

高吸波性能细菌纤维素 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的制备

张子强, 刘博文, 方艳, 刘庆雷

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 随着电磁污染的日益严重, “薄、宽、轻、强”的新型复合微波吸收材料受到了人们的广泛关注。然而, 新型复合微波吸收材料的制备工艺相对复杂、机械加工性能较差、电磁性能难以调控, 阻碍了其发展和应用。以来源丰富、具有三维互联网状结构的可再生资源——细菌纤维素为碳源, 利用其表面具有的大量羟基吸附钴铁离子, 再通过一步碳化还原法制备了钴铁碳纳米纤维 ($\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$) 气凝胶。研究表明, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶呈三维互联网状结构, 具有高孔隙、超低密度和高微波吸收性能。当碳化温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶与石蜡混合物在低负载(质量分数约为 3%)、薄厚度(3.5 mm)下的反射损耗为 -47.5 dB , 表明细菌纤维素生物质材料在满足“薄、宽、轻、强”为导向的微波吸收材料方面显示出巨大的潜力。

关键词: 细菌纤维素; 三维互联网状结构; 钴铁碳纳米纤维气凝胶; 吸波性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)07-0563-10

引用格式: 张子强, 刘博文, 方艳, 等. 高吸波性能细菌纤维素 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的制备[J]. 中国材料进展, 2022, 41(7): 563-572.

ZHANG Z Q, LIU B W, FANG Y, *et al.* Preparation of Co_3Fe_7 Carbon Nanofibers Aerogel with High Absorption Properties Derived from Bacterial Cellulose[J]. Materials China, 2022, 41(7): 563-572.

Preparation of Co_3Fe_7 Carbon Nanofibers Aerogel with High Absorption Properties Derived from Bacterial Cellulose

ZHANG Ziqiang, LIU Bowen, FANG Yan, LIU Qinglei

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: With the increasingly serious electromagnetic pollution, “thin, wide, light and strong” new composite microwave absorbing materials have attracted extensive attention. However, the development and application of new composite microwave absorbing materials are hindered by comparatively complex fabrication process, weak machinability and difficulty in regulation of electromagnetic properties. Here, as a rich renewable resource with a three-dimensional mesh interconnection structure, bacterial cellulose (BC), whose surface is rich in hydroxyl groups for absorbing cobalt and iron ions, is used as a carbon source to prepare Co_3Fe_7 carbon nanofibers ($\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$) aerogel by one-step carbon reduction method. The research shows that $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel has three-dimensional mesh interconnection structure, high porosity, ultra-low density and high microwave absorption performance. When the carbonization temperature is $900\text{ }^\circ\text{C}$, the reflection loss (RL) of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel and paraffin mixture with low load ($\sim 3\text{wt}\%$) and thin thickness (3.5 mm) is -47.5 dB , indicating that BC biomass materials show great potential in “thin, wide, light and strong” microwave absorbing materials.

Key words: bacterial cellulose; three-dimensional mesh interconnection structure; Co_3Fe_7 carbon nanofibers aerogel; microwave absorption performance

收稿日期: 2020-08-30 修回日期: 2020-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51672175, 51772187, 51271116); 上海市科委基础研究项目(18JC1410500, 17ZR1441400, 17520710600); 国家国际科技合作专项(2017YFE0113000)

第一作者: 张子强, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘庆雷, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,
Email: liuqinlei@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202008020

1 前言

近年来, 随着各种电子设备的普及和通信工业的飞速发展, 电磁污染问题越来越严重。在过去几年, 各种电磁波吸收材料得到广泛的开发和运用, 以解决电磁辐射对电子设备的干扰, 并保护人体健康^[1, 2]。此外, 越发复杂的工作环境对吸波材料性能提出了更高的要求, 即“薄、宽、轻、强”, 特别是在航空航天、军事和便携式电子设备领域中^[3, 4]。与其他吸波材料(磁性金属及其

氧化物^[5,6]和导电聚合物^[7])相比,碳材料具备多种物理化学优势,如高导电率、低密度以及优异的热和电化学稳定性,石墨、碳纳米管^[8]、石墨烯^[9]和多孔碳^[10]等碳材料在高性能微波吸收材料领域表现出巨大的潜力。

在各种碳材料中,碳基气凝胶是一种具有三维互联网状结构的多孔材料。其孔壁之间存在大量的自由空间,使得碳基气凝胶具有极低的密度、高的比表面积和低的热导率。根据理论计算,轻质和薄型气凝胶具有增强微波吸收的能力^[11,12]。另外,气凝胶内部丰富的空气/碳骨架界面通过强烈的界面极化和介电弛豫改善了其微波吸收能力。因此,碳基气凝胶作为先进的轻质和高性能微波吸收剂引起了极大的关注。Qin 等^[13]将 Fe_3O_4 纳米颗粒与碳纳米管气凝胶进行组装,获得了具有较高机械稳定性和优异微波吸收性的复合气凝胶。Wu 等^[14]通过将聚吡咯(PPy)和还原氧化石墨烯(RGO)搅拌混合后再硫化制成自组装的海绵状超轻($\rho \approx 140 \text{ mg/cm}^3$)气凝胶,在极低的填充量(质量分数为 10%)下,该硫化的 PPy/RGO 气凝胶复合材料可以实现高效的微波吸收。然而,人造的互联纤维以及多孔结构在复合材料形成过程中是通过共价键结合的,容易断裂;另外,缺乏方便且可控的制造工艺也限制了实际应用中碳基气凝胶的批量生产。

作为自然界中一种丰富可再生的典型纤维素资源,细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)在微生物学^[15]、生物技术^[16]和材料科学^[17]领域具有广泛的应用。由于 BC 纳米纤维具有较高的纤维素 I 型晶体结构和化学纯度^[18],故其具有极高的机械强度和高温稳定性,在高温碳化或石墨化过程中也可以很好地保留纳米纤维的形态,且产生的碳纤维(carbon nanofiber, CNF)比人工方法合成的更加坚固^[19]。同时,BC 纳米纤维的超细网络结构由直径为 10~100 nm 的超高纵横比纳米纤维制成,因此 BC 纳米纤维具有极高的孔隙率。此外,BC 纳米纤维表面具有丰富的羟基基团,这些羟基基团能够吸附金属离子并使金属离子与 BC 纳米纤维完成均匀的自组装。上述性能以及生物相容性、可重复性的优点,使 BC 在先进微波吸收材料的制备方面具有巨大的潜力。本文以 BC 为碳源,利用其表面的羟基基团吸附钴铁离子,采用一步碳化还原法将钴铁离子转变为 Co_3Fe_7 磁性纳米颗粒,成功制备了 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶。

