架, 但是石墨烯片层上的波纹依然很明显。800 $^{\circ}\text{C}$ 的热解温度达到了氯化钠的熔点, 氯化钠模板在熔化的过程中可能对片层造成了损害。图 2e 和图 2f 所示为 900 $^{\circ}\text{C}$ 热解样品的 SEM 图, 与 800 $^{\circ}\text{C}$ 热解的情况类似都是在石墨烯片层间具有立方体框架的碳材料。因为合成的是少层的石墨烯, 在洗涤的过程中失去模板支撑后, 会导致部分塌陷。

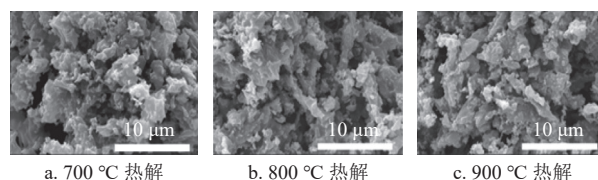
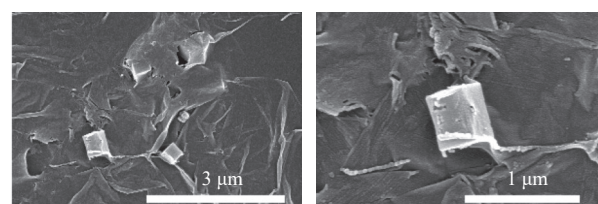
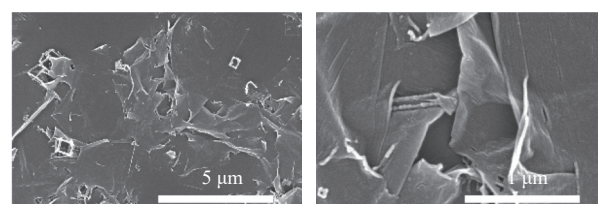


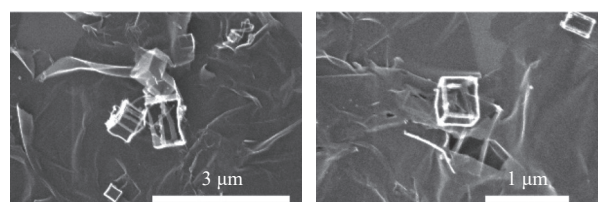
图 1 未加入模板时不同热解温度样品的 SEM 图



a. 20 000 放大倍数下 NaCl_Pc_700 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图
b. 50 000 放大倍数下 NaCl_Pc_700 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图



c. 10 000 放大倍数下 NaCl_Pc_800 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图
d. 50 000 放大倍数下 NaCl_Pc_800 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图



e. 20 000 放大倍数下 NaCl_Pc_900 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图
f. 35 000 放大倍数下 NaCl_Pc_900 $^{\circ}\text{C}$ 的 SEM 图

图 2 加入盐模板后不同热解温度样品的 SEM 图

图 3a 可以证明立方体石墨烯中确是空腔, 在立方体的棱处石墨烯出现了直角弯折。图 3b 和

图 3c 可以观察到石墨烯表面的波浪状皱褶, 且呈现周期性起伏, 这可能是石墨烯形成过程中的热起伏波纹。图 3d 为水洗后保留的立方盒的框架, 立方体的面被洗去。

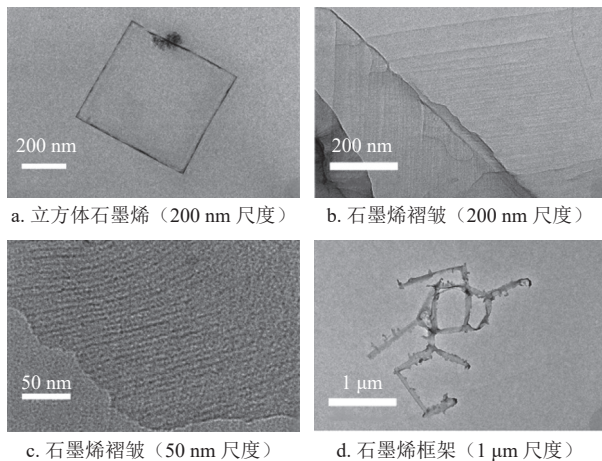


图 3 不同放大倍数下 NaCl_Pc_700 °C 的 TEM 图

如图 4 所示, 3 个温度梯度下烧结的样品都在 26° 附近出现典型的不尖锐的馒头峰, 对应的是石墨碳的 (002) 晶面 (PDF#41-1487)。同时都在 44° 左右出现衍射宽峰, 对应的是石墨碳的 (101) 晶面。随着温度升高, 特征峰强度也逐渐增强, 说明碳的结晶程度增加。在小角度出现的峰证明在样品中存在大量的孔结构。

