



丝胶蛋白基多孔碳的制备及其吸波性能研究

胡普奇, 朱曜峰

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为解决传统多孔碳材料制备工艺繁杂、污染大、成本高等问题, 采用活化-碳化法处理废弃的丝胶蛋白, 制备原位杂原子掺杂丝胶蛋白基多孔碳材料(Silk sericin-based derived porous carbon, SSC)。采用扫描电镜、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对试样的形貌和结构进行表征, 通过矢量网络分析仪测试材料电磁参数, 探讨热处理温度对材料吸波性能的影响。结果表明: 当丝胶蛋白和活化剂 KHCO_3 质量比为 2:1、热处理温度为 700 °C 时, 制备的试样 SSC-700 具有最优吸波性能, 且试样在 16.55 GHz 处达到最小反射损耗(-51.30 dB), 匹配厚度为 1.4 mm, 有效吸波频宽为 3.60 GHz(14.40~18.00 GHz); SSC-700 良好的吸波性能归因于材料自身的导电损耗和多种极化机制的协同作用。研究为生物质碳材料的开发和利用提供了新策略, 制得的 SSC 材料在吸波领域具有广泛的应用前景。

关键词: 丝胶蛋白; 化学活化; 多孔碳; 原位掺杂; 电磁波吸收

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)01-0021-09

引文格式: 胡普奇, 朱曜峰. 丝胶蛋白基多孔碳的制备及其吸波性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(1): 21-29.

Reference Format: HU Puqi, ZHU Yaofeng. Preparation of silk sericin-based porous carbon and its microwave absorption property[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(1): 21-29.

Preparation of silk sericin-based porous carbon and its microwave absorption property

HU Puqi, ZHU Yaofeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To solve the problems of complicated process, severe pollution and high cost in the preparation process of traditional porous carbon materials, in-situ doping silk sericin-based derived porous carbon (SSC) materials were prepared with waste sericin treated by activation-carbonization method. The morphology and structure of the materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and laser Raman spectrometer (Raman). The influence of the heat treatment temperature on the microwave absorption properties of the materials were analyzed by vector network analyzer. The results show that the samples exhibit the best microwave absorption properties when the mass ratios of silk sericin and activator KHCO_3 are 2:1 and the heat treatment temperature is 700 °C. The SSC-700 samples have the best absorbing performance, and the minimum reflection loss is -51.30 dB at 16.55 GHz, and the effective absorption bandwidth is 3.60 GHz (14.40~18.00 GHz) corresponding to the thicknesses of 1.4 mm. The material's own conductivity loss and the synergy of multiple polarization mechanisms give SSC-700 excellent microwave absorption performance. This study provides a new strategy for the development and utilization of biomass carbon materials, and the resulting SSC materials have a wide range of applications in the field of microwave absorption.

Key words: silk sericin; chemical activation; porous carbon; in-situ doping; microwave absorption

0 引言

电磁波技术的飞速发展在给人类生产生活带来极大便利的同时也造成了严重的电磁辐射污染问题,因此通过开发高性能电磁波吸收材料来解决电磁污染问题成为当下的研究热点^[1-4]。

根据不同的损耗机理,吸波材料可分为磁损耗型和介电损耗型。磁损耗型吸波材料,如铁氧体^[5]、羰基铁^[6]及合金材料^[7-8]等,具有较强的吸波特性,但存在密度高、稳定性和分散性差等缺点。介电损耗型吸波材料,如石墨烯^[9-10]、碳纳米管^[11-12]、炭黑^[13]等,则具有良好的导电性和稳定性,但一般存在阻抗匹配特性差的问题,电磁波会在材料表面发生大量反射^[14-15]。多孔结构不仅可以减少材料和自由空间波阻抗的差异,优化材料的阻抗匹配特性,还能够降低材料密度,增大材料比表面积,延长电磁波在材料内部的反射路径,从而增强材料的吸波性能^[16-18]。

传统多孔碳材料,如导电聚合物泡沫^[19]、石墨烯^[20]等,多来源于石油等化工原料,制备工艺复杂,成本较高。因此,来源广泛、可再生的生物质材料引起了众多研究者的注意^[21]。Alsam 等^[22]通过高温活化技术制备具有高比表面积($774.25\text{ m}^2/\text{g}$)的秸秆基多孔碳,试样在厚度为 2.5 mm 、频率 12.10 GHz 处具有最小反射损耗,达 -37.00 dB ,结果表明其优异的电磁波损耗特性主要归因于材料自身的孔结构形成的界面极化。为了提升碳材料的吸波性能,研究者通常采用杂质原子(氮、磷、氟等)掺杂的方法来提升碳材料的介电损耗能力。在外加磁场的作用下,杂质原子可以作为极化中心,引发偶极极化,从而提高材料的吸波性能^[23]。Zhou 等^[23]以鱼皮为碳前驱体,KOH 为活化剂,通过简单的热解工艺制备了三维泡沫结构的鱼皮衍生碳材料;该材料在厚度为 3.0 mm 时达到最小反射损耗(-33.50 dB),有效吸波频宽达 8.60 GHz ($9.60\sim 18.00\text{ GHz}$)。鱼皮材料丰富的氮、氧原子为多孔碳形成杂原子极化中心提供了条件,有效增强了材料的电磁波损耗能力。因此,生物质多孔碳同样具有优异的理化性质,以生物质材料作为前驱体来制备多孔碳,工艺更为简单,成本也更加低廉^[24]。