2 实验

2.1 原料与试剂

氢氧化钠(NaOH, 99.9%)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)、乙酸(CH_3COOH , 99.5%)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公

司,细菌纤维素购于海南亿德食品有限公司。

2.2 仪器与设备

实验用到的设备有电子天平(FA1004,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司)、超声波清洗仪(SB-5200 DTDN, 宁波新芝生物科技股份有限公司)、冷冻干燥机(SECITZ-10N, 宁波新芝生物科技股份有限公司)和真空管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 细菌纤维素的纯化

将大尺寸的细菌纤维素片(图 1b)裁剪为 4 cm × 3 cm 的小片,并将细菌纤维素小片与 2%(质量分数,下同)的 NaOH 溶液按体积比 1:3 混合搅拌加热至 100 °C 处理 24 h,再将碱洗后的细菌纤维素小片取出用纯水清洗 3 遍;然后将其与 1.5%的 CH_3COOH 溶液按体积比 1:3 混合搅拌加热至 100 °C 处理 24 h,最后用蒸馏水反复超声清洗酸碱处理的细菌纤维素直至 pH=7。

2.3.2 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的制备

图 1a 为 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的制备流程,将纯化的细菌纤维素小片浸入 0.01 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.02 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的混合溶液中 48 h,使细菌纤维素小片充分吸附 Co^{2+} 和 Fe^{3+} ,将吸附钴铁离子的细菌纤维素小片在液氮(-196 °C)中浸没 20 min,使之充分冷冻,然后冷冻干燥(-74 °C, 1 Pa)72 h,此样品标记为 $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ 气凝胶;最终,在管式炉氮气气氛下以 5 °C/min 升温至碳化温度并保持 2 h,碳化完毕随炉冷却至室温。碳化温度梯度分别设置为 600, 700, 800 和 900 °C,不同碳化温度下得到的 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶分别标记为 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -600, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -700, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -800 和 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -900。图 1c 为不同处理阶段的细菌纤维素气凝胶的照片。

2.3.3 吸波测试样品制样方法

将小块 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶样品直接浸没到 80 °C 熔融的石蜡中,吸附至饱和后取出,置于 10 °C 恒温箱中冷却凝固后,使用特制模具将其制成内径为 3.04 mm、外径为 7.00 mm、厚度约为 4 mm 的同轴环以供吸波测试。分别称量样品吸附石蜡前后的质量(表 1),得出混合物中样品的质量分数为(3.00±0.20)%。

2.4 样品表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 捷克 TESCAN 公司, MIRA3)和透射电子显微镜(TEM, JEOL, JEM-2100)对 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的微观形貌进行表征。采用 XRD(Bruker AXS, D8-Discover, Cu K_α 靶,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, $5^\circ/\text{min}$)对 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的晶相结构进行分析。采用显微共焦拉曼光谱仪(英国 Renishaw

公司, inVia Qontor, 拉曼位移范围为 $750\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) 进行激光拉曼图谱的采集。采用综合物性测量系统(美国 Quantum Design 公司, PPMS-9T(EC-II)) 在 298 K 测试 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的磁性能。采用 X 射线光电子能谱

(XPS, K-Alpha) 测试 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的化学元素组成和化学结合状态。采用矢量网络分析仪(N5224A, Agilent) 在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 频率范围内测试 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的电磁参数, 研究其吸波性能。

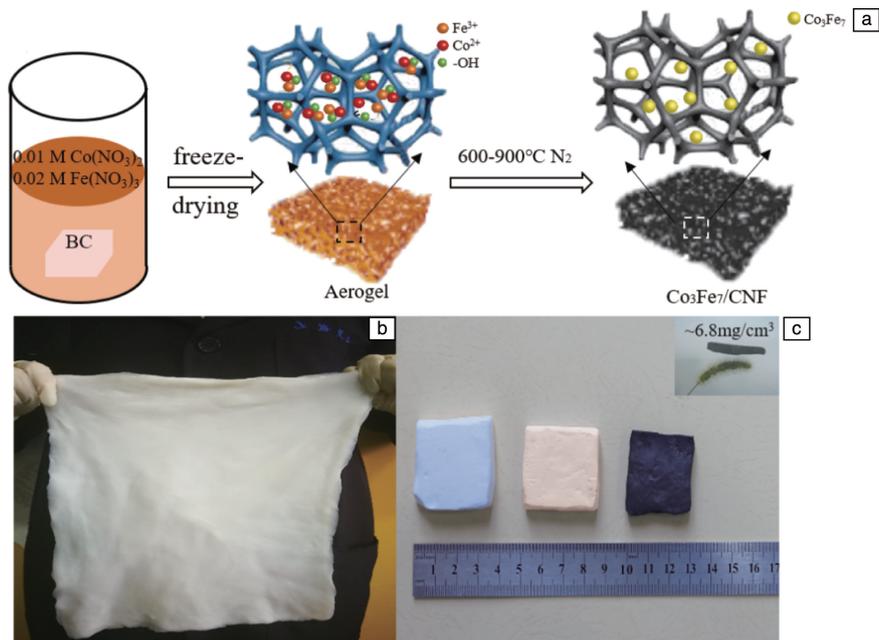


图1 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的制备流程图(a), 大尺寸细菌纤维素(BC)照片(b), 冷冻干燥的BC、 $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ 气凝胶、 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的照片(c)

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel (a); photo of large size bacterial cellulose(BC) (b); photos of freeze-dried BC, $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ aerogel, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel (c)

表1 不同碳化温度下样品吸附石蜡前后质量及质量分数

Table 1 Mass and mass fraction of samples before and after adsorption of paraffin at different carbonization temperatures