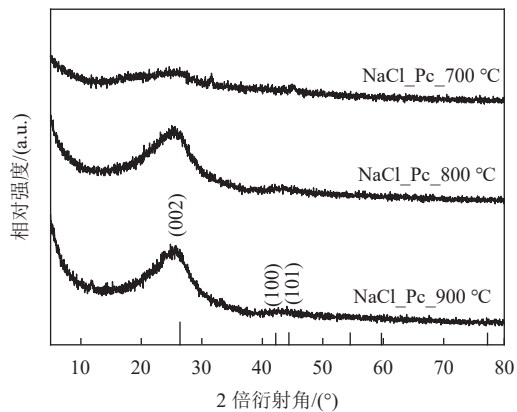


图 4 不同热解温度样品的 XRD 图谱

利用 Raman 光谱进一步研究温度对石墨化和缺陷程度的影响, 如图 5 所示。在 Raman 光谱中 D 峰反映了石墨烯中的空位和缺陷; G 峰反映了石墨烯结构的有序程度。一般认为, 可以用 I_D/I_G 的值来表示石墨化的程度和无序性^[7]。3 种热解温度下的样品 I_D/I_G 值分别为 1.000 1、0.995 9 和 0.995 5, 700 °C 时 I_D/I_G 适中的有序程度, 随着温度升高有序度增大。

图 6 为 NaCl_Pc_700 °C 的 XPS 图谱。X 射线

电子能谱测试显示样品中碳、氮元素的含量分别为 85.38%、9.41%。C 的分峰拟合结果显示出了 3 种碳原子存在状态: 284.8 eV 对应 C=C 键, 在 285.9 eV 处的峰对应 C—N 键, 288.8 eV 处的峰对应 C=O 键。对 N 进一步分峰拟合得到在 398.4 eV 和 400.9 eV 的峰, 分别对应吡啶氮和石墨氮。

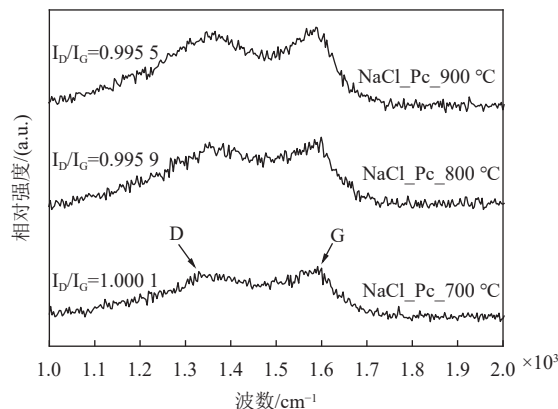
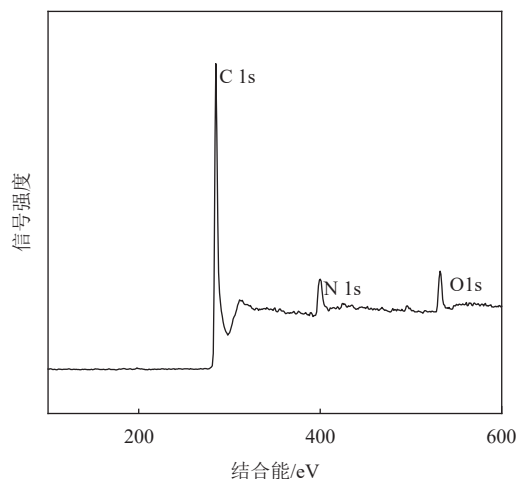
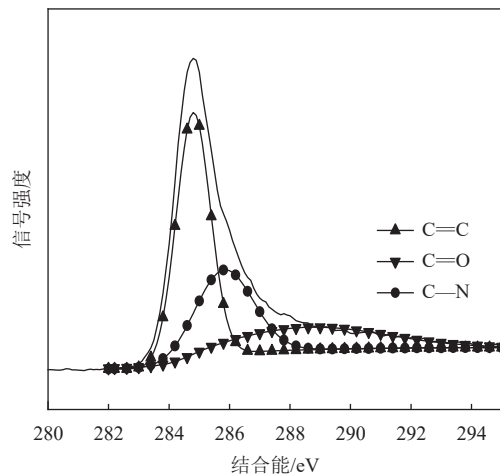