本文采用缫丝废弃物中的丝胶蛋白为生物质前驱体材料,碳酸氢钾为活化剂,通过活化-碳化法制备丝胶蛋白衍生多孔碳材料(Silk sericin-based derived porous carbon, SSC),探讨热处理温度对衍

生碳微结构和吸波性能的影响,实现丝胶蛋白的高值化利用。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

丝胶蛋白($M_w=900$)购买于陕西国圣科工贸有限公司;碳酸氢钾(KHCO_3 , 99.5%)和盐酸购买于上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇(EtOH , AR)购于上海阿拉丁试剂有限公司;去离子水由实验室自制。

1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201 N, 上海精密科学仪器有限公司);恒温鼓风干燥箱(9023 A, 上海精宏实验设备有限公司);管式炉(CVD-6-12TFC, XINYOO 公司);高速离心机(YB-TG1W, 杭州耀博生物科技有限公司)和冷冻干燥机(HIT50, 美国 Labconco 公司);扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 中国日立有限公司);透射电子显微镜(JEOL JEM-2100F, 北京捷欧路科贸有限公司);比表面积分析仪(BSD-PS1, 北京贝世德仪器科技有限公司);X 射线衍射仪(D8 discover, 北京布鲁克科技有限公司);拉曼光谱仪(Horiba Scientific LabRAM HR Evolution, 上海巨纳科技有限公司);矢量网络分析仪(N5222A, 北京是德科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 SSC 的制备

将 10 g 丝胶蛋白粉末溶于 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min ,随后加入 5 g KHCO_3 ,继续搅拌 30 min ;然后将得到的混合溶液冷冻 24 h ,置于冻干机中 72 h ;最后将冻干试样研磨成粉,置于管式炉中碳化处理 1 h ,碳化温度分别设置为 600 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将碳化后的试样浸泡在 2 mol/L 的稀盐酸中 24 h ;然后用去离子水洗涤试样,直至上清液 pH 值呈中性;真空过滤后 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h ,得到 SSC。将 600 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备得到的试样分别命名为 SSC-600、SSC-700 和 SSC-800;将未经活化并在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下碳化处理得到的试样作为对照样,命名为 SSC-0。

1.2.2 测试与表征

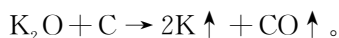
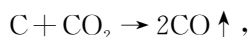
利用扫描电子显微镜观察材料形貌,利用透射电子显微镜(TEM)观察材料微观形貌结构;利用比表面积分析仪(BET)分析材料孔径结构;利用 X 射线衍射仪(XRD)分析多孔碳晶体结构和利用拉曼

光谱仪(Raman)分析材料石墨化程度。将 SSC 和石蜡按质量比为 1:4 混合,制备同轴圆环;利用矢量网络分析仪测试材料在 2~18 GHz 频率范围内的电磁参数,并使用 Matlab 软件模拟了试样不同厚度下的反射损耗值,研究试样的吸波性能。

2 结果与讨论

2.1 SSC 试样的表面形貌分析

图 1 为试样的 SEM 照片。从图 1(a)看到,试样 SSC-0 为片状结构,没有孔结构,表面还有一些细小的碎片,这是因为在碳化过程中材料自由能减小从而呈现出光滑的表面^[25]。在活化过程中,会发生以下化学反应:



由上述的化学反应可知,KHCO₃ 分解产生的 K₂O、CO₂ 会与碳层反应,消耗碳而留下孔隙;此外,反应产生的气体逸出扩大原有的孔隙,使用活化剂 KHCO₃ 活化后的试样(SSC-600、SSC-700 和 SSC-800)表现出多孔结构(见图 1(b)—(d)),表明 KHCO₃ 可以作为活化剂促使碳材料形成多孔结构。不同温度碳化对材料的结构也产生了显著影响,随着热处理温度的提高,试样的孔结构明显增多。当活化温度为 700 °C 时,试样 SSC-700 显示出完整的多孔结构,并且形成了相互贯穿的通道,该结构有利于延长电磁波在材料内部的反射路径;试样 SSC-800 则显示出坍塌的孔结构,是由于过高的温度加剧了 KHCO₃ 对碳层的刻蚀。

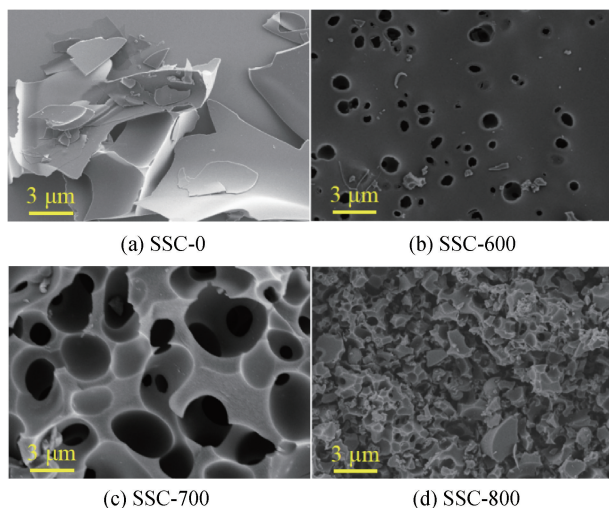


图 1 SSC 材料的 SEM 照片

2.2 SSC 试样的结构分析

图 2 为试样 SSC-700 的 TEM 照片。由图 2 可知,试样内部结构显示为层状结构;通过高分辨率 TEM 图还可以观察到大量扭曲的条纹,说明材料存在无定形碳^[24]。

