

分类号: TM25

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220210105



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《螺旋碳纤维基吸波材料的构建及

吸波性能的研究》

论 文 作 者

马忠云

指 导 教 师

陶锋

学 科 (专 业)

材料科学与工程

研 究 方 向

微波吸收材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 10 日

分类号：TM25

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220210105

螺旋碳纤维基吸波材料的构建及吸波性能的研究

Construction of Spiral Carbon Fiber-based Wave-
absorbing Materials and Study of Wave-absorbing
Properties

学生姓名：_____马忠云_____

指导教师：_____陶锋_____

专 业：_____材料科学与工程_____

研究方向：_____微波吸收材料_____

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：马忠云

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：马忠云

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名：陶锋

日期：2025 年 5 月 10 日

螺旋碳纤维基吸波材料的构建及吸波性能的研究

摘 要

随着通信技术的快速发展，电磁污染引发的设备干扰与健康风险日益加剧，开发高性能的微波吸波材料成为解决电磁污染问题的关键。碳基吸波材料因其轻质、高导电性和化学稳定性备受关注，而螺旋碳纤维(HCCs)凭借其独特的三维螺旋构型与多重反射效应，展现出显著的吸波潜力。但其在损耗机制单一、结构设计、宽频吸收和薄型匹配厚度等方面还有许多不足之处。

本文以生物质衍生的螺旋碳纤维为基体，通过微观结构设计和组分调控，构建了一系列兼具宽频吸收与薄型化特性的微波吸波材料，如 HCCs/Ni_{Ball}、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}。基于多种表征技术，揭示了材料微观结构的演变过程，阐明了微结构特征对吸波性能的影响并提出了相应的损耗机制。具体研究内容如下：

(1) 采用简单的溶剂热法和碳化工工艺，成功制备出了负载镍纳米颗粒的复合吸波材料(HCCs/Ni_{Ball})，深入探究了镍离子浓度(2-5 mol)对材料结构及吸波性能影响。结果表明，当镍离子浓度为 0.04 mol 时，材料的比表面积最大(142.21 m²/g)，镍离子的引入不仅改善了阻抗匹配特性，还通过界面极化与介-磁损耗协同机制显著提升吸波性能。HCCs/Ni_{Ball}-0.04 在 3.31 mm 厚度下的 RL_{min} 为-62.95 dB，EAB_{max} 在厚度为 2.41 mm 时达到了 5.62 GHz，且在 5.21-18 GHz 频

段内可实现 99%以上的微波吸收。与 HCCs 相比, HCCs/Ni_{Ball} 的微波吸收性能得到了大幅度的提升。结果表明, 螺旋碳纤维基复合吸波材料在高性能吸波材料的研发领域呈现出巨大的潜力。

(2) 采用简单的溶剂热法, 引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)诱导镍颗粒自组装为纳米片, 得到了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料。讨论了纳米片的生长机理, 深入探究了不同 PVP 含量对其形貌和吸波性能的影响, 提出了可能的吸波机制。研究结果表明, 随着 PVP 含量的增加, HCCs 表面的纳米片数量先增加后减少。当 PVP 含量增加到 2 g 时, HCCs 表面的纳米片状结构最完整, 纳米片交错形成的空腔结构最多, 比表面积和吸波性能都有较大的提升。相较于 HCCs/Ni_{Ball}-0.04, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的比表面积达到了 145.1 m²/g, 衰减系数提升了 70, 匹配厚度降至 2.77 mm, RL_{min} 为-75.37 dB, EAB_{max} 扩展至惊人的 7.20 GHz。结果表明, 通过合理的结构设计能够实现薄型化与宽频吸收的协同突破, 为高性能宽频吸波剂的研究提供了理论和实践基础。

(3) 采用水热法, 以 HCCs 为碳基体, 基于 MOF 衍生策略, 构建了具有三维花状结构的复合吸波材料(HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower})。深入探究镍离子浓度对花状结构的影响和介电-磁损耗的调控机制。研究表明, 随着镍离子浓度的增加, 花状结构逐渐完整, 数量先增加后减少。当镍离子浓度为 3 mmol 时, HCCs 表面的花状结构最完整且数量最多。此时, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 的比表面积为 181.15 m²/g, 在 2.81 mm 厚度下 RL_{min} 为-70.88 dB, EAB_{max} 达 6.74 GHz, 覆盖 Ku 与

X 波段的一部分，且最强反射损耗和最大有效吸收带宽在同一厚度下出现。三维花状结构通过多重反射与介电-磁损耗的协同效应，显著增强宽频吸收能力，为高频电磁波防护提供了新思路。

关键词：螺旋碳纤维，生物质，结构设计，复合材料，微波吸收

CONSTRUCTION OF SPIRAL CARBON FIBER-BASED WAVE-ABSORBING MATERIALS AND STUDY OF WAVE-ABSORBING PROPERTIES

ABSTRACT

The advent of advanced communication technologies has given rise to a concomitant increase in equipment interference and health risks associated with electromagnetic pollution. The development of high-performance microwave-absorbing materials has emerged as a pivotal solution to this pressing environmental concern. Carbon-based wave-absorbing materials have garnered significant attention due to their lightweight nature, high electrical conductivity, and chemical stability. Helical carbon fibers (HCCs) have demonstrated considerable wave-absorbing potential, a property attributable to their distinctive three-dimensional helical configuration and the multiple reflection effects it engenders. Nevertheless, there are numerous shortcomings with regard to single loss mechanisms, structural design, broadband absorption, and thin matching thickness.

In this paper, a series of microwave-absorbing materials, such as HCCs/Ni_{Ball}, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}, and HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}, with broadband absorption and thinning characteristics, are constructed based on biomass-

derived helical carbon fibers, and the evolution process of the microstructures and the loss mechanisms of these materials are revealed based on a variety of characterization techniques. structure evolution, elucidated the influence of microstructural features on the wave-absorbing properties and proposed the corresponding loss mechanisms. The details of the study are as follows:

(1) Composite wave-absorbing materials (HCCs/Ni_{Ball}) loaded with nickel nanoparticles were successfully prepared using a simple solvothermal method and carbonization process, and the effects of nickel ion concentration (2-5 mol) on the structure and wave-absorbing properties of the materials were deeply investigated. The experimental results show that the material has the largest specific surface area (142.21 m²/g) when the concentration of nickel ions is 0.04 mol. The introduction of nickel ions not only improves the impedance matching characteristics, but also significantly enhances the wave-absorbing performance through the synergistic mechanism of interfacial polarization and dielectric-magnetic loss. The RL_{min} of the HCCs/Ni_{Ball}-0.04 is -62.95 dB at a thickness of 3.31 mm, and the EAB_{max} is reached at a thickness of 2.41 mm. The RL_{min} of HCCs/Ni_{Ball}-0.04 is -62.95 dB at 3.31 mm thickness, and the EAB_{max} reaches 5.62 GHz at 2.41 mm thickness, and more than 99% of microwave absorption can be realized in the 5.21-18 GHz band. Compared with HCCs, the microwave absorption performance of HCCs/Ni_{Ball} was substantially

improved. The results show that the spiral carbon fiber-based composite wave-absorbing materials present great potential in the field of research and development of high-performance wave-absorbing materials.

(2) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} composites were obtained by introducing polyvinylpyrrolidone (PVP) to induce the self-assembly of nickel particles into nanosheets using a simple solvothermal method. The growth mechanism of the nanosheets was discussed, and the effects of different PVP contents on their morphology and wave-absorbing properties were deeply investigated, and possible wave-absorbing mechanisms were proposed. The results show that the number of nanosheets on the surface of HCCs increases and then decreases with the increase of PVP content. When the PVP content was increased to 2 g, the nanosheet structure on the surface of HCCs was the most complete, and the cavity structure formed by the interlacing of nanosheets was the most, and the specific surface area and wave-absorbing properties were both improved greatly. Compared with HCCs/Ni_{Ball}-0.04, the specific surface area of HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 reaches 145.1 m²/g, the attenuation coefficient improves by 70, the matched thickness decreases to 2.77 mm, the $RL_{\min}$ is -75.37 dB, and the $EAB_{\max}$ extends to an astonishing 7.20 GHz. The results show that through rational structural design can realize the synergistic breakthrough of thinning and broadband absorption, which provides a theoretical and practical basis for the research of high-performance broadband absorbers.

(3) Composite wave-absorbing materials (HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}) with three-dimensional flower-like structures were constructed by hydrothermal method using HCCs as carbon matrix based on MOF derivation strategy. The effect of nickel ion concentration on the flower-like structure and the regulation mechanism of dielectric-magnetic loss are deeply investigated. It is shown that with the increase of nickel ion concentration, the flower-like structure is gradually complete, and the number first increases and then decreases. When the nickel ion concentration is 3 mmol, the flower-like structure on the surface of HCCs is the most complete and the most numerous. At this time, the specific surface area of HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 is 181.15 m²/g, the RL_{min} is -70.88 dB and the EAB_{max} reaches 6.74 GHz at a thickness of 2.81 mm, which covers the whole Ku bands and part of X bands, and the strongest reflection loss and the largest effective absorption bandwidth occur at the same thickness. The three-dimensional flower-like structure significantly enhances the broadband absorption capability through the synergistic effect of multiple reflections and dielectric-magnetic losses, providing a new idea for high-frequency electromagnetic wave protection.

Ma Zhongyun (Materials Science and Engineering)

Supervised by Tao Feng

KEY WORDS: spiral carbon fiber, biomass, structural design, composites, microwave absorption

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	VIII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 吸波材料概述.....	2
1.3 吸波基础理论.....	3
1.3.1 电磁参数.....	3
1.3.2 基本原理.....	3
1.3.3 损耗机制.....	5
1.3.4 吸波性能.....	6
1.4 吸波材料研究现状.....	6
1.4.1 碳基复合吸波材料研究现状.....	6
1.4.2 磁性金属/碳复合吸波材料研究现状.....	10
1.4.3 螺旋碳纤维及其复合吸波材料研究现状.....	14
1.5 论文主要研究内容.....	16
第 2 章 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的制备及吸波性能研究.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 实验部分.....	18
2.2.1 实验原料.....	18
2.2.2 螺旋导管(HVs)的制备.....	18
2.2.3 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的制备与表征.....	18
2.3 实验结果与讨论.....	19
2.3.1 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的形貌与结构表征.....	19
2.3.2 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的电磁参数分析.....	27
2.3.3 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的吸波性能分析.....	28
2.3.4 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的损耗机制分析.....	30

2.4 HCCs/Ni _{Ball} 复合材料的损耗机制总结	33
2.5 本章小结	34
第 3 章 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的制备及吸波性能研究	35
3.1 引言	35
3.2 实验部分	36
3.2.1 实验原料	36
3.2.2 螺旋导管(HVs)的制备	36
3.2.3 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的制备与表征	36
3.3 实验结果与讨论	37
3.3.1 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的形貌与结构表征	37
3.3.2 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的电磁参数分析	44
3.3.3 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的吸波性能分析	45
3.3.4 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的损耗机制分析	47
3.4 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Sheet} 复合材料的损耗机制总结	50
3.5 本章小结	50
第 4 章 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的制备及吸波性能研究	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	53
4.2.1 实验原料	53
4.2.2 螺旋导管(HVs)的制备	54
4.2.3 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的制备与表征	54
4.3 实验结果与讨论	55
4.3.1 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的形貌与结构表征	55
4.3.2 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的电磁参数分析	60
4.3.3 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的吸波性能分析	62
4.3.4 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的损耗机制分析	63
4.4 HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} 复合材料的损耗机制总结	66
4.5 本章小结	68
第 5 章 结论	70

参考文献	72
攻读硕士学位期间的科研成果.....	88
致谢	89

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

电子信息技术及电磁理论的迅猛发展,对电信、医疗、工业及科研等多个行业产生了深远的影响,但随之产生的电磁污染问题也愈发严峻^[1-2]。高强度的电磁辐射不仅会干扰精密电子设备的正常运行,威胁通信安全,还可能对人体健康造成潜在危害。例如,长期暴露于电磁辐射环境可能引发神经衰弱、免疫力下降等健康问题。在此背景下,开发高性能电磁波吸波材料,以实现电磁能量的高效衰减与转化,已成为解决电磁污染问题的关键研究方向^[3-5]。

传统碳基吸波材料(如石墨烯、多孔碳、碳纳米管等)因具有轻质、高导电性、化学稳定性等优势,在吸波领域备受关注。然而,单一碳材料普遍存在介电损耗过高而磁损耗不足的缺陷,导致材料的阻抗匹配特性较差,有效吸收频带狭窄,难以满足现代设备对宽频、薄型吸波材料的迫切需求。此外,碳材料的损耗机制单一(以介电损耗为主),限制了其在复杂电磁环境中的应用潜力^[6-7]。

为突破上述瓶颈,近年来许多研究者提出将磁性金属(如镍、钴、铁及其合金)与碳基体复合的策略。磁性金属不仅可通过自然共振、涡流效应等机制增强磁损耗,还能与碳材料形成异质界面,诱导界面极化效应,从而构建介电-磁协同损耗机制^[8-9]。然而,传统磁性金属复合材料仍面临密度大、易氧化、介电损耗不足等问题,亟需通过微观结构设计与组分优化实现性能突破。

螺旋碳纤维(HCCs)作为一种新型碳基材料,凭借其独特的三维螺旋结构和本征手性特征,展现出显著的吸波性能优势。其螺旋构型可通过多重反射、交叉极化等效效应延长电磁波传播路径。然而,单一螺旋碳纤维的导电性过高且损耗机制单一,吸波性能仍受限^[10-11]。因此,通过负载磁性组分构建多级复合结构,成为提升其性能的重要途径。例如,镍颗粒的引入可增强磁损耗,而表面刻蚀形成的微孔结构可调控介电常数,二者协同作用有望实现宽频、薄型吸波目标。



图 1-1 电磁波的实际应用

1.2 吸波材料概述

基于电磁波能量转换原理,微波吸收材料主要通过对入射电磁波的有效吸收与衰减实现其功能。此类材料通过将电磁能转化为热能等能量形式进行耗散,或借助电磁波干涉相消效应达到吸收效果^[12]。根据能量损耗机制的不同,该类材料可划分为介电损耗型与磁损耗型两个主要类别^[13]。

介电损耗可进一步分为电导率损耗和极化损耗。电导率损耗是指在外部交变电磁场的影响下,碳材料中的自由电子发生定向迁移,生成能衰减电磁波的微小电流^[14]。提升材料的电导率仍然是增强其介电损耗能力的有效途径,尤其是对于电导率损耗主导的纯碳材料而言。然而,纯碳材料的电导率并不能无限制地提高。从电磁波吸收机理分析,碳基吸波材料的电导率参数与自由空间阻抗的失配是导致电磁波反射现象产生的主要因素,这种阻抗不匹配显著降低了材料对入射电磁波的吸收效率^[15]。碳纤维、碳纳米管和石墨烯等材料因其优异的导电性,表现出色的电导损耗能力^[16-18]。然而,提升电导率的同时会引起阻抗失配,进而影响电磁波的吸收特性。因此为了获得优异的电磁波吸收性能,许多研究工作集中在将它们与其他介质或磁性材料结合以改善阻抗匹配^[19]。无定形碳通常通过碳化不同类型的碳源来制备。碳源、炭化温度和内部孔结构可以有效调节无定形碳的导电性,从而获得优异的电磁波吸收性能。此外,极化损耗是影响介质损耗的另一个关键因素^[20]。偶极极化和界面极化被认为是影响碳材料在千兆赫兹区域介电损耗能力的两个因素^[21]。材料内部的偶极极化主要来源于晶格缺陷、杂原子以及

各种官能团的作用，这些因素构成了极化中心，促进了偶极极化现象，增加了微波吸收效率。碳材料中杂原子(N、S、B)的掺入起到了极化中心的作用，增加了正电荷密度，最终增强了电磁波吸收性能^[22]。界面极化现象发生在电导率有差异的异质界面上，其中空间电荷在界面区域的不均匀分布会引起宏观电矩的形成，从而导致在外部交变电磁场作用下电磁能的衰减^[23]。作为典型的介电损耗吸波剂，陶瓷、碳基材料、硫族化合物及非磁金属氧化物等被广泛应用^[24]。

磁损耗的主要来源包括自然共振、交换共振以及涡流损耗，这些现象主要发生在 GHz 频段内^[25-28]。自然共振是指在交变电磁场的影响下，磁性材料内部固有磁场在交变电磁场驱动下产生的受迫振动，这种现象通常出现在 2-10 GHz 的较低频率范围内^[29]。当施加的电磁场的频率与磁性材料的固有频率一致时，受迫振动最强，从而将电磁能转化为热能。交换共振现象通常出现在尺寸极小的铁磁材料中，主要是在较高频率范围(10-18 GHz)内，这种现象是由磁性颗粒表面的各向异性及颗粒之间的能量交换所引起的。饱和磁化强度和颗粒尺寸将导致交换共振频率向高频移动，这有助于提高材料在高频下的磁损耗^[30]。在交变电磁场作用下，磁性材料内部因电磁感应效应会产生感应电流，由此引发的电磁能量向热能的转化现象称为涡流损耗，此过程对于电磁波的吸收具有积极的作用^[31]。在磁性材料损耗领域，铁氧体及铁、钴、镍或其合金体系是典型的代表^[32-34]。

1.3 吸波基础理论

1.3.1 电磁参数

在电磁波吸收材料性能评估体系中，复介电常数($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)与复磁导率($\mu = \mu' - j\mu''$)构成核心电磁参数体系，其损耗特性可通过介电损耗正切值($\tan \delta\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗正切值($\tan \delta\mu = \mu''/\mu'$)进行表征^[35]。从物理本质来看，实部 ϵ' 和 μ' 分别表征了材料对电场能量与磁场能量的存储效能，而虚部 ϵ'' 和 μ'' 则体现了电场与磁场能量的耗散特性，其中 $\delta\epsilon$ 和 $\delta\mu$ 分别定义为介电损耗角与磁损耗角。值得注意的是，材料的电磁损耗强度可以通过 $\tan \delta\epsilon$ 和 $\tan \delta\mu$ 这两个参数进行定量描述^[36]。

1.3.2 基本原理

当电磁波与吸波体表面相互作用时，会在其表层及内部区域发生反射、折射和透射三种现象，如图 1-2 所示^[36]。为了使材料能够尽量吸收更多的电磁波，在

设计吸收材料时应遵循以下两个关键原则^[37]:

(1) 阻抗匹配: 在微波吸收材料的性能评估中, 阻抗匹配是一个关键性指标。研究表明, 当材料表面阻抗与自由空间特征阻抗达到最优匹配状态时, 可显著降低电磁波在界面处的反射率, 从而实现电磁波能量向材料内部的有效渗透与衰减。阻抗系数(Z)可用以下公式表示^[38-39]。

$$Z_0 = \sqrt{\left| \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \right|} \quad (1-1)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\left| \frac{\mu}{\varepsilon} \right|} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu \varepsilon} \right] \quad (1-2)$$

$$Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| = \sqrt{\left| \frac{\mu}{\varepsilon} \right|} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu \varepsilon} \right] \quad (1-3)$$

上式中, 自由空间阻抗(Z_0)与材料输入阻抗(Z_{in})构成阻抗匹配的关键参数, 其中自由空间介电常数(ε_0)与磁导率(μ_0)是表征电磁特性的基本物理量, 而光速(c)、吸波体厚度(d)及电磁波频率(f)则共同决定了阻抗匹配的优化条件。

(2) 衰减特性: 基于电磁波在介质中的传输特性, 通过调控材料内部的多重能量耗散机制, 实现电磁能向热能或其他形式能量的高效转换。衰减系数(α)的公式如式 1-4 所示^[40-41]。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon' + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' - \mu''\varepsilon')^2}} \quad (1-4)$$

在实现阻抗匹配的条件下, 吸波材料的损耗性能通常与其衰减系数 α 呈现正相关关系。由公式可知, 材料的衰减能力是与介电常数和磁导率有直接关系的^[42]。因此调节材料的介电损耗和磁损耗对于材料的电磁波衰减能力有着至关重要的作用。

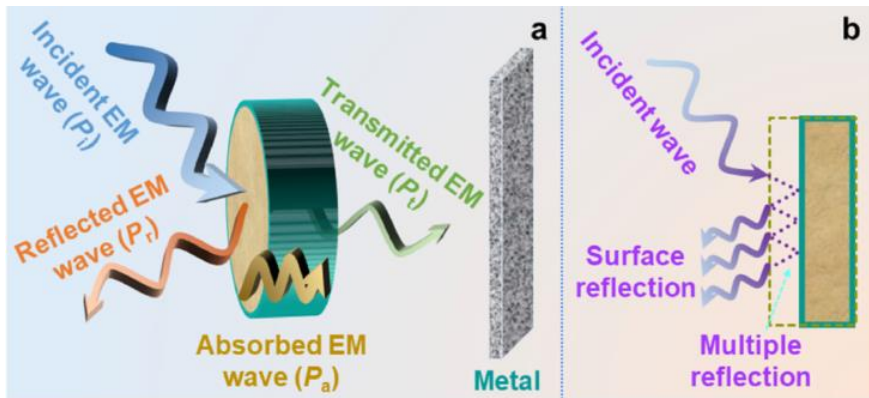


图 1-2 微波吸收基本原理图^[36]

1.3.3 损耗机制

在电磁交变场作用下，吸波体内部偶极子呈现定向运动特征，当其运动频率与电磁场方向变化频率产生相位差时，即诱发弛豫现象^[43]。基于德拜理论，吸波材料的极化机制主要包含偶极子极化弛豫和界面极化弛豫两种类型，该过程可通过 Cole-Cole 半圆模型进行表示。德拜理论具体计算见式 1-5 和 1-6^[44-45]：

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (1-5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{2\pi f \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (1-6)$$

在该表达式中， ε_{∞} 与 ε_s 分别表征介质在极限高频状态下的相对介电系数和静态介电系数，其中 f 为电磁波频率， τ 则是介质的弛豫周期。

磁损耗是材料内部磁矩发生动态变化的一种现象，这一变化会在材料体内诱导产生感应电流。这些感应电流进而将原本以电磁形式存在的能量，逐步转化为焦耳热并耗散出去^[46-47]。具体到磁损耗的类型，其中的涡流损耗是一个重要方面，它描述了由于磁场变化在导体内部产生的环形电流所导致的能量损失。涡流损耗的计算和描述可以参见公式 1-7。这些公式为我们提供了量化评估涡流损耗大小的方法和手段^[48-49]：

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = \frac{2}{3} \pi \mu_0 \sigma d^2 \quad (1-7)$$

在该表达式中， μ_0 表示真空磁导率， σ 为真空电导率， d 代表匹配厚度。通过公式分析可知，当电磁波吸收材料在测试频段范围内呈现稳定的涡流损耗值时，可判定该材料的磁损耗机制主要来源于涡流损耗；反之，吸波体的磁损耗则为自然共振与交换共振。

在微波吸波材料的学吸波机理研究中，除传统损耗机制外，电磁波干涉效应亦扮演着重要角色。依据电磁波传播理论，当材料厚度达到入射微波波长的 1/4 或其奇数倍时，入射波与反射波将产生振幅相等的干涉现象，此时能量损耗达到最优，这一现象与四分之一波长匹配理论具有高度的吻合性，具体如公式 1-8 所示^[50]：

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\varepsilon||\mu|}} \quad (n = 1, 3, 5 \dots) \quad (1-8)$$

式中， t_m 表示匹配层厚度， f_m 是反射损耗峰值对应的电磁波频率， λ 则代表入射电磁波的波长。

1.3.4 吸波性能

电磁波吸收能力通过反射损耗值进行评估, 根据线传输理论, 计算公式如下[51].

$$RL(dB) = 20lg \left| \frac{z_{in}-z_0}{z_{in}+z_0} \right| \quad (1-9)$$

RL 数值越小, 表示被吸收的电磁波所占比重越大, 电磁波吸收能力越好。通常, RL 值低于-10 dB 被认为是有效吸收, 这意味着吸收器有能力吸收 90% 的电磁波[52]。此外在具有优异 RL 值的同时, EAB 也是必不可少的。通常将电磁波吸收材料在反射损耗值低于-10 dB 时的频率范围界定为有效吸收带宽[53], 该带宽数值越大, 越有利于材料在实际应用中的性能表现。

1.4 吸波材料研究现状

1.4.1 碳基复合吸波材料研究现状

碳基材料, 包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、生物质衍生碳、碳纤维(CF)等, 鉴于其轻质、良好导电性及化学稳定性, 深受微波吸收领域研究者的青睐。然而, 单一碳材料因其卓越的导电性易引发涡流损耗与阻抗不匹配, 阻碍了其在电磁波吸收领域的应用[54-57]。基于单相碳材料在微波吸收性能方面的局限性, 研究者普遍将其作为功能性填料或基体材料, 通过与导电聚合物、金属及其氧化物等多元组分进行复合, 构建具有协同效应的微波吸收复合材料体系[58-59]。

碳纳米管(CNTs)因其优异的电导性能、突出的热传导特性以及显著的比表面积优势, 在储氢技术、电化学器件以及电磁波吸收等前沿领域展现出广阔的应用前景[60-61]。Luo 等人[62]采用简单机械共混法制备 $Fe_3Al/CNTs$ 复合吸波材料, 研究表明, CNTs 含量对材料的吸波性能有一定的影响。随 CNTs 含量增加, Fe_3Al 薄片渐被 CNTs 包裹, 且 CNTs 相互缠结形成松散导电网络(如图 1-3 所示)。此结构既保持磁损耗又增强介电损耗, 提升了材料的微波吸收性能。研究表明, CNTs 质量比为 1.5% 时, Fe_3Al -1.5% CNT 的 RL_{min} 达 -50.59 dB, 2 mm 厚度下有效吸收带宽为 4.73 GHz。刘等人[63]通过两步热解法工艺成功制备了碳纳米管 @Ni/C 泡沫(CNCF), 探究了 CNTs 含量对 CNCF 微波吸收性能的影响。研究发现, 当碳含量达到 66.3 wt.% 时, CNCFs-2 表现出令人钦佩的微波吸收性能。在厚度为 1.8 mm 时, CNCFs-2 的 RL_{min} 达到了 -47.0 dB, EAB 为 5.8 GHz。电磁分

析表明, CNCFs-2 的固有衰减能力、匹配良好的特征阻抗和多次反射效应协同作用, 具有优异的反射损耗特性。Wang 等人^[64]研究多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料制备、微观结构及微波吸收性能, 指出其微波吸收率与碳纳米管负载量紧密相关。18-20 GHz 范围内, 8-10 wt.% 负载量的 MWCNT 样品微波吸收率达 20-26%。高吸收效率主要归因于多壁碳纳米管的微波吸收及其与环氧树脂复合材料的介电损耗。这表明合理的微观结构设计和适当的化学成分调控对提高微波吸收性能至关重要。

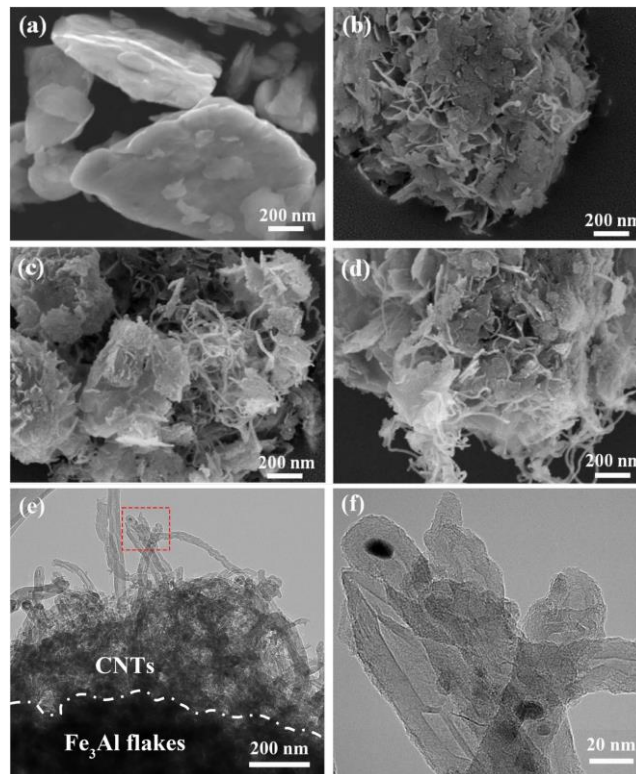


图 1-3 Fe₃Al/CNTs 的 SEM 和 TEM 图像^[62]

碳纤维(CF)作为一种具备优异力学性能的先进复合材料, 其含碳量高达 95% 以上。该材料不仅保留了碳材料的固有属性, 还兼具纺织纤维的柔韧性和良好的加工特性, 被视为新一代增强纤维的代表。此外, 凭借其独特的各向异性特征, CF 已成为电磁波吸收领域应用的一种重要一维材料^[65-66]。高等人^[67]成功在 CF 表面生长了 CNT 团簇阵列。由于碳纳米管团簇阵列大量覆盖在 CF 表面, 形成了局部导电网络, 可以有效提高对电磁波的衰减能力。CF/CNTs 在厚度为 1.38 mm 时表现出超薄的吸收能力, EAB 为 4.4 GHz, 而 $RL_{\min}$ 为 -38 dB。Benzerga 等人^[68]则介绍了一种基于环氧泡沫与 CF 的新型微波吸收复合材料, 并探讨了纤维长度(1, 3, 6 和 12 mm)对介电性能的影响。他们采用超声波法将 3 mm 长的碳

纤维嵌入环氧树脂中,发现超声分散后的 CF 虽略有损伤,但大部分纤维保持了其初始长度(3 mm)。研究揭示了不同长度 CF-环氧树脂复合材料反射损耗(RL)的频率依赖性,即随着碳纤维填充长度的增加, $RL_{\min}$ 峰向低频区域移动,吸波性能得以提升。当碳纤维长度为 12 mm 时,碳纤维-环氧树脂复合材料的 $RL_{\min}$ 远超-50 dB。郭等人^[69]结合静电纺丝与热处理技术,成功合成了空心珠状 Fe_3C/N 掺杂碳纤维($Fe_3C/NCFs$)。在碳化温度为 700 °C 的条件下, $Fe_3C/NCFs$ 在 8.48 GHz、3.5 mm 厚度下的反射损耗达到-24.71 dB,且在 2.16 mm 厚度条件下,实现了 5.28 GHz 的宽频吸收效果。该材料展现出卓越的微波吸收特性主要源于其特殊的空腔构造,并得益于导电损耗机制、界面极化效应、偶极子极化作用以及磁损耗机制等多重因素的综合优化与协同作用,如图 1-4 所示。

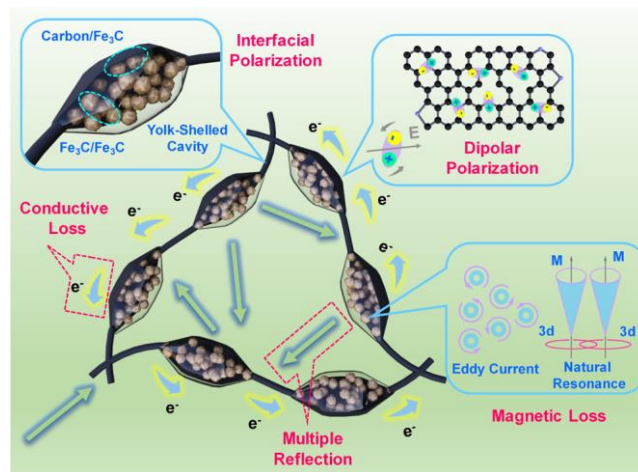


图 1-4 $Fe_3C/NCFs$ 的吸波机理图^[69]

作为新型二维碳基纳米材料,石墨烯以其独特的单原子层结构特征,在材料科学领域备受关注^[70-71]。该材料具有显著的物理化学性能,包括优异的导电性、超大的比表面积以及极低的密度,这些特性使其在催化工程、能源储存、电子器件和电磁波吸收等应用领域均展现出巨大的开发价值^[72]。牟等人^[73]采用分子层沉积技术,在石墨烯表面沉积芳香族聚酰亚胺(PI),成功合成 PI/石墨烯材料,该新型功能材料在电磁波吸收领域表现突出,其反射损耗值达到-57.16 dB,同时具备 4.32 GHz 的宽频吸收特性。性能的提升来源于优异的介电损耗和阻抗匹配。基于原子层沉积技术,周等人^[74]成功构建了 ZnO/无定形碳/石墨烯三元复合体系,该材料在 2 mm 厚度时,其 $RL_{\min}$ 达到-57.4 dB,同时具备 5.3 GHz 的宽 EAB,性能提升归因于多重界面弛豫损耗的引入、阻抗匹配的优化及对强界面效应的抑

制。如图 1-5 所示, 崔等人^[75]以有序介孔二氧化硅通道为模板, 通过化学气相沉积法成功构建了单层石墨烯封装 FeCo 合金纳米颗粒(FeCo@Cs)复合材料, 通过改变样品厚度, 材料在各个波段均有良好的微波吸收性能, 其 $RL_{\min}$ 在厚度为 3.1 mm 时达到了 -46 dB。研究结果表明, 单层石墨烯的引入除了可以避免 FeCo 合金的氧化之外, 还可以通过增加介电损耗大大提高吸波性能。