图 5 不同热解温度样品的 Raman 图谱



a. NaCl_Pc_700 °C 的 X 射线电子能谱图



b. NaCl_Pc_700 °C 的 C 1s 分谱

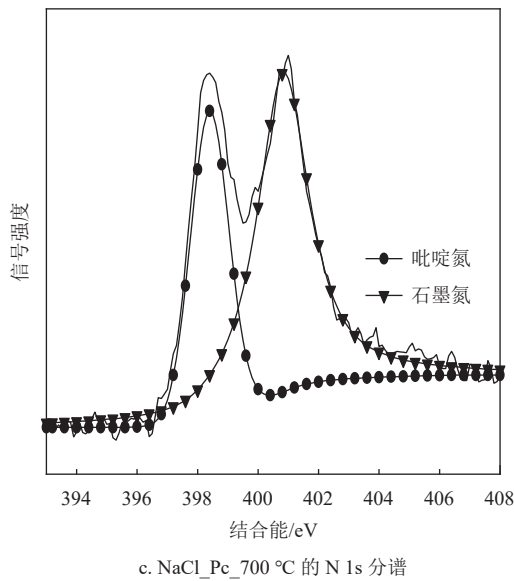


图6 NaCl_Pc_700 °C 的 XPS 图谱

2.2 电磁波吸收性能

图7显示, 在700 °C进行固相热解时的介电常数实部从11.5下降到4.8, 同时虚部从8.3左右下降到3左右。所有样品的介电常数均呈现出明显的频率色散效应^[8]。当热解温度进一步升高时, 石墨化程度急剧增大, 从而引发石墨烯的电导率上升。可以看出NaCl_Pc_800 °C的介电常数的实部从34.8下降到12.9左右, 并且具有非常高的介电虚部, 而NaCl_Pc_900 °C介电常数的虚部从23.5下降到10左右。

基于金属背板模型和传输线理论^[8], 研究了不同热解温度样品在2~18 GHz频率范围内的电磁波吸收特性, 并利用下述公式得到反射损耗值^[9]:

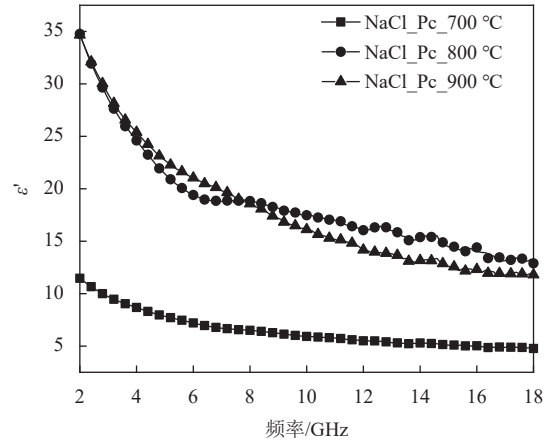
$$RL(\text{dB}) = -20 \lg \frac{|Z_{\text{in}} - Z_0|}{|Z_{\text{in}} + Z_0|} \quad (1)$$

式中, Z_0 代表空气的阻抗, 本文取 $Z_0=1$; Z_{in} 是材料的输入阻抗, 可以用以下公式计算:

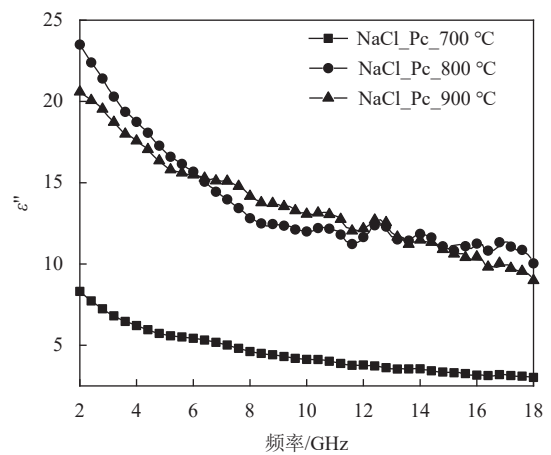
$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right]} \quad (2)$$