Samples	Before/mg	After/mg	Mass fraction/%
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-600$	11.57	376.09	3.08
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-700$	12.11	402.33	3.01
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-800$	10.62	356.37	2.98
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-900$	11.33	361.64	3.13

3 结果与讨论

3.1 微观形貌表征

图2i为冷冻干燥的细菌纤维素与吸附 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 细菌纤维素的红外图谱,可以看出在 3347.34 cm^{-1} 处 $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ 峰较BC峰的强度明显下降,这是由于 3347.34 cm^{-1} 处的峰为羟基的峰位,细菌纤维素通过纤维表面的羟基吸附 Co^{2+} 和 Fe^{3+} ,吸附完成后羟基的数量大量减少。图2a~2d为不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的SEM照片,可以看出该气凝胶具有多孔、有序、互联的三维

网状结构。如图2e~2h所示,当碳化温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Co_3Fe_7 纳米颗粒均匀结合在CNF上且纳米颗粒直径为 4 nm 左右;当温度进一步升高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,局部的纳米颗粒迁移长大形成直径为数十个纳米的颗粒,同时在CNF表面留下小介孔;且孔隙结构在较高的温度下会发生坍塌结合,形成更大的孔结构,故 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-900$ 气凝胶的比表面积为 $207.5\text{ m}^2/\text{g}$,小于其它碳化温度下制备的气凝胶的比表面积(表2)。同时,不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶呈现出相似的吸附-脱附曲线(图2j),这表明BC独特的微观结构并没有被高温碳化所破坏,与SEM和TEM表征的结果一致。

3.2 物相组成分析

通过XRD表征不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的晶相,如图3所示。位于 44.75° 和 65.11° 处的特征衍射峰分别对应于 Co_3Fe_7 (JCPDS卡号48-1816)的(110)和(200)晶面,说明 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 经过高温碳化还原形成 Co_3Fe_7 晶体。另外,随着碳化温度由 600 升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, Co_3Fe_7 的衍射峰明显增强,这表明随着碳化温度的升高 Co_3Fe_7 纳米颗粒尺寸更大、结晶度更高,与SEM和TEM

微观形貌表征结果一致。26.3°处的峰对应石墨化碳的(002)晶面^[20]，这是因为高温使无定形碳进入重构阶段，

同时高温碳化时形成的 Co_3Fe_7 纳米颗粒对石墨化反应具有催化作用。

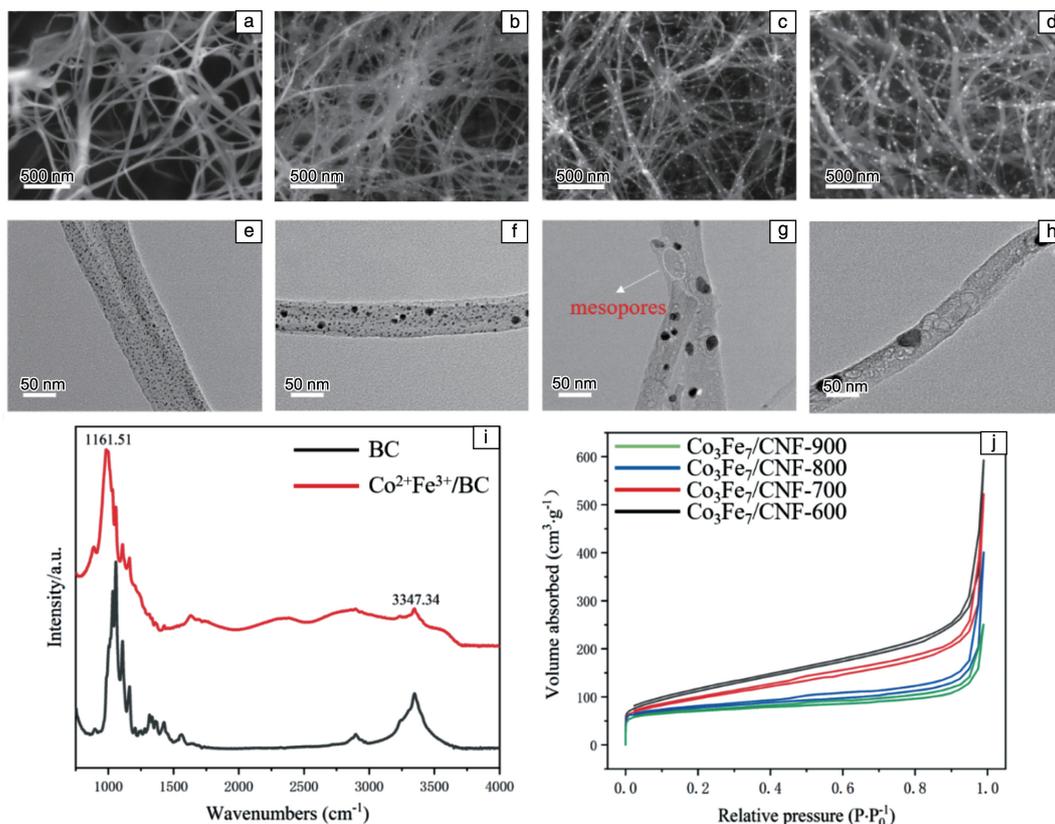


图2 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的SEM照片(a~d)、TEM照片(e~h)和组成特征(i, j): (a, e) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-600}$, (b, f) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-700}$, (c, g) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-800}$, (d, h) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-900}$, (i) BC和 $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ 气凝胶的红外图谱, (j) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 2 SEM (a~d), TEM (e~h) images and composition characterizations (i, j) of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures: (a, e) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-600}$, (b, f) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-700}$, (c, g) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-800}$, (d, h) $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-900}$, (i) infrared spectra of BC and $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}/\text{BC}$ aerogels, (j) N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel

表2 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的比表面积

Table 2 Specific surface area of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-600}$	364.2
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-700}$	302.6
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-800}$	261.9
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF-900}$	207.5

采用拉曼光谱进一步表征 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的石墨化程度,如图4所示。1345和 1575 cm^{-1} 处的峰分别是碳材料的两个典型特征峰D峰和G峰。D峰是石墨中 sp^3 碳原子的无序振动峰,G峰来自于 sp^2 碳原子的伸缩振动,