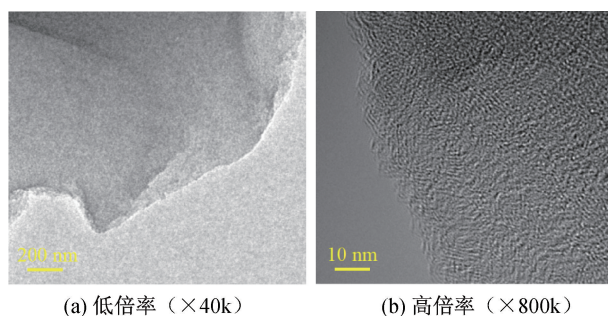


图 2 SSC 材料的 TEM 照片

图 3(a)为试样 XRD 图。由图 3(a)可知,所有试样在 23° 和 43° 附近均出现衍射峰,分别为碳(002)和(101)晶面的特征衍射峰。各试样峰型没有较大变化,且衍射峰宽而弱,这表明各试样石墨化程度不高,存在一定的无定形碳,与 TEM 测试结果一致。图 3(b)为试样的 Raman 图。图 3(b)表明,各试样在 1355 cm⁻¹ (D 峰)和 1587 cm⁻¹ (G 峰)均出现了吸收峰。其中,D 峰与碳材料 sp³ 杂化缺陷有关,G 峰由 sp² 杂化的碳原子在平面伸缩振动引起^[26],通常以 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 来评价碳材料石墨化程度。随着热处理温度的上升,试样的 I_D/I_G 由 0.93 降低到 0.89,这是由于温度的升高导致杂原子流失,表明材料内部的缺陷减少,石墨化程度增加。

采用 XPS 分析 SSC 试样表面化学组成及化学态,结果如图 4 所示。从图 4 中可知,SSC-700 全谱图中存在着 C 1s、N 1s、O 1s 3 个峰,其中 C 1s 的精细谱图在 284.8、285.6 eV 和 289.1 eV 出现了 3 个峰,分别对应 C—C/C=C 键、C—O—C/C—N 键和 O—C=C 键;O 1s 的精细谱图被拟合成 3 个峰,分别为羰基、醚基和羧基。N 1s 图分为 3 个峰,分别是 398.5 eV 处的吡啶氮、400.3 eV 处的吡咯氮和 403.1 eV 处的石墨氮。吡咯氮占据了最多的氮掺杂量,吡咯氮是 1 个氮原子和 4 个碳原子形成的五元杂环,贡献 2 个 p 电子到 π 共轭体系。其次是吡啶氮,是由 1 个氮原子和 5 个碳原子形成的六元杂环,可以向 π 共轭体系贡献 1 个 p 电子。含量最少的为石墨氮,它是由 1 个氮原子取代石墨烯骨架中的 1 个碳原子构成。吡啶氮和吡咯氮可以提升材料的电容性能,增强材料存储能量的能力;石

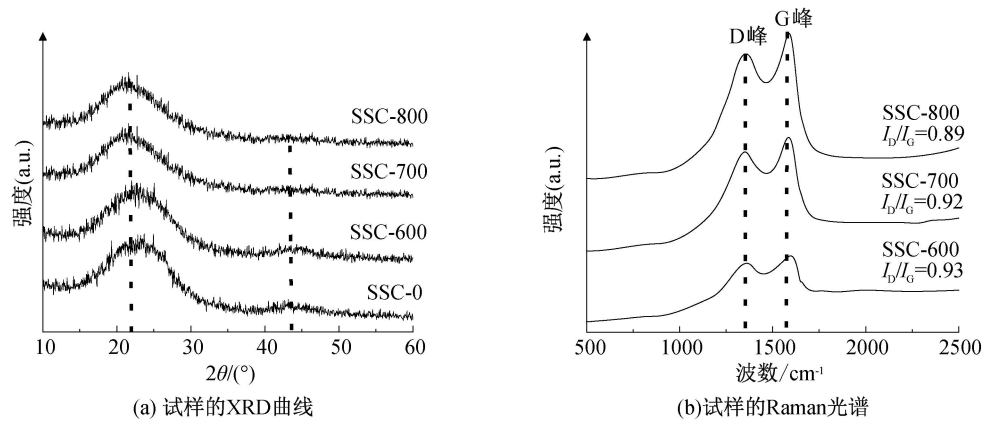


图 3 所有试样的 XRD 和 Raman 图

墨氮可以提升材料的导电性,增强材料的导电损耗能力^[25-26]。表 1 为各试样中不同元素所占比例。由表 1 可见,随着热处理温度的升高,杂原子(氮、氧)