式中, μ_r 和 ϵ_r 分别代表复磁导率和复介电常数; f 是入射电磁波的频率; d 是指匹配厚度; c 是一个常数, 代表光在真空中的传播速度。

可观察到图8a中700 °C下热解得到的立方体空腔石墨烯的吸波性能最好, 在厚度仅为2.5 mm、填充质量比为4 wt%的情况下, 有效吸收带宽(反射损耗小于-10 dB)达到了6.7 GHz, 覆盖了部分的X波段和Ku波段。



a. 所有样品的电磁参数实部



b. 所有样品的电磁参数虚部

图7 不同热解温度下的电磁参数测试

由于介电实部、虚部过高, 在800 °C和900 °C下热解的样品未达到有效吸收(反射损耗小于-10 dB), 如图8b和图8c所示。结合样品的形貌特征, 能在低质量填充度下实现良好电磁波吸收的原因主要在于以下几点。

1) 石墨烯本身的密度极低, 虽然质量填充较小, 但是其体积分数较大。当体积分数接近逾渗阈值时, 即可实现优秀的吸收^[9-10]。

2) 相较于单一的二维片层, 独特的框架结构进一步在几何层次上增大了逾渗网络的体积^[11]。

3) 框架结构能有效组织石墨烯片层之间的团聚与堆叠^[12]。

立方体空腔结构的石墨烯的性能优于之前文献报道的一般的石墨烯的性能, 如表1所示。

同时可以调整匹配厚度, 调节吸收范围。相比之下NaCl_Pc_800 °C和NaCl_Pc_900 °C在整个测试频段和所有的匹配厚度下均没有小于-10 dB反射损耗。

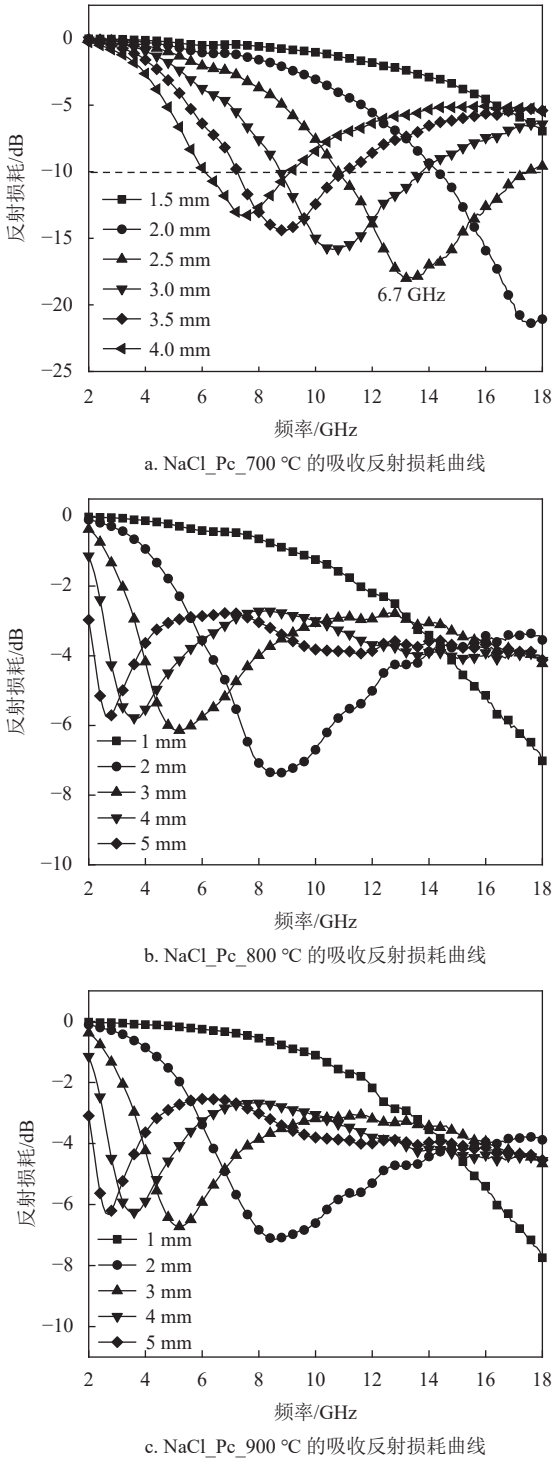


图 8 不同热解温度样品的吸收反射损耗曲线

表 1 文献报道的部分石墨烯吸波材料性能

材料名称	EAB/GHz	质量分数/wt%	方法
RGO-90	4.2	30	文献[9]
N-doped RGO foams	4.56	2	文献[10]
RGO/MnFe ₂ O ₄	5.7	15	文献[11]
FeS ₂ /Fe ₇ S ₈ @C@rGO	6.1	20	文献[12]
NaCl_Pc_700 °C	6.7	4	本文