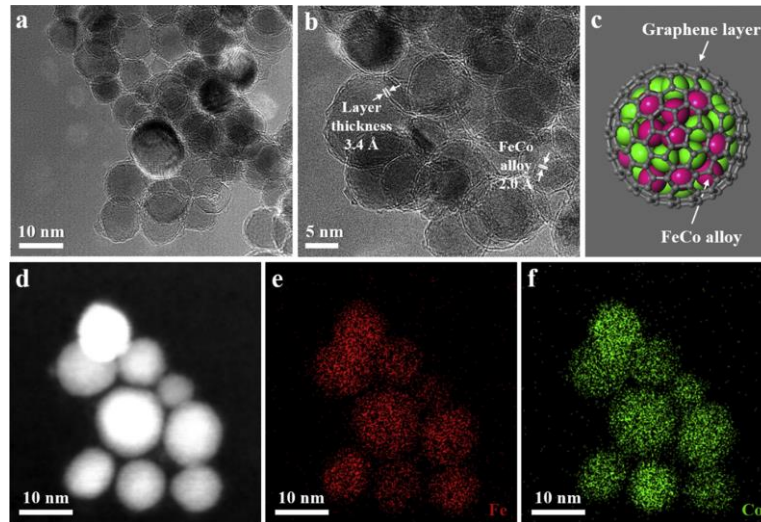


图 1-5 FeCo@Cs 的 TEM 和 EDS 图像^[75]

碳纳米管、石墨烯等碳材料及其复合材料已证实具有优异的吸波性能^[62,74]。然而, 从可持续发展的视角审视, 生物质衍生碳材料因来源广泛且可再生, 成为众多研究者青睐的高产候选材料^[76-77]。通常, 该类生物质碳材料源自树木、水生植物及其废弃物(如根、茎、皮)中^[78], 具备独特的天然构造, 此构造难以人工模拟。此外, 采用生物质碳材料亦可有效应对传统碳源成本高及制备流程复杂的问题^[79]。

苏等人^[80]以木耳和硝酸铁为原料, 制备出一种高性能生物质复合吸波材料, 并对不同的碳化温度进行研究。结果表明, 当碳化温度为 800 °C 时, Fe/Fe₃O₄/生物质碳(Fe/Fe₃O₄/BC)复合材料在厚度为 2.06 mm 时, 其 $RL_{\min}$ 为 -30.41 dB, EAB 为 2.79 GHz。这种良好的微波吸收性能来自于介-磁损耗、界面极化、偶极极化和多次反射协同作用, 优化了阻抗匹配, 提高了微波吸收性能。吴等人^[81]以废弃稻壳为原料, 通过碳化和碱活化工艺合成鳄鱼皮状生物质分级多孔碳(BHPC)材料, 考察了活化剂浓度对多孔形貌的影响。BHPC 的 $RL_{\min}$ 达到了 -47.46 dB, 而 EAB 在厚度为 2.8 mm 时为 3.4 GHz。马等人^[82]选取桑树为生物质原料, 运用一步热解法制备氮钾共掺桑树多孔碳(MBPC)。MBPC 呈现富含缺陷的多孔结构,

促进微导电网构建及多重反射、散射,实现高效微波吸收(图 1-6)。研究结果显示,在 14.64 GHz 频段处,MBPC 材料展现出-44.82 dB 的优异反射损耗性能,同时其吸收带宽最大值突破 5.76 GHz,这些特性均在 2.2 mm 的薄层厚度条件下实现。韩等人^[83]采用水热合成技术,以花生壳为碳源成功制备了具有蜂窝状多孔结构的碳基 Fe_3O_4 纳米复合材料($\text{P-C@Fe}_3\text{O}_4$)。实验数据显示,当材料厚度为 3.9 mm 时,其 $\text{RL}_{\min}$ 为-59 dB;在 2.3 mm 厚度条件下, $\text{EAB}_{\max}$ 可扩展至 5.98 GHz。这种优异的微波吸收特性主要源于两个机制:首先,蜂窝状导电网络的形成显著增强了材料的导电性;其次,介电损耗与磁损耗之间的协同作用,共同提升了材料的电磁波吸收能力。尽管如此,传统碳基材料的单一损耗机制仍难以满足宽频、薄型化需求。

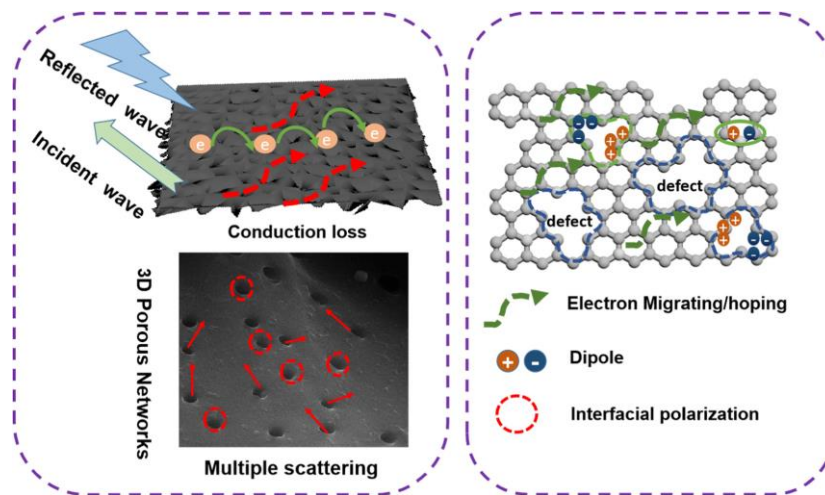


图 1-6 MBPC 的吸波机理图^[82]

1.4.2 磁性金属/碳复合吸波材料研究现状

(1) 铁氧体系列吸波体具有吸收率高、涂层薄、频带宽等优点,是发展较早、相对成熟的吸波体。铁氧体按晶体结构的不同,可分为立方晶系尖晶石型(MFe_2O_4 , M 代表 Mn、Zn、Ni、Mg 等)、稀土石榴石型($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, R 代表 Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy 等)和六方晶系磁铅石型($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, M 代表 Ba、Sr、Ca 等)。用作吸波材料的主要材料是尖晶石和磁铁矿^[84-85]。

然而,铁氧体作为吸收体也存在一些缺陷,如温度稳定性差、密度大和抗腐蚀性差等缺陷,这些缺陷限制了铁氧体的实际应用,为克服这些缺陷,常将铁氧体与低密度、化学稳定性良好的碳材料等相结合^[86]。朱等人^[87]的工作中,制备了 Fe_3O_4 @多孔中空核壳结构的复合材料,空心核壳结构有利于电磁波的多次反射

和散射、活性中心位点的增加以及阻抗匹配的改善,增加了微波吸收效率。当碳化温度为 700 °C 时,合成的复合材料 FC-700 表现优异的吸波性能。如图 1-7 所示,在 1.8 mm 厚度下实现了 -50.05 dB 的 $RL_{\min}$ 和 5.20 GHz 的 EAB。史等人^[88]利用多巴胺作为碳源,通过连续高温碳化合成了 $Fe_3O_4@C$ 微球复合材料。研究表明,其 $RL_{\min}$ 为 -55.4 dB,而 $EAB_{\max}$ 在厚度为 2.0 mm 时达到了 9.5 GHz。微球呈现层状结构,碳壳包裹着 Fe_3O_4 微球,形成多界面异质结构,从而产生协同电磁相互作用。这种方法可有效防止磁性微球之间的聚集,提高磁响应性,大大增加材料的微波吸收性能。吴等人^[89]制备了一种 $Fe_3O_4@C$ 的复合材料。这种材料具有中空球形结构,其海胆状 Fe_3O_4 内核周围有一层均匀的碳壳。在匹配厚度为 3.23 mm 时,材料的 $RL_{\min}$ 为 -73.5 dB。在 4.55 mm 时, $EAB_{\max}$ 为 4.78 GHz。研究表明,由于 Fe_3O_4 和 C 的协同作用,所提出的海胆状核壳结构具有良好的阻抗匹配和电磁损耗能力。另一方面,它降低了吸收体的密度,增强了电磁波的多重散射衰减。

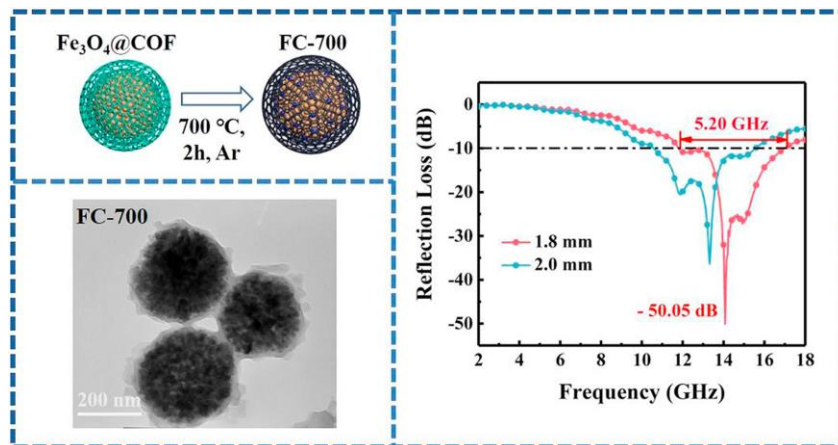


图 1-7 FC-700 的 TEM 图像和 RL 曲线图^[87]

(2) 金属微粉是磁性吸波材料里的另一大类,通常所说的金属粉末是粒径为 0.5 ~ 20 μm 的单一金属或金属合金颗粒,例如铁、钴和镍及其合金等。它们具有磁导率高、温度稳定性好等特点,主要通过磁滞损耗、涡流损耗来吸收电磁波^[90-91]。金属微粉作为吸波材料在隐身技术中得到了广泛的应用,其吸波性能直接影响到隐身效果。如美国“大黄蜂”号就大量使用了羰基铁粉^[92]。通过调控金属微粉的化学组成和颗粒尺寸,可以对其电磁参数进行优化,能够有效优化其电磁响应特性,使其与频段匹配并拓宽频段^[93]。沈等人^[94]利用共沉淀和化学镀的方法,成功制备了不同形貌(球形、链形和包覆形)的镍改性多孔碳颗粒(PCPs)。研究表

明, PCPs 表面镍的形貌对阻抗匹配和衰减常数的调节起到了重要作用。镍的链状形貌(PCP@Ni-chain)可以提供最高的介电损耗,在厚度为 2 mm 时, $RL_{\min}$ 达到了 -38.42 dB, 而 $EAB_{\max}$ 为 5.2 GHz。这种高性能归功于出色的阻抗匹配和优越的损耗能力的协同作用,如图 1-8 所示。损耗机制包括介电损耗、磁损耗以及多次反射和散射。沈等人^[95]通过电纺丝工艺制备出了镍/碳纳米纤维(Ni-CNFs)。研究表明,当碳化温度为 650 °C、厚度为 3 mm 时,其 $RL_{\min}$ 达到了 -44.9 dB, EAB 为 3.0 GHz。这种良好的吸波性能来源于多种损耗机制、纳米尺寸效应以及镍纳米颗粒和碳纳米纤维之间良好的阻抗匹配之间的协同作用。吴等人^[96]制备了一种铁镍合金修饰的蔗糖衍生碳杂化物。实验结果表明, Fe-Ni/C 复合材料在厚度为 5.7 mm 时, EAB 为 2.8 GHz, $RL_{\min}$ 达到了 -42.3 dB。这归功于多重损耗机制和异质界面引起的界面极化。尽管金属微粉在隐身材料领域展现出重要的应用价值,但其固有的物理特性与电磁响应特性仍存在显著局限性。例如,密度大、化学稳定性较差、易产生趋肤效应等缺陷,特别是在低频段时吸波性能较差^[97]。

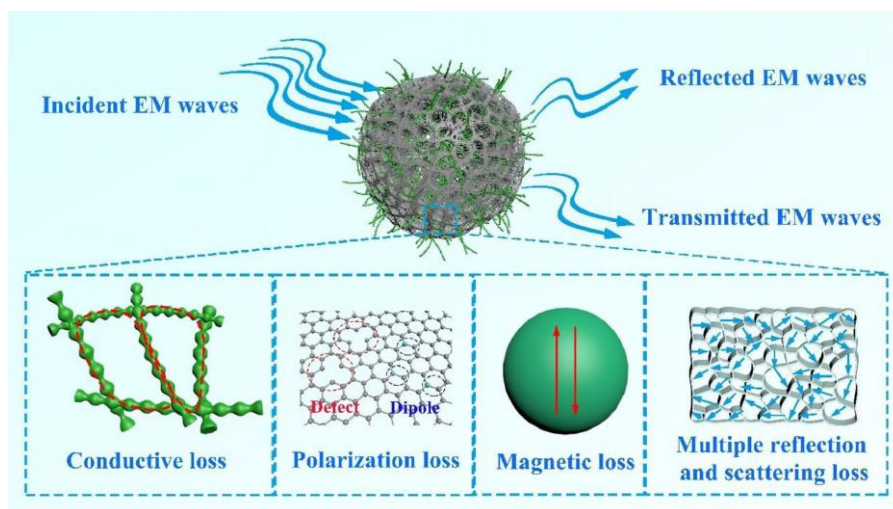
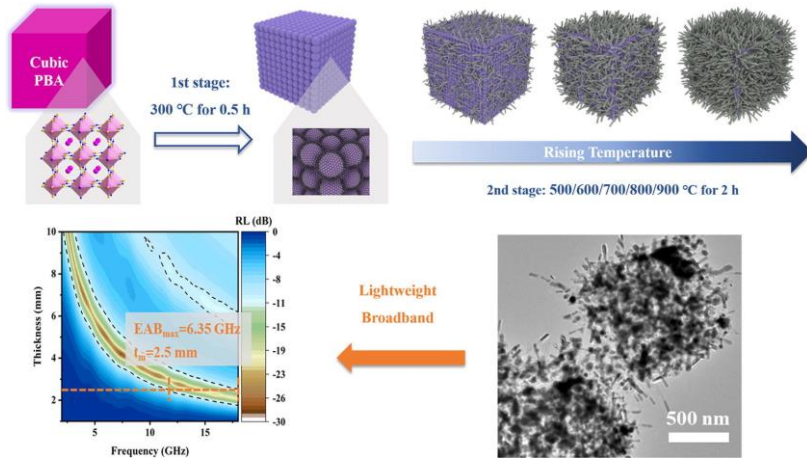


图 1-8 PCP@Ni-chain 的吸波机理图^[94]

(3) 金属有机骨架(MOF)是由配体与金属离子经由配位键联结构筑的晶态多孔材料。鉴于 MOF 组分间独特的键合方式,金属离子与配体可轻易替换,同时维持结构稳定性,进而繁衍出庞大的 MOF 家族^[98-99]。金属有机框架材料(MOF)凭借其优异的比表面积特征、可调控的孔隙结构特性以及灵活的成分设计性能,在气体吸附分离、储能装置、催化反应等多个技术领域均展现出显著的应用价值^[100-101]。鉴于上述优点,MOF 在电磁吸收领域展现出应用潜力。然而,因载流子迁移率与电导率极低,多数天然 MOF 不宜直接用作微波吸收材料。针对此问题,

当前主流策略为适度热解 MOF 前体。有机配体与金属离子的交替排列, 在热解后可轻易获得均匀嵌入多孔碳骨架的金属/金属氧化物复合物。所得金属/碳复合材料能构筑更完备的导电网络、缺陷及界面, 并可能引入额外磁损耗^[102]。此外, 源自 MOF 的多孔结构亦利于电磁波入射, 增强损耗, 有助于轻量化电磁波吸收体的获取。因此, 近年来关于 MOF 衍生微波吸收材料(MAMs)的报道日益增多, 这些研究多聚焦于组分调控, 如改变金属离子(如 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等)或 MOF 与其他材料(CNT、GO 和生物质衍生碳等)的复合^[103-105]。

李等人^[106]创新性地将 Co 基普鲁士蓝类似物(PBA)的热解规律与 Co 纳米颗粒催化 CNTs 合成的机理相结合, 通过设计的热解工艺制备了 CNTs 连接的立方多孔 PBA 衍生物(CoCN@CNT)。通过改变碳化温度来探究其吸波性能的变化。研究表明, 当碳化温度为 700 °C 时, 其 RL_{min} 为 -29.05 dB, EAB 为 6.35 GHz, 厚度仅为 2.0 mm。优越的微波吸收性能主要得益于专门设计的 CNTs 互连网络的介电损耗增加、多孔立方结构的阻抗匹配特性改善以及完善的协同介电/磁耦合系统(图 1-9)。侯等人^[107]则在三聚氰胺辅助的热化学气相沉积条件下, 通过一种简便的水热法, 成功制备出了 NiCo-MOF 衍生的 N 掺杂 CNT。这些碳纳米管不仅将 NiCo 纳米颗粒巧妙地包裹在花状复合材料(NCNT/NiCo/C)上, 而且通过精确控制前驱体中 Ni/Co 的比例, 有效地调节了 MOF 的形貌与微观结构。值得一提的是, 所得到的 N-掺杂 CNT 如同桥梁一般, 将相邻的纳米片紧密地连接在一起, 从而构建出了一种独特的 3D 互连导电网络。这一网络结构不仅极大地加速了电荷的转移, 还显著增加了导电损耗。观察发现, N 掺杂的 CNTs 均匀地沉积在 NCNT/NiCo/C 球的表面, 并完全覆盖了内部的纳米片, 形成了一个多孔且花状的结构。这些纳米片略微弯曲, 且 N 掺杂的 CNT 彼此交联, 形成了复杂的网络。此外, 在纳米片上还生长并沉积了大量竹节状的多壁氮掺杂碳纳米管, 每个碳纳米管的顶部都涂覆有被石墨-碳层包围的金属纳米颗粒。当 Ni/Co 比增加到 1: 1 时, NCNT/NiCo/C 样品的电磁波吸收性能达到了最佳状态, 其 RL_{min} 为 -66.1 dB, 最大有效吸收带宽(EAB)为 4.64 GHz。


 图 1-9 CoCN@CNT 的制备流程图、TEM 图像^[106]

郝等人^[108]通过在 Ni-MOF 中引入氮硫共掺杂石墨烯(N, S-GS)获得了一种新型的 Ni/C/N, S-GS 复合材料。当热解温度为 600 °C、厚度为 2.43 mm 时, 其 $RL_{\min}$ 为 -51.4 dB, EAB 为 3.04 GHz。这种优异的性能来源于多个方面。首先, N, S 双掺杂在石墨烯产生大量缺陷位点和异质结构, 促进了石墨烯表面的偶极极化和界面极化。通过调节热解温度, 提高了阻抗匹配, 电子迁移和层间跳跃有助于微波能量的衰减。其次, 核壳结构的 Ni 核和碳壳提供了大量的界面, 而碳壳积累了分布不均匀的空间电荷, 产生界面极化, 且大量的异质结构也充当极化中心, 导致极化损耗。最后, 磁性 MOF 衍生碳材料与 N, S-GS 复合, 优化调节复合材料的介电常数, 实现介-磁损耗协同增强电磁波吸收性能。研究表明, 虽然基于 MOFs 衍生的吸波材料已取得突破性进展, 但兼具良好阻抗匹配特性与优异衰减性能的新型材料仍属稀缺。值得注意的是, 具有特殊微观结构的 MOFs 衍生复合材料, 在电磁波吸收领域仍具有显著的提升空间和潜在应用价值^[109]。然而, 现有磁性复合材料仍面临密度大、磁-介电损耗失衡等问题, 且匹配厚度较厚, 难以满足轻量化与薄型化需求。

1.4.3 螺旋碳纤维及其复合吸波材料研究现状

螺旋结构凭借其三维螺旋构型与手性特征, 在吸波领域展现出独特优势。其三维螺旋构型可通过多重反射与交叉极化效应延长电磁波传播路径^[10-11]。如图 1-10 所示, 孙等人^[11]通过化学气相沉积技术, 直接在螺旋碳纳米纤维(CNCs)表面合成了类二维碳微片(CMS), 在微波吸收性能方面表现卓越, 具备 6.5 GHz 的宽 EAB, 且 $RL_{\min}$ 可达 -39.3 dB。张等人^[110]构建的 $FeCo_2O_4$ -FeCo/CNCs 复合材料, 实现了最佳反射损耗 -60.7 dB。唐等人^[111]利用 Fe_3O_4 纳米颗粒作为催化

剂，通过催化化学气相沉积(CCVD)合成了 Fe_3C /螺旋碳纳米管(HCNT)。磁性纳米粒子与 HCNT 的协同作用改善了阻抗匹配。经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后， $\text{RL}_{\min}$ 达到 -21 dB。张等人^[112]利用钴离子和氮原子对螺旋碳纤维表面改性，减小了吸波体厚度，并增强了 X 和 $\text{K}\mu$ 频段的吸波强度，其 $\text{RL}_{\min}$ 可达 -35.6 dB。

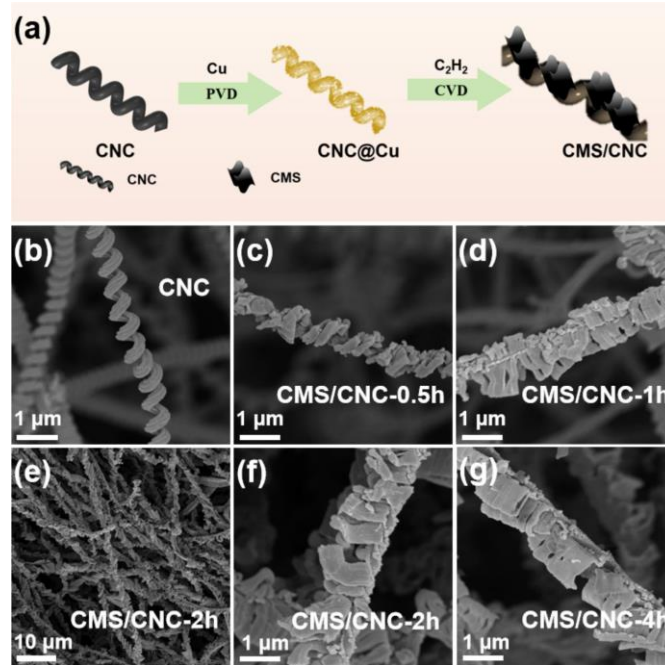


图 1-10 CMS/CNC 的制备流程图和 SEM 图像^[11]

虽然螺旋结构具有良好的微波吸收性能，但其制备方式如 CCVD^[113]、原位聚合^[114]、原子层气相沉积^[115]、共热解^[116]、自组装^[117]等，不可避免地暴露出工艺复杂、能耗高、不可持续性和浪费大量珍贵原材料的弊端，严重阻碍了它们的研究和实际应用。

本实验室提出了一种新的无催化剂策略，即以废茶叶中的天然螺旋导管(HVs)结构为模板，经碳化得到螺旋碳纤维(HCCs)^[118-119]。这种生物质基螺旋碳纤维(HCCs)无催化剂制备策略不需要额外的碳源、催化剂和有机气体等，制备过程简单、成本低廉。曹等人^[120]对生物质衍生的螺旋碳材料进行了吸波性能测试，结果显示其阻抗匹配性及损耗能力较差，在 10 wt.% 的填充率下，其 $\text{RL}_{\min}$ 仅有 -2.94 dB。刘等人^[121]在此基础上利用简单的热解法在螺旋碳材料表面修饰铁镍合金。研究表明，当碳化温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时，其 $\text{RL}_{\min}$ 在 9.42 GHz 下达到 -53.85 dB，有效吸收带宽为 3.16 GHz。当磁性金属负载于碳基体表面时，会导致表面产生刻蚀现象，进而形成分级多孔结构，此结构增强了电磁波的反射与散射效应，有效耗散了入射电磁波^[122]。然而，螺旋碳纤维基复合材料的研究仍

有不足之处，例如：(1) 磁性金属与碳基体的界面结合强度不足，导致磁损耗效率受限；(2) 复杂结构(如三维花状)的制备工艺繁琐，且组分与形貌的精确调控机制不明确；(3) 宽频吸波性能与薄型化需求之间的矛盾尚未有效解决。

1.5 论文主要研究内容

基于此，本论文从化学组成和结构设计两方面出发，制备了多种兼具特殊形貌和多种损耗机制的碳基复合吸波材料，这种复合吸波材料展现了优异的微波吸收性能、宽的有效吸收带宽和薄的匹配厚度。利用 SEM、TEM、Raman 和矢量网络分析仪等测试手段对材料的微观结构、多元组分和电磁参数进行相应的表征和分析，通过对不同镍离子浓度下复合材料的微波吸收性能进行分析，通过优化镍离子配比，深入分析了材料结构与电磁波吸收性能之间的关系，阐明了潜在的微波损耗机制，主要研究内容包括以下几个方面：

(1) 以废弃茶叶渣为原料，利用生物质模板法成功制备出了螺旋导管(HVs)。以螺旋导管(HVs)为碳源，之后利用简单的溶剂热法和碳化工艺制备出了 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料。本研究系统考察了镍离子浓度梯度对 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的调控效应，采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等表征手段对材料微观结构与物相组成进行表征，并结合矢量网络分析仪测试其电磁参数，深入探讨镍离子浓度与微波吸收性能的构效关系，进而阐释其电磁波损耗机制。

(2) 本研究采用简易溶剂热合成策略，通过添加聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂，成功制备了具有丰富孔隙结构的 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 多元复合材料。运用多种表征手段对材料的微观形貌及电磁性能进行系统分析，重点考察了 PVP 含量对材料介电特性及微波衰减能力的影响规律。通过优化实验确定了 PVP 的最佳添加量，深入探讨了复合材料微观结构与其吸波性能之间的内在关联，并在此基础上提出了可能的电磁波损耗机制。

(3) 利用简单的溶剂热法和碳化工艺，成功的在螺旋碳纤维表面负载了一种三维花状结构的复合材料(HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower})。通过调控镍离子浓度梯度，实现了对复合材料微观形貌的精确调控，进而显著提升了其电磁波吸收特性。运用 X 射线衍射、扫描电镜等表征技术，系统分析了材料的微观结构特征与电磁参数变化，深入阐释了其吸波性能增强的内在机制。

第 2 章 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的制备及吸波性能研究

2.1 引言

近期,碳材料因其轻质、高比表面积、显著的介电损耗及良好的化学稳定性而被视为微波吸收的适宜候选材料。但是大量研究结果表明,碳基材料在微波吸收领域仍存在显著局限性,主要表现为其介电常数过高和磁导率常数偏低,同时亦面临电磁波衰减能力不足以及阻抗匹配特性欠佳等问题^[123]。相比之下,磁性金属材料凭借其显著的材料特性优势,包括较大的饱和磁化强度、较高的 Snoek 极限值、优异的磁晶各向异性特征以及理想的居里温度等物理参数,在高效微波吸收材料的设计中展现出显著的应用价值^[124]。然而,传统单一磁性金属吸波材料由于存在密度过大、化学稳定性不足及介电损耗较低等固有缺陷,难以满足现代高性能吸波材料的需求。鉴于此,通过构建介电损耗与磁损耗的双重损耗机制,并实现介电成分与磁性成分之间的协同效应,已成为提升微波吸收性能的关键技术途径^[125]。近年来,碳/磁性金属复合材料的制备成为提升纯碳材料微波吸收性能的有效手段。通过直流磁控溅射技术,黄等人^[126]制备了 FeCo/CNFs 复合材料,实验结果表明,优化后的 FeCo/CNFs 复合材料比原始 CNFs 具有更强的 RL_{min} 和更宽 EAB,其 RL_{min} 达到 -24.05 dB,且具有 2.87 GHz 的 EAB。王等人^[127]采用单模微波加热与退火工艺制备了 NiCo₂/CNT 纳米杂化材料,该材料凭借碳纳米管诱导的界面极化效应、NiCo₂ 纳米颗粒的磁损耗机制以及优异的阻抗匹配特性,展现出优异的吸波性能,其为 -25.5 dB, EAB 覆盖 4.4 GHz(12.5-16.9 GHz)。其中,金属镍因其独特的双损耗机制与优良的延展性而成为研究热点。吴等学者^[128]以稻壳为碳前驱体,通过化学镀工艺制备了 Ni/BHPC 复合材料,通过精确调控镍离子浓度,实现了 -58.5 dB 的反射损耗值与 4.2 GHz 的宽频吸收特性。张等人^[129]创新性地以废弃医用口罩为原料,采用浸渍法制备了镍/碳复合材料,经 850 °C 热处理后,在 1.5 mm 厚度下获得了 -42.8 dB 的 RL_{min} 与 3.63 GHz 的 EAB。上述研究成果表明,通过合理调控金属镍颗粒与碳基材料的界面特性、电磁参数匹配度以及异质结构带来的界面极化效应,可显著提升复合材料的电磁波吸收性能。

本章节采用溶剂热与热分解法,于螺旋碳纤维表层修饰磁性镍金属颗粒,对

所得 HCCs/NiBall 复合材料实施了一系列形貌与结构表征。本研究系统考察了不同镍离子浓度梯度对材料电磁特性参数及微波衰减效能的调控规律,通过材料微观结构与电磁波吸收性能的构效关系分析,构建了相应的电磁波吸收机制模型。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

本实验所用试剂如表所示,所用试剂均为分析纯。

表 2-1 实验试剂

药品名称	纯度	生产厂家
茶叶	500 g	大山湾茶叶公司
乙二醇 ((CH ₂ OH) ₂)	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合氯化镍 (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	AR	国药集团化学试剂有限公司
三水合乙酸钠 (C ₂ H ₃ NaO ₅)	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	AR	上海展云化工有限公司
无水亚硫酸钠 (Na ₂ SO ₃)	AR	上海展云化工有限公司
无水乙醇 (C ₂ H ₅ OH)	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸 (H ₂ SO ₄)	AR	国药集团化学试剂有限公司
超纯水 (H ₂ O)	18.25 MΩ·cm	实验室自制

2.2.2 螺旋导管(HVs)的制备

采用市场采购的茶叶作为原料,经沸水初处理后,置于 1.75 mol · L⁻¹ NaOH 与 0.55 mol · L⁻¹ Na₂SO₃ 混合溶液中,在恒温条件下进行 120 分钟热处理。随后将过滤产物置于 30%硫酸溶液中,经超声处理 30 分钟,再依次使用乙醇和超纯水进行洗涤,最终通过冷冻干燥工艺制得螺旋导管(HVs)样品^[118]。

2.2.3 HCCs/NiBall 复合材料的制备与表征

(1) 将 200 mg 螺旋导管(HVs)置于 60 ml 乙二醇中,向其中加入 0.02 mol 六水合氯化镍和 19 g 三水合乙酸钠,将混合溶液置于摇床内在 60 °C、150 rpm 条件下反应 2 h 后加入 10 ml 超纯水,之后将溶液置于 100 ml 反应釜中 160 °C 反应 8 h。之后采用超纯水对试样进行多次清洗,随后进行真空冷冻干燥。干燥完成后,将样品转移至管式炉陶瓷方舟内,在氮气保护气氛中以 5 °C/min 的恒定升温

速率加热至 700 °C, 并在此温度下维持恒温 2 h。得到的复合材料记为 HCCs/Ni_{Ball}。HCCs/Ni_{Ball} 的制备流程如图 2-1 所示。

不同物质的量的六水合氯化镍(0.02 mol、0.03 mol、0.04 mol、0.05 mol)制备的 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料分别记为 HCCs/Ni_{Ball}-0.02、HCCs/Ni_{Ball}-0.03、HCCs/Ni_{Ball}-0.04 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05。

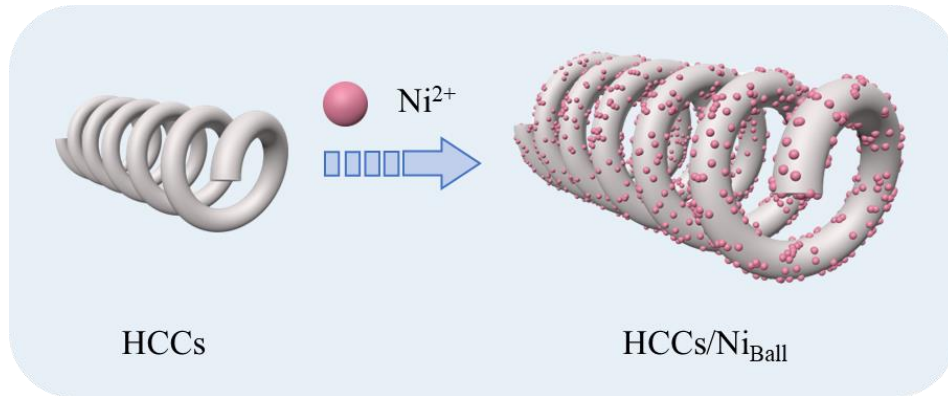


图 2-1 HCCs/Ni_{Ball} 的制备流程图

(2) 使用扫描电子显微镜(SEM, S-4800)对材料的微观形貌进行表征; X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)对材料进行物相分析; X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha)对材料进行元素及其价态分析; 拉曼光谱(Lab RAM 300)对材料的石墨化程度进行表征; 全自动比表面积测量仪(BET, Tristar -3020 M)对材料的比表面积、孔体积进行测量; 矢量网络分析仪(3671G)对材料的电磁参数进行测量, 测试频率为 2-18 GHz, 测试所用同轴环是由样品与石蜡按一定比例制成, 同轴环尺寸为外径 7.0 mm, 内径 3.04 mm, 厚度 2.0 mm。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的形貌与结构表征