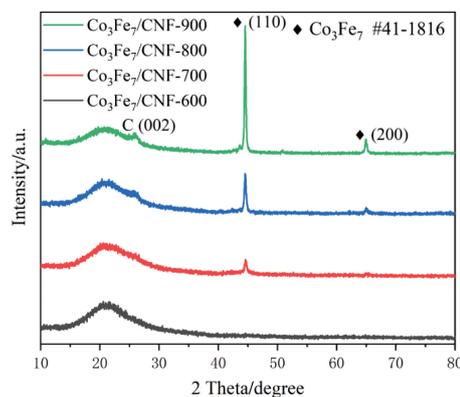


图3 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures

D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 代表石墨化程度^[21], 比值越低表明材料的石墨化程度越高。对于 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶, 随着碳化温度由 600 升至 900 °C, I_D/I_G 从 0.94 降低至 0.71 (表 3), 表明 Co_3Fe_7 纳米颗粒对石墨化反应具有催化作用, 温度越高, Co_3Fe_7 纳米颗粒尺寸越大、晶体越完整, 催化作用越强, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的石墨化程度越高。

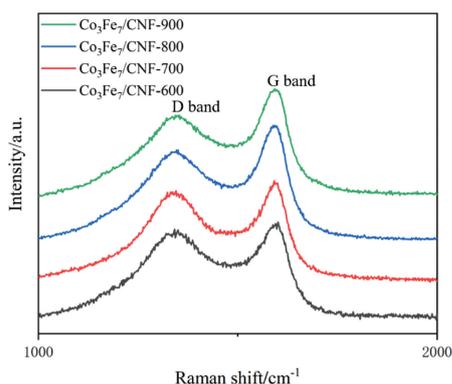


图 4 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的拉曼图谱

Fig. 4 Raman spectra of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures

表 3 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的 I_D/I_G

Table 3 The I_D/I_G values of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures

Samples	I_D/I_G
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-600$	0.94
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-700$	0.87
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-800$	0.79
$\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-900$	0.71

图 5a~5c 为碳化温度为 900 °C 时 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片, 分析可知, 晶面间距为 0.350 nm 的晶格条纹属于石墨碳层的 (002) 晶面, 0.202 nm 的晶面间距对应于 Co_3Fe_7 晶体的 (110) 晶面。图 5d 的选取电子衍射 (SEAD) 照片很好地表征出石墨碳的 (002) 晶面、 Co_3Fe_7 的 (110) 和 (200) 晶面, 同 XRD 图谱表征结果一致。

采用 XPS 表征 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的元素组成和化学状态。图 6a 为 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的 XPS 全谱图, 分析发现其全谱包含 C 1s、O 1s、Fe 2p 和 Co 2p 峰, 其中氧来自于表面吸附的微量水分和铁元素的轻微氧化。由图 6b 可知, 碳元素有 3 种成键形式, 分别是 C—C、C—O 和 C=C, 位于 284.6 eV 处的峰最强, 表明 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶中的石墨化碳原子主要参与 sp^2 键合。图 6c 为

Fe 2p 的高分辨图谱, 由图可知位于 710.9 与 721.2 eV 处的两个强峰分别对应 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}; 由 Co 2p 的高分辨图谱 (图 6d) 中可知, 位于 779.2 和 794.8 eV 的两个强峰分别对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}, 这 4 个峰均来自于 Co_3Fe_7 纳米颗粒中的钴原子与铁原子。Fe 2p 高分辨图谱在 707.9 eV 和在 725.8 eV 处的两个峰主要是由于铁原子轻微的氧化生成微量 FeO 和 Fe_3O_4 导致。

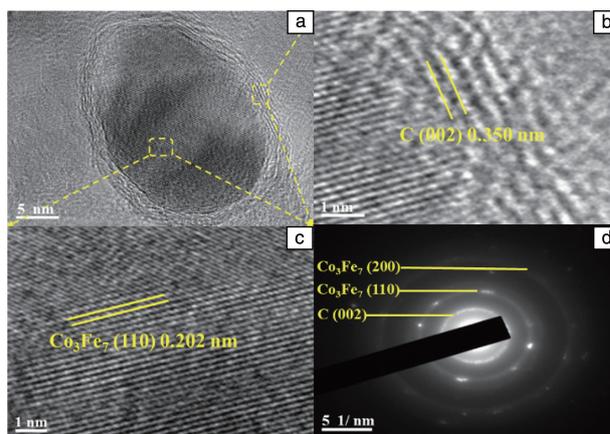


图 5 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}-900$ 气凝胶的高分辨透射电子显微镜 (a~c) 和选取电子衍射 (d) 照片

Fig. 5 HRTEM images (a~c) and SEAD image (d) of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at 900 °C carbonization temperature

3.3 吸波性能检测

碳化温度的提高可以促进 CNF 的石墨化程度和 Co_3Fe_7 纳米颗粒的结晶程度, 影响材料的电磁性能, 进而影响 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的微波吸收性能。图 7 为不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶在 2~18 GHz 的复介电常数和介电损耗曲线图, 可以看出介电常数实部 ϵ' 和介电常数虚部 ϵ'' 表现出明显的频率依赖性。单一碳化温度下, 在整个波段内 ϵ' 和 ϵ'' 随着频率增加而下降, 这种现象存在于已报道的多种碳材料中, 由频率的色散效应导致。通过自由电子理论 ($\epsilon'' \approx \sigma / 2\pi\epsilon_0 f$, 其中 σ 是电导率, ϵ_0 是真空中材料的介电常数, f 为电磁场频率) 可知, 在相同频率下碳化温度的提高使 CNF 的石墨化程度提高, 电导率增大, 进而使得 ϵ' 和 ϵ'' 提高。图 7c 为在不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的介电损耗-频率曲线, 介电损耗包括传导、极化损耗和介电弛豫。三维互联的 CNF 的石墨化程度较高, 有助于迁移电子和跳跃电传导, 因此碳化温度越高, 相应的传导损耗越大^[22]。同时石墨化区域中的缺陷和非晶碳中的悬空键充当极化中心, 产生强烈的界面极化^[23]。图 7c 中曲线带有多个峰表明介电损耗过程是多重介电弛豫, 由 Cole-Cole 半圆可以得到证实。根据德拜理论, ϵ' 和 ϵ'' 遵循式 (1):

