第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200606

综 合 评 述

分级多孔碳复合吸波材料研究进展

武志红[1]，蒙真真[1]，邓 悦[1,2]，王 耀[1]，刘新伟[1]，王宇斌[3]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；
2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司，先进耐火材料国家重点实验室，河南 洛阳 471039；
3. 西安建筑科技大学资源工程学院，西安 710055)

摘 要：包含大量不同孔径且相互交错贯通孔的分级多孔碳具有低密度、高比表面积以及高介电性能的特点，在电磁波吸收方面具有极大的潜力。综述了分级多孔碳材料的来源、结构、组成及特点，总结了分级多孔碳作为吸波材料的研究进展，并对其未来的发展进行了展望。

关键词：分级多孔碳；生物质；吸波材料
中图分类号：TM25 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)06–1125–10
网络出版时间：2021–04–02

Research Progress on Hierarchical Porous Carbon Composite Absorbing Materials

WU Zhihong[1], *MENG Zhenzhen*[1], *DENG Yue*[1,2], *WANG Yao*[1], *LIU Xinwei*[1], *WANG Yubin*[3]
(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. State Key Laboratory of Advance Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd Luoyang 471039, Henan, China; 3. School of Resources Engineering, Xi' an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Hierarchical porous carbon with massive pores and intersections has a great potential in microwave absorption due to the low density, high specific surface area and high dielectric properties. This review represented the source, structure, composition and characteristics of hierarchical porous carbon materials. The research progress on hierarchical porous carbon as a wave absorbing material was summarized, and its future development was prospected.

Keywords: hierarchical porous carbon; biomass; absorbing material

随着现代科技的不断发展和进步，电磁波技术已经被广泛用于通讯、医疗、生活等各个方面。利用电磁波工作的设备(如手机、核磁共振、电脑、导航仪等)为生产、生活提供便利的同时，也带来了严重的电磁污染，对设备精度、环境和人体健康都造成了较大的危害[1–4]。因此，治理电磁污染问题，研究能够吸收或削弱电磁波的吸波材料，对于防止电磁污染和保护人们的身体健康具有重要意义[5]。

吸波材料可将入射的电磁波能量进行有效的吸收、转化、衰减或者干涉相消，使反射波的能量和强度减弱[6–8]。在类型众多的吸波材料中，碳材料因其来源多、制备工艺简单、密度低、电导率高、稳定性良好、介电性能优异等优点，深受吸波材料研究者的青睐[9–10]。然而，具有高介电常数和低磁导率的碳材料阻抗匹配困难，且大多需要严格的制备条件；此外，单一的碳材料因吸收频带较窄，几乎没有磁损耗，限制了其吸波性能的发挥[11]，很难制备更为轻薄的吸收体。因此，对碳材料进行适当的

收稿日期：2020–08–16。 修订日期：2020–10–18。
基金项目：国家自然科学基金(51974218)；先进耐火材料国家重点实验室开放基金(SKLAR201905)；西安建筑科技大学基础研究基金(JC1496)。
第一作者：武志红(1974—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–08–16. **Revised date:** 2020–10–18.
First author: WU Zhihong (1974–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhihong@xauat.edu.cn

粒子掺杂处理和结构设计优化，以提高其吸波性能是当前吸波材料领域研究的热点。多孔结构材料因密度低，质量轻，同时可促进对电磁波的高效吸收，引起了广泛关注[12]。研究表明，多孔结构可使电磁波在孔道内发生多次反射，增加电磁波与吸收介质的接触几率，加快电磁波衰减；适当的孔隙率也会为电磁波入射材料提供通道，有利于电磁波与吸收剂之间的阻抗匹配；孔隙的存在还可以降低吸收体的密度，实现轻质吸收剂的制备和应用。设计具有特定孔径分布的多孔结构，有望获得轻质、强吸收、宽频带的高效吸波材料[13–15]。