图 2-2 为 HCCs 的扫描电镜图像。从图 2-2 (a)中可以看出明显的天然三维螺旋结构, 螺旋状碳纤维呈现出显著的螺纹间隙特征, 其间隙宽度呈现非均匀分布, 单根纤维之间存在少量类薄膜状结构, 该结构是样品内部的初生细胞壁^[118]。从图 2-2 (b)中可以看出单根螺纹表面无异物, 较为光滑。该三维螺旋结构因其特有的手性特征与交叉极化特性, 在电磁波衰减方面展现出显著效能, 故而在微波吸收领域获得广泛应用。然而, 其导电性过高且损耗机制单一, 致使微波吸收效果受到限制。因此更多的是将其作为基体与金属材料进行结合, 制备出一种碳基吸

波复合材料。

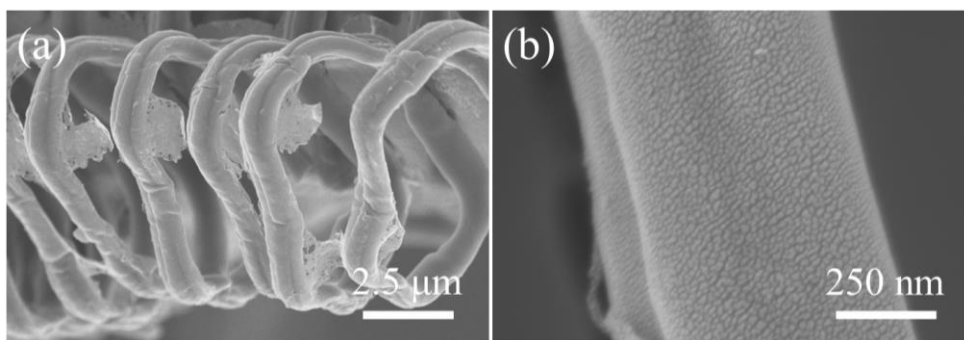


图 2-2 (a-b) HCCs 的扫描电镜图像

图 2-3 为 HCCs/NiBall 的扫描电镜图像。从图 2-3 (a)中可以清晰地观察到螺旋碳纤维(HCCs)独特的三维螺旋结构，证明经过水热反应和高温热解对结构的破坏较小，复合材料仍能保持三维螺旋结构。此外，从图 2-3 (b)中可以看出，在螺旋碳纤维表面随机分布着纳米级的不规则镍颗粒，其数量随镍离子浓度升高而呈递增趋势。如图 2-3 (h)所示，当镍离子浓度达到 0.05 mol 时，碳纤维表面的镍颗粒出现了明显的聚集现象，形成了较为密集的颗粒堆积。除了颗粒的分布情况外，扫描电镜图像还显示单根螺旋碳纤维表面存在分布不均匀的小孔洞，如图 2-3 (f)所示。根据热处理过程中可能发生的热碳还原反应，镍离子被还原为镍单质，这一过程对螺旋碳纤维表面产生了一定的蚀刻作用，从而形成了微小孔洞^[130]。该材料中的微孔结构通过促进电磁波在螺旋结构内的多重反射与折射效应，显著延长了电磁波的传输路径，进而提升了吸波效能。实验表明，微孔特征对材料阻抗匹配性能具有显著的优化作用。与此同时，碳纤维表面镍颗粒的引入不仅增强了材料的磁损耗特性，还在其与碳纤维基体之间构建了丰富的异质界面。这些界面在高频电磁场作用下可诱导产生电偶极子，强化了界面极化效应，促进了电磁能量的吸收与转化^[131]。通过上述表面结构的协同优化，该复合材料在介电损耗与磁损耗的耦合作用下，将会展现出卓越的电磁波吸收特性。

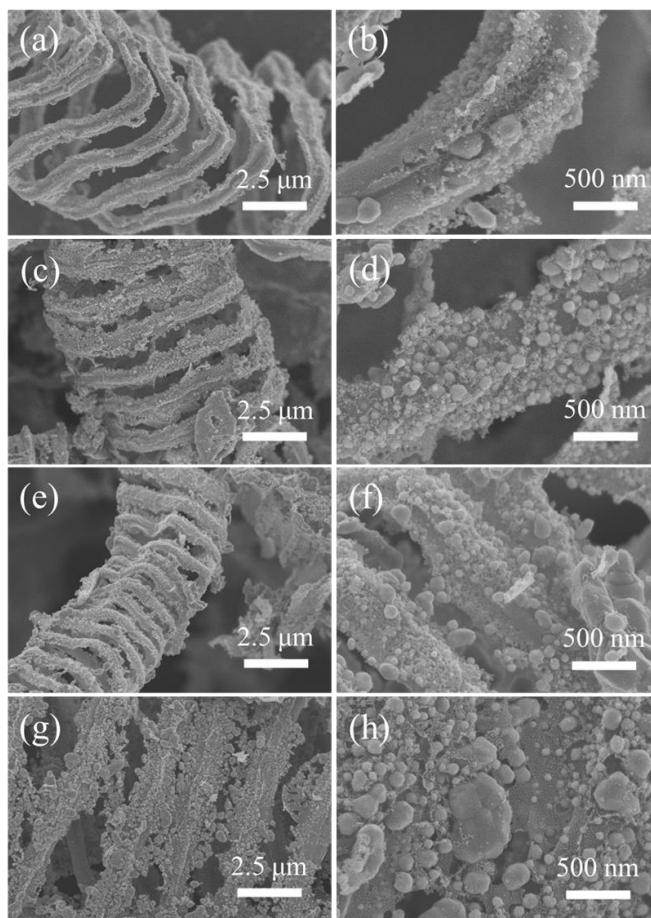


图 2-3 HCCs/NiBall 的扫描电镜图像: (a-b) HCCs/NiBall-0.02; (c-d) HCCs/NiBall-0.03; (e-f) HCCs/NiBall-0.04; (g-h) HCCs/NiBall-0.05

通过 X 射线衍射图谱分析, 图 2-4 (a)显示 HCCs 在 2θ 为 23.5° 和 43.6° 位置呈现两个特征衍射峰, 经晶面指数标定, 分别归属为无定型碳的(002)晶面以及石墨化碳的(101)晶面^[120]。同时, 图 2-4 (b)中观察到三个显著的特征衍射峰, 其衍射角分别为 44.51° 、 51.85° 和 76.37° , 通过与标准 PDF 卡片比对, 可确认为立方晶系镍单质(PDF#04-0850)的(111)、(200)和(220)晶面^[132], 这一结果表明镍单质已成功负载于复合材料基体中。通过对这些衍射峰的位置和强度的分析, 可以确认样品中镍颗粒的存在, 并进一步验证其为立方结构的镍。此外, 衍射峰的尖锐度和对称性表明复合材料具有良好的结晶性, 即镍离子在螺旋碳纤维表面形成了较为均匀且高度结晶的结构。综上所述, XRD 分析结果充分证明了 HCCs/NiBall 复合材料中镍颗粒的高纯度和良好的结晶性, 为后续的吸波性能研究提供了可靠的结构基础。

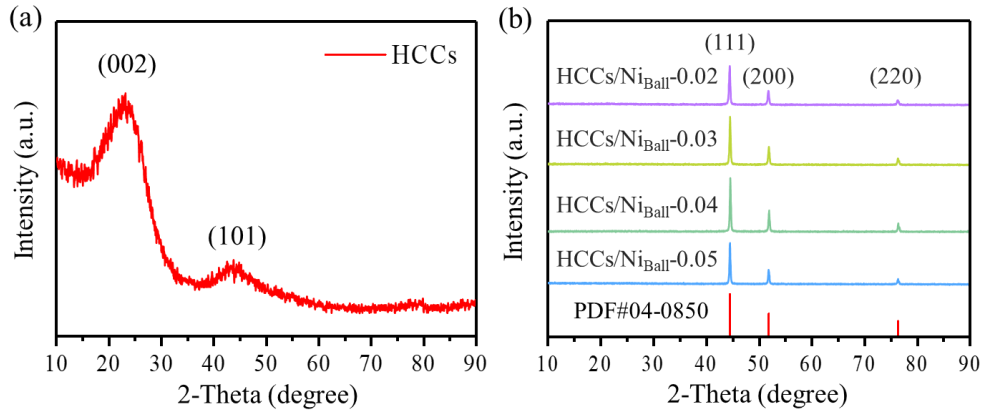


图 2-4 (a) HCCs 的 XRD 图; (b) 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall 的 XRD 图

利用拉曼光谱技术对 HCCs/NiBall 复合材料的石墨化水平进行了表征。图 2-5 中展示了 HCCs/NiBall-0.02、HCCs/NiBall-0.03、HCCs/NiBall-0.04 和 HCCs/NiBall-0.05 四种样品的拉曼光谱。从图 2-5 中可观察到两个显著的宽峰，分别位于 1350 cm^{-1} (D 带) 和 1590 cm^{-1} (G 带) 附近。前者主要表征碳材料中晶格缺陷的程度，后者则与材料石墨化程度呈正相关。普遍采用 D 带与 G 带的强度比值(I_D/I_G)作为衡量碳材料石墨化程度的关键参数。一般而言， I_D/I_G 值越小，即表明材料的石墨化程度越高^[133]。经分析，HCCs/NiBall-0.02、HCCs/NiBall-0.03、HCCs/NiBall-0.04、HCCs/NiBall-0.05 的 I_D/I_G 比值分别为 0.93、0.91、0.88 和 0.86。这表明，随着镍离子浓度的增加，螺旋碳纤维的石墨化程度逐渐提高。石墨化程度的提高通常伴随着材料导电性的增强^[134]。在本实验中，镍离子对螺旋碳纤维的石墨化起到了催化作用，进一步促进了材料导电性能的提升。较高的石墨化程度能够提供较大的介电常数和更强的电导损耗。因此，HCCs/NiBall-0.02 样品可能具有相对较小的介电常数和较弱的电磁波衰减能力。

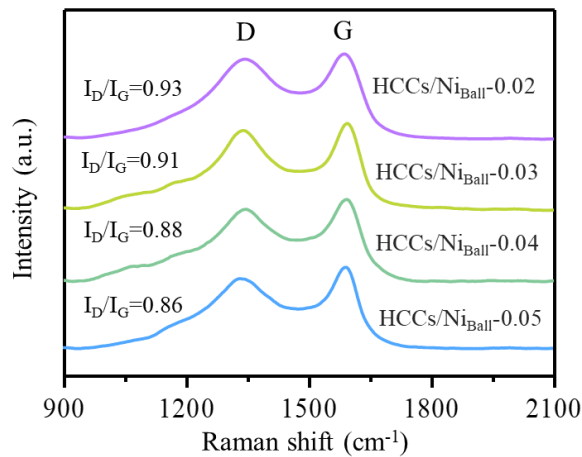


图 2-5 HCCs/NiBall 的 Raman 图

为了进一步探讨螺旋碳纤维基复合材料(HCCs/Ni_{Ball})的磁性特性, 本实验运用振动样品磁强计(VSM)对各试样的磁滞回线进行了系统测试。实验数据分析显示, 所有试样的磁滞回线均呈现出典型的 S 型特征(图 2-6), 这一现象充分证实了材料具有显著的铁磁性质^[135]。从图 2-6 (a)中可以获取不同镍离子浓度条件下 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的磁化强度数据, 其饱和磁化强度(M_s)依次测得为 31.41、39.49、40.17 和 36.51 emu/g。随着镍离子浓度的增加, 复合材料的饱和磁化强度整体呈上升趋势, 表明镍颗粒的负载量对复合材料的磁性有显著影响。这是由于镍颗粒具有较强的铁磁性, 随着镍浓度的增加, 复合材料的整体磁性得到了增强。此外, 还记录了各样品的矫顽力(H_c), 其值分别为 40.77、46.03、51.38 和 53.83 Oe(图 2-6 (b))。随着镍浓度的增加, 矫顽力也有所提高。特别地, 当镍离子浓度为 0.03 和 0.04 mol 时, 材料在展现出出色饱和磁化强度的同时, 其矫顽力值也保持在较低水平。这种特性表明, HCCs/Ni_{Ball}-0.03 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 具有较好的磁响应特性, 有望在微波吸收应用中发挥重要作用。较高的饱和磁化强度有助于增强材料的磁损耗, 而较低的矫顽力则意味着这些材料能够在较低的磁场下迅速响应变化, 这对于微波吸收过程中的电磁波衰减有着积极的促进作用^[136]。VSM 测试结果表明, 镍颗粒的负载对 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的磁性特征起到了显著作用, 镍离子浓度的调控不仅影响了材料的磁化强度, 还对矫顽力产生了影响。HCCs/Ni_{Ball}-0.03 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 样品展现出较为理想的磁性特性, 预示着它们可能具有较强的磁损耗能力。

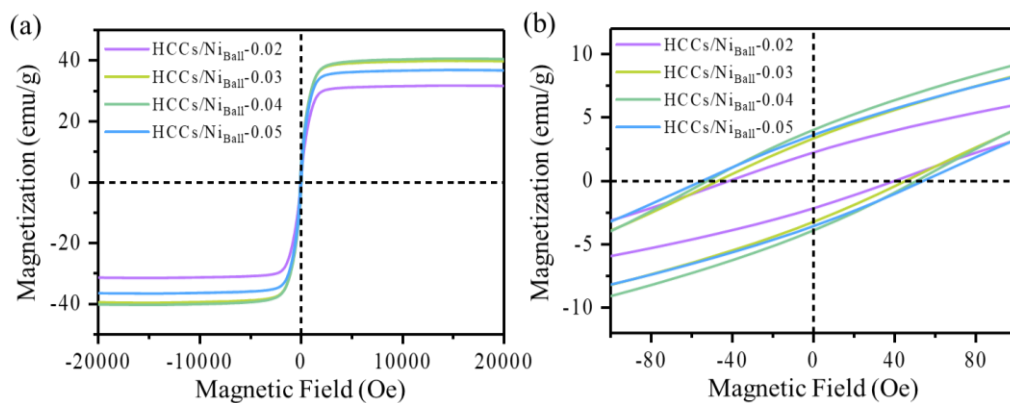


图 2-6 不同镍离子浓度下 HCCs/Ni_{Ball} 的磁滞回线图: (a) 饱和磁化强度曲线; (b) 矫顽力曲线

为了进一步分析 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的孔结构特性, 通过比表面积测定法 (BET) 对材料进行表征分析。HCCs/Ni_{Ball} 的氮气吸脱附等温线及其孔径分布特征如图 2-7 所示。实验数据显示, 所有样品均表现出 IV 型等温线特征, 并伴随 H4 型滞后回线, 这一现象证实了材料内部微孔结构及狭缝状孔隙的存在^[137]。这种特征结构是由于在碳化过程中镍颗粒对螺旋碳纤维表面进行刻蚀所导致的。表 2-2 中列出了各样品的比表面积和孔体积数据, HCCs/Ni_{Ball}-0.02、HCCs/Ni_{Ball}-0.03、HCCs/Ni_{Ball}-0.04 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的比表面积分别为 109.76、121.57、142.21 和 129.30 m²/g, 孔体积分别为 0.117、0.151、0.165 和 0.127 cm³/g。随着镍离子浓度的增加, 镍颗粒在表面刻蚀作用加剧, 导致复合材料表面产生更多微小的孔洞, 从而使 HCCs/Ni_{Ball} 的比表面积和孔体积逐渐增加。然而, 当镍离子浓度达到 0.05 mol 时, 比表面积和孔体积的数值反而出现下降。这一现象可能是由于过多的镍颗粒在表面聚集, 导致镍颗粒尺寸增大, 从而对多孔结构产生了阻塞作用, 抑制了孔隙的进一步增加, 进而造成比表面积和孔体积的下降。多孔材料的结构多样性为介电常数的精确调控提供了可能, 这种调控不仅改善了材料的阻抗匹配性能, 同时通过延长电磁波在材料内部的传播轨迹, 显著提升了其微波吸收能力。此外, 孔径的增大能显著减轻材料密度, 对提升吸波性能亦呈正面效应。通过对 BET 结果分析可得, HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的比表面积与孔体积随镍离子浓度的提升而逐渐增加。但镍离子浓度过高时, 颗粒团聚现象将抑制孔结构的发展, 进而引发比表面积与孔体积的缩减。这些多孔结构的存在不仅改善了材料的微波吸收特性, 同时也为其在吸波应用中的表现提供了有力支持。

表 2-2 HCCs/Ni_{Ball} 的比表面积和孔体积

样品名称	BET (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
HCCs/Ni _{Ball} -0.02	109.76	0.117
HCCs/Ni _{Ball} -0.03	121.57	0.151
HCCs/Ni _{Ball} -0.04	142.21	0.165
HCCs/Ni _{Ball} -0.05	129.30	0.127

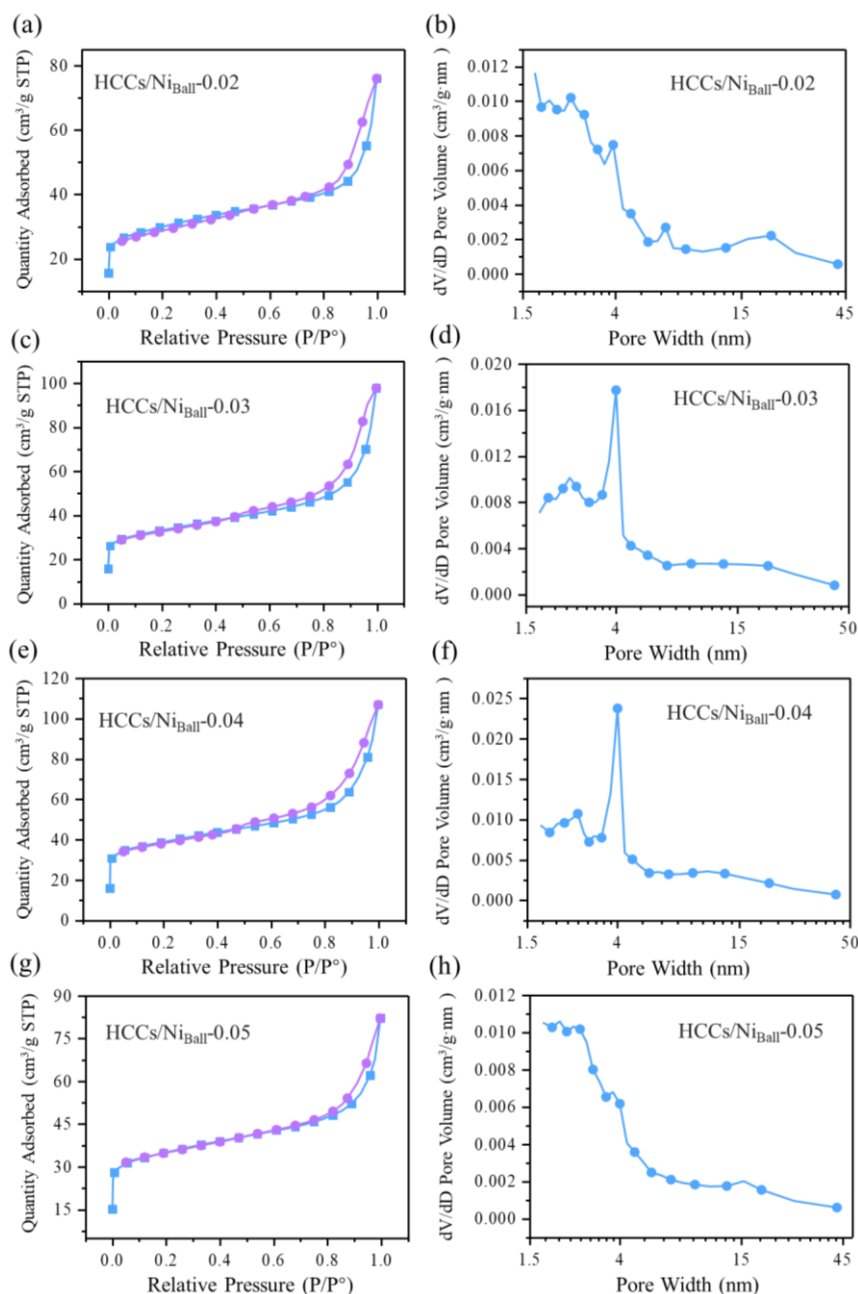


图 2-7 HCCs/NiBall 的氮气吸脱附等温线及孔径分布曲线: (a-b) HCCs/NiBall-0.02; (c-d)

HCCs/NiBall-0.03; (e-f) HCCs/NiBall-0.04; (g-h) HCCs/NiBall-0.05

图 2-8 为 HCCs/NiBall-0.04 的 XPS 光谱图。XPS 测试结果表明, 复合材料中确实存在镍元素。从图 2-8 (d)中可以看出, 在 Ni 2p 区域, 结合能分别为 853.0 eV、855.6 eV、859.1 eV、870.3 eV 和 874.1 eV 处出现了五个特征峰。其中, 位于 853.0 eV 和 870.3 eV 的两个峰分别对应于金属镍(Ni), 这一结果与 XRD 分析中发现镍的存在一致。而位于 855.6 eV 和 874.1 eV 的峰则可归因于 NiO 中的 Ni²⁺离子。这表明在样品的制备和存储过程中, 由于镍的易氧化性, 部分镍颗粒经历了氧化, 导致了少量 NiO 的形成。与此同时, 位于 859.1 eV 处的峰则为 Ni²⁺

的卫星峰，进一步证实了 NiO 中 Ni^{2+} 的存在^[138]。此外，从高分辨率的 C 1s 光谱(图 2-8 (b))中可以看出，在 284.8 eV、285.2 eV 和 288.7 eV 处分别存在三个明显的峰，分别对应于 C-C/C=C 键、C-O 键和 C=O 键^[139]。这表明 HCCs/Ni_{Ball} 表面存在一定量的氧化官能团，这些官能团可能对材料的吸波性能产生影响。通过对 O 1s 光谱(图 2-8 (c))的分析，发现该谱图可以分解为三个独立的峰，分别位于 530.0 eV、531.9 eV 和 533.5 eV，这些峰分别归属于 Ni-O 键、C=O 键和 C-O-H 键^[140]。特别是，Ni-O 键的存在进一步确认了样品中确实存在少量 NiO。XPS 分析结果揭示了 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料表面丰富的极性缺陷和官能团。这些官能团可充当电磁场极化核心，通过能量转换机制将电磁辐射转化为热能耗散，从而有效增强材料的电磁波衰减特性，最终实现其吸波性能的显著提升。这一分析结果为 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的微波吸收机制提供了重要的理论依据，进一步证实了其在电磁波吸收领域的潜力。

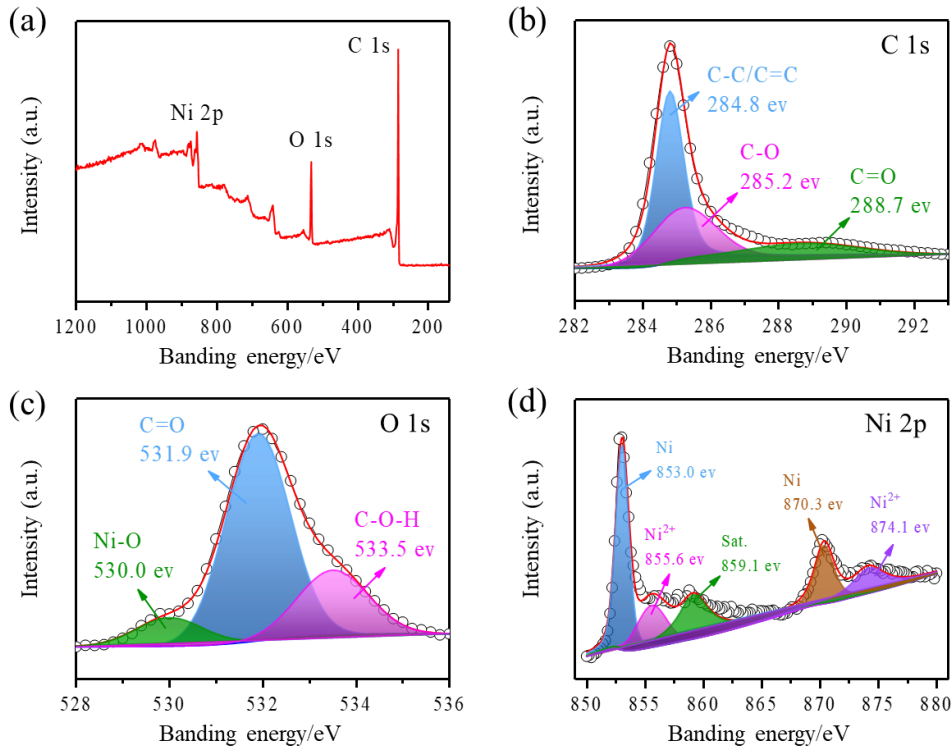


图 2-8 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的 XPS 光谱: (a) HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的总谱图; (b) C 1s; (c) O 1s; (d)

Ni 2p

2.3.2 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的电磁参数分析

电磁参数对微波吸收性能至关重要,为了研究 HCCs/Ni_{Ball} 的微波吸收能力,在 2-18 GHz 频率范围内,同轴环中 HCCs/Ni_{Ball} 的填充率为 30 wt.%的条件下,对样品进行了相关测试。图 2-9 为 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的电磁参数。

如图 2-9 (a)与(b)所示,各样品的 ϵ' 及 ϵ'' 均呈现随频率上升而递减的趋势,这一现象符合电磁学中的频散现象^[129],其本质原因在于高频电场作用下极化响应出现延迟效应。其中 HCCs/Ni_{Ball}-0.02 的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\tan\delta\epsilon$ 的值远低于其它样品的值, ϵ' 值从 3.2 降至 3.0, ϵ'' 值从 0.5 降至 0.2。可以预示其微波吸收性能较差,这与拉曼光谱的分析一致。与 HCCs/Ni_{Ball}-0.02 相比 HCCs/Ni_{Ball}-0.03、HCCs/Ni_{Ball}-0.04 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的 ϵ' 和 ϵ'' 的值有大幅度的增加。HCCs/Ni_{Ball}-0.03、HCCs/Ni_{Ball}-0.04 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的 ϵ' 值分别从 6.3 降至 3.4、8.7 降至 4.9、6.3 降至 2.8, ϵ'' 值分别从 4.3 降至 1.4、5.2 降至 2.0、5.3 降至 1.1。如图 2-9 (c)所示,通过观察介电损耗正切值,可以发现 HCCs/Ni_{Ball} 的介电损耗值是逐渐增加的。其中 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的值最大,预示着 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 有良好的介电损耗能力。

由于复合材料含有磁性金属,因此磁损耗也会影响其微波吸收性能。如图 2-9 (d)所示,除了 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 以外, HCCs/Ni_{Ball}-0.02、HCCs/Ni_{Ball}-0.03 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的 μ' 值大都在 1 附近且大于 1,说明这几个样品具有良好的磁贮存能力。从图 2-9 (e)中可以看出, HCCs/Ni_{Ball}-0.04 在低频区具有较大的 μ'' 值而 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 高频区具有较大的 μ'' 值,证明这两个样品具有良好的磁损耗能力。值得注意的是,其中 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的 μ'' 值在高频区显示为负值,这可能是由于交变磁场辐射的部分磁能转化为新的电场并产生了感应电流,这在某种程度上有助于电磁波的进一步耗散^[141]。总体而言,所有样品的 μ' 、 μ'' 和 $\tan\delta\mu$ 值都相对较低,表明损耗电磁波的方式以介电损耗为主。

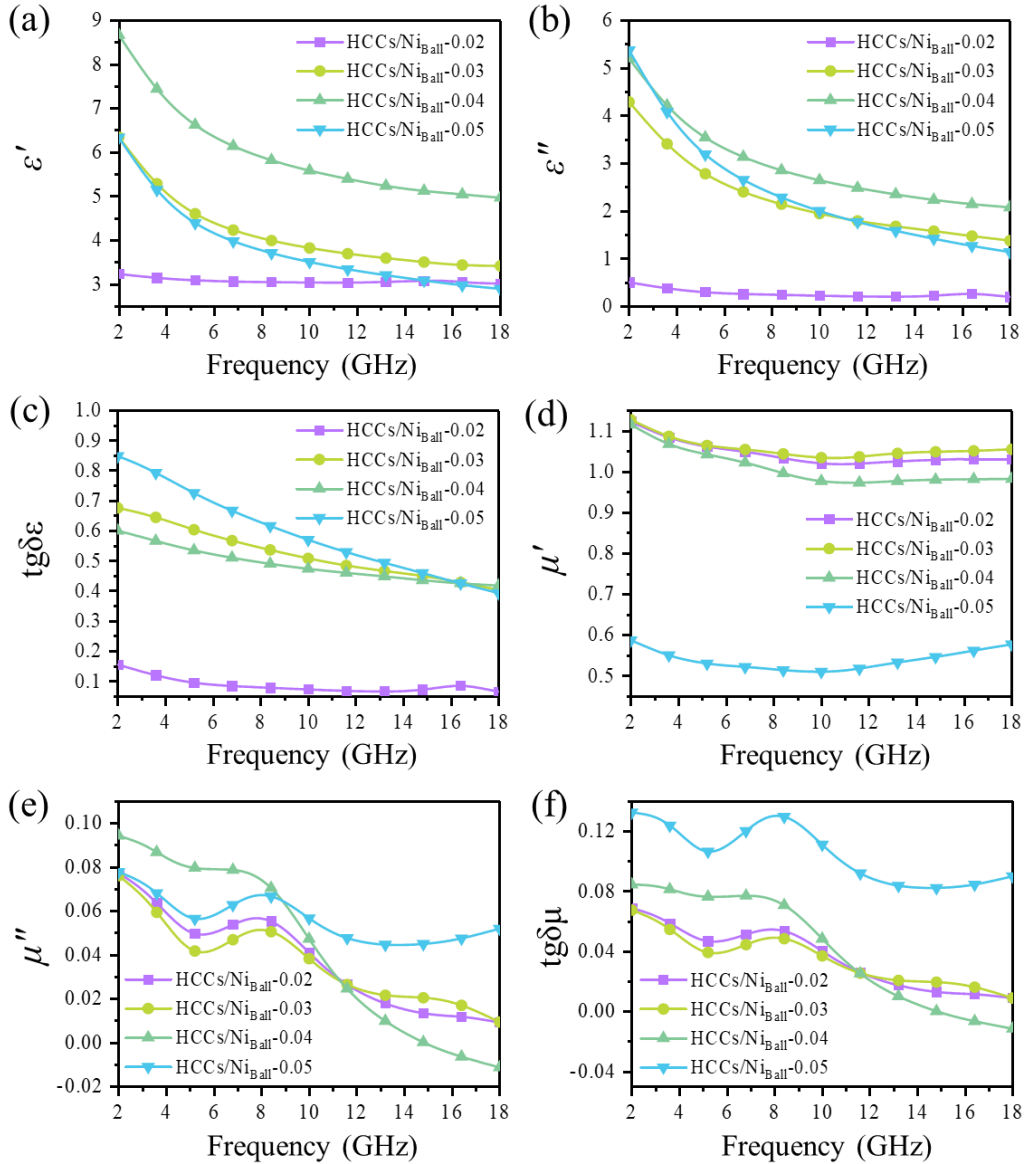


图 2-9 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall 的电磁参数: (a) 介电实部; (b) 介电虚部; (c) 介电损耗正切值; (d) 磁导率实部; (e) 磁导率虚部和(f) 磁损耗正切值

2.3.3 HCCs/NiBall 复合材料的吸波性能分析

对电磁参数进行分析后得到了 HCCs/NiBall 的反射损耗曲线,如图 2-10 所示。从图中可以看出,随着镍离子浓度的增加,电磁波损耗强度呈现增加的趋势。如图 2-10 (a)所示, HCCs/NiBall-0.02 材料在电磁波吸收方面表现欠佳,其最小反射损耗值仅为-3.00 dB,无法实现 90%以上的有效能量衰减。这与拉曼光谱和电磁参数的分析情况一致。不同于此样品, HCCs/NiBall-0.03、HCCs/NiBall-0.04 和 HCCs/NiBall-0.05 均具有优异的微波吸收性能。其中, HCCs/NiBall-0.03 于 5.29 mm 厚度条件下,微波反射损耗值达-68.00 dB, EAB 为 4.62 GHz。在 3.17 mm 厚度时, EAB_{max} 为 5.98 GHz。此外,在 5-18 GHz 频段内, HCCs/NiBall-0.03 的微波反

射损耗均低于-10 dB，表明通过调整吸收体厚度，该材料可在 5-18 GHz 频段内实现 90%及以上的微波有效吸收(见图 2-10 (b))。由图 2-10 (c)可见，HCCs/Ni_{Ball}-0.04 在 3.31 mm 厚度下，RL_{min} 为-62.95 dB，EAB 为 4.62 GHz。于 2.41 mm 厚度时，EAB_{max} 为 5.62 GHz。在 5.21-18 GHz 内，该材料的微波反射损耗均小于-20 dB，表明通过厚度调整，可在 5.21-18 GHz 频段内实现 99%及以上的微波有效吸收。对于 HCCs/Ni_{Ball}-0.05，在厚度为 3.95 mm 时，RL_{min} 达-60 dB，EAB 为 5.34 GHz。于 4.19 mm 厚度时，EAB_{max} 达到了 6.1 GHz。此外，在 8.14-18 GHz 内，HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的微波反射损耗均低于-10 dB，表明通过调整厚度，该材料可在 8.14-18 GHz 这一范围内实现 90%及以上的微波有效吸收(见图 2-10 (d))。其中 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的厚度相较于 HCCs/Ni_{Ball}-0.03 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 来说，匹配厚度更薄，更符合高性能吸波材料的要求。值得注意的是，HCCs/Ni_{Ball}-0.03、HCCs/Ni_{Ball}-0.04 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.05 的最强吸收峰值分别在 C、X 和 K_μ 波段，说明通过改变镍离子的浓度，能够实现在 C、X 和 K_μ 波段上实现对电磁波的有效吸收，这个发现在微波吸收领域很广泛的应用。