为了进一步研究不同热解温度下样品的电磁波吸收机理，图 9 绘制了在 3 个温度热解样品的柯尔-柯尔曲线。根据德拜关于电介质中存在的介电弛豫理论^[13]，3 种样品的中高频段存在明显的半圆，说明存在介电弛豫机制。曲线尾部，即低频阶段的柯尔-柯尔曲线呈直线趋势^[14]，说明该样品中存在较强的电导损耗。在高频处主要以介电弛豫损耗为主，因为导电损耗会随频率增加而降低。

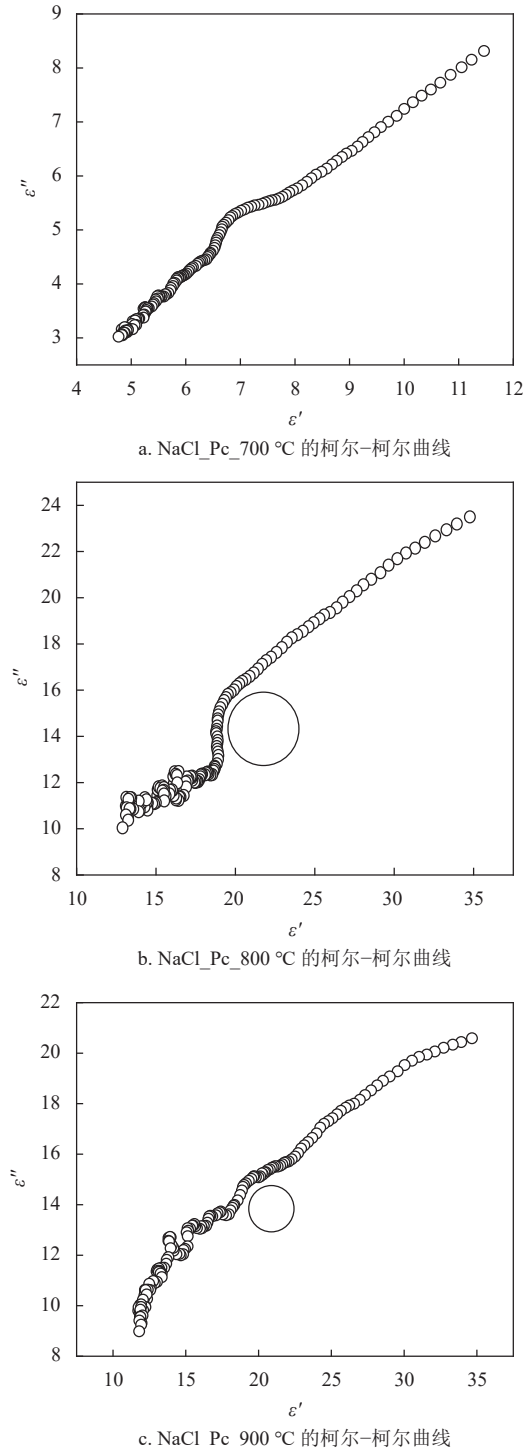


图 9 不同热解温度样品的柯尔-柯尔曲线

为了研究 800 °C 和 900 °C 热解下样品没有出
 现有效电磁波吸收的原因, 从衰减常数和阻抗匹配
 两方面进行了研究。图 10 中可以看出, 在整个测试频
 率范围内, NaCl_Pc_700 °C 的损耗常数 (α) 比其他
 样品均小很多, 但是其表现出了最优良的吸收效果。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}} \quad (3)$$

式中, ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' 分别代表复数许可率和复数磁导
 率的实部和虚部; f 是电磁波的频率; c 是光在真
 空中的传播速度。