在材料中所占比例逐渐减小,碳原子占比逐渐增大,材料内部缺陷减少,与拉曼分析的结果一致。

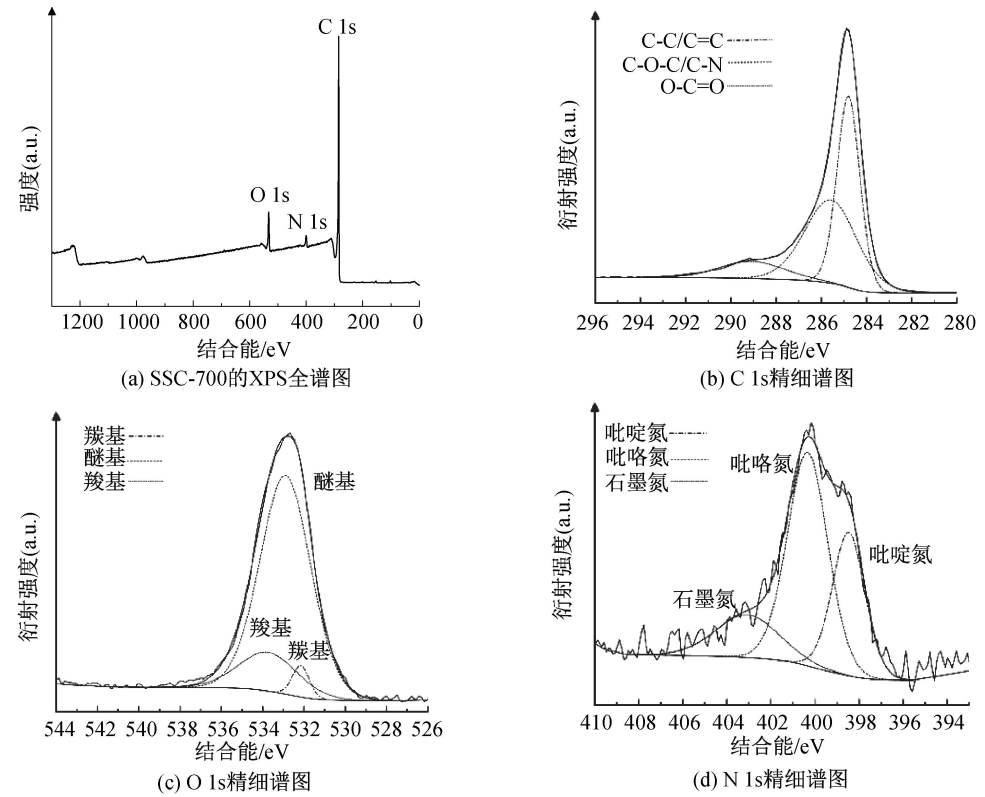


图 4 SSC-700 的 XPS 全谱图和对对应元素的精细谱图

表 1 SSC 各试样元素含量占比

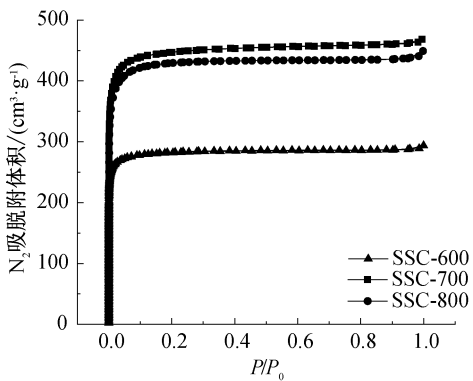
试样	碳	氧	氮
SSC-600	80.46	13.44	6.10
SSC-700	87.12	9.48	3.40
SSC-800	88.20	8.82	2.98

2.3 SSC 试样的孔隙率分析

为了进一步研究温度对 SSC 孔结构的影响,对试样进行了 BET 分析,结果如图 5 所示。图 5(a)是试样的氮气吸附-脱附曲线。根据 IUPAC 标准,

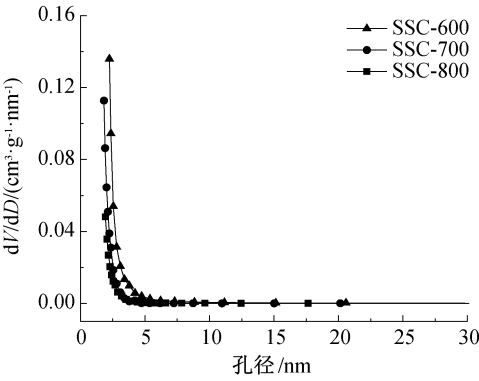
所有试样的 N_2 吸附-脱附曲线均为的 IV 型^[27]。在低压区域($P/P_0 < 0.1$)氮气的吸附量急剧上升,说明试样存在大量微孔。从图 5(b)可知,孔径集中分布在 2~5 nm,以介孔结构为主,这主要是因为试样热处理过程中反应产生的气体在材料内部扩散形成孔结构。此外,高温环境下产生的钾蒸汽嵌入碳晶格,在酸洗过程中留下空位,形成孔结构。表 2 给出了所有试样的孔径结构参数,其中 S_{BET} 为比表面积 (m^2/g), V_{pore} 为孔容 (cm^3/g), W_{pore} 为孔径 (nm)。

从表中可以发现,试样 SSC-700 的比表面积达到 $1858.43\text{ m}^2/\text{g}$,大的比表面积不仅降低了材料的密



(a) 试样的N₂吸附-脱附曲线

度,还引入更多的异质界面,促进材料对电磁波的损耗。



(b) 试样的孔径分布曲线

图 5 试样的 BET 表征测试结果

表 2 SSC 各试样的孔径结构参数

材料	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$W_{\text{pore}}/\text{nm}$
SSC-600	1138.48	0.45	1.59
SSC-700	1858.43	0.71	1.53
SSC-800	1719.57	0.72	1.68