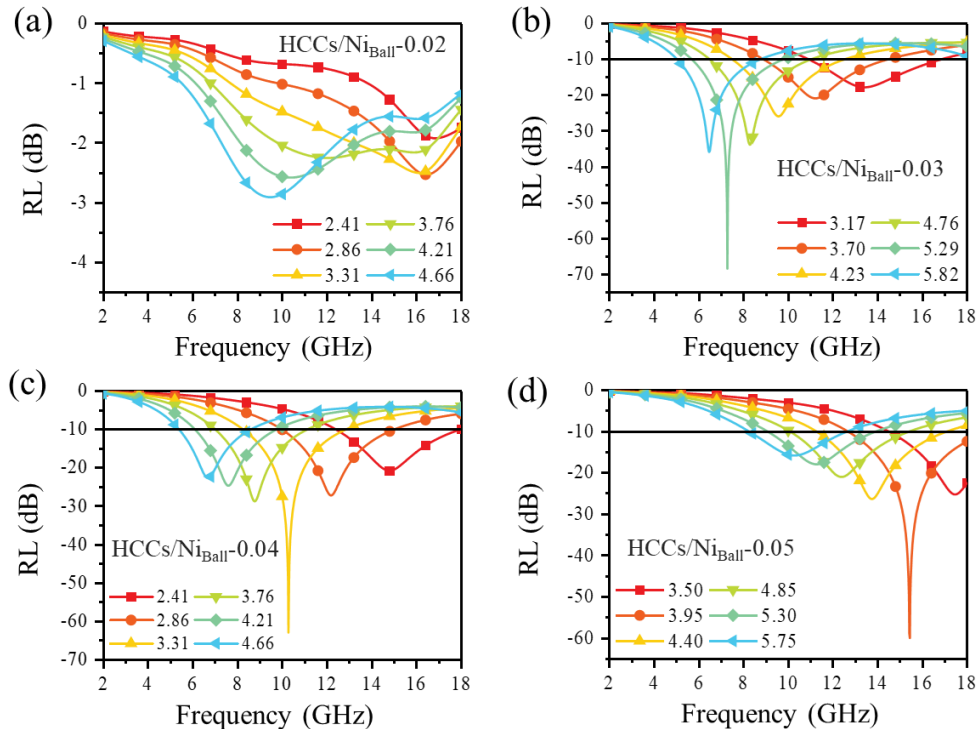


图 2-10 不同镍离子浓度下 HCCs/Ni_{Ball} 的反射损耗曲线：(a) HCCs/Ni_{Ball}-0.02；(b) HCCs/Ni_{Ball}-0.03；(c) HCCs/Ni_{Ball}-0.04；(d) HCCs/Ni_{Ball}-0.05

对电磁参数进行分析和计算可得 HCCs 的反射损耗曲线。从图 2-11 (a)中可

可以看出, HCCs 其 $RL_{\min}$ 仅为 -2.06 dB, 吸波性能较差。这种较差的微波吸收性能可能来源于较低的电磁参数和单一的损耗机制。相比之下, HCCs/Ni_{Ball}-0.04 具有优异的微波吸收性能。从图 2-11 (b-d)中可以看出, HCCs 的介电实部(ϵ')、介电虚部(ϵ'')和介电损耗正切值($\tan\delta\epsilon$)均远小于 HCCs/Ni_{Ball}-0.04。说明镍离子的引入可以大大增加螺旋碳纤维的电磁参数, 增强 HCCs 的介电损耗能力。同时镍离子的引入带来了磁损耗, 增加了损耗机制。此外, 生成的镍颗粒对 HCCs 有一定的刻蚀作用, 在其表面产生了大量的微孔结构。通过构建多孔结构, HCCs 材料的阻抗匹配特性得到显著优化, 从而有效提升了其电磁波吸收效能。研究表明, 多孔结构、介电损耗及磁损耗三者间的协同效应, 使得复合材料在微波吸收领域表现出优异的性能指标。

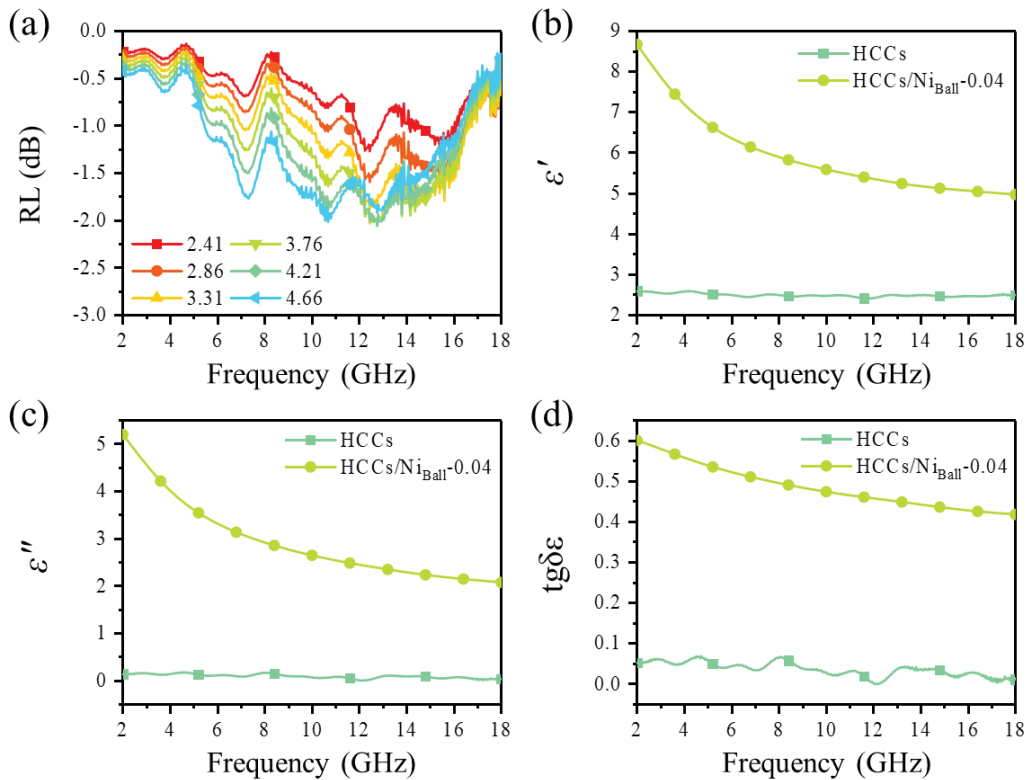


图 2-11 (a) HCCs 的反射损耗曲线; HCCs 和 HCCs/Ni_{Ball}-0.04 的电磁参数: (b) 介电实部; (c) 介电虚部; (d) 介电损耗正切值

2.3.4 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的损耗机制分析

为了探究 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料介电损耗的机理, 需对德拜弛豫展开深入分析。依据相关公式, 每一半圆对应于一个德拜弛豫现象, 而尾部上扬曲线则指示电导损耗现象^[45]。图 2-12 展示了 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的 Cole-Cole 图。图中可见, 随镍离子浓度的提升, 半圆数量渐减, 尾部上扬的直线愈发显著。这表明复

合材料的介电损耗机制主导为电导损耗。此现象归因于样品镍离子含量增加导致电导损耗增强。

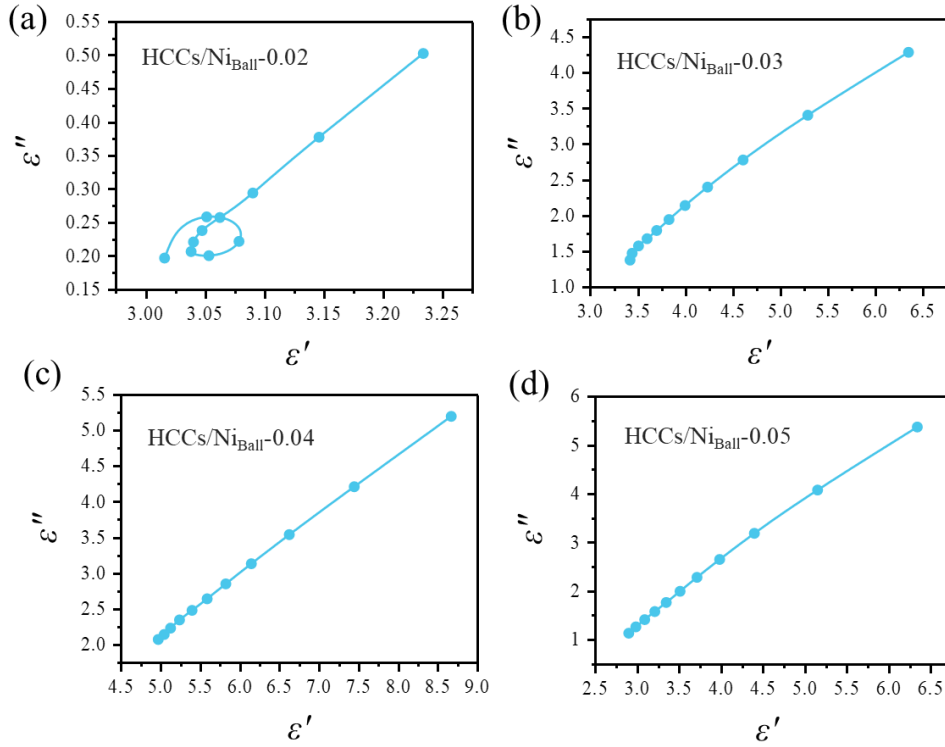


图 2-12 HCCs/NiBall 的 Cole-Cole 曲线: (a) HCCs/NiBall-0.02; (b) HCCs/NiBall-0.03; (c) HCCs/NiBall-0.04; (d) HCCs/NiBall-0.05

涡流损耗和磁共振损耗是磁损耗中的主要因素。为了进一步探索材料的磁损耗类型, HCCs/NiBall 复合材料的涡流损耗曲线如图 2-13 (a)所示。从图中可以看出, 所有样品的 C_0 值在 2-6 GHz 范围内急剧下降并且在 6-10 GHz 范围内有小范围的波动, 而在 10-18 GHz 范围内保持恒定, 该现象说明样品在低频区呈现出自然共振特性, 而在高频域则表现出涡流损耗特性^[49]。这种丰富的磁损耗机制提升了 HCCs/NiBall 的微波吸收性能。

实现微波吸收性能优化的核心要素在于具备卓越的电磁波衰减能力以及实现理想的阻抗匹配状态。对微波的衰减能力通常由衰减系数值表示, 衰减系数值越大表示其衰减能力越强^[40]。图 2-13 (b)为 HCCs/NiBall 复合材料不同镍离子浓度下的衰减系数。从图中可以看出, 随着镍离子浓度的增加衰减系数整体呈上升趋势, 并且 HCCs/NiBall-0.04 衰减系数最大。预示着 HCCs/NiBall-0.04 对电磁波的衰减能力最强。

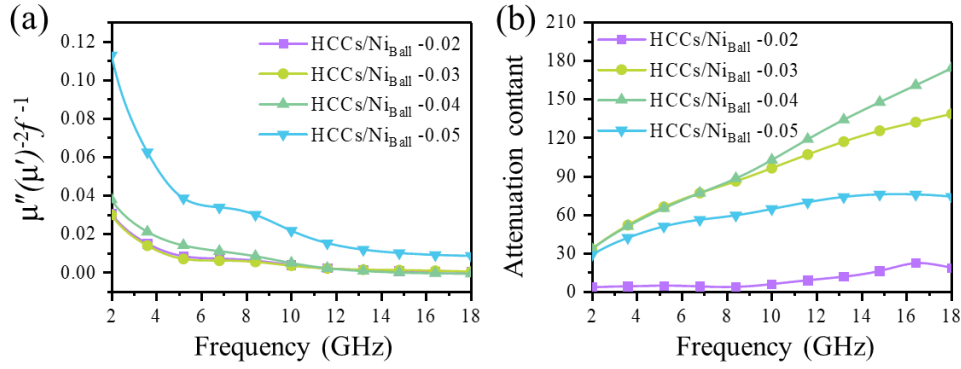


图 2-13 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall 的(a) 涡流损耗和(b) 衰减系数

优异的阻抗匹配能够确保更多的电磁波顺利穿透吸波材料的表层,有效避免在材料外表面发生的反射现象,为后续的吸收过程奠定了坚实的基础。根据相关理论,当阻抗匹配值无限趋近于 1 时,材料对电磁波的吸收效率越高^[38]。图 2-14 为 HCCs/NiBall 复合材料的阻抗匹配图像。从图中可以看出,随着镍离子浓度的增加,阻抗匹配值上升。其中 HCCs/NiBall-0.03、HCCs/NiBall-0.04 和 HCCs/NiBall-0.05 都具有较为接近最优匹配 1 的值。相较于 HCCs/NiBall-0.05, HCCs/NiBall-0.03 和 HCCs/NiBall-0.04 的阻抗匹配值为 1 的值最多,且 0.8-1.2 之间的范围最大。

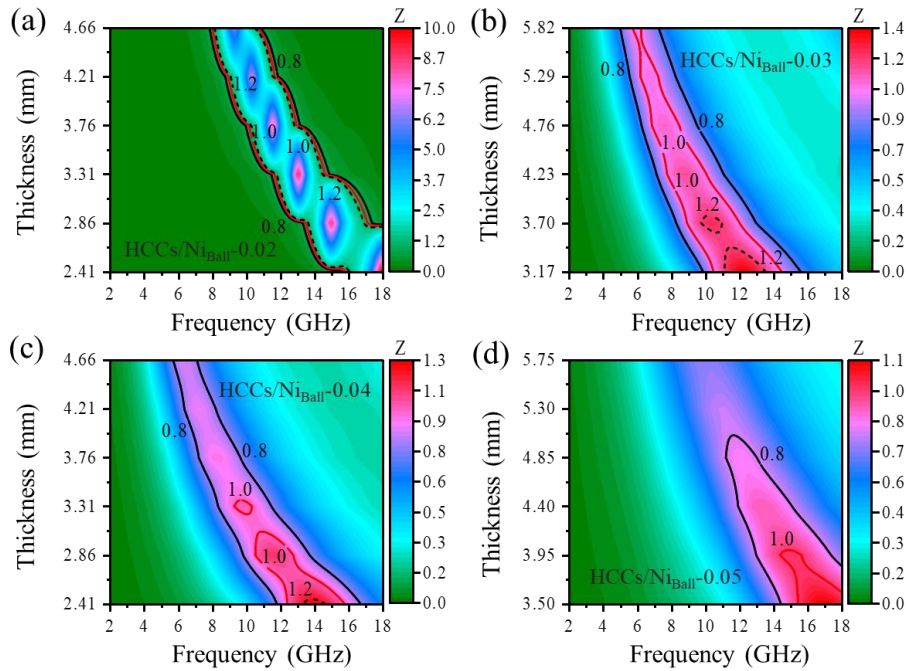


图 2-14 HCCs/NiBall 的阻抗匹配图: (a) HCCs/NiBall-0.02; (b) HCCs/NiBall-0.03; (c) HCCs/NiBall-0.04; (d) HCCs/NiBall-0.05

图 2-15 是不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall 的 $\lambda/4$ 波长匹配曲线。从图 2-15 (a) 可以看出, HCCs/NiBall-0.02 不符合 $\lambda/4$ 波长匹配模型。然而,镍离子浓度的提升

促进了 $\lambda/4$ 波长匹配性的优化。实验结果表明,随着镍离子含量的提升,界面处入射波与反射波的干涉效应显著增强,从而导致微波能量损耗增加。值得注意的是, HCCs/Ni_{Ball} 材料内部的孔隙结构形成了大量有效的二面角反射体,使得电磁波在材料内部传播路径得以延长,从而提升了电磁波吸收效率^[121]。研究还发现,随着样品厚度的增加,其反射损耗峰值呈现出向低频方向迁移的特征。基于这一特性,通过精确调控材料厚度,可以实现 HCCs/Ni_{Ball} 在不同频段范围内均具备优异的电磁波吸收性能。

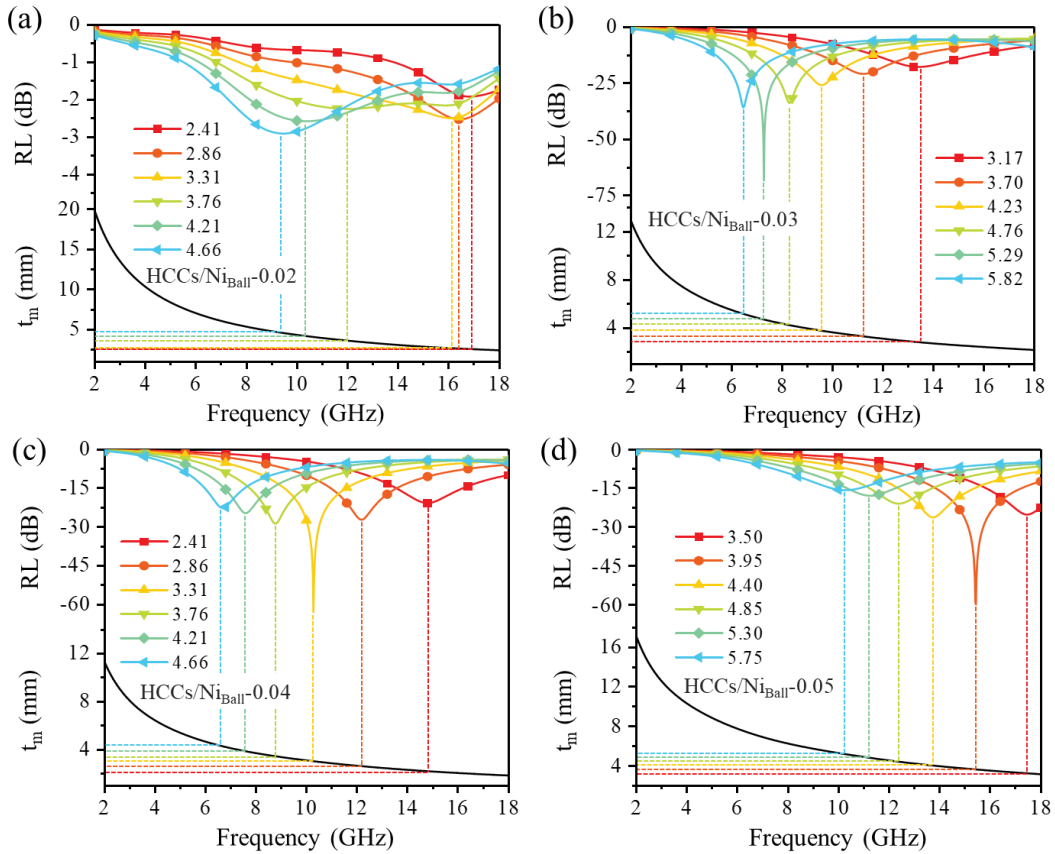


图 2-15 HCCs/Ni_{Ball} 的 $\lambda/4$ 波长匹配图: (a) HCCs/Ni_{Ball}-0.02; (b) HCCs/Ni_{Ball}-0.03; (c) HCCs/Ni_{Ball}-0.04; (d) HCCs/Ni_{Ball}-0.05

2.4 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的损耗机制总结

HCCs/Ni_{Ball} 复合材料展现出优异的微波吸收特性,这主要源于其独特的结构特征与多重损耗机制的协同作用。从微观结构层面来看,多孔结构显著改善了材料的阻抗匹配性能,为电磁波的有效入射提供了理想条件。同时,这种多孔结构通过引发电磁波的多次反射与散射,大幅延长了电磁波与材料的相互作用时间。

在组分设计方面，镍颗粒在螺旋碳纤维表面的均匀分布形成了大量异质界面，显著增强了界面极化效应。镍元素的引入不仅强化了材料的磁损耗能力，还通过构建多元化的损耗机制，实现了电-磁协同效应，最终使复合材料获得了显著的微波吸收性能提升。

2.5 本章小结

利用简单的水热法和热分解策略成功在螺旋碳纤维表面负载了金属镍颗粒，得到了一种具有优异吸波性能的 $\text{HCCs/Ni}_{\text{Ball}}$ 复合材料。采用扫描电镜、X 射线衍射仪及拉曼光谱等技术对复合材料微观形貌与晶体结构进行表征，并运用矢量网络分析系统对其电磁波吸收特性进行检测。实验数据表明：

(1) 镍离子浓度增加时，螺旋状碳纤维表面的颗粒数量呈现递增趋势，石墨化程度也有所改变。碳化过程中，镍离子与碳之间发生反应，镍离子被还原成镍颗粒，并在螺旋碳纤维表面产生微孔结构。随着镍离子浓度的增加，表面微孔结构增加，比表面积、孔体积和石墨化程度都呈递增趋势。但镍离子浓度过高会产生堵塞现象和石墨化程度过高。因此，适当的镍离子浓度可以调节材料的石墨化程度，并获得较好的微孔结构。 $\text{HCCs/Ni}_{\text{Ball}}-0.02$ 、 $\text{HCCs/Ni}_{\text{Ball}}-0.03$ 、 $\text{HCCs/Ni}_{\text{Ball}}-0.04$ 、 $\text{HCCs/Ni}_{\text{Ball}}-0.05$ 的 I_D/I_G 比值分别为 0.93、0.91、0.88 和 0.86，适当的石墨化程度有利于改善材料的介电常数，增加材料的微波吸收性能。

(2) 通过改变镍离子的浓度，可以提高复合材料的微波吸收性能。由于磁性镍颗粒的引入使螺旋碳纤维表面产生了大量的微孔结构和异质结构，调节了介电参数，通过改善阻抗适配效果，强化了介电损耗与磁损耗间的协同作用，从而提升了材料对微波能量的吸收效率。当镍离子浓度为 0.04 mol 时， $RL_{\min}$ 在厚度为 3.31 mm 时达到了 -62.95 dB。另外， $EAB_{\max}$ 在 2.41 mm 处达到了 5.62 GHz。值得注意的是，反射损耗在 5.21-18 GHz 范围内均小于 -20 dB，能够有效吸收 99% 及以上的微波。

第 3 章 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的制备及吸波性能研究

3.1 引言

尽管碳基复合材料具有良好的微波吸收性能,但其最佳匹配厚度较厚的问题依然存在。合理的微观结构设计可以进一步增加微波吸收性能,并得到较薄的最佳匹配厚度。例如,张等人^[142]利用甘蔗渣作为前驱体,成功合成了甘蔗渣基多孔碳材料(BPC),将花状 MoS₂ 引入到 BPC 的多孔结构中,成功地制备了多孔花状 MoS₂/BPC 复合材料。研究表明,当 BPC 材料的厚度为 5 mm 时,其电磁波反射损耗值达到-17.5 dB。通过对比分析发现,MoS₂/BPC 复合材料展现出更为显著的电磁波吸收特性,在 8.96 GHz 频率下,其反射损耗最小值可达-41.6 dB,且当材料厚度为 1.5 mm 时,最大有效吸收带宽扩展至 4.32 GHz,显示出优异的宽带吸收性能。这种增强的吸波性能和较薄的匹配厚度来源于花状和多孔结构之间的协同作用。韩等人^[143]合成的具有中空结构的南瓜籽状 Co 基复合材料,当频率为 16.96 GHz,材料厚度为 1.4 mm 条件下,样品表现出优异的吸波性能,RL_{min} 为-45.5 dB,同时实现了 3.04 GHz 的宽频带吸收效果。周等人^[144]利用电吹纺丝、水热反应等方法成功在多孔碳纳米纤维上负载了一种花瓣状磁性镍纳米片(Ni-PCF)。该复合材料在 6.08 GHz 时,RL_{min} 达到了-37.93 dB, EAB 为 4.43 GHz。基于多孔碳纤维基体与花瓣状镍纳米片复合结构,通过多重反射机制有效增加电磁波传输路径,同时其独特的结构特征能够实现磁损耗与介电损耗的协同优化,显著提升阻抗匹配性能,进而增强电磁波吸收效能与能量转化效率。巧妙的微结构和合适的多组分产生的良好阻抗匹配、多次反射和协同电/磁损耗导致 Ni-PCF 具有较佳的微波吸收性能。这些独特的微观结构提供了大表面积、高孔隙率、丰富的间隙空间,赋予了吸波体丰富的极化位点、轻质性和强的微波衰减能力,大大改善了匹配厚度较厚的情况。

因此,构建一种具有特殊微观结构和合适组分的复合材料,不仅能提高材料的微波吸收性能,还能解决匹配厚度较厚的问题。基于此,本章在第一章的基础上,通过引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)实现了磁性镍颗粒向磁性镍纳米片的转变,成功制备出了一种 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料。采用 SEM、TEM 和 XRD 等技

术对 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的微观形貌与晶体结构进行表征,通过矢量网络分析仪测定其电磁参数,系统研究不同 PVP 添加量对材料介电损耗、磁损耗及微波吸收性能的作用机理。探究材料结构与吸波性能间的构效相关性,并提出相应的微波吸收机理假设。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

本实验所用试剂如表所示,所用试剂均为分析纯。

表 3-1 实验试剂

药品名称	纯度	生产厂家
乙二醇 ((CH ₂ OH) ₂)	AR	国药集团化学试剂有限公司
六水合氯化镍 (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	AR	国药集团化学试剂有限公司
三水合乙酸钠 (C ₂ H ₃ NaO ₅)	AR	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	AR	国药集团化学试剂有限公司
超纯水 (H ₂ O)	18.25 MΩ·cm	实验室自制

3.2.2 螺旋导管(HVs)的制备

采用市场采购的茶叶作为原料,经沸水初处理后,置于 1.75 mol · L⁻¹ NaOH 与 0.55 mol · L⁻¹ Na₂SO₃ 混合溶液中,在恒温条件下进行 120 分钟热处理。随后将过滤产物置于 30%硫酸溶液中,经超声处理 30 分钟,再依次使用乙醇和超纯水进行洗涤,最终通过冷冻干燥工艺制得螺旋导管(HVs)样品^[118]。

3.2.3 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的制备与表征

(1) 将 200 mg 导管置于 60 ml 乙二醇中,向其中加入 0.04 mol 六水合氯化镍和 19 g 三水合乙酸钠,将混合溶液置于摇床内在 60 °C、150 rpm 条件下反应 2 h,后向其中分别加入 1 g、2 g、3 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 10 ml 超纯水,之后将溶液置于 100 ml 反应釜中 160 °C反应 8 h。反应结束后用超纯水洗涤样品进行冷冻干燥处理。干燥结束后将其置于管式炉中陶瓷方舟内,在 N₂ 氛围下以 5 °C/min 的升温速度在 700 °C下煅烧,保温 2 h。得到的复合材料记为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}。HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的制备流程如图 3-1 所示。

加入不同质量 PVP 制备的 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料分别记为

HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3。

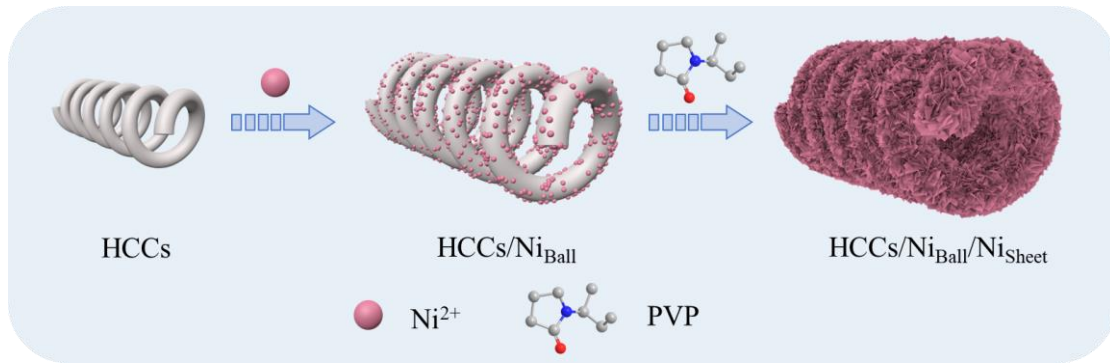


图 3-1 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的制备流程图

(2) 本章使用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F)对材料的微观形貌进行表征, 其余扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和全自动比表面积测量仪等表征仪器与第 2 章相同。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的形貌与结构表征

扫描电子显微镜(SEM)被用于分析 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的形貌特征。图 3-2 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的扫描电镜图像。从图中可以看出, 螺旋碳纤维(HCCs)表面形成了大量片层状结构, 并且这些片状结构的表面分布着丰富的纳米级颗粒(如图 3-2 (b)、(d)和(f))。这些片状纳米结构在形态上相互堆叠、交错, 构成了一种独特的空腔结构。为了深入探究这些片层状结构的构成, 进一步采用 TEM 技术对其进行表征。由图 3-3 (a-b)可观测到, 纳米片由众多小颗粒构成, 与扫描电镜图像相符。图 3-3 (c)表明, 这些纳米级颗粒展现出特定的晶格结构, 晶格间距为 0.2 nm, 与面心立方镍晶体的(111)晶面参数相吻合^[145], 揭示了纳米片主要由镍单质组成。利用能量色散光谱仪(EDS)映射技术对 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料中元素分布进行分析。图 3-3 (f)显示, 镍元素分布呈片层状结构, 进一步验证了该结构由镍颗粒构成。研究表明, 镍单质因其固有的磁性特性, 导致颗粒间产生自发性聚集效应, 同时, 在 PVP 作为表面活性剂的定向调控作用下, 镍单质可实现有序自组装, 最终形成具有纳米级厚度的二维片状结构^[146]。这些纳米片在相互交错堆叠过程中, 最终构筑了一个独特的空腔结构。该结构能有效促进电磁波在吸波体中经历反复的反射与折射过程, 导致其传输路径显著增加, 进而使

材料对微波的衰减能力得到显著增强。此外，纳米级镍颗粒的存在还增强了复合材料的磁损耗性能，强化了其微波吸收性能。综上所述，通过 SEM 和 TEM 分析可以清晰地观察到 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的独特结构特征，包括片状纳米结构的分布和交错堆叠，这些结构特征与材料优异的微波吸收性能密切相关。

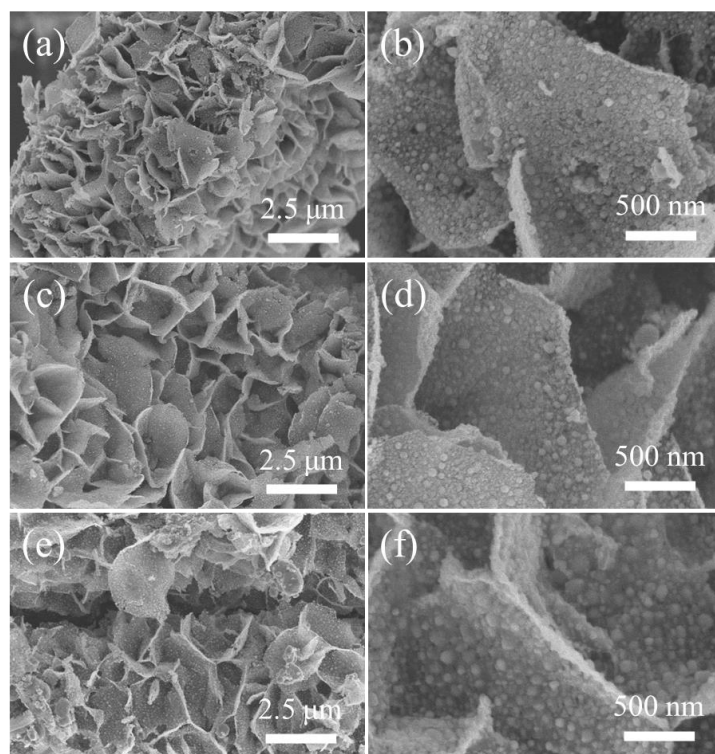


图 3-2 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的扫描电镜图像: (a-b) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1; (c-d) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2; (e-f) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3

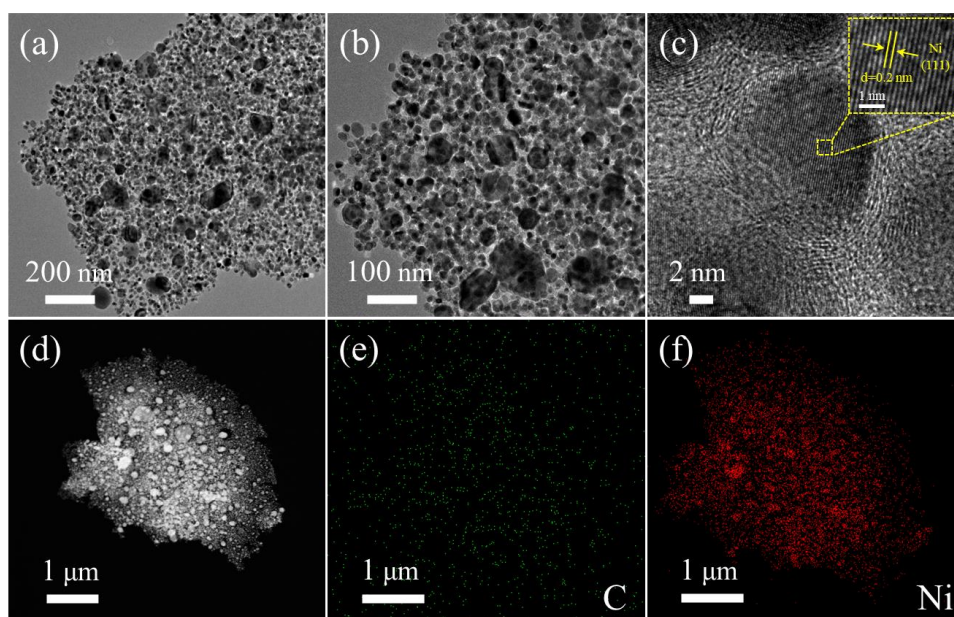


图 3-3 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的(a-c) TEM 图像; (d-f) EDS 图像