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon''^2 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2 \quad (1)$$

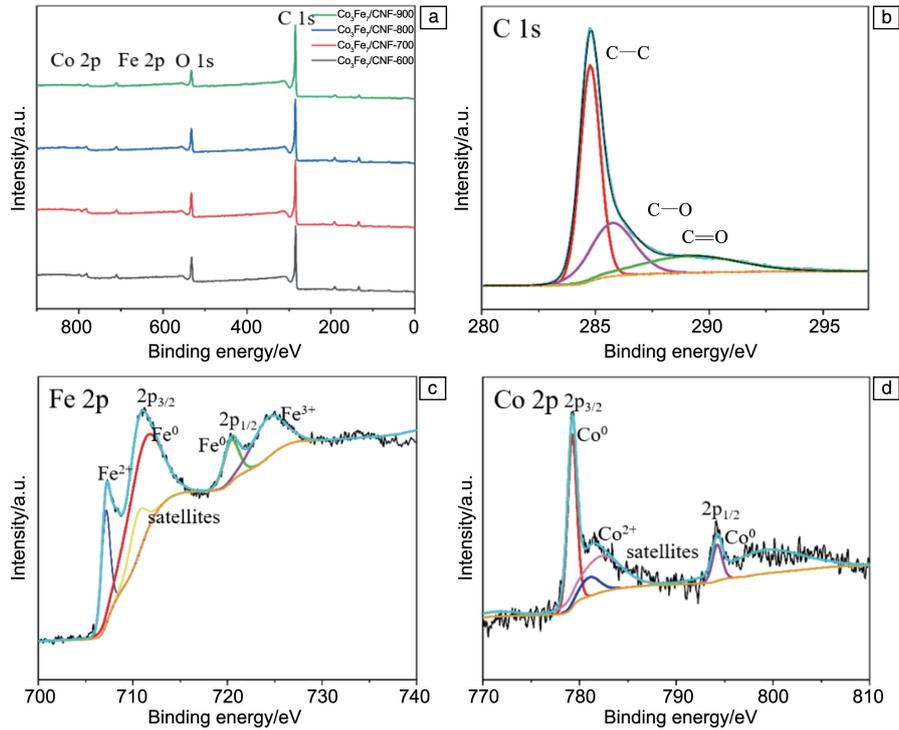


图 6 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的 XPS 全谱 (a); C 1s (b)、Fe 2p (c) 和 Co 2p (d) 的高分辨图谱

Fig. 6 XPS spectra of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures (a); high resolution spectra of C 1s (b), Fe 2p (c) and Co 2p (d)

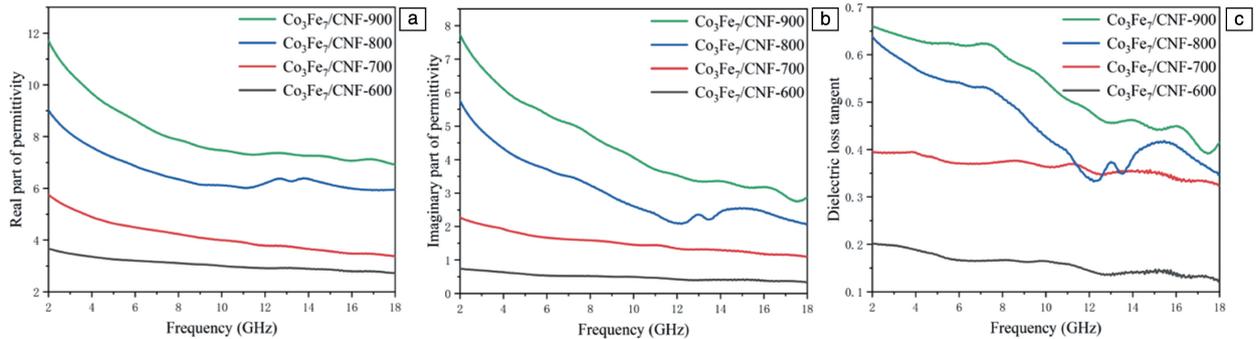


图 7 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的电磁参数: (a) 介电常数实部, (b) 介电常数虚部, (c) 介电损耗

Fig. 7 Electromagnetic parameters of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures: (a) real part of permittivity, (b) imaginary part of permittivity, (c) dielectric loss tangent

式中, ϵ_s 是在特定频率下的介电常数, ϵ_∞ 为频率无穷大时的介电常数。如图 8 所示, 每一个 Cole-Cole 半圆都代表一个德拜弛豫过程, 表明当存在电磁波时, 材料内部会产生介电弛豫过程。不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶存在多个 Cole-Cole 半圆, 表明在外加电磁场的作用下, 材料内部存在多个极化弛豫过程。

磁损耗是决定材料微波吸收性能的另一个重要因素, 图 9 为不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的复磁导率和磁损耗, 可以明显发现复磁导率和磁损耗的变化范围远远低于复介电常数和介电损耗, 同时可以明显发现一些共振峰。磁损耗主要来自于磁滞损耗、畴壁共振、自然共振、交换共振和涡流损耗。磁滞损耗在弱磁场下可以

忽略, 一般在 MHz 频率范围^[24]内才会发生畴壁共振。涡流损耗公式如式(2)所示:

$$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1} = \frac{2}{3}\pi\mu_0\sigma d^2 \quad (2)$$

式中, μ' 为磁导率实部, 代表储存磁场能量的能力; μ'' 为磁导率虚部, 代表损耗磁场能量的效率; μ_0 表示真空中材料的磁导率; d 为材料样品厚度。如果磁损耗主要来自于涡流损耗, 通过式(2)可知, 当频率增大时, 方程左侧的值保持不变, 在图 9d 中其值变化波动, 因此涡流效应对磁损耗的贡献忽略不计。自然共振和交流共振是 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶磁损耗的主要来源, 图 9 中出现的共振峰在低频和高频分别对应于自然共振和交换共振^[25]。