2.4 电磁参数及吸波性能分析

采用矢量网络分析仪对各试样在 2~18 GHz 的电磁参数进行测试分析。根据电磁波理论,吸波材料的电磁参数直接关系到材料的吸波性能,电磁参数包括相对介电常数 ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和相对磁导率 μ_r ($\mu_r = \mu' - j\mu''$),其中实部 ϵ' 和 μ' 代表材料能量存储的能力,虚部 ϵ'' 和 μ'' 代表材料能量损耗的能力,而介电损耗正切 $\tan \delta_\epsilon$ ($\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$) 用于评价材料对电磁波介电损耗能力的强弱^[21]。由于纯碳材料基本没有磁性特性,故只讨论介电常数。图 6 (a)—(b) 分别是材料的介电常数实部(ϵ')和介电常数虚部(ϵ'')随频率的变化曲线,由图可知:所有试样的介电常数都随频率增大而逐渐减小,试样 SSC-700 的 ϵ' 从 13.3 降低到 9.5, ϵ'' 从 6.07 降低到 0.38。这个现象归因于频散效应,即在交变电场下,偶极子极化频率滞后于电场频率的增加。进一步观察可以发现,试样的 ϵ' 和 ϵ'' 随热处理温度的升高而增加,试样 SSC-600、SSC-700 和 SSC-800 的 ϵ' 最高值为分别为 11.3、13.3 和 15.2, ϵ'' 的最高值分别为 6.0、6.2 和 6.5。这是因为温度升高提升了材料的石墨化程度,并且推动了活化进程,引入更多缺陷,材料可以存储和消耗更多的能量。图 6(c) 为试样的介电损耗正切曲线,试样 SSC-800 的 $\tan \delta_\epsilon$ 值小于 SSC-700,这是由于 SSC-800 的结构遭到了破坏,影响材料对电磁波的吸收。试样 SSC-600 石墨化

程度较低,孔隙结构也不发达,因此它的 $\tan \delta_\epsilon$ 值最低,介电损耗能力最弱。

根据传输线理论,对试样在 2~18 GHz 范围内的反射损耗进行计算分析,反射损耗(R_L)具体计算见式(1)–(2):

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \tag{1}$$

$$R_L = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| \tag{2}$$

其中: Z_0 、 Z_{in} 分别为自由空间阻抗和吸收体的输入阻抗; Ω ; f 为电磁波频率,Hz; d 为复合膜的厚度,mm; c 为自由空间中的光速,m/s; ϵ_r 与 μ_r 分别为相对介电常数和相对磁导率。

图 7 为 SSC-600、SSC-700 和 SSC-800 试样在不同厚度下的反射损耗曲线。图 7 显示:SSC-700 试样表现出了最优异的电磁波吸收性能,当匹配厚度为 1.4 mm、频率为 16.55 GHz 时,最小反射损耗达 -51.30 dB,有效吸波频宽为 3.60 GHz (14.40~18.00 GHz); SSC-600 和 SSC-800 试样的最小反射损耗分别为 -47.10 dB (频率 12.30 GHz, 匹配厚度 2.12 mm) 和 -32.60 dB (频率 18.00 GHz, 匹配厚度为 1.33 mm)。SSC-700 具有最优异的吸波性能,主要原因是:一方面由于其具备良好的多孔结构,有利于电磁波在材料内部的反射与散射;另一方面试样内部大量的异质界面促使其产生丰富的极化效应,提高电磁波损耗。SSC-600 试样主要受热处理温度影响,材料内部孔结构相对较少且石墨化程度相对较低。SSC-800 试样则呈现孔结构完全塌陷,从而对电磁波的损耗。表 3 是目前报道的部分生物质多孔碳的吸波性能^[4-6,19,24-25],通过对比发现,丝胶蛋白衍生多孔碳具有优异的吸波性能。