多孔碳材料具有高比表面积和导电性、可调节的孔结构和良好的化学稳定性，在吸波材料的研究中具有显著的优势[16]。分级多孔碳是指孔径大小不同的多孔碳材料，不同尺寸的孔对吸波能力具有叠加效应，可提高吸波性能。多种孔径结构并存的分级多孔碳可同时满足吸波材料轻质和强吸收的要求，因此制备和研究多孔碳吸波材料是当前研究的一个重要方向。本综述总结了多孔材料吸波机理，介绍了近年来国内外分级多孔碳材料作为吸波材料的研究现状和发展趋势，对分级多孔碳吸波材料进行了分类，并对其发展前景进行了展望。

1 分级多孔材料的吸波机理

当电磁波入射到材料表面，一部分会直接发生吸收或反射，一部分会入射到材料内部，经过多次反射和吸收后，透射至另一界面或材料中去。通过上述几种作用，以实现电磁波能量的转化和损耗。对于分级多孔碳来说，提高其吸波性能主要是通过改善阻抗匹配和增强衰减两方面来实现[17]。

1.1 阻抗匹配

当电磁波由自由空间射入，接触材料表面时，良好的阻抗匹配可使电磁波最大程度、最顺利地进入材料内部。若两种介质的波阻抗差异较大，电磁波会在两相交界面处发生反射。根据传输线理论，当电磁波由波阻抗为 Z_0 的自由空间垂直射入波阻抗为 Z_{in} 的材料表面时，其界面反射率(R_L)[3]为：

$$R_L = 20\lg\left|\frac{Z_{in}-Z_0}{Z_{in}+Z_0}\right| \tag{1}$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0\mu_r}{\varepsilon_0\varepsilon_r}} \tag{2}$$

其中：μ_0 为真空磁导率；μ_r 为相对磁导率；ε_0 为真空介电常数；ε_r 为相对介电常数。

由式(1)可知：$Z_{in}–Z_0=0$ 时，界面反射率为 0，不发生反射现象，标志着电磁波能够最大程度地入射材料进行有效吸收。为了实现电磁波的零反射，要求 $\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}=1$，即相对介电常数和相对磁导率相等。但现实的材料很难实现材料的波阻抗与自由空间的波阻抗相等这一条件。因此，通过改善材料的组成与结构，减少两种介质间波阻抗的差异，减少界面反射是提高吸波性能的重要手段。

分级多孔碳材料可等效为固相碳与气相组成的两相复合材料，与纯固相碳材料相比，增加了自由空间在材料内的分布[12]，有利于减小多孔材料与空气波阻抗的差异，改善材料的阻抗匹配，更大限度地引导电磁波进入介质内部并进一步衰减。同时，分级多孔结构使得吸波材料与自由空间之间形成了良好的连通性，有利于电磁波进入吸波材料内部。

1.2 衰减能力

仅仅满足两种介质的阻抗匹配并不能最大限度地提高材料的吸波性能，同时还应该使进入材料内部的电磁波得到最大限度地衰减，这对材料的衰减能力提出了要求[18]。根据电介质理论，电磁波在材料内部的衰减量 α 为：

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c}\left[\left(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon'\right)+\sqrt{\left(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon'\right)^2+\left(\mu'\varepsilon''+\mu''\varepsilon'\right)}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

其中：μ'为复磁导率的实部；μ''为复磁导率的虚部；ε'为复介电常数的实部；ε''为复介电常数的虚部；f 为频率；c 为电磁波在真空中传播的速率。由式(3)可知：在阻抗匹配适当的前提下，ε''和 μ''越大，衰减系数越大，材料对电磁波的衰减能力越强。

分级多孔碳具有天然的孔结构，孔径和孔的形貌不同，不同孔径和不同形貌的孔形成相互连通的通道。当电磁波进入材料后，在孔洞孔壁处会发生反射、折射等现象。被反射的电磁波在损耗部分能量后会重新回到自由空间，而发生折射的电磁波会穿过孔壁进入孔洞，在孔洞中进行多次反射和能量损耗，随后穿过孔壁重复反射和损耗过程，直至未被完全损耗的电磁波进入自由空间。多孔结构增加了电磁波的衰减路径，提高了材料的衰减能力，进而提高了材料的吸波性能。同时，由于分级多孔碳内存在不同厚度和不同孔径的孔，使得不同波段的电磁波被相应吸收，从而扩大了电磁波的吸收频率范围，拓宽了吸收频带。此外，多孔结构将在介质内部产生丰富的固气边界，当电磁波在这些边界上