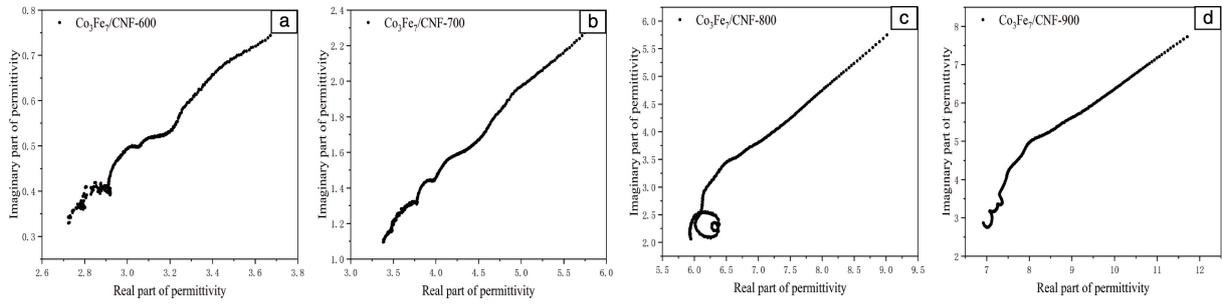


图 8 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的 Cole-Cole 半圆：(a) 600 °C，(b) 700 °C，(c) 800 °C，(d) 900 °C

Fig. 8 Cole-Cole semicircles of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

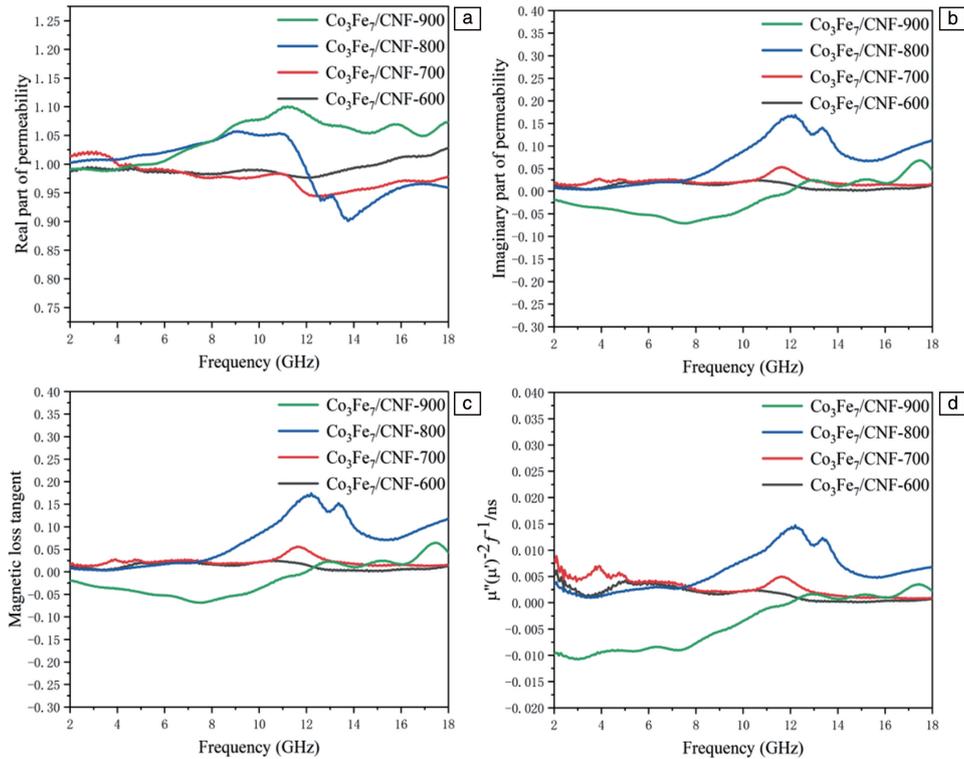


图 9 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的电磁参数：(a) 磁导率实部，(b) 磁导率虚部，(c) 磁损耗，(d) $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 曲线

Fig. 9 Electromagnetic parameters of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures: (a) real part of permeability, (b) imaginary part of permeability, (c) magnetic loss tangent, (d) the $\mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ curves

通常，理想的吸波材料需要保障两个基本原则：

(1) 阻抗匹配原则：降低电磁波在材料表面的反射系数以减少反射，从而使电磁波尽可能多地入射到材料内部进行损耗吸收。两种材料的阻抗 (Z_1 和 Z_2) 越接近，所发生的反射现象越少， $Z_1 = Z_2$ 表示两种材料的阻抗完全匹配，电磁波在两种材料界面上不会发生反射。通常电磁波在自由空间入射材料，因此需要使材料吸收阻抗尽可能接近空间阻抗，如式(3)：

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right]} \quad (3)$$

Z_0 表示自由空间的阻抗， Z_{in} 表示吸收体的输入阻抗， ϵ_r

和 μ_r 分别为介质材料的复介电常数和复磁导率， f 为入射电磁波频率， d 为吸收体厚度， c 为自由空间中的光速。

(2) 衰减特性：电磁波入射到材料内部经过不同的损耗机制而被吸收转换。损耗常数通过式(4)计算：

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \times \sqrt{(\mu_r'' \epsilon_r'' - \mu_r' \epsilon_r') + \sqrt{(\mu_r'' \epsilon_r'' - \mu_r' \epsilon_r')^2 + (\mu_r' \epsilon_r'' + \mu_r'' \epsilon_r')^2}} \quad (4)$$

从阻抗匹配公式来看，当复介电常数和复磁导率越低时，阻抗越接近，匹配效果越好。但是从损耗常数公式可知，材料的复介电常数和复磁导率越大，电磁波就越能被有

效损耗。因此, 阻抗匹配和衰减特性相互矛盾, 在吸波材料的开发研究中, 实现阻抗匹配和损耗常数的折中优化, 需要选取合适的复介电常数和复磁导率, 才能进一步实现高效的微波吸收。