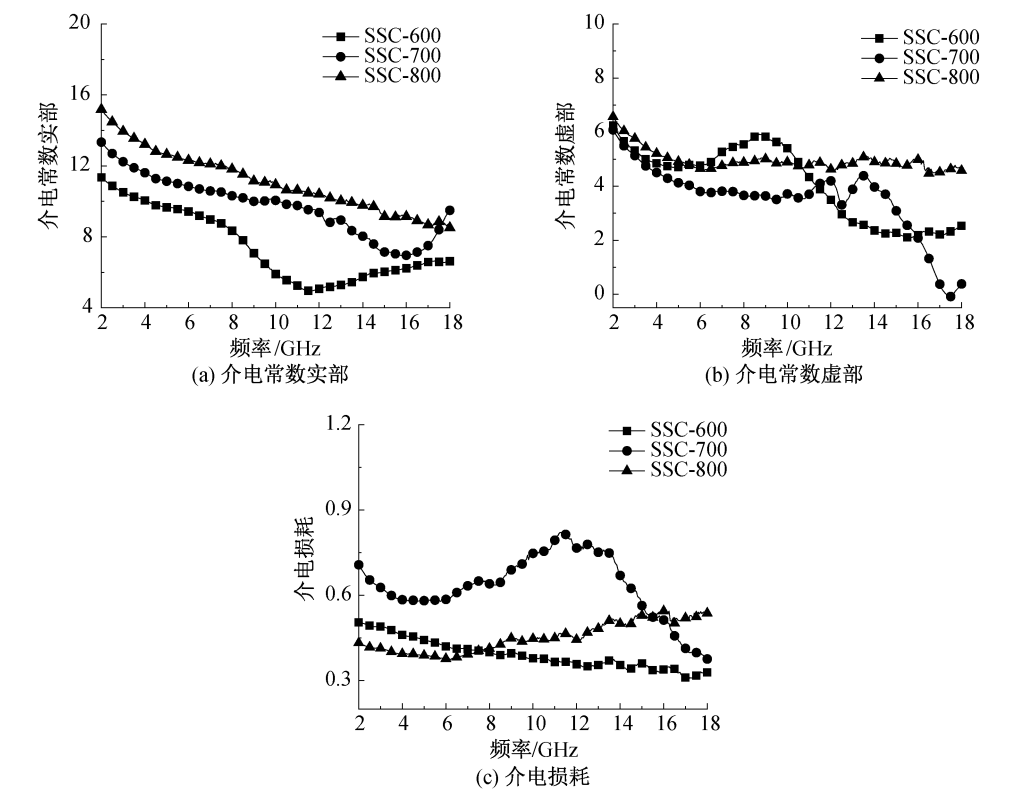


图 6 试样的电磁参数曲线

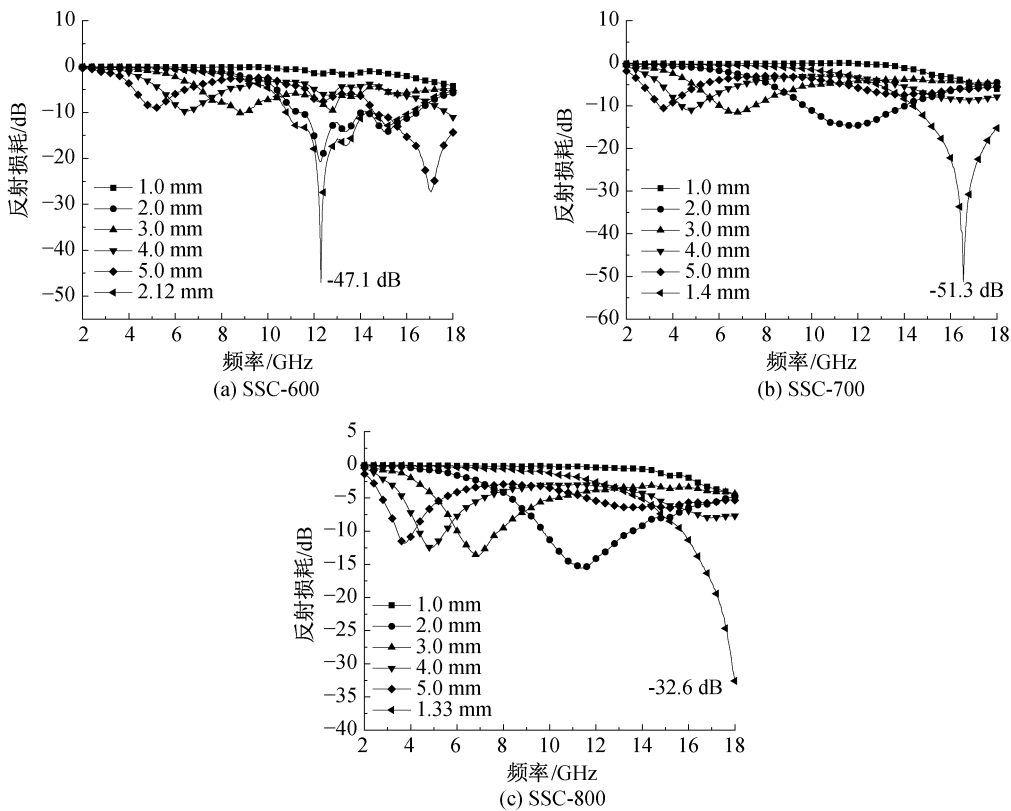


图 7 不同厚度试样在 2~18 GHz 的反射损耗曲线

借助 Debye 理论进一步分析吸波材料介电损耗机制。图 8 为各试样的 Cole-Cole 曲线，结果显示：所有试样 Cole-Cole 曲线均呈现半圆现象，表明

试样均存在界面极化损耗；SSC-700 试样显示更多的半圆，表明材料具有更强烈的界面极化，同时曲线呈现明显拖尾现象，表明试样 SSC-700 具有较强的

电导损耗能力。

吸波材料的衰减匹配特性和阻抗匹配特性与材料损耗电磁波能力密切相关。当电磁波到达材料表面时,一部分电磁波会进入吸收体内部,另一部分会被反射掉,理想的吸波体会完全吸收入射的电磁波。以单层吸波材料为例,其归一化输入阻抗 Z 计算见式(3)^[28]:

$$Z = |Z_{in} - Z_0| \tag{3}$$

表 3 生物质多孔碳吸波材料性能				
材料	最小反射 损耗/dB	匹配 厚度/mm	有效吸波 频宽/GHz	参考文献
椰子	−32.4	2.0	2.10	[4]
龙眼	−43.6	5.5	1.16	[5]
杏仁壳	−31.8	2.5	4.80	[6]
稻壳	−47.5	2.8	3.40	[19]
秸秆	−37.0	2.5	8.80	[24]
鱼皮	−33.5	3.0	8.60	[25]
丝胶蛋白	−51.3	1.4	3.60	本文