图 3-4 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的 XRD 图和 Raman 图。从图 3-4 中可以可看出，在衍射角 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.8° 及 76.5° 处观察到特征峰，其分别与立方晶系镍(Ni, PDF#04-0850)的(111)、(200)和(220)晶面对应^[132]，进一步验证了透射电子显微镜(TEM)分析所得的结果。这表明，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料中镍颗粒主要以立方晶型存在。值得注意的是，随着 PVP 含量的增加，XRD 图谱中各衍射峰的强度并未发生明显变化，表明 PVP 的掺入对镍单质晶体结构的形成未产生显著效应，镍颗粒结晶性维持稳定。

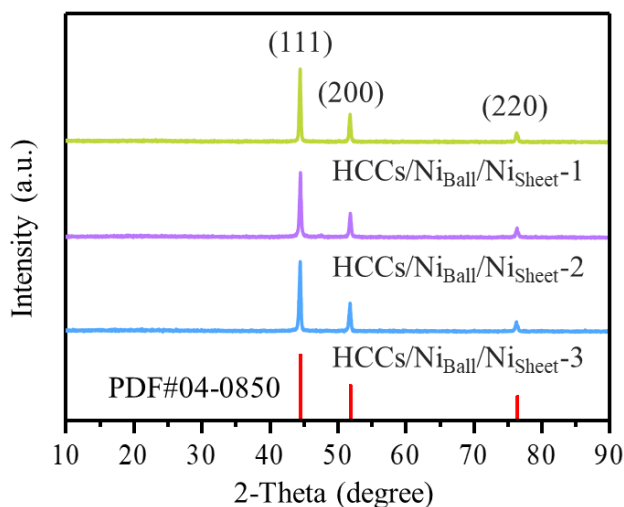


图 3-4 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的 XRD 图

基于拉曼光谱技术对复合材料石墨化特性进行表征，实验结果显示，在波数为 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近分别检测到特征峰，经分析确认为 D 带(无序碳结构)和 G 带(石墨化结构)的典型光谱特征^[133]，如图 3-5 所示。拉曼光谱数据分析显示，随着 PVP 含量提升，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 及 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3 的 I_D/I_G 比值依次为 1.00、0.89 和 0.86，呈现递减趋势。此变化揭示 PVP 含量增加导致镍颗粒聚集加剧，进而增强了螺旋碳纤维(HCCs)表面的催化石墨化作用，促使复合材料石墨化程度逐步提升。石墨化程度的增加可以有效增强复合材料的电导损耗，因为石墨化碳材料具有较高的导电性，这有助于提升材料的微波吸收性能^[134]。然而，过高的石墨化程度可能会使复合材料的介电特性显著增强，引发显著的趋肤效应^[148]，致使电磁波在材料表层形成强烈的反射现象，进而导致微波吸收效率的下降。因此，适度的石墨化程度对于高效吸波材料的制备至关重要。适当的石墨化可以优化电导损耗，同时避免过高石墨化带来的不利影响，从而实现复合材料的最佳微波吸收性能。通过 XRD 和拉曼光

谱分析,本研究深入揭示了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的晶体结构特征及其石墨化程度。XRD 结果验证了镍颗粒的结晶性质,而拉曼光谱分析则揭示了随着 PVP 含量增加,复合材料的石墨化程度逐渐增强的趋势,这一现象对增加材料的电导损耗和提升吸波性能起到了重要作用。

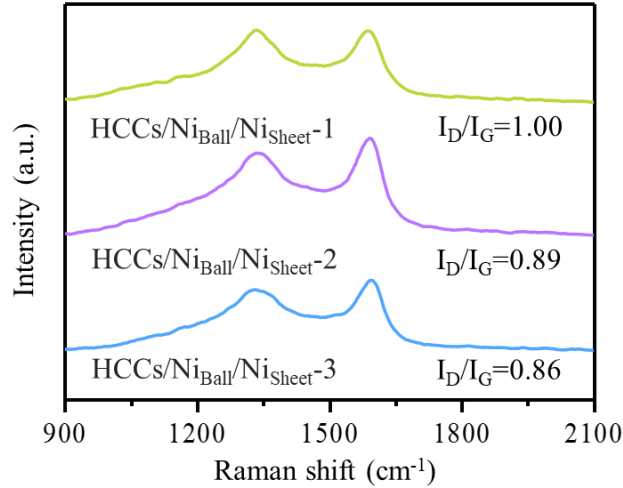


图 3-5 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的 Raman 图

图 3-6 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的磁滞回线。如图所示,所有样品的磁滞回线均呈现出典型的 S 型形状,这表明 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料表现出铁磁性行为,进一步验证了其具备磁性材料的基本特征^[135]。具体来说, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3 的 M_s 分别为 39.98、33.18 和 34.57 emu/g。结果表明,随着 PVP 含量的增加, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的 M_s 逐渐下降。这一现象可归因于 PVP 这一非磁性有机聚合物的引入,它大大降低了镍颗粒的磁性能^[147]。具体来说, PVP 的存在可能通过隔离镍颗粒,减少了镍颗粒间的磁相互作用,从而降低了材料的总体饱和磁化强度。除了饱和磁化强度外,矫顽力 (H_c)也是评估材料磁性特征的重要指标。在本实验中, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的矫顽力(38.83 Oe)低于 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1(42.14 Oe)和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3(43.68 Oe)。较低的矫顽力表明 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 在外加磁场撤去后,能够较快地失去磁性,从而表现出更高的磁损耗性能。这种较低的矫顽力有助于其响应电磁波的变化。因此, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 可能表现出更好的吸波性能。磁性测试结果表明, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料展现了典型的铁磁性特征,且随着 PVP 含量的增加,复合材料的 M_s 和 H_c 均有所变化。PVP 的引入显著降低了饱和磁化强度,而 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的较低矫顽力则预示着其可能具有更好的吸波性能。

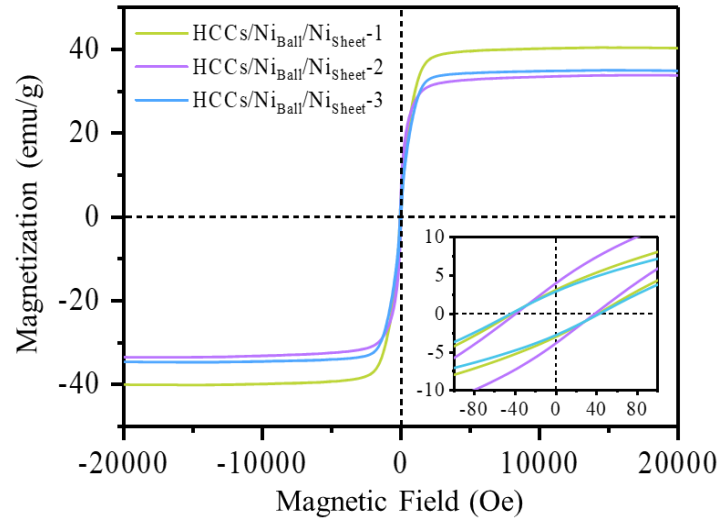


图 3-6 HCCs/NiBall/NiSheet 的磁滞回线

针对 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的比表面积和孔结构进行了 BET 分析，图 3-7 揭示了 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的氮气吸附-脱附行为及其孔径分布特征。实验结果表明，该系列样品均展现出具有 IV 型等温线的典型特征，这一现象与介孔材料的特性相吻合，并伴有 H4 型回滞环，表明样品具有微孔结构以及螺纹狭缝的存在^[137]。为了进一步分析复合材料的比表面积和孔体积，利用 BJH 法对样品的氮气吸附/脱附数据进行了计算。如表 3-2 所示，HCCs/NiBall/NiSheet-1、HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3 的比表面积分别为 105.1、145.1 和 133.9 m²/g，孔体积分别为 0.145、0.189 和 0.101 cm³/g。由此可得，当 PVP 含量达 2 g 时，HCCs/NiBall/NiSheet-2 复合材料展现出最大比表面积与孔体积，表明其孔隙结构相对优越。结合 SEM 图像深入分析，相较于 HCCs/NiBall/NiSheet-1 与 HCCs/NiBall/NiSheet-3，HCCs/NiBall/NiSheet-2 呈现更多空腔结构，且纳米片间交错现象更为显著，此交错排列模型有利于比表面积的增大。因此，HCCs/NiBall/NiSheet-2 较大比表面积与孔体积可归因于其更复杂微观结构及更高的孔隙度，凸显其在吸波性能上的优势。BET 分析结果揭示，HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料孔隙结构与 PVP 含量紧密相关，PVP 的添加不仅提升其比表面积与孔体积，还优化了微观结构，为材料卓越吸波性能奠定有利物理基础。

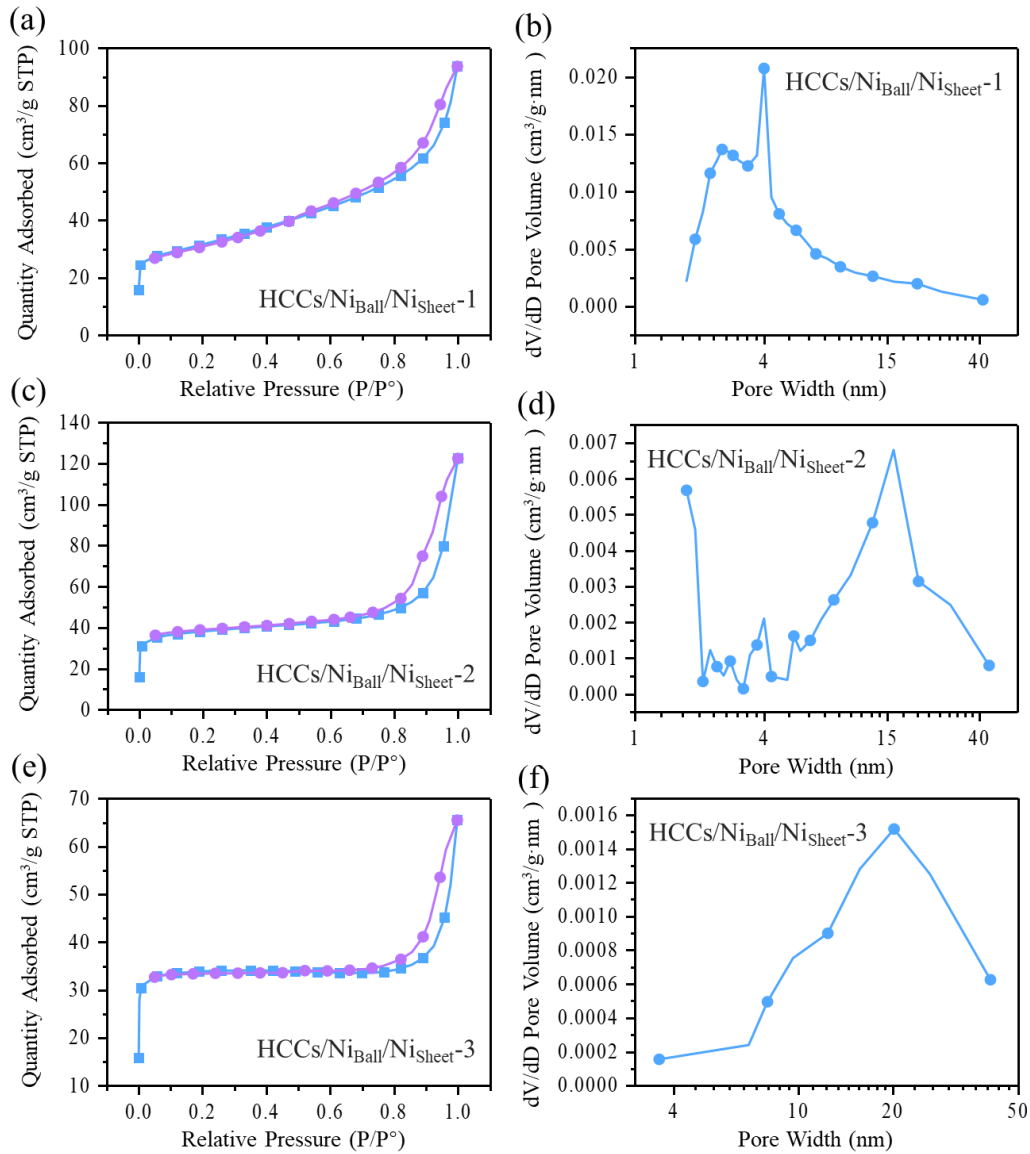


图 3-7 HCCs/NiBall/NiSheet 的氮气吸附脱附曲线及孔径分布图：(a-b) HCCs/NiBall/NiSheet-1；(c-d) HCCs/NiBall/NiSheet-2；(e-f) HCCs/NiBall/NiSheet-3

表 3-2 HCCs/NiBall/NiSheet 的比表面积和孔体积

样品名称	BET (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
HCCs/NiBall/NiSheet-1	105.1	0.145
HCCs/NiBall/NiSheet-2	145.1	0.189
HCCs/NiBall/NiSheet-3	133.9	0.101

图 3-8 为 HCCs/NiBall/NiSheet-2 复合材料的 XPS 光谱图。从图 3-8 (a)中可以看出，该复合材料表面主要含有碳(C)、氧(O)和镍(Ni)元素。通过图 3-8 (b)的 C 1s 能谱分析，可观察到三个特征峰，其结合能分别为 284.7 eV、285.4 eV 和 288.5 eV，依次对应 C-C/C=C 键、C-O 键和 C=O 键^[139]，表明复合材料表面存在不同

类型的碳基官能团。进一步分析, 图 3-8 (c) 中的 O 1s 光谱被分解为三个独立的峰, 分别位于 530.7、531.8 和 533.2 eV 处, 这些峰分别归因于 Ni-O 键、C=O 键和 C-O-H 键^[140]。这些氧化态氧官能团的存在进一步表明, 复合材料表面含有丰富的氧化物和极性官能团, 这些官能团可能与材料的吸附性能和微波吸收特性密切相关。在 Ni 2p 区域的高分辨率光谱中(图 3-8 (d)), 我们观察到五个峰。在 855.4 eV 和 874.2 eV 处的峰归属于 Ni^{2+} , 而 853.3 eV 和 870.4 eV 处的结合能峰则对应于金属 Ni^[138]。在氮气气氛下的高温碳化过程中, Ni^{2+} 可转化为磁性 Ni 纳米片。然而, 金属 Ni 的易氧化性使得在样品的制备和储存过程中, 少量的 NiO 可能会形成, 从而导致部分 Ni^{2+} 的残留, 这也解释了 XPS 中 Ni^{2+} 峰的存在。综上所述, 通过 XPS 分析, 我们确认了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料表面存在多个极性缺陷和氧化态官能团, 如 Ni-O、C=O 和 C-O-H 等。这些官能团不仅提供了丰富的表面活性位点, 也为其微波吸收性能的提高奠定了基础。

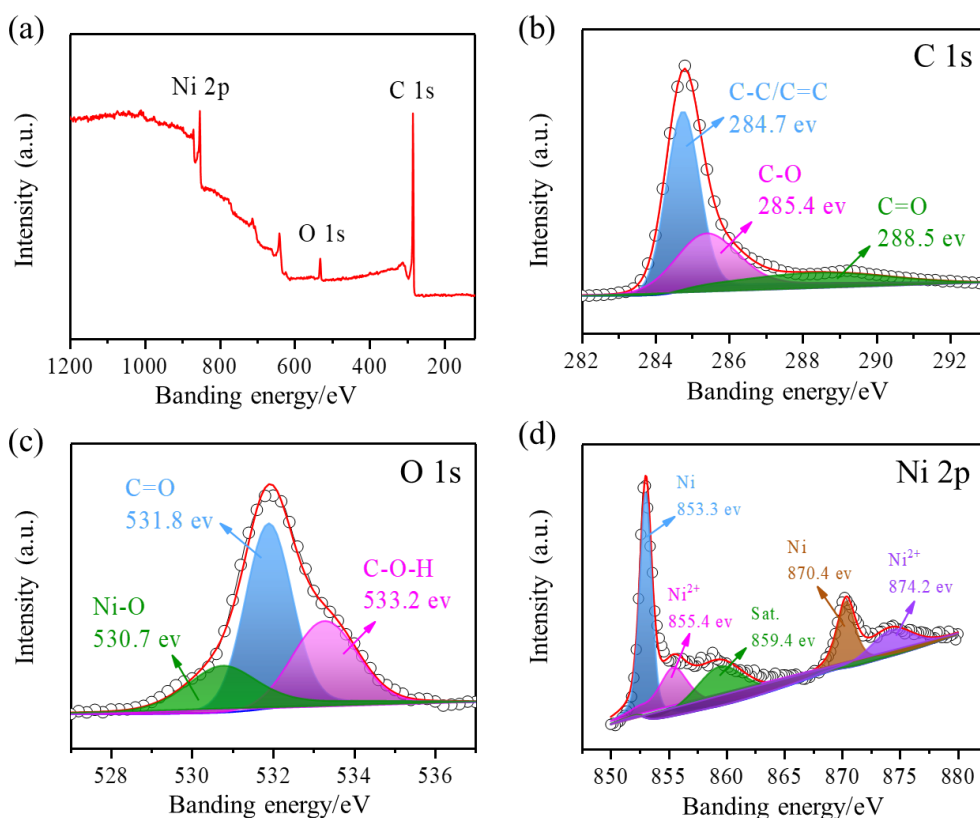


图 3-8 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的 XPS 光谱: (a) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的总谱图; (b) C 1s; (c) O 1s; (d) Ni 2p

3.3.2 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的电磁参数分析

本实验在 2-18 GHz 的电磁频率范围，同轴环中 HCCs/NiBall/NiSheet 的填充率分别为 30 wt.%的条件下，对样品进行了相关数据的测试。

图 3-9 为不同 PVP 含量下 HCCs/NiBall/NiSheet 的电磁参数。从图 3-9 (a-b)中可以看出所有样品在此频率范围内均表现出明显的频散行为，即材料的电磁性能随着频率的增加呈现出下降的趋势^[129]。介电常数是评价材料微波吸收性能的重要指标之一。从图 3-9 (a-b)中可以得到，HCCs/NiBall/NiSheet-1、HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3 的介电实部分别从 4.3 降至 3.2、8.3 降至 3.8、9.9 降至 4.3，而介电虚部则分别从 2.2 降至 0.5、6.9 降至 2.1、8.0 降至 2.6。值得注意的是，HCCs/NiBall/NiSheet-1 的介电实部和介电虚部的值远低于其他两种样品，这表明其微波吸收性能较差。而 HCCs/NiBall/NiSheet-3 则表现出较高的介电实部和介电虚部值，表明其具有较强的储存和耗散电子的能力。然而，介电常数过大可能会导致趋肤效应，进而导致入射电磁波在样品表面发生大量反射，从而抑制微波的吸收效果^[148]。因此，适当的介电常数是高效吸波材料的关键因素之一。此外，磁性纳米片的引入对复合材料的磁损耗性能产生了重要影响。实验结果表明，HCCs/NiBall/NiSheet-2 的磁导率实部、磁导率虚部和磁导率正切值在高频范围内均高于 HCCs/NiBall/NiSheet-1 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3，表明 HCCs/NiBall/NiSheet-2 在高频范围内具有优异的磁损耗性能(图 3-9 (d-e))。这种优异的磁损耗性能是由于磁性纳米片的形成，增强了材料的磁性响应，从而提高了磁损耗效率。值得注意的是，HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的磁导率虚部(μ'')在高频范围内显示出负值。这种现象可能是由于交变磁场辐射的部分磁能转化为新的电场并产生感应电流，从而促进了电磁波的进一步耗散^[141]。这种特性对于电磁波的有效衰减和能量的吸收具有重要意义。综上所述，HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的电磁参数表明，适当的介电常数和良好的磁损耗性能是提高微波吸收效率的关键因素。

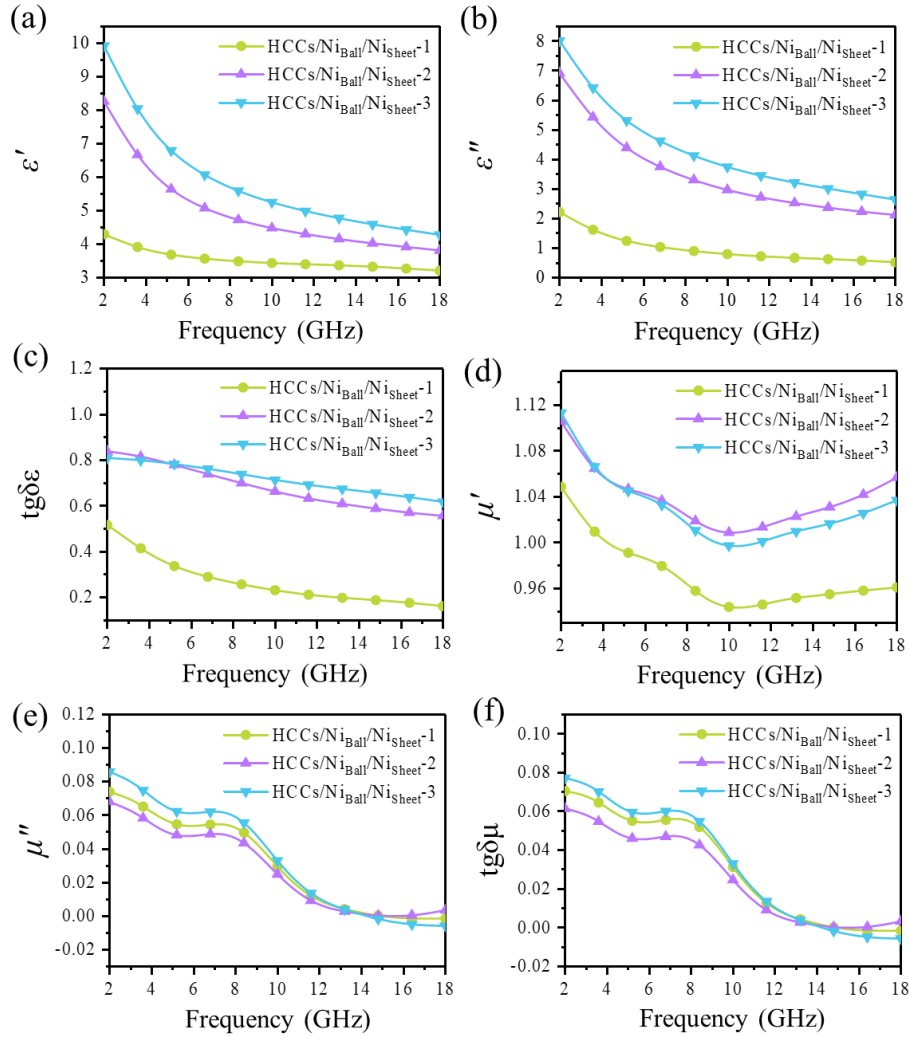


图 3-9 不同 PVP 含量下 HCCs/NiBall/NiSheet 的电磁参数: (a) 介电实部; (b) 介电虚部; (c) 介电损耗正切值; (d) 磁导率实部; (e) 磁导率虚部; (f) 磁损耗正切值

3.3.3 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的吸波性能分析

图 3-10 展示了不同 PVP 含量下, HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的反射损耗曲线, 以及 HCCs/NiBall/NiSheet-2 与 HCCs/NiBall-0.04 的反射损耗曲线对比。图 3-10 (a)揭示了 HCCs/NiBall/NiSheet-1 的吸波性能较差, 这是因为 PVP 含量较低导致表面片状结构不完整且空腔结构稀缺, 进而削弱了复合材料的吸波性能。随着 PVP 含量增至 2 g, HCCs/NiBall/NiSheet-2 的吸波性能显著提升。当厚度为 2.77 mm 时, $RL_{\min}$ 达到了 -75.37 dB, 此时 EAB 为 6.68 GHz。在 2.88 mm 厚度下, HCCs/NiBall/NiSheet-2 的 $EAB_{\max}$ 扩展至 7.20 GHz, 覆盖了整个 K μ 波段及 X 波段的部分频段。这种优异的吸波性能可归因于磁性纳米片的堆积所形成的空腔结构, 这一特殊的结构能够有效地耗散材料内部的电磁波, 在特定频率范围内表现出显著的 $RL_{\min}$ 和 EAB。然而, 当 PVP 含量进一步增加至 3 g 时, HCCs/NiBall/NiSheet-

3 的吸波性能有所下降。在厚度为 2.37 mm 时, $RL_{\min}$ 仅为 -24.68 dB, EAB 为 5.62 GHz, 其 $EAB_{\max}$ 出现在厚度为 2.77 mm 时, 达到了 6.82 GHz。出现这一现象的原因可能是过量的 PVP 在碳化过程中转变为碳, 并对复合材料表面形成了包裹层, 导致介电常数过高, 产生趋肤效应从而降低了其微波吸收效率。以上结果表明 PVP 含量对 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的吸波性能起到了关键作用。适当的 PVP 含量能够促使镍颗粒定向聚集形成纳米片结构, 从而有效提高复合材料的微波吸收性能。然而, 过量的 PVP 含量可能导致过高的介电常数, 产生趋肤效应, 进而抑制复合材料的吸波效果。因此, 在复合材料的设计中, 需要精确调控 PVP 的含量, 以优化其微波吸收性能。从图 3-10 (d)中可以看出, 相较于 HCCs/NiBall-0.04 而言, HCCs/NiBall/NiSheet-2 具有更好的微波吸收性能, 最小反射损耗强度由 -62.95 dB 提升到了 -75.37 dB, 最大有效吸收带宽由 5.62 GHz 增大到了 7.20 GHz, 而最佳匹配厚度由原来的 3.31 mm 变成了 2.77 mm。这种性能上的提升得益于大量空腔结构的形成, 能够进一步促进材料对电磁波的消耗, 提升微波吸收效率, 证实了对微观结构的合理调控可以改善最佳匹配厚度, 提升微波吸收性能。

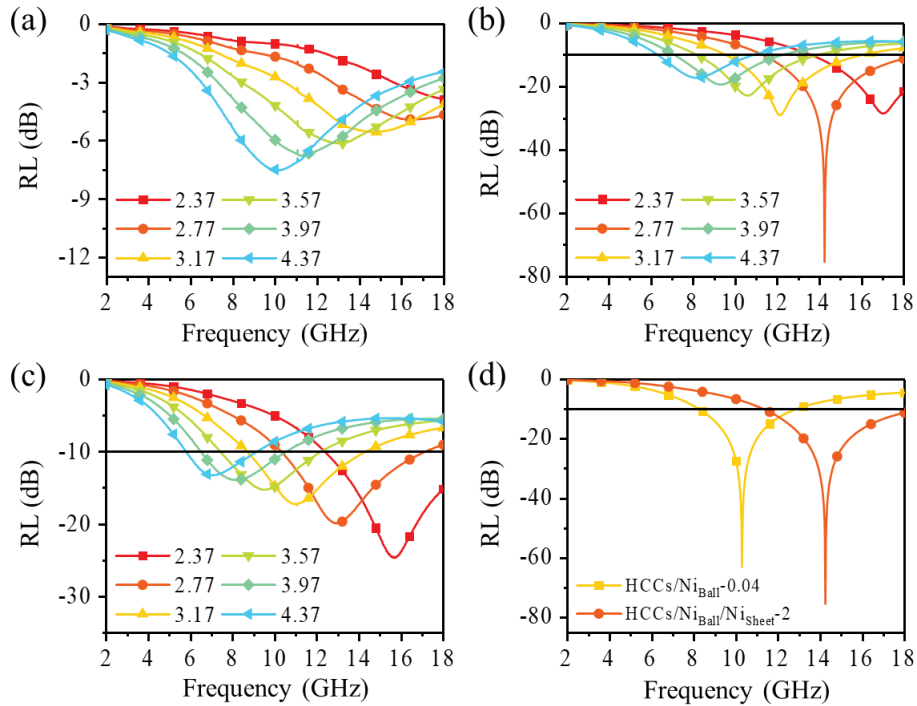


图 3-10 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall/NiSheet 的反射损耗曲线: (a) HCCs/NiBall/NiSheet-1; (b) HCCs/NiBall/NiSheet-2; (c) HCCs/NiBall/NiSheet-3; (d) 吸波性能对比图

3.3.4 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的损耗机制分析

图 3-11 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的 Cole-Cole 曲线。从图中可以看出，所有样品的曲线在上半圆的数量较少且尾部直线明显，这表明 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的介电损耗机制主要以电导损耗为主^[45]。这与我们在第三章中观察到的 HCCs/Ni_{Ball} 复合材料的介电损耗机制一致。电导损耗是由材料中自由载流子在外电场作用下的运动产生的，尤其是在频率较高的情况下，这种电导损耗通常会表现得更加明显。

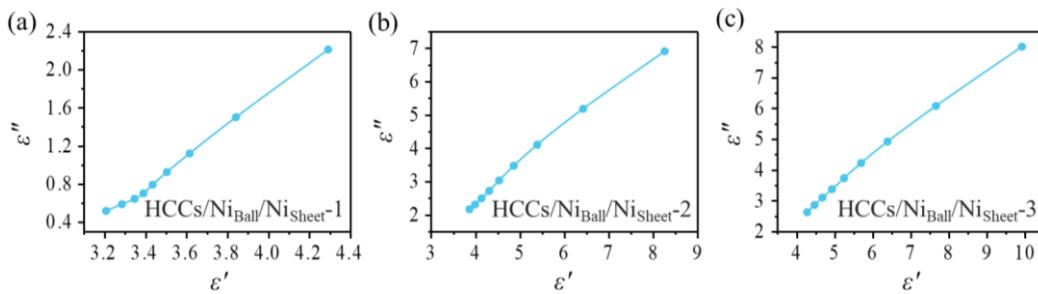


图 3-11 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的 Cole-Cole 曲线: (a) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1; (b)

HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2; (c) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3

接着，为了进一步研究 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的磁损耗机制，我们分析了其涡流损耗曲线。从图 3-12 (a)中可以看出，在 2-6 GHz 频率范围内，全部试样的 C_0 值均呈现显著降低趋势，这一现象主要归因于自然共振现象。在此频段内，材料内部的磁性纳米颗粒受到外部磁场的激发，发生共振现象，从而有效地吸收和耗散电磁波能量。 C_0 值在 6-10 GHz 频域呈现微弱波动现象，这主要归因于自然共振效应与涡流损耗机制之间的交互作用。该频段内，磁性纳米片的形貌特征及其空间排列方式对材料的磁损耗特性产生显著影响。随着频率提升至 10-18 GHz 范围， C_0 值逐渐趋于稳定，这一现象证实了涡流损耗已成为该频段的主导损耗机制。在这一频段，材料内部的自由电子或电荷载体在高频电磁波的作用下产生涡流，从而实现对电磁波的有效衰减^[49]。这种多频段、复杂的磁损耗机制，特别是自然共振与涡流损耗的协同效应，显著增强了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的微波吸收性能，使其在多个频段内均能表现出较强的吸波能力。图 3-12 (b)为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的衰减系数曲线。通过对不同 PVP 含量下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的衰减系数曲线进行分析，我们观察到随着 PVP 含量的增加，衰减系数逐渐增大，尤其是 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3 样品，其衰减系数值最大，表明其对微波衰减的能力较强。这表明，PVP 的引

入在一定程度上提高了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的衰减能力。然而，对于高效微波吸收剂而言，良好的阻抗匹配性是确保其高效吸波性能的另一个关键因素，材料的衰减系数较大并不一定意味着较强的反射损耗^[149]。因此，在设计高效的微波吸收材料时，必须综合考虑其衰减系数与阻抗匹配特性的关系，以实现更优异的微波吸收效果。

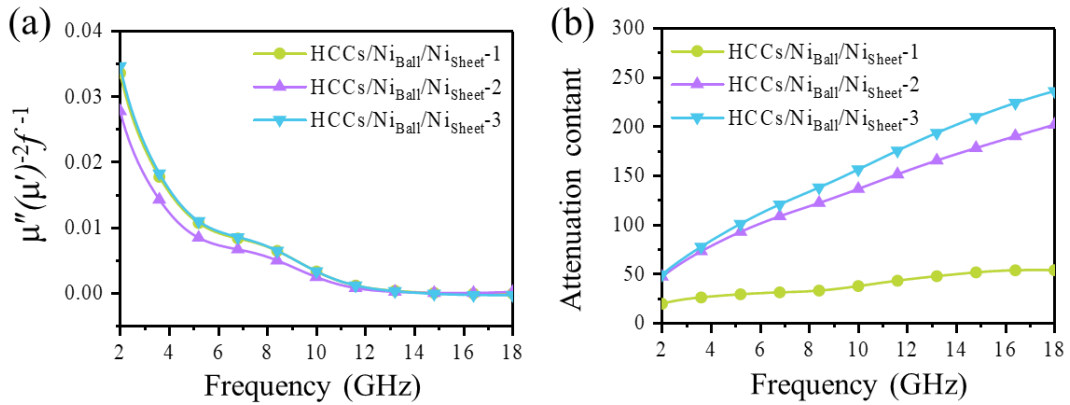


图 3-12 不同 PVP 含量下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的(a) 涡流损耗; (b) 衰减系数