根据广义传输线理论^[26], 在给定的频率和吸收体厚度下, 能计算出样品的反射损耗 (reflection loss, RL), 其值被用来评价材料的吸波性能, 较低的 RL 值表示较高的微波吸收性能, 如式(5):

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (5)$$

当 RL 值为 -10 dB 时, 表示有 90% 的电磁波能量被吸收, 对应的频带宽度被定义为有效吸收带宽 (effective absorption band, EAB)。对于实际应用的吸波材料, 要求反射损耗值尽可能小, 同时有效吸收带宽在给定的厚度下尽可能大。图 10 为在 2~18 GHz 下具有特定厚度 (2.0~5.5 mm) 的 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的吸波性能。对于不同碳化温度下

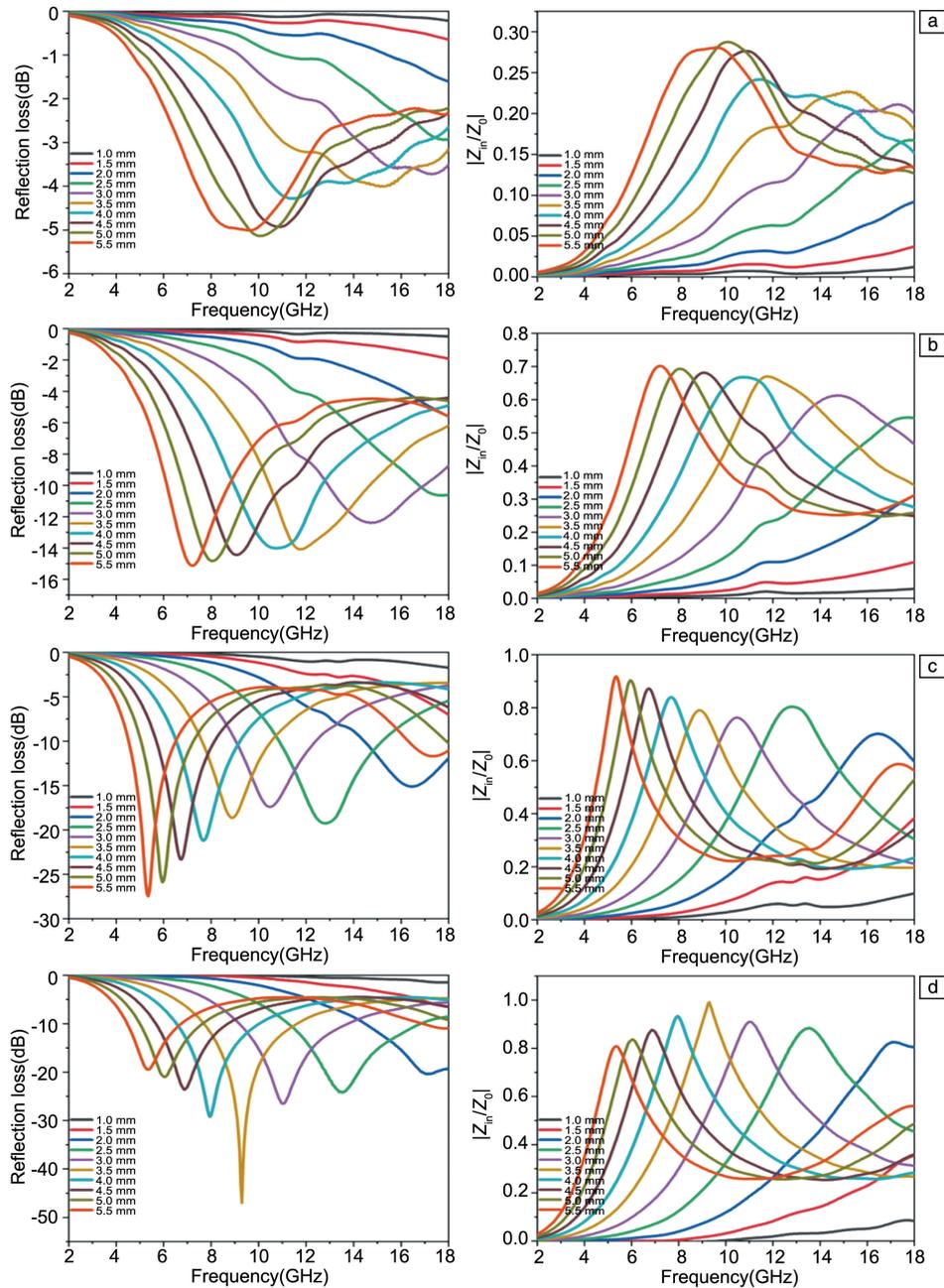


图 10 不同碳化温度下 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的反射损耗和阻抗匹配: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

Fig. 10 The reflection loss (RL) and impedance matching value curves versus frequency and thickness of $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ aerogel at different carbonization temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

的 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶,随着吸收体厚度的增大,吸收峰向低频区域移动,这与四分之一波长匹配模型一致^[27]。在吸收厚度为 2.0~5.5 mm 的范围内, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -600 气凝胶的吸波性能均低于 -10 dB,这是由于低石墨化程度和低结晶度的 Co_3Fe_7 纳米颗粒对入射电磁波的损耗能力弱,同时材料的阻抗匹配也较差;当碳化温度超过 700 °C, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶具有明显的吸波特性;特别是如图 10c 所示,当碳化温度为 800 °C 时, RL 值为 -26.5 dB,有效吸收带宽在 4.5~18 GHz 范围内;随着碳化温度从 800 升高到 900 °C,材料的阻抗匹配更加接近 1,同时损耗能力也进一步提高,良好的阻抗匹配和优异的损耗能力折中优化,使 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -900 气凝胶在厚度为 3.5 mm 处获得最优异的吸波性能,即反射损耗为 -47.5 dB。

三维互联的网状结构使入射电磁波在材料内部多次反射、散射和干涉,有助于消耗电磁波能量;引入磁性 Co_3Fe_7 纳米颗粒,在赋予材料磁性能的同时,还可以有效地改善材料的阻抗匹配,使电磁波更易进入材料内部,大大提高材料的吸波性能。