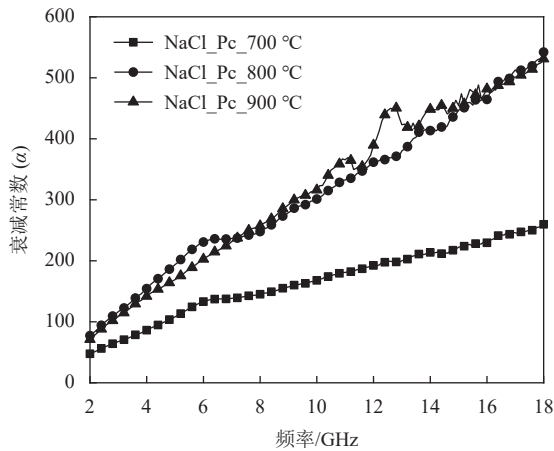
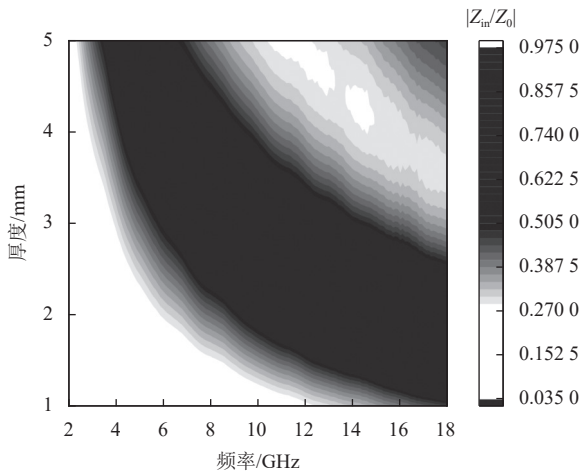
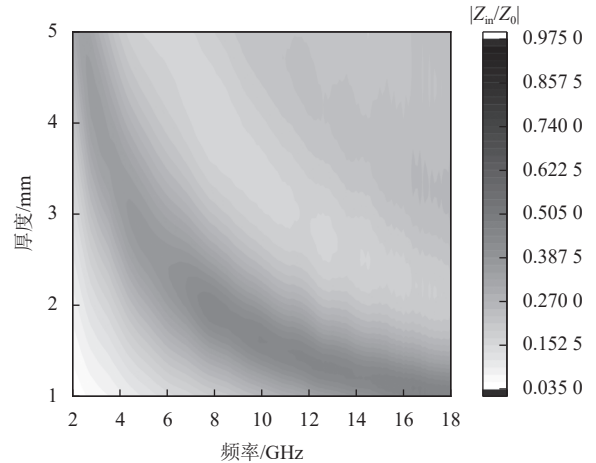


图 10 衰减常数与阻抗匹配图

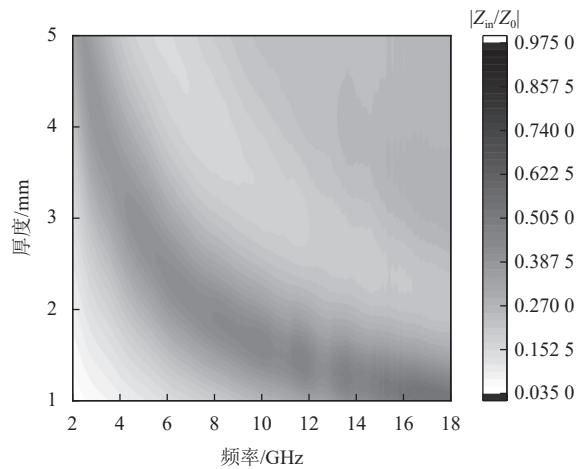
图 11 的阻抗匹配^[8]解释了该问题。根据电磁
 波吸收理论和传输线理论, 为了达到宽的吸收带
 宽, 吸波材料需要达到所谓的阻抗匹配状态。对于
 入射电磁波而言, 材料的等效阻抗接近自由空间的
 阻抗, 即 $|Z_{in}/Z_0|$ 的值应该接近于 1, 实际的材料
 中, 一般认为 0.8~1.3 是比较好的阻抗匹配状态。
 对于 NaCl_Pc_800 °C 和 NaCl_Pc_900 °C 而言, 极
 大的损耗常数带来了阻抗失配, 从而不能实现对电
 磁波的有效吸收。



a. NaCl_Pc_700 °C 阻抗匹配 2D 图



b. NaCl_Pc_800 °C 的阻抗匹配 2D 图



c. NaCl_Pc_900 °C 的阻抗匹配 2D 图

图 11 不同热解温度样品的阻抗匹配 2D 图

从微观的角度上看, NaCl_Pc_700 °C 主要的吸
 波机理为^[15-18]:

- 1) 利用碳材料之间的导电网络产生的感应电
 流, 实现电导损耗;
- 2) 利用碳材料自身的介电性能, 碳材料中存
 在偶极子弛豫极化, 偶极子包括官能团和缺陷引起
 的电荷分布;
- 3) 其与基体材料构成界面介电损耗。

3 结束语

本文采用反溶剂法制备了氯化钠盐模板, 以无
 金属酞菁为碳源, 通过热解在模板上生长石墨烯,
 石墨烯的形貌为超薄片状和立方体盒状。在 700 °C
 高温下热解制备的 NaCl_Pc_700 °C 在极低的填充
 浓度 (4 wt%) 下获得了优异的电磁波吸收性能,
 有效吸收带宽为 6.7 GHz。该工作不仅为盐模板辅
 助热解法合成石墨烯基材料提供了一种新的策略,
 而且为提高石墨烯基电磁波吸收材料的微波吸收性
 能提供了重要参考。

参考文献

- [1] LI M H, ZHU W J, LI X, et al. $Ti_3C_2T_x/MoS_2$ self-rolling rod-based foam boosts interfacial polarization for electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2201118.
- [2] ZHANG S, CHENG B, JIA Z, et al. The art of framework construction: Hollow-structured materials toward high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5: 1658-1698.
- [3] 邓龙江, 周佩珩. 高频磁结构与磁极限关系的研究与现状[J]. *电子科技大学学报*, 2009, 38(5): 531-536.
DENG L J, ZHOU P H. High frequency magnetic structure and magnetic bounds relation[J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2009, 38(5): 531-536.
- [4] KUMAR R, SAHOO S, JOANNI E, et al. Recent progress on carbon-based composite materials for microwave electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2021, 177: 304-331.
- [5] SONG Q, YE F, KONG L, et al. Graphene and MXene nanomaterials: Toward high-performance electromagnetic wave absorption in gigahertz band range[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2000475.
- [6] WANG Y Q, TAO L, XIAO Z H, et al. 3D carbon electrocatalysts in situ constructed by defect-rich nanosheets and polyhedrons from NaCl-sealed zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(11): 1705356.
- [7] ZHANG C, LI X A, SHI Y N, et al. Structure engineering of graphene nanocages toward high-performance microwave absorption applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 10(2): 2101904.
- [8] ZHANG X, WANG X Q, MENG F B, et al. Broadband and strong electromagnetic wave absorption of epoxy composites filled with ultralow content of non-covalently modified reduced graphene oxides[J]. *Carbon*, 2019, 154: 115-124.
- [9] WANG C, HAN X J, XU P, et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7): 072906.
- [10] LIU P B, ZHANG Y Q, YAN J, et al. Synthesis of lightweight N-doped graphene foams with open reticular structure for high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 285-298.
- [11] PENG T, SI Y S, QIAN J N, et al. Reduced graphene oxide/MnFe₂O₄ nanocomposite papers for fast electrical heating and microwave absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 156001.
- [12] WANG N, WANG Y, LU Z, et al. Hierarchical core-shell FeS₂/Fe₇S₈@C microspheres embedded into interconnected graphene framework for high-efficiency microwave attenuation[J]. *Carbon*, 2023, 202: 254-264.
- [13] WANG T, CHEN G, ZHU J H, et al. Deep understanding of impedance matching and quarter wavelength theory in electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 595: 1-5.
- [14] QIAO J, ZHANG X, LIU C, et al. High-permittivity Sb₂S₃ single-crystal nanorods as a brand-new choice for electromagnetic wave absorption[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(7): 1733-1741.
- [15] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. *Carbon*, 2013, 65: 124-139.
- [16] QUAN B, SHI W H, ONG S J H, et al. Defect engineering in two common types of dielectric materials for electromagnetic absorption applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(28): 1901236.
- [17] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6949-6956.
- [18] QIN M, ZHANG L M, WU H J. Dielectric loss mechanism in electromagnetic wave absorbing materials[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: e2105553.

编辑 张莉