图 3-13 为不同 PVP 含量下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 复合材料的阻抗匹配图像。从图 3-13 (b)中可以观察到, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 样品的阻抗匹配特性较为突出。具体来看, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 在阻抗匹配值为 1 的范围内占据了更多的比例, 这表明该样品的阻抗匹配性能较好, 能够有效减少电磁波在吸波体表面的反射。此外, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 的阻抗匹配值分布范围也较广, 尤其是在 0.8-1.2 的区间内, 表现出较大的分布范围。相比之下, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3 的阻抗匹配值在这些区间内的分布较为有限, Z 为 1 的数量较低甚至没有。当材料阻抗与自由空间或大气介质达到理想匹配状态(即匹配系数为 1)时, 其表面将呈现出最低的电磁波反射率, 从而实现电磁波的最优吸收效能。因此, 阻抗匹配性能较好的材料能够有效减少反射现象, 使更多的电磁波能够进入材料内部并被有效吸收, 从而提升材料的微波吸收性能。阻抗匹配分析表明, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 相较于 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-1 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-3 具有较为理想的阻抗匹配特性, 能够有效降低电磁波的反射, 确保更多的电磁波被吸收。结合衰减系数的分析结果, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 不仅具有较大的衰减系数, 还有理想的阻抗匹配特性, 因此, HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 在微波吸收性能方面表现出更优异的性能。

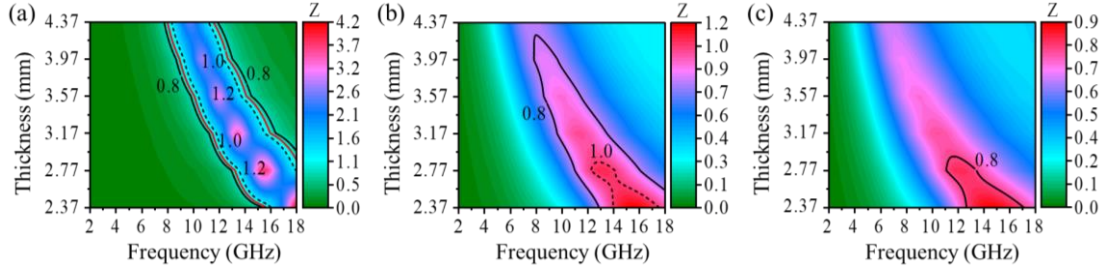


图 3-13 HCCs/NiBall/NiSheet 的阻抗匹配图: (a) HCCs/NiBall/NiSheet-1; (b) HCCs/NiBall/NiSheet-2; (c) HCCs/NiBall/NiSheet-3

如图 3-14 所示是不同 PVP 含量下 HCCs/NiBall/NiSheet 的 $\lambda/4$ 波长匹配模型曲线。从图 3-14 (a)中可以看出, HCCs/NiBall/NiSheet-1 不符合 $\lambda/4$ 波长匹配模型。这是由该复合材料内部形成的有效电磁波反射二面角数量相对不足导致。从图 3-14 (b)和(c)中可得, 与 HCCs/NiBall/NiSheet-1 相比, HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3 在反射损耗特性上更加符合 $\lambda/4$ 波长匹配模型。随着材料厚度增大, 两种样品的反射损耗峰值均呈现向低频段偏移的趋势, 这表明 HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3 能够通过调整厚度来实现最佳的微波吸收性能。尤其在合适的厚度范围内, 反射损耗可达到较大的峰值, 从而优化了材料的微波吸收效率。此外, $\lambda/4$ 波长匹配模型表明 HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiSheet-3 内部存在丰富的反射二面角结构。这些二面角结构能有效增加电磁波于材料内部的多次反射及散射现象。经由提升电磁波的传播路径与反射频次, 此类结构显著地延长了电磁波与材料的作用时长, 进而增强了材料的吸波性能。二面角结构还能调节材料的阻抗匹配性, 进一步优化了 HCCs/NiBall/NiSheet 的微波吸收性能。在最佳的阻抗匹配条件下, 材料能最大限度地削减反射, 促使电磁波有效穿透并与材料内部密布的二面角结构发生交互作用。这种协同效应使得复合材料在微波吸收方面展现出显著优势。 $\lambda/4$ 波长匹配分析揭示了 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料在微波吸收方面的潜力, 特别是在 PVP 含量为 2 g 时, 材料具有优异的微波吸收性能。此外, 复合材料内部的反射二面角结构与阻抗匹配特性协同作用, 共同促进了其优异的吸波性能。

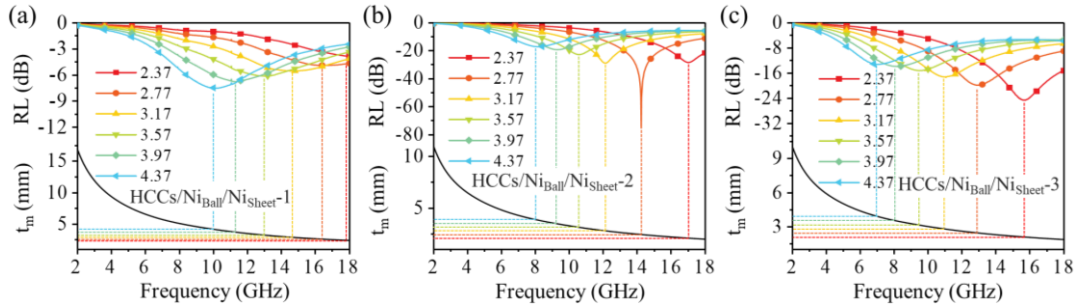


图 3-14 HCCs/NiBall/NiSheet 的 $\lambda/4$ 波长匹配图: (a) HCCs/NiBall/NiSheet-1; (b) HCCs/NiBall/NiSheet-2; (c) HCCs/NiBall/NiSheet-3

3.4 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的损耗机制总结

HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料的微波吸收性能源于多种损耗机制的协同作用。首先,螺旋碳纤维(HCCs)独特的三维螺旋结构有效促进了电磁波的进入,并在单根碳纤维之间引发大量的反射和折射。这些反射与折射增强了电磁波在材料中的多次相互作用,显著提高了电磁波的衰减效果。其次,镍纳米片与碳纤维之间形成的大量异质界面导致了界面极化现象。在这些界面附近,由于镍和碳纤维之间的电负性差异,大量的束缚电荷会在高频电磁场中积聚,这些电荷在高频电磁场作用下呈现出类电偶极子特征,进而显著增强了材料的极化响应机制。随着束缚电荷的积累到一定量,微电流会被释放,从而引发电导损耗,进一步增加了材料的能量耗散。同时,镍纳米片的磁性特征使其能够诱导磁损耗,同时增强碳纤维的极化损耗。复合材料中磁性与介电损耗的协同作用显著提升了其整体损耗特性,从而优化了微波吸收效能。最后,镍纳米片在自组装过程中形成的大量空腔结构,不仅为电磁波提供了丰富的反射与折射界面,还通过延长其传播路径的方式,实现了对电磁波能量的有效衰减。

3.5 本章小结

利用简单的水热法和碳化工艺,成功制备出了一种具有优异吸波性能的复合材料 HCCs/NiBall/NiSheet。本研究系统考察了不同 PVP 含量对材料形貌结构与电磁参数的影响规律,采用矢量网络分析仪对其微波吸收特性进行表征,并结合电磁损耗机制展开机理分析。实验结果表明:

(1) 通过引入 PVP,成功实现了磁性镍颗粒向磁性镍纳米片的转变。由于磁

性作用，纳米粒子倾向于发生聚集现象，PVP 作为一种表面活性物质，能够引导纳米粒子形成特定的片状排列结构。这些片状结构在材料表面相互交错、堆叠，形成了一种空腔结构。这些空腔结构具有较大的比表面积和复杂的孔隙结构，显著提升了材料与电磁波的相互作用面积，同时促使入射电磁波在内部发生多重反射和折射效应，延长了传输途径，提高了微波吸收效率。当 PVP 含量为 2 g 时，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet} 的比表面积和孔隙率最大，达到了 145.1 m²/g 和 0.189 cm³/g。

(2) 在微波吸收性能方面，当 PVP 含量为 2 g 时，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Sheet}-2 在厚度为 2.77 mm 时，最小反射损耗达到了 -75.37 dB，而 EAB_{max} 在 2.88 mm 处达到了惊人的 7.20 GHz。这种优异的性能得益于三维螺旋结构以及纳米片的堆积形成的特殊空腔结构。此外，磁性纳米片可以诱导磁损耗，增加材料的介电损耗能力，并优化阻抗匹配，从而实现了这种优异的吸波性能。

第 4 章 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的制备及吸波性能研究

4.1 引言

在各类电子设备大规模应用的背景下, 电磁辐射造成的环境问题日益突出, 这种污染现象严重影响了高精度设备的工作稳定性, 还对人类健康构成潜在风险。针对此挑战, 研究人员已广泛开展研究, 聚焦于优化阻抗匹配与增强电磁波衰减能力两大方面, 以期开发出高效的电磁波吸收材料。高性能吸波材料的理想特征包括: 强大的微波吸收效能、宽广的有效吸收频带、轻质以及薄型匹配厚度^[150]。

金属有机框架(MOFs)具备可调孔径、高比表面积、形貌可控性及化学成分可设计性等优势, 金属有机骨架材料已成为制备孔隙结构可控、功能可设计的碳基复合材料的理想选择, 并视为制备碳基微波吸收材料的良好模板/前驱体^[151]。陈等人^[152]通过加入尿素来对 Zn-MOF 进行改性, 最终得到了一种具有分级碳纳米棒结构的吸波材料。由于独特的碳纳米棒结构、大的比表面积和增强的偶极/界面极化使材料具有优异的吸波性能。研究结果表明, 当尿素添加量为 25 mg 时, 其 RL_{min} 达到了 -54 dB。马等人^[153]利用 MOFs 衍生策略制备了具有独特 3D 星形结构的 Co-C 复合材料。实验结果表明, Co-C-700 在厚度为 3 mm 时, 其 RL_{min} 为 -48.5 dB, EAB_{max} 为 6.1 GHz。这种优异的吸波性能可归因于其特殊的结构和优化的介-磁损耗机制。在这种协调的介电-磁系统中, Co 纳米颗粒改善了阻抗匹配, 扩大了整体磁耦合面积, 同时提高了磁损耗。导电碳基体和氮掺杂的结合诱导了界面极化和偶极极化, 从而有利地提高了介电损耗。三维星形结构的棒状分支充当各向同性准天线, 通过谐振有效地利用入射电磁波的能量, 促进了入射电磁波能量的最大转换。

最近, 由无序排列的二维纳米片组装而成的三维花状结构, 因其独特的微观形貌特征而备受瞩目, 成为提升电磁波损耗性能的理想结构选择。其特有的层状构造与较大的比表面积, 既有利于电磁波的多次反射与散射衰减, 又可实现优异的阻抗匹配。刘等人^[154]在 Ni-MOF 合成路线中选择氨作为配位改性剂, 构建得到了片状自组装纳米花吸波体。通过对合成过程的控制设计, 获得了具有多个异质界面、丰富缺陷和空位的多孔结构。此材料表现出有缺陷的极化特性、多孔结

构和有效的电荷转移速率,协调了电磁波消耗特性和阻抗匹配能力。实验结果表明,其 $RL_{\min}$ 为-25 dB, $EAB_{\max}$ 达到了 6.07 GHz。陈等人^[155]合成了由三维花状 NiFe 层状氢氧化物(LDH)和正十二面体 CoNi-MOF 组成的复合材料,通过改变 NiFe-LDH(NFL)和 CoNi-MOF 的比例,可以有效提高其电磁吸收能力。堆叠在一起的超薄纳米片具有花状结构,该结构可以提供丰富的界面,并为自由电子传输提供众多路线,从而消耗更多的入射电磁波。因此,复合材料实现了优异的电磁辐射吸收, $RL_{\min}$ 达到了-61.87 dB。韩等人^[156]通过溶剂热法和碳化工艺成功制备了具有花状结构的 CoFe-MOF 衍生的 CoFe@C 复合材料。通过调节钴离子和铁离子的比例,可以对 CoFe@C 的微观结构和电磁参数进行调控。实验结果表明,当钴离子和铁离子的比例为 0.5: 0.5 时, $Co_{0.5}Fe_{0.5}@C$ 的 $RL_{\min}$ 为-54.0 dB。在匹配厚度为 2.1 mm 时, $EAB_{\max}$ 达到了 5.8 GHz。 $Co_{0.5}Fe_{0.5}@C$ 显著的吸收性能归因于不同损耗机制的协同作用,如界面极化、导电损耗和磁损耗,以及强大的衰减能力和良好的阻抗匹配。

受此启发,本章采用简易溶剂热法与碳化工艺,成功于螺旋碳纤维表面负载三维花状镍金属有机框架(MOF),制得 $HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}$ 复合材料。针对所制备复合材料,进行了结构与形貌表征,探讨了其特殊结构对微波吸收性能的效应,分析了结构与性能间的关联性,并阐释了潜在的微波吸收机理。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

本实验所用试剂如表所示,所用试剂均为分析纯。

表 4-1 实验试剂

药品名称	纯度	生产厂家
六水合硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	AR	国药集团化学试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (C_3H_7NO)	AR	国药集团化学试剂有限公司
1,3,5-苯三甲酸 (H_3BTC)	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇 (C_2H_5OH)	AR	国药集团化学试剂有限公司
超纯水 (H_2O)	18.25 $M\Omega \cdot cm$	实验室自制

4.2.2 螺旋导管(HVs)的制备

采用市场采购的茶叶作为原料,经沸水初处理后,置于 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 与 $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 混合溶液中,在恒温条件下进行 120 分钟热处理。随后将过滤产物置于 30%硫酸溶液中,经超声处理 30 分钟,再依次使用乙醇和超纯水进行洗涤,最终通过冷冻干燥工艺制得螺旋导管(HVs)样品^[118]。

4.2.3 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的制备与表征

(1) 将 100 mg 导管置于 60 ml N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中,向其中加入 0.5 mmol H₃BTC 和 2 mmol 六水合硝酸镍并磁力搅拌 30 min,将混合溶液置于 100 ml 反应釜中 180 °C下反应 10 h。乙醇洗涤后,样品被放入 60 °C的真空干燥箱中进行 24 小时的干燥处理。干燥完成后,样品被置于陶瓷舟内,放入管式炉中,在氮气气氛下以每分钟 2 °C的速率加热至 700 °C并保持该温度 2 小时。将得到的样品记为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}。HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的制备流程图如图 4-1 所示。

不同物质的量的六水合硝酸镍(2 mmol、3 mmol、4 mmol)制备的 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料分别记为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4。

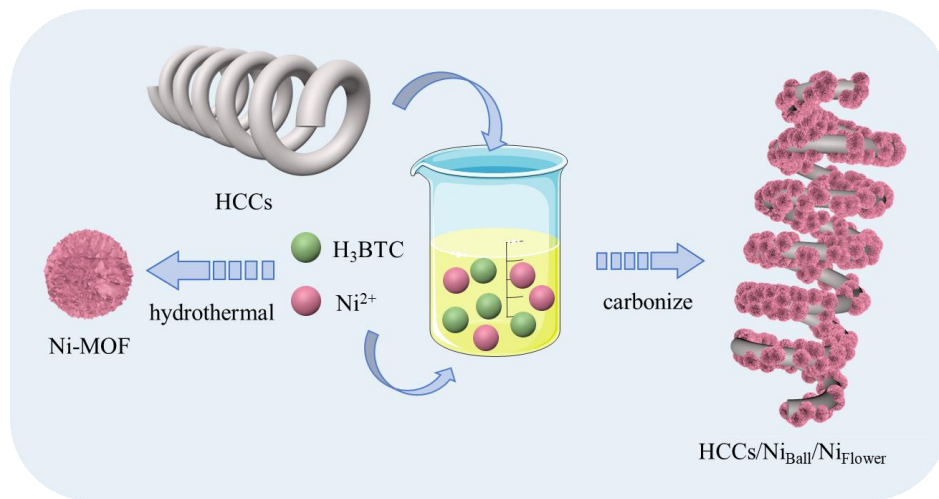


图 4-1 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的制备流程图

(2) 本章所使用的扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和全自动比表面积测量仪等表征仪器与第二章相同。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的形貌与结构表征

图 4-2 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的扫描电镜图像。从图中可以看出，螺旋碳纤维表面布满了由微小纳米片组成的三维花状结构。如图 4-2 (a)所示，当镍离子浓度为 2 mmol 时，表面的花状结构较少，这可能是由于镍离子的浓度过低，没有足够的镍离子去形成花状结构所导致。随着镍离子浓度的增加，花状结构的数量增加，结构完整。如图 4-2 (c-d)所示，当镍离子浓度达到 3 mmol 时，样品呈现出高度有序的三维花状结构，这些结构单元通过相互连接与交错排列，构建了具有特殊导电性能的三维网络体系，提升了复合材料的电导损耗能力，且形成的孔隙结构能够调节阻抗匹配特性。碳化过程中形成的镍颗粒，引入了磁损耗增加了材料的损耗机制，进一步提升了其微波吸收性能。当镍离子浓度增加到 4 mmol 时，花状结构变的大小不一且有结构坍塌的现象。产生这一现象的可能原因是作为配位的 H₃BTC 含量不足，镍离子浓度高导致，如图 4-2 (e-f)所示。

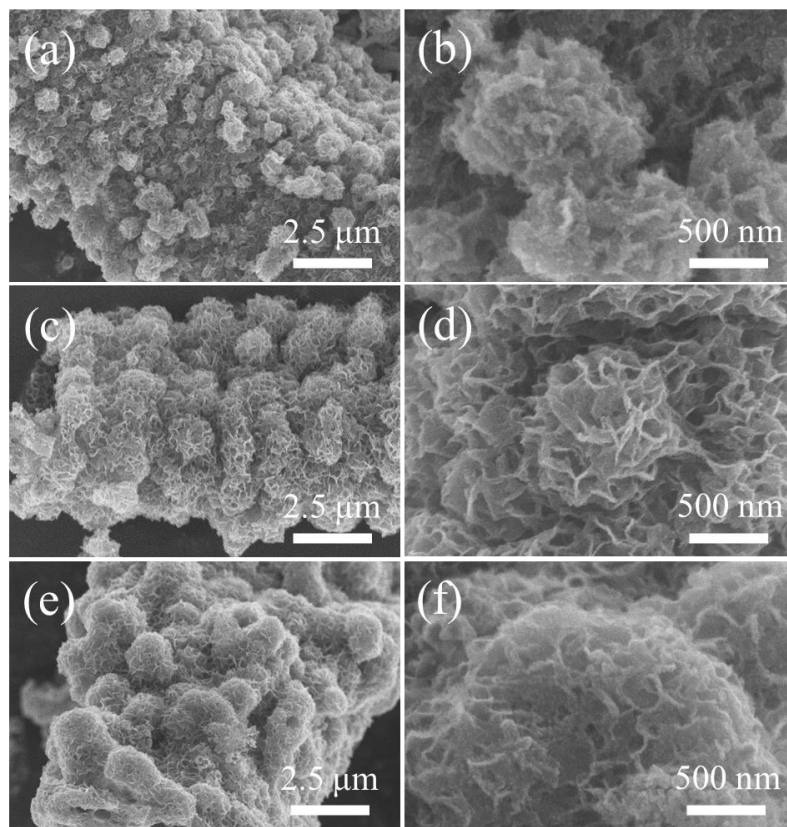


图 4-2 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的扫描电镜图像：(a-b) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2；(c-d) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3；(e-f) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4

图 4-3 展示了不同镍离子浓度下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的 XRD 图。X 射线衍射分析结果显示，在 2θ 值为 44.51° 、 51.85° 和 76.37° 处观察到的衍射峰，与标准卡片 PDF#04-0850 中 Ni 的 (111)、(200) 及 (220) 晶面相匹配。值得注意的是，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 样品在 $2\theta = 23.5^\circ$ 位置出现了微弱的衍射峰，经分析确定为无定形碳的 (002) 晶面特征峰。该现象的产生可归因于镍离子浓度的提升，增强了其与螺旋碳纤维的相互作用，导致碳纤维内部结构发生改变，进而促使无定形碳的含量显著增加^[121]。

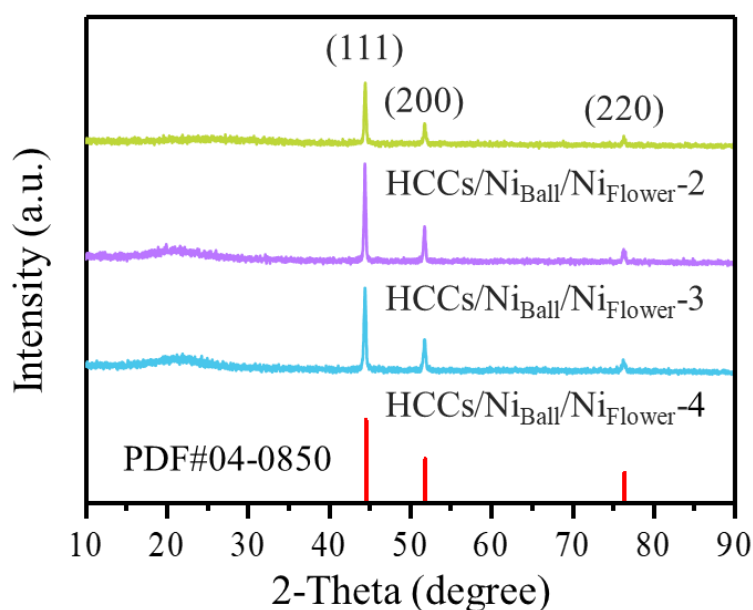


图 4-3 不同镍离子浓度下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的 XRD 图

拉曼光谱揭示了样品的石墨化程度。从图 4-4 中可以看出，所有样品在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 波长处均呈现出显著的特征峰，这两个特征峰分别被定义为 D 带和 G 带。具体而言，D 带的出现主要归因于碳材料中存在的无序结构或晶格缺陷，而 G 带则直接反映了 sp^2 杂化碳原子形成的石墨化特征。对于 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 及 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 样品，其 I_D/I_G 值依次为 0.92、0.94 和 1.02。随镍离子浓度上升， I_D/I_G 值呈递增趋势，表明复合材料石墨化程度逐渐下降，无定形碳含量逐渐上升，该结论与 XRD 分析结果相吻合。

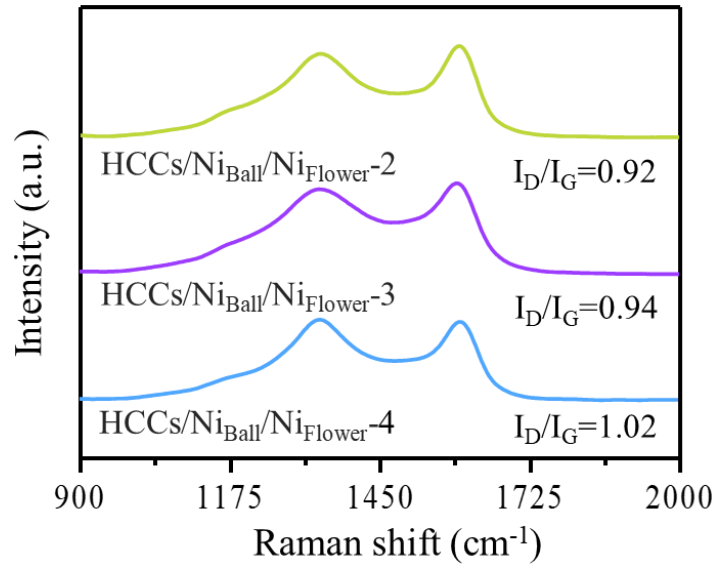


图 4-4 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall/NiFlower 的 Raman 图

图 4-5 为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的磁滞回线。从图中可以看出，所有材料均表现出了典型的铁磁行为。HCCs/NiBall/NiFlower-2、HCCs/NiBall/NiFlower-3 和 HCCs/NiBall/NiFlower-4 的饱和磁化强度(M_s)分别为 23.47、27.99 和 39.17 emu/g。同时，HCCs/NiBall/NiFlower-2、HCCs/NiBall/NiFlower-3 和 HCCs/NiBall/NiFlower-4 的矫顽力(H_c)分别为 27.23、29.52 和 33.97 Oe。其中高饱和磁化强度和较低的矫顽力可以提供优异的磁损耗能力。

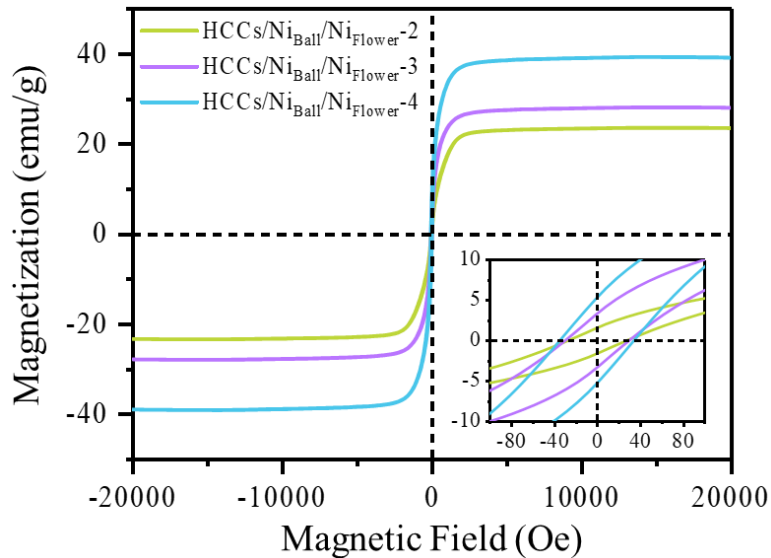


图 4-5 HCCs/NiBall/NiFlower 的磁滞回线图

基于氮气吸附/脱附实验结果表明，HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的等温吸附曲线呈现IV型特征，且伴随 H4 型滞后环现象，其氮气吸附/脱附和孔径分布曲线如图 4-6 所示，这一结果与文献报道的多孔材料特征相符，证实了样品中存在微

孔与螺纹狭缝结构。依据 BJH 方法计算, 样品比表面积及孔体积的具体数据, 如表 4-2 所示。HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2、HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 的比表面积分别为 134.56、181.15 和 133.84 m²/g。孔体积分别为 0.34、0.42 和 0.28 cm³/g。当镍离子浓度为 3 mmol 时, 复合材料具有最大的比表面积和孔体积, 是因为镍离子浓度过高或者过低都不利于形成较为完整的三维花状结构, 这与扫描电镜图像分析的结果相一致。

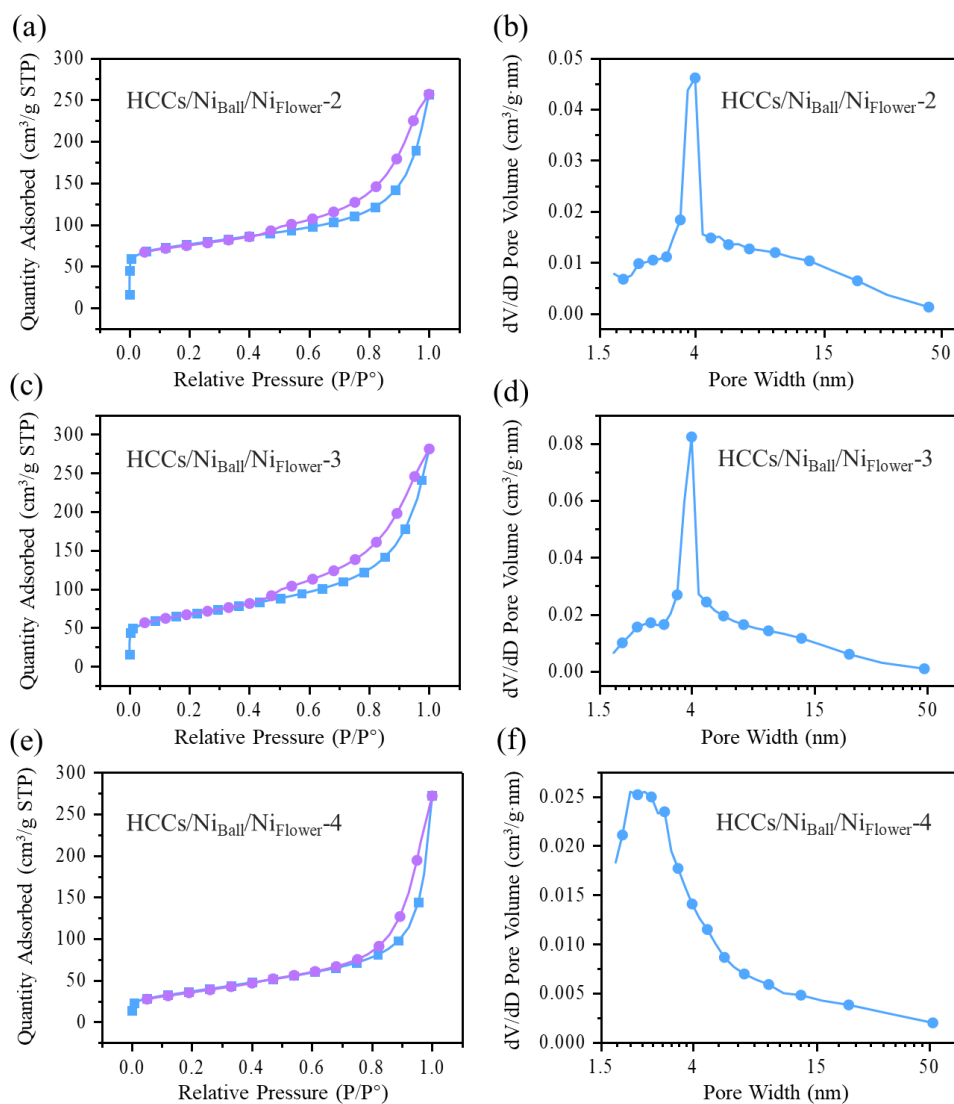


图 4-6 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的氮气吸附脱附曲线及孔径分布图: (a-b) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2; (c-d) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3; (e-f) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4

表 4-2 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的比表面积和孔体积

样品名称	BET (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)
HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} -2	134.56	0.34
HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} -3	181.15	0.42
HCCs/Ni _{Ball} /Ni _{Flower} -4	133.84	0.28

图 4-7 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 复合材料的 XPS 光谱图。从图 4-7 (a)中可以看出，复合材料中有 C、O 和 Ni 三种元素的存在。如图 4-7 (b)所示，高分辨率 C 1s 光谱显示出三个明显的峰，其结合能分别为 284.7 eV、285.5 eV 和 289.7 eV，依次对应 C-C/C=C、C-O 以及 C=O 化学键。这表明复合材料表面存在碳的多种化学键形式。图 4-7 (c)展示了 O 1s 光谱，其可分解为三个独立的峰，分别位于 529.7 eV、531.8 eV 和 533.6 eV。这些峰分别来源于 Ni-O 键、C=O 键和 C-O-H 键。这进一步证实了材料表面存在多种极性缺陷和官能团。图 4-7 (d)中的高分辨率 Ni 2p 光谱有五个特征峰。其中，结合能为 856.0 eV 和 874.0 eV 的峰归因于 Ni²⁺，而结合能为 852.9 eV 和 870.1 eV 的峰则对应于金属 Ni。在 N₂ 氛围的高温碳化条件下，Ni²⁺离子逐步还原为单质 Ni 颗粒。然而，鉴于金属 Ni 颗粒自身较强的氧化倾向性，在材料制备与保存过程中难以完全避免其表面氧化，最终导致部分 NiO 生成，使体系中仍保留一定量的 Ni²⁺离子。

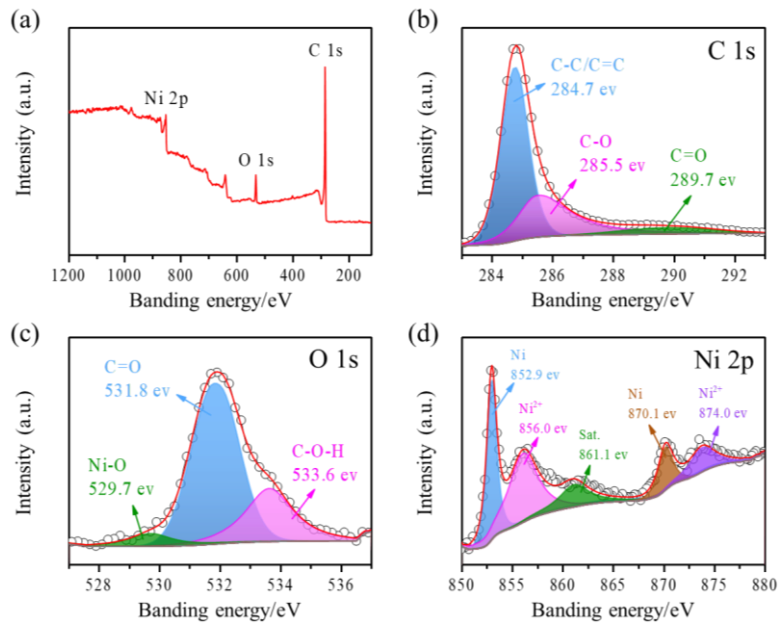


图 4-7 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 的 XPS 光谱: (a) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 的总谱图; (b) C 1s; (c) O 1s; (d) Ni 2p

HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料表面存在多种极性缺陷和官能团(如 C-O、C=O、C-O-H 等)。这些结构特征为复合材料提供了丰富的极性位点,从而显著增强了其微波吸收性能。

4.3.2 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的电磁参数分析

本实验在 2-18 GHz 的电磁频率范围,同轴环中 HCCs/NiBall/NiFlower 的填充率分别为 20 wt.%的条件下,利用矢量网络分析仪对样品进行测试。

在本研究中,针对不同镍离子浓度下的 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的电磁参数进行分析,图 4-8 为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的电磁参数曲线图。从图 4-8 (a-b)中可以观察到,随着频率的上升,所有试样的介电常数实部(ϵ')与虚部(ϵ'')呈现出持续递减的趋势,这充分展现了典型的频散现象。该现象主要源于高频段电场变化的加剧,这导致了极化滞后现象的增强。具体来看, HCCs/NiBall/NiFlower-2 样品的介电实部(ϵ')、介电虚部(ϵ'')和介电损耗正切($\tan\delta\epsilon$)的值显著低于其他样品, ϵ' 值从 4.1 降低至 3.1, ϵ'' 值从 1.6 下降至 0.6。这一结果表明, HCCs/NiBall/NiFlower-2 的微波吸收性能较差,结合电镜分析来看,可能与该样品较低的介电损耗能力及其表面结构特性有关。与 HCCs/NiBall/NiFlower-2 相比, HCCs/NiBall/NiFlower-3 和 HCCs/NiBall/NiFlower-4 表现出明显增强的介电性能,其介电实部(ϵ')和介电虚部(ϵ'')值大幅度增加。具体而言, HCCs/NiBall/NiFlower-3 复合材料的介电常数实部(ϵ')由 8.3 显著降低至 4.1,虚部(ϵ'')则由 6.7 下降至 2.1;相比之下, HCCs/NiBall/NiFlower-4 的介电常数实部(ϵ')从 5.8 降至 3.5,虚部(ϵ'')从 3.2 下降至 1.2。这一结果表明,通过调控镍离子浓度可有效优化材料的介电性能。特别地, HCCs/NiBall/NiFlower-3 样品在整个频率范围内具有最大的介电实部(ϵ')和介电虚部(ϵ'')值,并且展示出最大的波动幅度,这表明该样品具有最强的电导率损耗能力^[157]。通过分析介电损耗正切($\tan\delta\epsilon$)值,可以发现 HCCs/NiBall/NiFlower 样品的介电损耗值逐渐增加,且 HCCs/NiBall/NiFlower-3 的值最大,进一步表明 HCCs/NiBall/NiFlower-3 具有良好的介电损耗性能,从而可能对微波吸收性能产生积极影响,如图 4-8 (c)所示。

如图 4-8 (e-f)所示, HCCs/NiBall/NiFlower-3 在特定频段内的磁导率虚部(μ'')与磁损耗正切($\tan\delta\mu$)指标均优于 HCCs/NiBall/NiFlower-2 和 HCCs/NiBall/NiFlower-4,充分验证了其优异的磁损耗特性。值得注意的是, HCCs/NiBall/NiFlower-2 在低频区域的磁性能参数随频率增加呈下降趋势,但在高频区域出现明显回升。这种现象可从

能量守恒原理进行解释：在电磁波作用下，磁场能量与电场能量通过耦合作用实现相互转化，致使介电损耗常数与磁导率常数在不同频段呈现此消彼长的关系^[121]。另外，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 和 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 样品在高频范围内的磁导率虚部(μ'')值呈现负值，这一特性可能源于交变磁场作用下部分磁能转化为电场能量并产生感应电流，进而促进了电磁波的进一步衰减。从测试结果来看，各试样的磁导率实部(μ')、虚部(μ'')以及磁损耗正切($\text{tg}\delta\mu$)参数均维持在较低水平，这一特征证实了介电损耗是材料电磁波衰减的主要机制，同时其磁损耗特性仍具有一定的保留价值。尤其是在高镍离子浓度下，材料的电磁损耗能力得到显著提升，展现出更为优异的吸波性能。

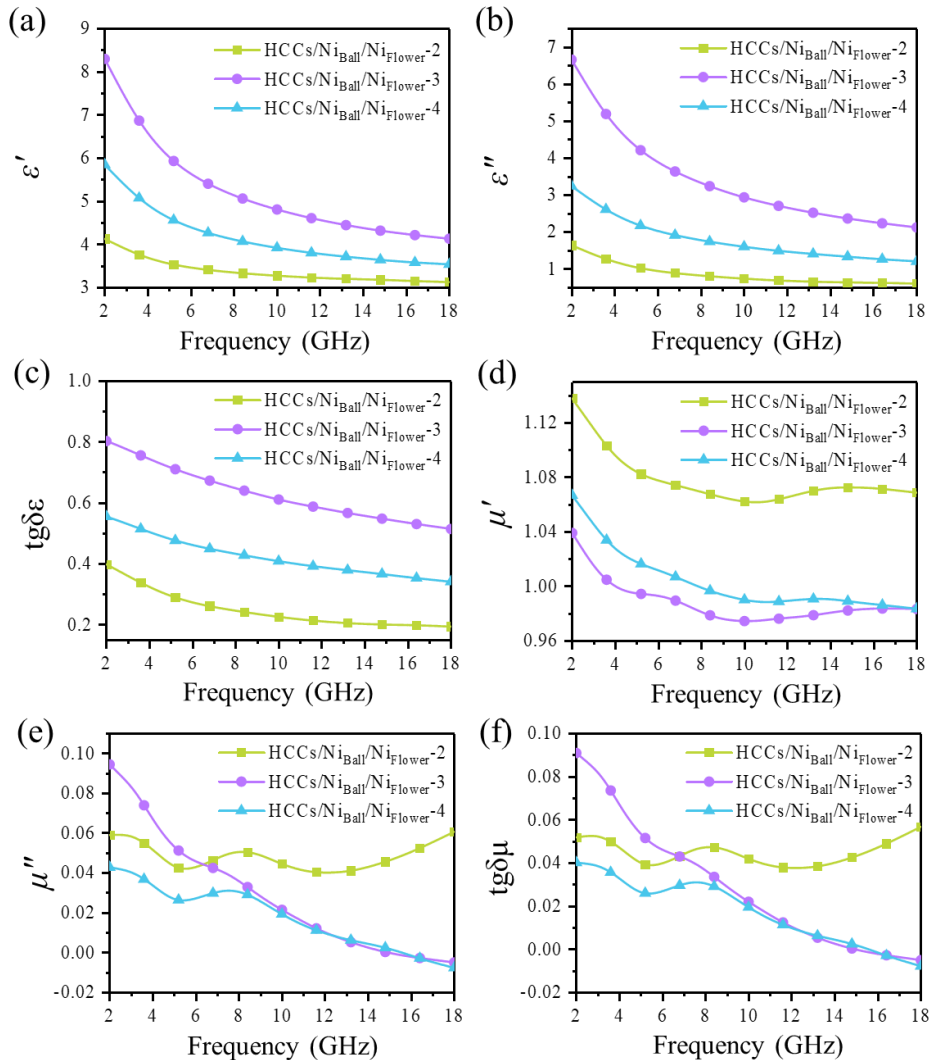


图 4-8 不同镍离子浓度下 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的电磁参数：(a) 介电实部；(b) 介电虚部；
(c) 介电损耗正切值；(d) 磁导率实部；(e) 磁导率虚部；(f) 磁损耗正切值

4.3.3 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的吸波性能分析

图 4-9 为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的反射损耗曲线和 HCCs/NiBall-0.04、HCCs/NiBall/NiSheet-2 与 HCCs/NiBall/NiFlower-3 的 $RL_{\min}$ 曲线对比图。从图 4-9 (a) 中可以看出, HCCs/NiBall/NiFlower-2 的吸波性能较差, 无法对入射电磁波进行有效衰减。这可能是由于镍离子浓度较低, 导致表面形成的三维花状结构数量较少所导致。当镍离子浓度为 3 mmol 时, HCCs/NiBall/NiFlower-3 的微波吸收性能得到了显著提升, 特别是在高频段表现出优异的吸波特性。在厚度为 2.81 mm 时, HCCs/NiBall/NiFlower-3 的 $RL_{\min}$ 达到了 -70.88 dB, 且 $EAB_{\max}$ 达到了 6.74 GHz。值得注意的是, 最大有效吸收带宽出现在相同的厚度下, 且涵盖了整个 K μ 波段以及 X 波段的一部分。这一优异的微波吸收性能可以归因于其表面形成的三维花状结构之间的相互连接, 通过这种连接方式, 形成了具有特殊空间结构的导电路径, 使复合材料的导电性得到明显提升。此外, 纳米片之间交错排列, 形成了一些孔洞结构, 这些孔洞不仅改善了阻抗匹配特性, 还促使入射的电磁波在材料内部多次反射和折射, 从而大大提高了材料的微波吸收效率。然而, 当镍离子浓度为 4 mmol 时, HCCs/NiBall/NiFlower-4 的吸波性能出现了下降。如图 4-9 (c) 所示, 在 4.81 mm 的匹配厚度下, 该样品的 $RL_{\min}$ 仅为 -18.14 dB, EAB 为 3.56 GHz, 且 $EAB_{\max}$ 出现在 3.31 mm 的厚度下, 达到了 4.10 GHz。这种现象可能与配位物质 H_3BTC 的含量不足有关, 导致在高浓度镍离子的情况下, 花状结构的形成不完全且数量较少, 进而影响了材料的微波吸收性能。综上所述, 镍离子浓度对 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的微波吸收性能具有显著影响。适当的镍离子浓度 (如 3 mmol) 有助于形成理想的三维花状结构, 进而提升复合材料的导电性与吸波能力, 而过高或过低的镍离子浓度则可能导致吸波性能的下降。因此, 优化镍离子浓度对于实现优异的微波吸收性能至关重要。图 4-9 (d) 为 HCCs/NiBall-0.04、HCCs/NiBall/NiSheet-2 和 HCCs/NiBall/NiFlower-3 的最小反射损耗曲线对比图。从图 4-9 (d) 中可以看出, HCCs/NiBall/NiFlower-3 的最小反射损耗值虽然没有 HCCs/NiBall/NiSheet-2 的大, 但对于 HCCs/NiBall-0.04 来说还是有较大的提升, 且 HCCs/NiBall/NiFlower-3 的最小反射损耗和最大有效吸收带宽出现在同一厚度下, 涵盖了整个 K μ 波段以及 X 波段的一部分。这一发现不仅为高效吸波剂的构建提供了一种新的策略, 还在微波吸收领域有很广泛的应用。再次证实了合理的微观结

构设计可以改善匹配厚度，并提升微波吸收性能。

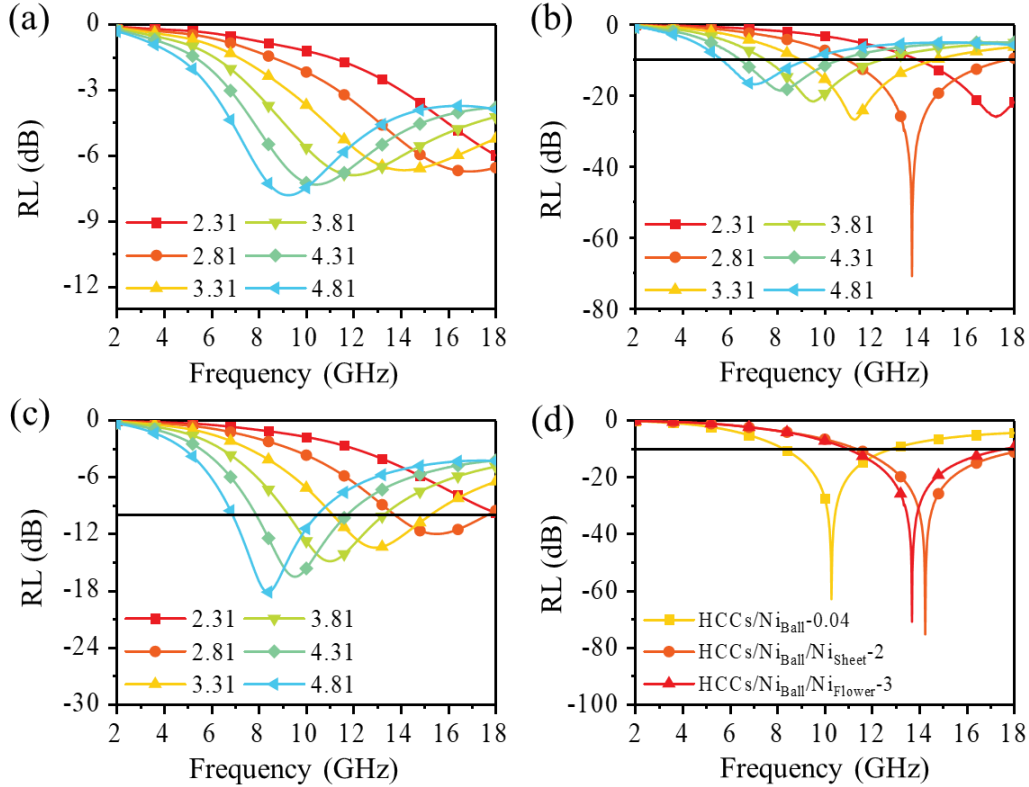


图 4-9 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall/NiFlower 的反射损耗曲线：(a) HCCs/NiBall/NiFlower-2；
(b) HCCs/NiBall/NiFlower-3；(c) HCCs/NiBall/NiFlower-4；(d) 吸波性能对比图

4.3.4 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的损耗机制分析

在本研究中，我们通过分析不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的 Cole-Cole 曲线，进一步探讨了其损耗机制。图 4-10 为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的 Cole-Cole 曲线。如图 4-10 所示，HCCs/NiBall/NiFlower-2、HCCs/NiBall/NiFlower-3 和 HCCs/NiBall/NiFlower-4 的曲线均呈现出较少的半圆形特征，且末端呈现出显著线性特征，这揭示了此类复合材料的介电损耗机制主要归因于电导损耗。此结果与第二章中关于 HCCs/NiBall 复合材料的介电损耗机制的观察结果一致。电导损耗通常是由于电荷在材料内部的自由运动所引起的，表现为材料对外加电场的响应。

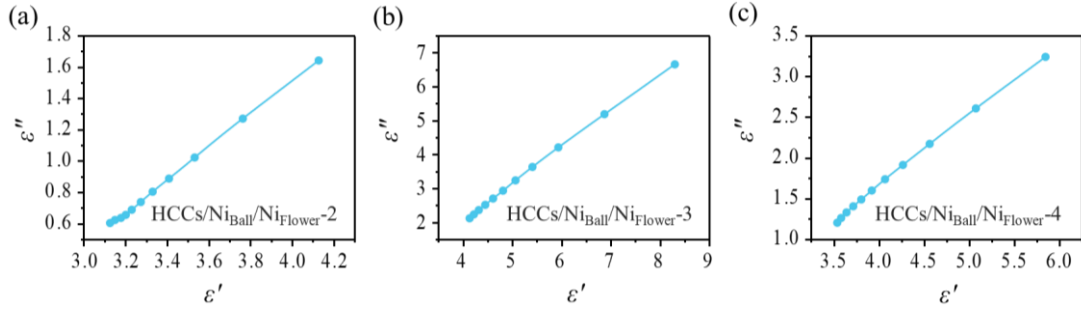


图 4-10 HCCs/NiBall/NiFlower 的 Cole-Cole 曲线: (a) HCCs/NiBall/NiFlower-2; (b) HCCs/NiBall/NiFlower-3; (c) HCCs/NiBall/NiFlower-4

为了进一步研究 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的磁损耗机制,对复合材料涡流损耗曲线进行了分析。图 4-11 (a)为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的涡流损耗曲线,从图中可以观察到 HCCs/NiBall/NiFlower-3 的涡流损耗值最大,表明该样品在磁损耗方面具有较强的表现。具体而言,在 2-6 GHz 的频率范围内,所有样品的 C_0 值出现了急剧下降,在 6-10 GHz 频段间观察到微小起伏,而 10-18 GHz 区间的 C_0 数值则呈现相对平稳状态。这一频率依赖性表明, HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料在不同频段内的磁损耗机制具有差异。在低频范围(2-6 GHz)内, C_0 值的急剧下降主要由材料的自然共振现象引起,这种现象使得材料在特定频率下的磁损耗显著增加;而在高频范围(10-18 GHz)内, C_0 值的稳定则表明涡流损耗主导了磁损耗过程。值得注意的是,在 6-10 GHz 的中频范围内, C_0 值表现出小幅波动,这表明自然共振与涡流损耗之间可能存在协同效应。该材料通过多重频段的磁耗散效应,特别是自然共振与涡流损耗的协同效应,显著提升了复合材料的电磁波吸收能力。

图 4-11 (b)为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的衰减系数曲线。如图 4-11 (b)所示, HCCs/NiBall/NiFlower-3 的衰减系数值最大,表明该复合材料对微波的衰减能力最强。衰减系数的增大通常意味着材料能有效地吸收和消耗微波能量。然而,尽管衰减系数较大的材料通常表现出较强的衰减能力,良好的阻抗匹配性同样是高效微波吸收材料不可或缺的特性。材料的衰减系数较大并不一定意味着其反射损耗强度较高^[149]。因此,在评价微波吸收性能时,除了衰减系数外,还需要考虑材料的阻抗匹配特性。只有在阻抗匹配良好的情况下,材料才能最大程度地吸收电磁波,从而提高微波吸收效率。

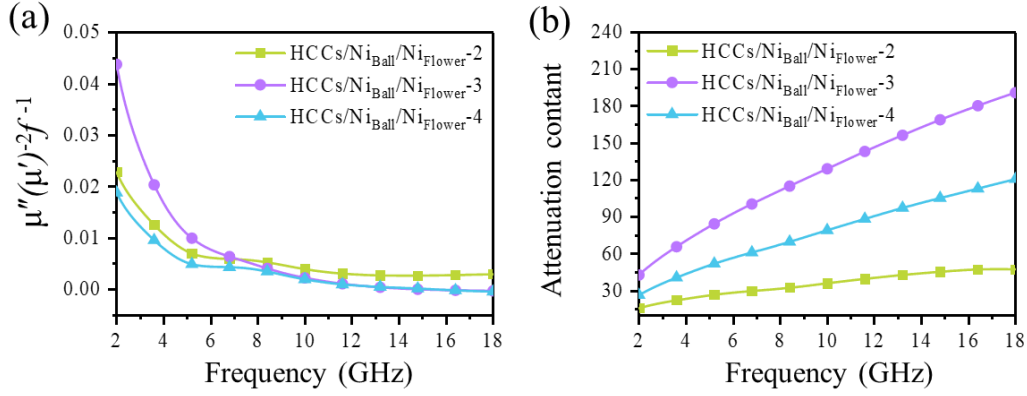


图 4-11 不同镍离子浓度下 HCCs/NiBall/NiFlower 的(a) 涡流损耗图; (b) 衰减系数图

图 4-12 为 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的阻抗匹配图。从图 4-12 (b)可以看出, HCCs/NiBall/NiFlower-3 在不同镍离子浓度条件下表现出更为理想的阻抗匹配特性。具体而言, HCCs/NiBall/NiFlower-3 在阻抗匹配值接近 1 的区域表现尤为突出, 且在 0.8-1.2 的阻抗匹配值范围内, 其分布亦显著宽泛。阻抗匹配值趋近于 1, 意味着材料阻抗与自由空间阻抗相近, 有效削减电磁波反射并增进其入射与吸收。相较于 HCCs/NiBall/NiFlower-2 及 HCCs/NiBall/NiFlower-4, HCCs/NiBall/NiFlower-3 展现出更为卓越的阻抗匹配性能, 进一步佐证其在微波吸收领域的潜力。结合前文所述衰减系数分析, 可确认 HCCs/NiBall/NiFlower-3 复合材料在微波吸收性能上具备显著优势。衰减系数的提升表明该材料能有效衰减并吸收微波能量, 而优良的阻抗匹配则确保更多电磁波得以进入材料内部, 从而提升其整体微波吸收效能。通过优化镍离子浓度, 对 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料的阻抗匹配特性进行优化调控, 可显著提升其微波吸收效能, 尤其是在镍离子浓度为 3 mmol 的情况下, 阻抗匹配和微波吸收能力均表现出显著的优势。

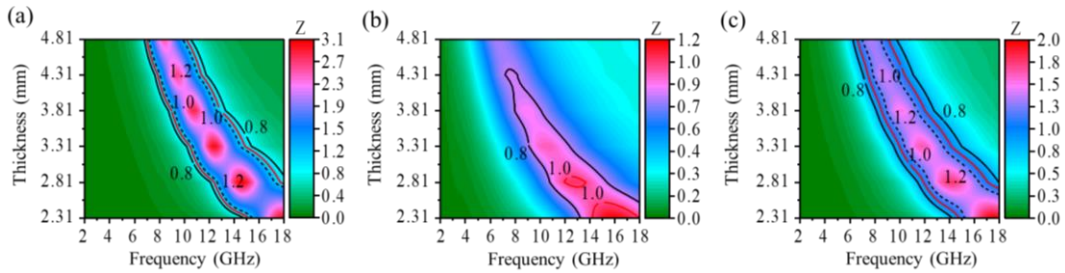


图 4-12 HCCs/NiBall/NiFlower 的阻抗匹配图: (a) HCCs/NiBall/NiFlower-2; (b) HCCs/NiBall/NiFlower-3; (c) HCCs/NiBall/NiFlower-4

在微波吸波材料的研究中, $\lambda/4$ 波长匹配模型是一种重要的理论模型, 能够帮助理解和优化材料的吸波性能。该模型揭示了材料的厚度与其吸波特性之间的

关系，尤其是在频段范围内的反射损耗特性。图 4-13 为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的 $\lambda/4$ 波长匹配图。从图 4-13 (a)中可以看到，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2 未能符合 $\lambda/4$ 波长匹配模型，这可能是因为 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2 中二面角结构较少导致。相比之下，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 与 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 更符合 $\lambda/4$ 波长匹配模型，其反射损耗峰值随材料厚度增加而朝低频方向偏移(图 4-13 (b-c))。此变化揭示了当镍离子浓度提升时，通过调整复合材料厚度可有效优化其微波吸收性能。特别是在镍离子浓度为 3 mmol 与 4 mmol 条件下，材料厚度的调控能大幅提升微波吸收效能。此外， $\lambda/4$ 波长匹配模型分析还指出，HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3 与 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4 内部富含反射二面角结构，这些反射二面角结构有效延长了电磁波与材料的相互作用时长，进而提升了材料的微波损耗能力。此结构特性在一定程度上阐释了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料在微波吸收性能上的卓越表现。总体而言， $\lambda/4$ 波长匹配模型与材料的阻抗匹配特性相辅相成。反射二面角结构与良好的阻抗匹配共同作用，不仅优化了电磁波的传播和反射过程，还有效提升了 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的微波吸收性能。通过调整镍离子浓度和材料厚度，能够实现更为理想的微波吸收效果，进一步验证了该复合材料在电磁波吸收领域的潜力。

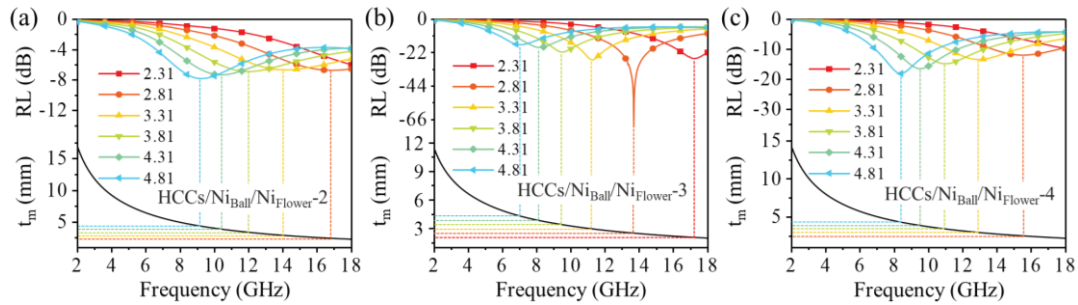


图 4-13 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 的 $\lambda/4$ 波长匹配图: (a) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-2; (b) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-3; (c) HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower}-4

4.4 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料的损耗机制总结

HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料表现出优异的微波吸收性能，这一性能的提升主要源于其独特的三维花状结构以及多种损耗机制之间的协同作用。首先，在复合材料体系中，由纳米片自组装形成的三维花状构型展现出优异的性能特征。该结构具有较高的比表面积，有效提升了电磁波与材料的相互作用界面；同时，其

紧密堆积的花状构型构建了多级次导电网络，显著优化了载流子的输运路径，从而实现了材料电导损耗性能的显著提升，能够有效增加复合材料对微波的能量吸收和转化。此外，花状结构表面纳米片之间的交错排列进一步形成了多孔结构。该多孔结构有助于改善复合材料的阻抗匹配特性，这是提升微波吸收性能的关键因素之一。材料孔隙率的增加，还能降低材料的整体密度，达到质量轻的要求。

其次在热解过程中，MOF 中的有机框架容易发生坍塌，转化为金属和多孔碳的复合物。这个过程生成的金属/多孔碳复合物具有更高的介电常数，从而提升了复合材料的介电损耗性能。介电损耗机制依赖于材料中电子极化的过程，在高频电磁波的作用下，电子的极化能力增强，进而加剧电磁波能量的耗散。与此同时，MOF 结构中的金属成分在高温热解过程中得到保留，这些金属成分能够显著提高复合材料的磁损耗性能。金属的磁性行为使得材料能够对磁场产生响应，通过磁损耗机制进一步增加材料的损耗能力。

最终，介电与磁损耗相互配合，构建出多元化的能量衰减体系，共同促进了复合材料的微波吸收性能。介电损耗提供了材料对电磁波的介质响应，而磁损耗则通过磁性效应进一步提高了能量吸收。这两种损耗机制的协同作用，使得 HCCs/Ni_{Ball}/Ni_{Flower} 复合材料在微波吸收方面展现出显著优势，特别是在多种损耗方式并存的情况下，能够实现更高效的能量转化和损耗，从而显著增强其微波吸收能力。

如图 4-14 为本文研究材料与其它研究材料的性能对比图。从图中可以明显看出，本文研究的三种吸波材料对比其它研究具有优异的吸波性能。

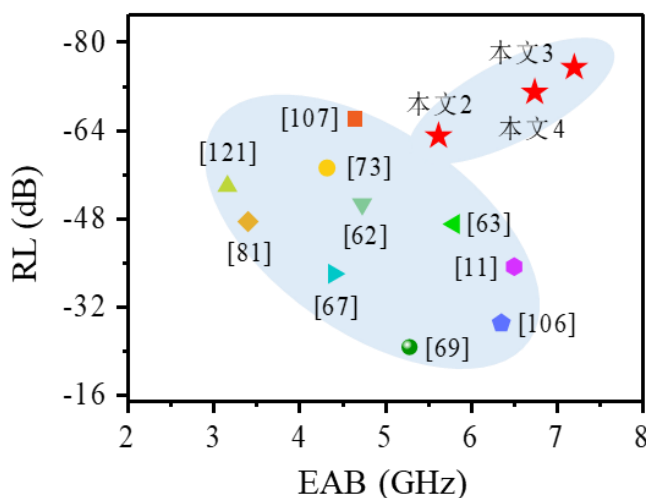


图 4-14 本文研究材料与其它研究材料的性能对比图

4.5 本章小结

本章采用溶剂热法制备出具有特殊三维花状结构的 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower}$ 复合材料,采用扫描电镜、X 射线衍射、比表面积测试及拉曼光谱等多种表征技术对复合材料的微观形貌与晶体结构进行了系统研究,并借助矢量网络分析仪对其电磁波吸收特性进行了测试分析。研究结果表明:

(1) 在不同镍离子浓度下, $\text{HCCs/NiBall/NiFlower}$ 复合材料的表面结构、石墨化程度,包括微波吸性能都有所不同。随着镍离子浓度的增加,表面的三维花状结构越来越完整,数量也有所增加,比表面积逐渐增大。但浓度过高时,不利于完整的花状结构的形成,且过量的镍离子与碳纤维之间的反应也更加剧烈,导致其石墨化程度降低。通过 BET 测试分析可得, $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-3}$ 相较于 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-2}$ 和 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-4}$ 有更大的比表面积和孔体积。具体而言, $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-2}$ 、 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-3}$ 和 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-4}$ 的比表面积分别为 134.56、181.15 和 133.84 m^2/g 。孔体积分别为 0.34、0.42 和 0.28 cm^3/g 。材料比表面积的提升增强了其与电磁波的相互作用,而复杂的多孔构造则有效改善了阻抗匹配性能,提升了微波吸收的效率。微波吸收性能方面,与 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-2}$ 和 $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-4}$ 相比, $\text{HCCs/NiBall/NiFlower-3}$ 表现出更卓越的吸波能力,在厚度为 2.81 mm 时,该样品的 $\text{RL}_{\min}$ 为 -70.88 dB。值得注意的是,最大有效吸收带宽也在此厚度下出现,达到了 6.74 GHz。涵盖了整个 $\text{K}\mu$ 波段以及 X 波段的一部分。最大有效吸收带宽和最小反射损耗峰值出现在同一厚度下,这在微波吸收材料中很少见,为高效吸波材料的构建提供了一种新的思路。

(2) 研究表明, $\text{HCCs/NiBall/NiFlower}$ 复合材料优异的微波吸收性能主要源于多机制损耗效应的协同作用。首先,其三维花状结构不仅优化了阻抗匹配特性,同时通过纳米片自组装形成的多级次结构提供了显著的比表面积优势。更为重要的是,这种独特的花状堆积方式构建了高效的导电网络,显著提升了电子迁移率,从而增强了材料的电导损耗性能。除此之外,材料表面纳米片之间的相互交错形成了一种多孔结构。这种多孔结构有助于改善材料的阻抗匹配特性,并延长入射电磁波在材料内部的传输路径,大大提高材料的微波吸效率。其次,在热解过程中 MOF 的有机框架容易发生坍塌,形成一种金属/多孔碳的复合物。此复合物的

存在增加了复合材料的介电常数，提升了复合材料的介电损耗性能。同时，金属的存在带来了优异的磁损耗，增加了复合材料的损耗机制。介电损耗与磁损耗之间的相互合作进一步提升了微波吸收性能。此项工作为碳基磁性 MOF 复合材料的合成提供了新的策略。

(3) 综上所述，通过调控镍离子浓度，可有效维持花状结构形貌的完整度，同时显著改善复合材料的介电特性，提升其介电损耗能力。这一调控策略不仅优化了材料的阻抗匹配特性，还引入了显著的磁损耗机制，从而大幅提升了复合材料的微波吸收性能。本研究为开发高性能微波吸收材料提供了一种新颖且有效的制备方法。

第5章 结论

本文以螺旋碳纤维为碳基体,通过合理的组分调节和结构设计,本研究成功制备了多种碳基复合吸波材料,并对其微波吸收特性进行了系统研究。采用多种表征技术对材料的微观形貌、元素组成及电磁特性进行了综合分析,深入探讨了材料结构与吸波性能之间的内在关联,阐明了其微波吸收机制,为新型高效吸波材料的开发提供了理论依据和技术支撑。研究取得的主要成果如下:

(1) 通过溶剂热与热分解法成功制备了 HCCs/NiBall 复合材料。镍离子浓度的调控显著影响材料表面微孔结构、石墨化程度及磁损耗性能。随着镍离子浓度的增加,材料表面的镍颗粒数量逐渐增加且出现聚集现象,石墨化程度也逐渐增加,吸波性能先上升后下降。当镍离子浓度为 0.04 mol 时,其 I_D/I_G 值为 0.88,适当的石墨化程度有助于介电常数的调控。同时, HCCs/NiBall-0.04 具有最大的比表面积和孔体积,其比表面积达到了 $142.21 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.165 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。HCCs/NiBall-0.04 在 3.31 mm 厚度下 $RL_{\min}$ 为 -62.95 dB, $EAB_{\max}$ 在厚度为 2.41 mm 时达到了 5.62 GHz。HCCs/NiBall-0.03 在 5.29 mm 厚度下, $RL_{\min}$ 达到了 -68.00 dB, $EAB_{\max}$ 为 5.98 GHz。HCCs/NiBall-0.05 在 3.95 mm 厚度下, $RL_{\min}$ 为 -60.00 dB, $EAB_{\max}$ 为 6.10 GHz。相较于 HCCs/NiBall-0.04,虽然 HCCs/NiBall-0.03 和 HCCs/NiBall-0.05 的 $RL_{\min}$ 和 $EAB_{\max}$ 更大,但其匹配厚度较厚,影响了实际应用。这种卓越的电磁波吸收性能主要源于:多孔构造改善了阻抗适配,复合界面提升了极化衰减,同时磁性与介电双重损耗机制产生协同效应。

(2) 通过水热法和碳化工艺,在上一章工作的基础上引入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)实现了镍颗粒向镍纳米片的形貌转变,构建了 HCCs/NiBall/NiSheet 复合材料,有效改善了匹配厚度较厚的问题。PVP 的加入诱导镍颗粒定向聚集形成片层结构,这些片状结构交错堆叠构成特殊的空腔结构,显著提升了比表面积与孔体积。当 PVP 含量为 2 g 时, HCCs/NiBall/NiSheet-2 具有最大的比表面积($145.1 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($0.189 \text{ cm}^3/\text{g}$)。在微波吸收性能方面, HCCs/NiBall/NiSheet-2 在 2.77 mm 厚度下 $RL_{\min}$ 为 -75.37 dB,而 $EAB_{\max}$ 达到了惊人的 7.20 GHz(2.88 mm),匹配厚度较 HCCs/NiBall-0.04 降低 16%,且吸波性能也得到了大幅度的提升。该性能的优化主要得益于空腔构造拓展了电磁波的传输距离,同时镍纳米薄片强化了磁性衰减