作为微波吸收剂的填料,通常需要在基体中形成整个或局部互连的导电网络,这在很大程度上取决于这些材料的形态和微观结构。图 11 总结了碳基材料及其衍生物的微波吸收性能。颗粒状填料由于其超低纵横比^[28],通常在 20%~50% 的高填料负荷下达到最佳反射损耗值。碳基材料的一维和二维纳米结构具有较大的长径比,从而增加了在低填充量下导电网络形成的可能性。但是,由于这些纳米结构的团聚,当填料的加入量大于 10% 时,

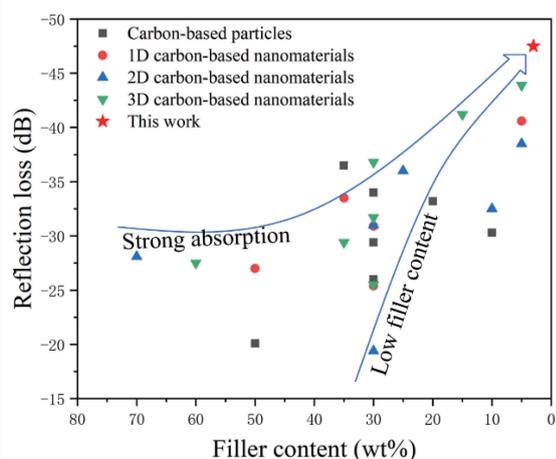


图 11 BC 衍生的碳杂化气凝胶与先前报道的轻质碳基材料及其衍生物的最小反射损耗和相应的填充量比较

Fig. 11 Comparison in the minimum reflection loss and corresponding filler loading of BC-derived carbon hybrid aerogels with previously reported lightweight carbon-based materials and their derivatives

便已实现了大多数报道的高性能。至于三维多孔气凝胶,它们中的大多数在填料负载量为 10%~30% 时具有出色的微波吸收性。本文研究的 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ -900 复合材料在 3% 低填料负荷下就能实现高微波吸收性能,满足微波吸收材料填料少、性能高的要求,同时其制备工艺简单绿色环保。

4 结论

(1) 本研究以廉价丰富的可再生生物质细菌纤维素材料为碳源,采用一步碳化还原法首次成功制备了 $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶,900 °C 碳化温度下制备的样品兼具良好的阻抗匹配和优异的损耗能力,达到最佳吸波性能(反射损耗为 -47.5 dB),且有效吸收带宽为 4.5~18 GHz。

(2) 当碳化温度升高时,在 Co_3Fe_7 纳米颗粒的催化作用下, $\text{Co}_3\text{Fe}_7/\text{CNF}$ 气凝胶的石墨化程度增大,电导率升高,从而使其介电损耗增强。另一方面,随碳化温度的升高, Co_3Fe_7 纳米颗粒尺寸变大、结晶度增加,损耗能力增强。 Co_3Fe_7 纳米颗粒的引入克服了纯碳基材料单一介电损耗的缺陷,并极大地改善了碳基气凝胶的阻抗匹配。

(3) 细菌纤维素独特的三维互联纳米纤维网络结构结合其表面含有大量羟基的物理化学性质,使其能够很好地复合磁性金属,是一种简单高效的复合新方法,且具有绿色、可再生的优势,在新型生物质碳源开发先进多功能性碳基材料的应用领域中具有非常广阔的前景。

参考文献 References

- [1] LI N, HUANG Y, DU Y, *et al.* Nano Letters[J], 2006, 6(6): 1141-1145.
- [2] WU N, LIU C, XU D, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(9): 12471-12480.
- [3] SUN R, ZHANG H B, LIU J, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2017, 27(45): 1702807.
- [4] CHEN Z, XU C, MA C, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(9): 1296-1300.
- [5] ZHAO B, LI Y, GUO X, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(9): 24474-24486.
- [6] WU N, LIU C, XU D, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(9): 12471-12480.
- [7] JIANG D, MURUGADOSS V, WANG Y, *et al.* Journal of Polymer Reviews[J], 2019, 59(2): 280-337.
- [8] WANG L, QIU H, LIANG C, *et al.* Carbon[J], 2019, 141: 506-514.
- [9] MURUGADOSS V, LIN J, LIU H, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(38): 17579-17589.
- [10] WU N, XU D, WANG Z, *et al.* Carbon[J], 2019, 145: 433-444.

- [11] MEN F, WANG H, CHEN Z, *et al.* Nano Research[J], 2018, 11: 2847–2861.
- [12] JIANG Y, XIE X, CHEN Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2018, 6(32): 8679–8687.
- [13] QIN Y, ZHANG Y, QI N, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(10): 10409–10417.
- [14] WU F, XIE A, SUN M X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(27): 14358–14369.
- [15] MANEERUNG T, TOKURA S, RUJIRAVANIT R, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2008, 72(1): 43–51.
- [16] SVENSSON A, NICKLASSON E, HARRAH T, *et al.* Biomaterials [J], 2005, 26(4): 419–431.
- [17] HUANG Y, ZHENG M, LIN Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(20): 10910–10918.
- [18] WU Z Y, LIANG H W, LI C, *et al.* Nano Research[J], 2014, 7: 1861–1872.
- [19] LIANG H W, GUAN Q F, ZHU Z, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2012, 4: e19.
- [20] VIJ V, TIWARI J N, KIM K S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(25): 16045–16052.
- [21] QIANG R, DU Y, CHEN D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 681(6414): 384–393.
- [22] KINLOCH I A, SUHR J, LOU J, *et al.* Science[J], 2018, 362: 547–553.
- [23] WEN B, CAO M S, HOU Z L, *et al.* Carbon[J], 2013, 65: 124–139.
- [24] QIANG R, DU Y, ZHAO H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(25): 13426–13434.
- [25] CAO M, WANG X, CAO W, *et al.* Small [J], 2018, 14(29): 1800987.
- [26] TIAN C, DU Y, XU P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(36): 20090–20099.
- [27] LIANG X H, ZHANG X M, LIU W, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2016, 4(28): 6816–6821.
- [28] HUANG L, LI J, WANG Z J, *et al.* Carbon[J], 2019, 143: 507–516.

(编辑 吴锐)