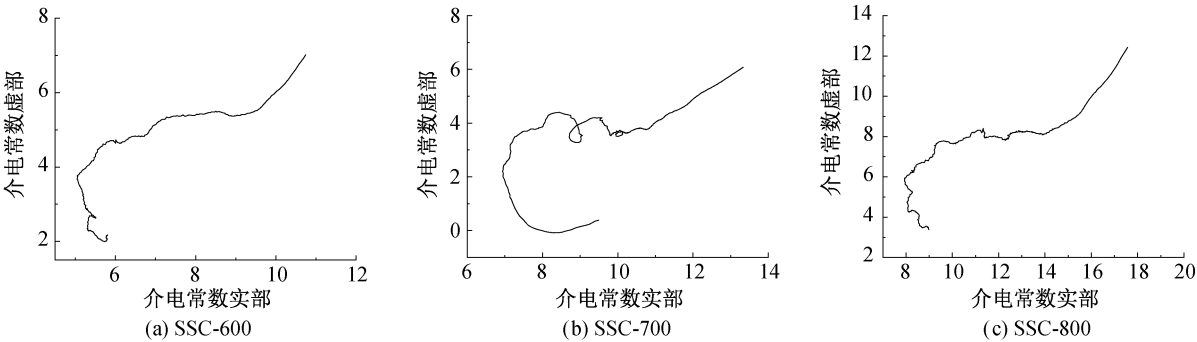


图 8 试样的 Cole-Cole 曲线

当归一化输入阻抗 Z 为 1 时,材料阻抗匹配特性最佳,此时自由空间的电磁波不会被反射而全部进入吸收体内部。但是现实条件下材料很难满足这一要求,因此需要通过对材料的组成和结构进行合理设计来优化材料阻抗匹配特性。由 SEM 和 BET 测试结果可知,试样 SSC-700 具有优异的多孔结构,可以最大限度地减少 SSC 材料与空气之间波阻抗的差异,从而表现出最佳的阻抗匹配特性(见图 9(a)),有更多的电磁波被损耗。

阻抗匹配特性决定着电磁波是否可以最大限度地进入吸收体内部,而衰减特性则用来评价吸收体对电磁波的损耗能力。衰减常数 α 的计算见式(4)^[15]:

$$\alpha = \frac{\omega}{\sqrt{2}c} \sqrt{\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon' - \sqrt{(\mu'^2 + j\mu''^2)(\mu'^2 + j\mu''^2)}} \tag{4}$$

图 9(b)为各试样的衰减常数曲线。由图 9(b)可知,随着试样热处理温度的提高,其 α 值明显增大,这主要是试样石墨化程度随热处理温度升高而提高,材料导电性增强,对电磁波的损耗能力也随之增强^[29]。以上结果表明,试样 SSC-800 比 SSC-700 具有更强的损耗能力,SSC-700 试样具有相对较好的阻抗匹配特性,因此 SSC-700 具有更优异的吸波性能。综上所述,试样同时具备良好衰减特性和阻抗匹配特性才能实现优异吸波性能。

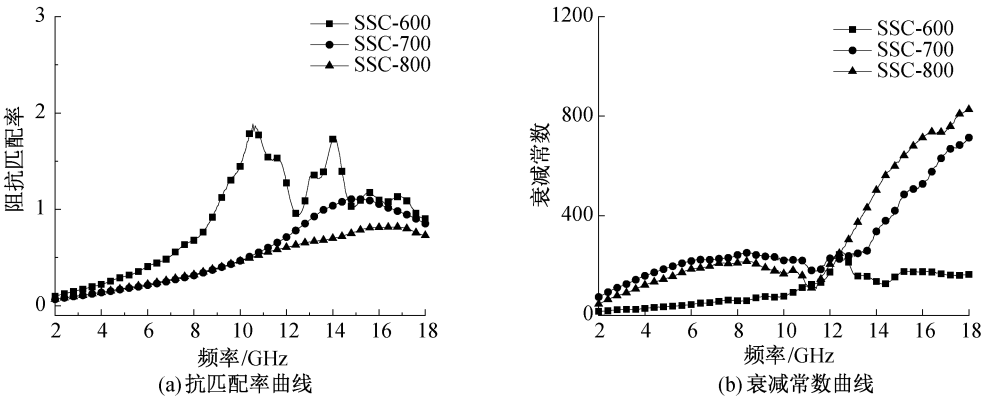


图 9 试样的阻抗匹配率和衰减常数曲线

3 结 论

本文以废弃丝胶蛋白为碳前驱体,通过活化-碳化法制备多孔碳吸波材料,并分析热处理温度对材料结构与性能的影响,主要结论如下:

a)通过弱碱活化/高温热处理可实现对材料形貌和结构的有效调控,当热处理温度为700℃时,试样的比表面积可达1858.43 m²/g。

b)丝胶蛋白衍生多孔碳材料显示了优异的吸波性能,热处理温度为700℃时的试样在频率为16.55 GHz、匹配厚度为1.4 mm时,其最小反射损耗可达-51.30 dB,有效吸波频宽为3.60 GHz (14.40~18.00 GHz)。