效应，以及 PVP 调控下优化的阻抗匹配特性。证实了对微观结构的合理调控可以改善最佳匹配厚度，提升微波吸收性能。

(3) 通过简单的溶剂热法和碳化工艺，在螺旋碳纤维表面负载三维花状镍 MOF，成功制备了 HCCs/NiBall/NiFlower 复合材料，探讨了镍离子浓度对其微观形貌及吸波性能的影响。镍离子浓度能够调控三维花状结构的完整性，当镍离子浓度为 3 mmol 时，花状结构最完整比表面积最大达到了 $181.15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，且花瓣状结构的层叠组装构建了独特的电荷传输通道，显著提升了材料的电导特性。同时 MOF 热解生成的金属/多孔碳复合物强化了介电损耗。HCCs/NiBall/NiFlower-3 在 2.81 mm 厚度下 $RL_{\min}$ 为 -70.88 dB， $EAB_{\max}$ 达 6.74 GHz，覆盖了整个 K μ 与 X 波段的一部分。值得注意的是，HCCs/NiBall/NiFlower-3 的 $RL_{\min}$ 和 $EAB_{\max}$ 出现在同一厚度下。这种优异的性能来源于三维花状结构的多重反射效应、MOF 衍生复合物的介电-磁协同损耗，以及高比表面积提供的极化位点。

综上所述，本研究通过螺旋碳纤维基体的结构设计、磁性组分形貌调控及 MOF 衍生策略，实现了微波吸收材料轻量化、薄型化与宽频化的目标，为高性能碳基吸波剂的开发提供了理论支撑与实验依据。

参考文献

- [1] Zhang S, Zhang S, Zhu P, etc. Recent achievements and performance of nanomaterials in microwave absorption and electromagnetic shielding[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 335: 103336.
- [2] Jian S, Wu X, Yu H, etc. Enhancing strategies of MOFs-derived materials for microwave absorption: review and perspective[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2025, 338: 103412.
- [3] Zhao Z, Qing Y, Kong L, etc. Advancements in Microwave Absorption Motivated by Interdisciplinary Research[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(4): 2304182.
- [4] Sun Z, Guo Z, Tian S, etc. Nanostructured Carbon-Based Composites for Microwave Absorption: A Review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(20): 18632-18644.
- [5] Ding C, Shao C, Wu S, etc. A review of 1D carbon-based materials assembly design for lightweight microwave absorption[J]. *Carbon*, 2023, 213: 118279.
- [6] Wu F, Hu P, Hu F, etc. Multifunctional MXene/C Aerogels for Enhanced Microwave Absorption and Thermal Insulation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 194.
- [7] Li J, Chen S, Fan R, etc. Structural engineering on carbon materials for microwave absorption: From micro to macro to meta[J]. *Carbon*, 2024, 224: 119058.
- [8] Li Z xuan, Wu X, Jiang B, etc. A review of high thermal conductivity carbon-based materials for microwave absorption materials[J]. *New Carbon Materials*, 2025, 40(1): 111-130.
- [9] Xuan C T A, Tho P T, Xuan N D, etc. Microwave absorption properties for composites of CoFe_2O_4 /carbonaceous-based materials: A comprehensive review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 990: 174429.
- [10] Huang L, Duan Y, Shi Y, etc. Chiral Asymmetric Polarizations Generated by Bioinspired Helical Carbon Fibers to Induce Broadband Microwave Absorption

- p and Multispectral Photonic Manipulation[J].
- Advanced Optical Materials*
- , 2022, 10(11): 2200249.
- [11] Sun C, Zhang H, Zuo X, etc. Integration of carbon microsheets and helical carbon nanocoils for efficient microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155630.
- [12] 郑好. 生物质衍生多孔碳复合材料的制备及在微波吸收领域内的应用[D]. 西安: 西北工业大学, 2024.
- [13] Deng J, Bai Z, Zhao B, etc. Opportunities and challenges in microwave absorption of nickel-carbon composites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(37): 20795-20834.
- [14] Zhao B, Li Y, Zeng Q, etc. Growth of magnetic metals on carbon microspheres with synergetic dissipation abilities to broaden microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 107: 100-110.
- [15] Du Y. Advances in Carbon-Based Microwave Absorbing Materials[J]. *Materials*, 2022, 15(4): 1359.
- [16] Liu S, Wang J, Zhang B, etc. Transformation of traditional carbon fibers from microwaves reflection to efficient absorption via carbon fiber microstructure modulation[J]. *Carbon*, 2024, 219: 118802.
- [17] Yuan X, Wan L, Fu R, etc. In-situ construction of CNTs/laterite composites for enhanced microwave absorption[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 140: 110490.
- [18] Yu W, Shao G. Morphology engineering of defective graphene for microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 680-687.
- [19] Pang X, Ye L, Li X, etc. Magnetic core-shell structure in-situ encapsulated in bamboo-derived carbon skeleton for efficient microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161510.
- [20] Du H, Zhang Q, Zhao B, etc. Novel hierarchical structure of MoS₂/TiO₂/Ti₃C₂T_x composites for dramatically enhanced electromagnetic absorbing properties[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(5): 1042-1051.
- [21] Du J, Li T, Xu Z, etc. Structure-Activity Relationship in Microstructure Design

- hr/>
- for Electromagnetic Wave Absorption Applications[J]. *Small Structures*, 2023, 4(11): 2300152.
- [22] Song Q, Ye F, Kong L, etc. Graphene and MXene Nanomaterials: Toward High-Performance Electromagnetic Wave Absorption in Gigahertz Band Range[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2000475.
- [23] Zhang X, Tian X, Wu N, etc. Metal-organic frameworks with fine-tuned interlayer spacing for microwave absorption[J]. *Science Advances*, 2024, 10(11): ead16498.
- [24] 王瑞丽. 碳基复合材料的制备及其微波吸收性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [25] Wang X, Zhu H, Cao B, etc. Hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}@\text{C}$ nanocubes for broadband microwave absorption spanning low-and high-frequency bands[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151552.
- [26] Wu Z, Tan X, Wang J, etc. MXene Hollow Spheres Supported by a C-Co Exoskeleton Grow MWCNTs for Efficient Microwave Absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 107.
- [27] Zhao R, Gao T, Li Y, etc. Highly anisotropic Fe_3C microflakes constructed by solid-state phase transformation for efficient microwave absorption[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 1497.
- [28] Guo Q, Chen S, Li H, etc. Non-iridescent magnetite photonic crystal films and pigments with enhanced magnetic coupling effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150969.
- [29] Wang X, Pan F, Xiang Z, etc. Magnetic vortex core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanorings with enhanced microwave absorption performance[J]. *Carbon*, 2020, 157: 130-139.
- [30] Wang B, Wu Q, Fu Y, etc. A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 86: 91-109.
- [31] Qiao J, Song Q, Zhang X, etc. Enhancing Interface Connectivity for Multifunctional Magnetic Carbon Aerogels: An In Situ Growth Strategy of Metal-

- Organic Frameworks on Cellulose Nanofibrils[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(19): 2400403.
- [32] Houbi A, Aldashevich Z A, Atassi Y, etc. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 529: 167839.
- [33] He J, Shan D Y, Ling J, etc. Application of Biomass-Derived Carbon/Flaky Carbonyl Iron Composite for Lightweight and Broadband Microwave Absorption Coating[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51: 7134-7142.
- [34] Han Y, Han M, Zhao T, etc. Design of morphology-controlled cobalt-based spinel oxides for efficient X-band microwave absorption[J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 172: 112670.
- [35] Fu H, Guo Y, Yu J, etc. Tuning the shell thickness of core-shell $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ nanoparticles to promote microwave absorption[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(2): 957-962.
- [36] Zeng X, Cheng X, Yu R, etc. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers[J]. *Carbon*, 2020, 168: 606-623.
- [37] Zhang X, Wang H, Hu R, etc. Novel solvothermal preparation and enhanced microwave absorption properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene modified by in situ coated Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 383-391.
- [38] Li B, Tian H, Li L, etc. Graphene-Assisted Assembly of Electrically and Magnetically Conductive Ceramic Nanofibrous Aerogels Enable Multifunctionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(22): 2314653.
- [39] Qu N, Xu G, Liu Y, etc. Multi-Scale Design of Metal-Organic Framework Metamaterials for Broad-Band Microwave Absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024: 2402923.
- [40] Zhang F, Li N, Shi J, etc. Cation Bimetallic MOF Anchored Carbon Fiber for Highly Efficient Microwave Absorption[J]. *Small*, 2024, 20(32): 2312135.
- [41] Miao P, Qu N, Chen W, etc. A two-dimensional semiconductive Cu-S metal-organic framework for broadband microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140445.

-
- [42] Wu Y, Tan S, Zhao Y, etc. Broadband multispectral compatible absorbers for radar, infrared and visible stealth application[J]. Progress in Materials Science, 2023, 135: 101088.
 - [43] Zhu T G, Sun Y, Wang Y J, etc. A MOF-driven porous iron with high dielectric loss and excellent microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 6843-6854.
 - [44] Cui Y, Yang K, Lyu Y, etc. Hollow nitrogen-doped carbon nanofibers filled with MnO₂ nanoparticles/nanosheets as high-performance microwave absorbing materials[J]. Carbon, 2022, 196: 49-58.
 - [45] Luo J, Feng M, Dai Z, etc. MoS₂ wrapped MOF-derived N-doped carbon nanocomposite with wideband electromagnetic wave absorption[J]. Nano Research, 2022, 15(7): 5781-5789.
 - [46] Lv H, Wu C, Qin F, etc. Extra-wide bandwidth via complementary exchange resonance and dielectric polarization of sandwiched FeNi@SnO nanosheets for electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 90: 1-8.
 - [47] Liu G, Tu J, Wu C, etc. High-Yield Two-Dimensional Metal-Organic Framework Derivatives for Wideband Electromagnetic Wave Absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 20459-20466.
 - [48] Panahi-Sarmad M, Samsami S, Ghaffarkhah A, etc. MOF-Based Electromagnetic Shields Multiscale Design: Nanoscale Chemistry, Microscale Assembly, and Macroscale Manufacturing[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(43): 2304473.
 - [49] Yang X, Fan B, Tang X, etc. Interface modulation of chiral PPy/Fe₃O₄ planar microhelixes to achieve electric/magnetic-coupling and wide-band microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132747.
 - [50] Zhang Y, Zhang L, Zhou B, etc. Microwave absorption and thermal conductivity properties in NPC@MoSe₂/PDMS composites[J]. Carbon, 2023, 209: 117997.
 - [51] Wu L, Liu J, Liu X, etc. Microwave-Absorbing Foams with Adjustable Absorption Frequency and Structural Coloration[J]. Nano Letters, 2024, 24(11): 76

3369-3377.

- [52] Jia H, Duan Y, Chen W, etc. Multi-dimensional nano-microstructures design of MOF-derived CoSe₂@N-C composites toward excellent microwave absorption[J]. *Materials Today Physics*, 2024, 43: 101415.
- [53] Liu R, Du G, Liao B, etc. Simultaneous dual pyrolysis synthesis of heterostructured FeCo/C porous hollow microspheres for highly efficient microwave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(3): 1547-1559.
- [54] Han X, Qiao L, Peng P, etc. Nickel Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon Nanotubes for Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 2593-2604.
- [55] Shen X, Ran K, Zheng B, etc. Structure engineering of 3D interconnect graphene nanocapsules for microwave absorption[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110863.
- [56] Qamar T H, Ma L, Hassan S U, etc. Facile synthesis of eco-friendly mango peel-derived porous carbon for optimizing microwave absorption[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(6): 065048.
- [57] Shen Y, Zhang F, Song P, etc. Design and synthesis of magnetic porous carbon nanofibers with excellent microwave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163971.
- [58] Zhang H, Zhao Y, Yuan M, etc. Construction of chiral magnetic structure with enhancement in magnetic coupling for efficient Low-Frequency microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152692.
- [59] Wu P, Chen T, Liu C, etc. Confinement engineering to enhance broadband microwave absorption of hierarchically magnetic carbon tubular composite[J]. *Carbon*, 2023, 214: 118353.
- [60] Lan M, Jia X, Tian R, etc. Advancing multifunctional thermal management with multistate graphene/CNTs conjugated hybrids[J]. *Carbon*, 2024, 219: 118850.
- [61] Zeng Z, Wang G, Wolan B F, etc. Printable Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Film with Outstanding Thermal Conductivity and Electromagnetic

- Interference Shielding Performance[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 179.
- [62] Luo X, Xie H, Cao J, etc. Enhanced microwave absorption performance of Fe_3Al flakes by optimizing the carbon nanotube coatings[J]. RSC Advances, 2024, 14(15): 10687-10696.
- [63] Liu D, Yang L, Wang F, etc. Hierarchical carbon nanotubes@Ni/C foams for high-performance microwave absorption[J]. Carbon, 2022, 196: 867-876.
- [64] Wang Z, Zhao G L. Microwave Absorption Properties of Carbon Nanotubes-Epoxy Composites in a Frequency Range of 2-20 GHz[J]. Open Journal of Composite Materials, 2013, 3(2): 17-23.
- [65] Dai B, Li J, Liu X, etc. Multiple synergistic losses in the absorption of electromagnetic waves by three-dimensional cross-linked carbon fiber[J]. Carbon, 2022, 195: 308-318.
- [66] Ma M, Liao Z, Su X, etc. Magnetic CoNi alloy particles embedded N-doped carbon fibers with polypyrrole for excellent electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 2203-2212.
- [67] Gao X, Wang X, Cai J, etc. CNT cluster arrays grown on carbon fiber for excellent green EMI shielding and microwave absorbing[J]. Carbon, 2023, 211: 118083.
- [68] Benzerger R, Badard M, Méjean C, etc. Carbon Fibers Loaded Composites for Microwave Absorbing Application: Effect of Fiber Length and Dispersion Process on Dielectric Properties[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(5): 2999-3008.
- [69] Guo R, Su D, Chen F, etc. Hollow Beaded $\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}$ -Doped Carbon Fibers toward Broadband Microwave Absorption[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(2): 3084-3094.
- [70] Saha S, Chakraborty T, Saha A, etc. A multi-layer design of hexaferrite decorated graphene derivatives incorporated PVDF nanocomposite films; understanding the role of GO/rGO for outstanding electromagnetic wave absorption at microwave frequencies[J]. Carbon, 2024, 220: 118829.
- [71] Meng F, Wang H, Huang F, etc. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective[J]. Composites Part B: Engineering, 2018,

137: 260-277.

- [72] Liu Z, Wang B, Wei S, etc. Novel preparation of FeCo alloy/graphene foam composites for efficient microwave absorption[J]. Carbon, 2023, 215: 118452.
- [73] Mou P, Wan G, Wu L, etc. Optimizing impedance matching and interfacial characteristics of aromatic polyimide/graphene by molecular layer deposition for heat-conducting microwave absorption[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(8): 4345-4354.
- [74] Zhou M, Xu X, Wan G, etc. Rationally tailoring interface characteristics of ZnO/amorphous carbon/graphene for heat-conduction microwave absorbers[J]. Nano Research, 2022, 15(10): 8677-8687.
- [75] Cui X J, Jiang Q R, Wang C S, etc. Encapsulating FeCo alloys by single layer graphene to enhance microwave absorption performance[J]. Materials Today Nano, 2021, 16: 100138.
- [76] Zhao H, Cheng Y, Liu W, etc. Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption[J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1): 24.
- [77] Naqvi S T A, Singh C, Godara S K. Functionalization and synthesis of biomass and its composites as renewable, lightweight and eco-efficient microwave-absorbing materials: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968: 171991.
- [78] Lei L, Wang Y, Zhang Z, etc. Transformations of Biomass, Its Derivatives, and Downstream Chemicals over Ceria Catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(15): 8788-8814.
- [79] Peymanfar R, Mirkhan A. Biomass-derived materials: Promising, affordable, capable, simple, and lightweight microwave absorbing structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136903.
- [80] Su J, Yang R, Zhang P, etc. Fe/Fe₃O₄/biomass carbon derived from agaric to achieve high-performance microwave absorption[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 129: 109386.
- [81] Wu Z, Yao C, Meng Z, etc. Biomass-Derived Crocodile Skin-Like Porous Carbon

- p>for High-Performance Microwave Absorption[J].
- Advanced Sustainable Systems*
- , 2022, 6(6): 2100454.
- [82] Ma L, Xia P, Mao M, etc. Biomass-derived mulberry porous carbon for microwave absorption[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(5): 055024.
- [83] Han G, Qi F, Sun Y, etc. Biomass derived honeycomb porous carbon combined with metal oxide for broadband microwave absorption[J]. *Composites Communications*, 2025, 55: 102303.
- [84] Meng X, Xu W, Ren X, etc. Progress and Challenges of Ferrite Matrix Microwave Absorption Materials[J]. *Materials*, 2024, 17(10): 2315.
- [85] Zhang C, Li K, Sun T, etc. Biomimetic Sea Urchin-like Nano-ferrite Structures for Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 3001-3011.
- [86] Zhou Y, Chen L Y, Jian M L, etc. Recent Research Progress of Ferrite Multielement Microwave Absorbing Composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(12): 2200526.
- [87] Zhu X, Dong Y, Pan F, etc. Covalent organic framework-derived hollow core-shell Fe/Fe₃O₄@porous carbon composites with corrosion resistance for lightweight and efficient microwave absorption[J]. *Composites Communications*, 2021, 25: 100731.
- [88] Shi X, Wu Z, Liu Z, etc. Interface engineering in the hierarchical assembly of carbon-confined Fe₃O₄ nanospheres for enhanced microwave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(16): 8807-8816.
- [89] Wu M, Rao L, Liu L, etc. Urchin-like Fe₃O₄@C hollow spheres with core-shell structure: Controllable synthesis and microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 649: 313-324.
- [90] Liu Y. Advances in magnetic nano-wave absorbing materials[J]. *Applied and Computational Engineering*, 2023, 25(1): 286-291.
- [91] Wang H, Zhang H, Zhao K, etc. Research progress on electromagnetic wave absorption based on magnetic metal oxides and their composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(3): 120.

-
- [92] Sista K S, Dwarapudi S, Kumar D, etc. Carbonyl iron powders as absorption material for microwave interference shielding: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157251.
 - [93] Yang P, Liu Y, Zhao X, etc. Electromagnetic wave absorption properties of mechanically alloyed FeCoNiCrAl high entropy alloy powders[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(4): 1128-1133.
 - [94] Shen Z, Zu Y, Chen Y, etc. Microwave absorption performance of porous carbon particles modified by nickel with different morphologies[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 137: 79-90.
 - [95] Shen Y, Wei Y, Ma J, etc. Tunable microwave absorption properties of nickel-carbon nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3313-3324.
 - [96] Wu X L, Liu K, Ding J W, etc. Construction of Ni-based alloys decorated sucrose-derived carbon hybrid towards: effective microwave absorption application[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5: 2260-2270.
 - [97] Meng X, Xu W, Ren X, etc. Progress and Challenges of Ferrite Matrix Microwave Absorption Materials[J]. *Materials*, 2024, 17(10): 2315.
 - [98] Zhao H, Wang F, Cui L, etc. Composition Optimization and Microstructure Design in MOFs-Derived Magnetic Carbon-Based Microwave Absorbers: A Review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 208.
 - [99] Mu Z, Xie P, Alshammari A S, etc. Magnetic metal-based MOF composite materials: a multidimensional regulation strategy for microwave absorption properties[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 7(5): 171.
 - [100] Liu C, Deng Y, Song W, etc. Rethinking the geography of gentrification: From a scale perspective[J]. *Geoforum*, 2021, 118: 23-29.
 - [101] Miao P, Chen J, Chen J, etc. Review and Perspective of Tailorable Metal-organic Framework for Enhancing Microwave Absorption[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(9): 1080-1098.
 - [102] Feng W X, Liu Y Y, Bi Y X, etc. Recent advancement of magnetic MOF composites in microwave absorption[J]. *Synthetic Metals*, 2023, 294: 117307.

-
- [103] Gao Z, Yang K, Zhao Z, etc. Design principles in MOF-derived electromagnetic wave absorption materials: Review and perspective[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(3): 405-427.
- [104] Ren Y, Wang X, Ma J, etc. Metal-organic framework-derived carbon-based composites for electromagnetic wave absorption: Dimension design and morphology regulation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 132: 223-251.
- [105] Gao Z, Zhang L M, Hassan T, etc. Texture Regulation of Metal-Organic Frameworks, Microwave Absorption Mechanism-Oriented Structural Optimization and Design Perspectives[J]. Advanced Science, 2022, 9(35): 2204151.
- [106] Yi P, Zhang X, Jin L, etc. Regulating pyrolysis strategy to construct CNTs-linked porous cubic Prussian blue analogue derivatives for lightweight and broadband microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132879.
- [107] Hou W, Peng K, Li S, etc. Designing flower-like MOFs-derived N-doped carbon nanotubes encapsulated magnetic NiCo composites with multi-heterointerfaces for efficient electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 646: 265-274.
- [108] Hao J, Tan L, Xu J, etc. MOF-derived Ni/N, S dual-doped graphene composites as high-performance microwave absorber[J]. Chemical Physics Letters, 2025, 864: 141915.
- [109] Ran S, Sun K, Zhao M, etc. Metal-organic framework derived carbon-based composites for high-performance microwave absorption[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 8(1): 70.
- [110] Zhang H, Zhao Y, Yuan M, etc. Construction of chiral magnetic structure with enhancement in magnetic coupling for efficient Low-Frequency microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152692.
- [111] Tang H, Jian X, Wu B, etc. Fe₃C/helical carbon nanotube hybrid: Facile synthesis and spin-induced enhancement in microwave-absorbing properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 107: 51-58.

-
- [112] Zuo X, Zhao Y, Zhang H, etc. Surface modification of helical carbon nanocoil (CNC) with *N*-doped and Co-anchored carbon layer for efficient microwave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 1894-1906.
- [113] Bi H, Kou K C, Wang Z C, etc. Low-phosphorous nickel-coated carbon microcoils: Controlling microstructure through an electroless plating process[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 6888-6893.
- [114] Li X, Yu L, Yu L, etc. Chiral polyaniline with superhelical structures for enhancement in microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 745-755.
- [115] Wang G, Gao Z, Tang S, etc. Microwave Absorption Properties of Carbon Nanocoils Coated with Highly Controlled Magnetic Materials by Atomic Layer Deposition[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 11009-11017.
- [116] Bajpai V, Dai L, Ohashi T. Large-Scale Synthesis of Perpendicularly Aligned Helical Carbon Nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(16): 5070-5071.
- [117] Yang Y, Zhang J Q, Zou W J, etc. Self-Assembled 3D Helical Hollow Superstructures with Enhanced Microwave Absorption Properties[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(3): 1700591.
- [118] Wang W, Saeed A, He J, etc. Bio-inspired porous helical carbon fibers with ultrahigh specific surface area for super-efficient removal of sulfamethoxazole from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 578: 304-314.
- [119] Zhu S Y, Wang Z J, Liu X L, etc. Facile synthesis of porous helical activated carbon fibers from waste tea and their electrochemical energy storage[J]. Ionics, 2022, 28: 1129-1141.
- [120] 曹奇益, 刘兴龙, 祝淑媛, 等. 多孔螺旋碳纤维低成本制备和增强吸波性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 2021, 36(2): 8-18.
- [121] 刘兴龙. 螺旋碳线圈基吸波材料的设计与性能研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [122] Wang L, Zhang J, Wang T, etc. A facile and large-scale route to prepare nitrogen/oxygen (N/O) co-doped two-dimensional carbon nanomesh with

- p>excellent microwave absorption properties[J].
- Journal of Colloid and Interface Science*
- , 2024, 655: 546-554.
- [123] Zhao H, Zhu Z, Xiong C, etc. The influence of different Ni contents on the radar absorbing properties of FeNi nano powders[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(20): 16413-16418.
- [124] Ye W, Wang S, Zhou Z, etc. Defect introduction and interfacial strategies for enhancing microwave absorption in carbon-based materials[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 680: 161428.
- [125] Liang J, Wei Z, Zhang X, etc. Lightweight cementite/Fe anchored in nitrogen-doped carbon with tunable dielectric/magnetic loss and low filler loading achieving high-efficiency microwave absorption[J]. *Carbon*, 2023, 210: 118080.
- [126] Huang B, Yue J, Wei Y, etc. Enhanced microwave absorption properties of carbon nanofibers functionalized by FeCo coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 98-105.
- [127] Wang B, Zhang C, Mu C, etc. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of NiCo₂ nanoparticles interspersed with carbon nanotubes[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 471: 185-191.
- [128] Wu Z, Guo X, Meng Z, etc. Nickel/porous carbon derived from rice husk with high microwave absorption performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 925: 166732.
- [129] Wei Y P, Zhang M, Li C Z, etc. Tunable microwave absorption properties of Ni particles/carbon composites by calcination temperature[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59: 6820-6834.
- [130] Bai H T, Yin P F, Zhang L M, etc. Influence of pyrolysis temperature on the low-frequency microwave absorption properties of carbon encapsulated nickel/nickel oxide composites[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127: 875.
- [131] Ying T, Zhang J, Liu X, etc. Corncob-derived hierarchical porous carbon/Ni composites for microwave absorbing application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 849: 156662.
- [132] Zhao L Q, Zhuang Q X, Hu G X, etc. Ni/Porous Carbon-Based Composite

- Derived from Poplar Wood with Ultrabroad Band Microwave Absorption Performance[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2024, 13(2): 021004.
- [133] Bala M, Shivling V D, Tyagi S. Tailoring the characteristics of nickel ferrite based composite for tuning the microwave absorption performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 312: 128630.
- [134] Huang X, Wang Y, Lou Z, etc. Porous, magnetic carbon derived from bamboo for microwave absorption[J]. Carbon, 2023, 209: 118005.
- [135] Xu J, Liu M J, Zhang X C, etc. Atomically dispersed cobalt anchored on N-doped graphene aerogels for efficient electromagnetic wave absorption with an ultralow filler ratio[J]. Applied Physics Reviews, 2022, 9(1): 011402.
- [136] Wu P, Chen T, Liu C, etc. Confinement engineering to enhance broadband microwave absorption of hierarchically magnetic carbon tubular composite[J]. Carbon, 2023, 214: 118353.
- [137] Ren Y, Zhang Y, Zheng Q, etc. Integrating large specific surface area and tunable magnetic loss in Fe@C composites for lightweight and high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. Carbon, 2023, 206: 226-236.
- [138] Li M, Zhang Y, Chen Z, etc. A simple co-doping strategy to synthesis of Ni@B/N carbon nanotubes with broadband and low-frequency electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149151.
- [139] Zheng Z, Chen Y, Liu H, etc. Facile fabrication of NiFe₂O₄-FeNi/C heterointerface composites with balanced magnetic-dielectric loss for boosting electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148224.
- [140] Shen Z, Zu Y, Chen Y, etc. Microwave absorption performance of porous carbon particles modified by nickel with different morphologies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 137: 79-90.
- [141] Qiao M, Lei X, Ma Y, etc. Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell Fe₃O₄@MnO₂ composite microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2016,

304: 552-562.

- [142] Zhang Y X, Xu L H, Wang J H, etc. Bagasse-based porous flower-like MoS₂/carbon composites for efficient microwave absorption[J]. Carbon Letters, 2024, 35: 145-160.
- [143] Han X Y, Zhang S Y, Qiao L, etc. ZIF-Derived Co Nanoparticles Embedded in Pumpkin Seedlike, Hollow N-Doped Carbon Structures for Efficient Microwave Absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(5): 5414-5425.
- [144] Shan X ya, Zhou X hai, Cui W qi, etc. Magnetic Ni Nanosheets on Porous Carbon Nanofibers for Enhanced Microwave Absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(18): 22177-22188.
- [145] Qiu Y, Yang H, Cheng Y, etc. MOFs derived flower-like nickel and carbon composites with controllable structure toward efficient microwave absorption[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 154: 106772.
- [146] Masoudpanah S M. PVP-assisted hydrothermal synthesis of rod-like NiCo₂O₄ powders as high-performance microwave absorbers[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 3264-3274.
- [147] Zhu T, Chang S, Song Y F, etc. PVP-encapsulated CoFe₂O₄/rGO composites with controllable electromagnetic wave absorption performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 755-766.
- [148] Li Z, Liu X, Liu X. Enhanced microwave absorption performances of onion-like carbon coated FeNiCoCuTi high-entropy alloys nanocapsules[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 920: 165960.
- [149] Zeng X, Jiang G, Zhu L, etc. Fe₃O₄ Nanoflower-Carbon Nanotube Composites for Microwave Shielding[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(9): 5475-5482.
- [150] Hassan S U, Hou L Z, Kuang D T, etc. Carbon based Composite Materials for Microwave Absorption in Low Frequency S and C Band: A Review[J]. ChemNanoMat, 2024, 10(12): e202400406.
- [151] Zhang Z W, Cai Z H, Wang Z Y, etc. A Review on Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon-Based Novel Microwave Absorption Materials[J]. Nano-

- Micro Letters, 2021, 13(1): 56.
- [152] Yan J, Zhao X, Chen W, etc. Zn-MOF-derived hierarchical carbon nanorods superstructures with tunable microwave absorption properties[J]. Materials Research Bulletin, 2024, 171: 112622.
- [153] Ma Q, Qiang R, Shao Y, etc. MOF-derived Co-C composites with 3D star structure for enhanced microwave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 651: 106-116.
- [154] Liu Y, He X, Wang Y, etc. Controlled Synthesis of MOF-Derived Nano-Microstructure toward Lightweight and Wideband Microwave Absorption[J]. Small, 2023, 19(45): 2302633.
- [155] Chen B, Yun J, Zhao Y, etc. Constructing multiple heterogeneous interfaces in porous bimetallic FeNi₃/C and CoNi/C flowers towards brilliant electromagnetic wave absorption performance[J]. Carbon, 2023, 212: 118108.
- [156] Han L Y, Yang H B, Lin Y, etc. MOF-derived flower-like CoFe@C composites for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. Ceramics International, 2024, 50(1): 1341-1350.
- [157] Feng S, Wang H, Ma J, etc. Fabrication of hollow Ni/NiO/C/MnO₂@polypyrrole core-shell structures for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 275: 111344.

攻读硕士学位期间的科研成果

- [1] 马忠云, 陈浩, 李艺佳, 李鑫柯, 郑梦伟, 秦海波, 王志俊, 陶锋*, 珊瑚状 Co-MOF/螺旋碳线圈复合材料的吸波性能研究[J]. 安徽工程大学学报. (已录用)
- [2] Zhijun Wang, Yijia Li, **Zhongyun Ma**, Hao Liu, Hao Chen, Peng He, Qi Liu, Feng Tao, Enhancing luminescence in bio-cellulose derived carbon microcoils through europium incorporation: A pathway to high-performance UV luminophores, *Industrial Crops and Products*, 2024, 222(4): 119959.
- [3] Zhijun Wang, Hao Chen, Zhiqing Wu, Yijia Li, Hao Liu, **Zhongyun Ma**, Peng He, Qi Liu, Feng Tao* Bio-carbon coil aerogels from tea waste: A sustainable solution for efficient oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127006.

致谢

总觉得来日方长，却不知岁月清浅，时节如流。三载悠悠，研途漫漫，始于桑落，别于荷月，提笔谢辞，落笔为终。不知不觉写到论文最后一章，意味着研究生生涯进入尾声，感慨良多。

落其实者思其树，学其成时念吾师。首先感谢我的导师陶锋教授和王志俊副教授，从论文开题到定稿以来给予我耐心的指导和帮助，细致地检查论文并且提出宝贵的修改意见，给予了我极大的包容。跟随老师科研学习的三年中，我在学习、工作和为人处世方面受益良多。在科研遇到困难挫折时，老师会积极开导鼓励我，与我共同探讨科研问题，指引我前行。在此，诚挚感谢陶老师和王老师的谆谆教诲，致以崇高的敬意，心存感激。

其次，向课题组的师兄妹们表示感谢，平日里的互帮互助，是我求学期间弥足珍贵的财富。在此对师兄刘兴龙、吴智清、王伟豪、曹若昭、刘浩、张广源、郑梦伟、李鑫柯，以及同门陈浩、李艺佳表示真诚的感谢。感谢室友邓文龙、张昊和金天，他们在生活上的包容与关心，让我拥有了美好的宿舍生活，愿我们都能既有前程可奔赴，亦有岁月可回首。感谢我的父母，不辞辛苦的养育我，尊重我求学道路上的每一个决定，让我可以无所顾忌的追求自己想要的生活。

另外，我要深深感谢朱莹莹的陪伴。所爱隔山海，山海皆可平，读研的这几年，你给予了我无数的鼓励和支持，也给予了我坚定的信心和强大的动力，谢谢你出现在我的人生中，让我对未来充满信心。愿我们继续携手向前，共同探索未来的道路，相互扶持，共同成长。

最后，向参加论文评阅、答辩及提出宝贵意见的专家、老师们致以衷心的感谢！