辐射时，大量的电荷会在碳空气界面积聚，从而产生强空间电荷极化。上述作用均能提高材料的电磁波衰减能力[19–20]。

综上，多孔结构可调节碳材料的复介电常数，改善自由空间与吸波材料间的阻抗匹配状态，尽可能保证更多的电磁波不被反射，顺利进入材料内部。在电磁场的作用下，孔结构会使入射的电磁波在材料中发生多次反射和散射，快速衰减电磁波的能量。所以，合适的多孔结构有利于改善碳材料的阻抗匹配，平衡其高电导损耗特性，进一步提高材料的吸波能力。

2　分级多孔碳吸波材料研究现状

分级多孔碳吸波材料按照碳源材料不同，可分为非生物质碳源和生物质碳源。当电磁波进入材料时，吸波介质将会与电磁波发生作用，实现能量向热能的转化，同时其特有的分级多孔结构将会对电磁波产生一定的结构损耗，进一步改善其吸波性能。

2.1　非生物质碳源分级多孔吸波材料

叔丁醇、间苯二酚、酚醛树脂、聚丙烯腈等有机物，可通过适当的处理方法，制备出具有微孔、介孔及大孔混合分布的分级多孔碳吸波材料。孔隙的形状、孔隙的均匀度等均会影响吸波性能。叔丁醇和间苯二酚制备的多孔碳，可通过调整叔丁醇和间苯二酚的比例，改变其孔隙形状，进而调整其吸波性能；酚醛树脂和二氧化硅制备的多孔碳吸波材料，孔隙度均匀，可作为有效的介质，获得足够的电损耗，实现电磁波吸收。添加磁性粒子，增强材料的磁损耗也会对材料的吸波能力产生积极的影响。以聚丙烯腈为原料的多孔碳，掺杂磁性粒子获得虫孔状复合材料，多孔结构增加了电磁波在吸收体中的传播路径，增强了电磁波与吸收体之间的介电损耗和磁损耗，提高了材料的吸波性能[21–24]。