参考文献:

- [1] 王全磊, 孙珊珊, 朱岩岩, 等. 吸波材料与屏蔽材料的研究现状及进展[J]. 山东化工, 2022, 51(14): 117-119.
- [2] Tian K, Hu D, Wei Q, et al. Recent progress on multifunctional electromagnetic interference shielding polymer composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 134: 106-131.
- [3] 孙佳文, 朱曜峰. 多相碳粒硅橡胶柔性吸波膜的制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(4): 533-541.
- [4] Huang Q, Bao C, Wang Q, et al. Tuning the microwave absorption capacity of TiP₂O₇ by composited with biomass carbon [J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 145974.
- [5] 叶喜葱, 高琦, 何恩义, 等. 熔融沉积成形锰锌铁氧体/聚乳酸复合材料的力学和吸波性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2744-2756.
- [6] 周必成, 王东红, 贾琨, 等. 羧基铁吸波材料性能提升研究进展[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(8): 2989-2996.
- [7] Chen M D, Yu H Z, Jie X H, et al. Optimization on microwave absorbing properties of carbon nanotubes and magnetic oxide composite materials[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1321-1326.
- [8] Entezari H, Almasi-Kashi M, Alikhanzadeh-Arani S. Comparative study of the electromagnetic wave absorption properties in (FeNi, CoNi and FeCo)/ZnS nanocomposites[J]. Journal of Cluster Science, 2022, 33(6): 2689-2696.
- [9] Li N N, Shu R W, Zhang J B, et al. Synthesis of ultralight three-dimensional nitrogen-doped reduced

graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/zinc ferrite composite aerogel for highly efficient electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 596: 364-375.

- [10] 倪梦然, 张超智, 高蕾. 石墨烯基吸波材料的研究进展[J]. 南京大学学报(自然科学), 2022, 58(3): 540-559.
- [11] 许迎东. 基于碳纳米管/硅橡胶复合材料的多层结构微波吸收性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019: 1-10.
- [12] Zhu X Y, Qiu H F, Chen P, et al. Environmentally friendly synthesis of velutipes-shaped Ni @ CNTs composites as efficient thin microwave absorbers[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(9): 5368-5378.
- [13] Jiao Y M, Song Q, Yin X M, et al. Grow defect-rich bamboo-like carbon nanotubes on carbon black for enhanced microwave absorption properties in X band [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 119: 200-208.
- [14] 唐家豪, 贾顺鑫, 张盛盛, 等. 石墨烯基吸波材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(1): 5-8.
- [15] 李西江. 新型石墨烯电磁吸波复合材料研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018: 2-5.
- [16] 雷海, 朱震庭, 潘璐, 等. 三维多孔电磁屏蔽材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 20-23.
- [17] Gong G Q, Li R N, Zhang Y J, et al. Wave-absorbing properties of Ni-Zn ferrites loaded on coal-based, densely porous light carbon functional materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 900: 163485.
- [18] Peng H L, Ma X J, Liu C B, et al. Facile fabrication of indium tin oxide/nanoporous carbon composites with excellent low-frequency microwave absorption [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 889: 161636.
- [19] Rong H W, Song H H, Gao T, et al. Ultralight melamine foam derived metal nanoparticles encapsulated CNTs/porous carbon composite for electromagnetic absorption[J]. Synthetic Metals, 2023, 294: 117306.
- [20] Wang L, Du Z, Xiang L X, et al. The ordered mesoporous carbon coated graphene as a high-performance broadband microwave absorbent [J]. Carbon, 2021, 179: 435-444.
- [21] 武志红, 蒙真真, 邓悦, 等. 分级多孔碳复合吸波材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1125-1134.
- [22] Aslam M A, Ding W, ur Rehman S, et al. Low cost 3D bio-carbon foams obtained from wheat straw with broadened bandwidth electromagnetic wave absorption performance[J]. Applied Surface Science, 2021, 543:

148785.

- [23] Zhou X F, Jia Z R, Feng A L, et al. Synthesis of fish skin-derived 3D carbon foams with broadened bandwidth and excellent electromagnetic wave absorption performance [J]. Carbon, 2019, 152: 827-836.
- [24] Xi J B, Zhou E Z, Liu Y J, et al. Wood-based straightway channel structure for high performance microwave absorption[J]. Carbon, 2017, 124: 492-498.
- [25] Li Z, Xu Z W, Tan X H, et al. Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 871-878.
- [26] Wang F Y, Sun Y Q, Li D R, et al. Microwave absorption properties of 3D cross-linked Fe/C porous nanofibers prepared by electrospinning [J]. Carbon, 2018, 134: 264-273.
- [27] Wu Z C, Tian K, Huang T, et al. Hierarchically porous carbons derived from biomasses with excellent microwave absorption performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(13): 11108-11115.
- [28] Liu J, Cao M S, Luo Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D nets from nickel chains at elevated temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22615-22622.
- [29] Huang T, Wu Z C, Yu Q, et al. Preparation of hierarchically porous carbon/magnetic particle composites with broad microwave absorption bandwidth[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 69-78.

(责任编辑:张会巍)