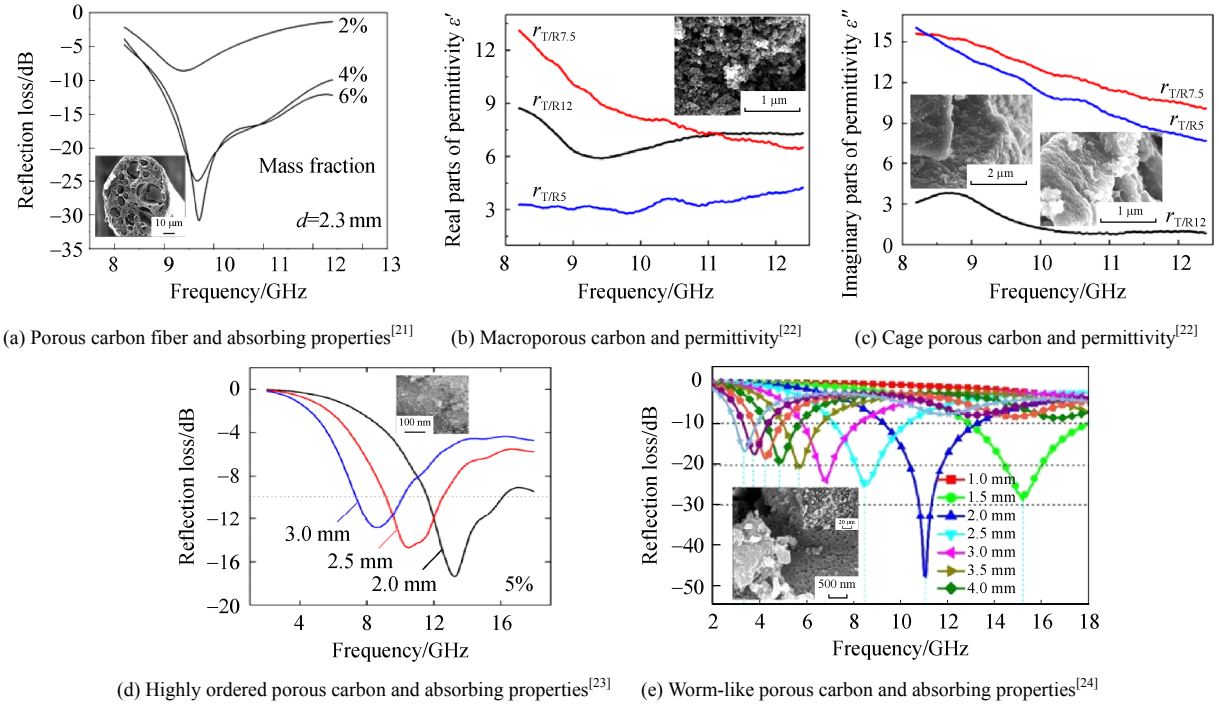
以聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯为原料，通过简单混合、碳化制备出在碳纤维中具有孔隙的多孔碳纤维材料(图 1a)。多孔碳纤维中存在大量孔，等同于电磁波的二面角，这表明每根碳纤维内部都有一个适当的空间，可使电磁波以二面角多次反射，从而增加电磁波的传输路径。多孔碳纤维具有的孔结构可对吸波性能产生积极的作用，当多孔碳的填充载荷为 6% (质量分数)时，其最小反射损耗为–31 dB[21]。以叔丁醇和间苯二酚为原料，可得到形貌和孔径可调的分级多孔碳。在几乎不影响石墨化程度条件下，通过调整叔丁醇与间苯二酚比值($r_{T/R}$)，能对孔隙形貌与孔的分布进行调整。$r_{T/R}$=12.0 时，制备出孔径分布较宽的大孔多孔碳(图 1b)；当 $r_{T/R}$ 分别为 7.5、5.0 时，可得到孔径分布都非常狭窄的介孔及大孔的分级多孔碳(图 1c)，并且介孔结构具有高度有序的特征。孔结构随着 $r_{T/R}$ 值的降低，由无序的裂隙状孔隙转变为均匀的笼状孔隙。笼状孔为电磁波的反射和散射提供了合适的自由空间，增加了电磁波在材料中的传播路径。改变分级多孔碳的孔隙形状，会增加内部孔结构的反射和多次反射，对电磁波吸收性能起关键作用[22]。以酚醛树脂和粒径为 80 nm 的二氧化硅胶体晶体为原料，通过硬模板–碳化法可制备出高度有序的分级多孔碳材料(图 1d)，其孔径在 80 nm 左右，孔隙度均匀。独特均匀的多孔结构使分级多孔碳能作为有效的介质，获得足够的电损耗，比表面积较大，有利于三维导电框架的建立，改善其吸波性能。多孔碳填充载荷为 5%时样品表现出最强的吸波能力，当匹配厚度为 2 mm 时，最小反射损耗为–17.4 dB，吸收带宽为 4.5 GHz[23]。

除单独用非生物质碳源制备吸波材料外，还可通过在碳源中添加第二相材料来进一步提高吸波材料的吸波性能。Fang 等[24]以聚丙烯腈为原料，通过掺杂磁性粒子及液相分离与热解相结合的方法，制备了孔径约为 80 nm 的虫孔状多孔碳/磁性纳米颗粒复合材料(WPC/MNPs-80)，并对 WPC/MNPs-80 的表面形貌、结构、孔隙度等进行了研究(图 1e)。WPC/MNPs-80 具有较好的电磁波吸收性能。当匹配厚度分别为 1.5 mm 和 2.0 mm 时，对应的最小反射损耗为–29.2 dB 和–47.9 dB，有效吸收带宽为 5.2 GHz 和 4.1 GHz。结果表明：WPC/MNPs-80 特有的多孔结构可大大提高电磁波在吸收体中的传播路径，提高电磁波与吸收体之间的相互作用，通过介电损耗和磁损耗增强能量损耗，进而提高材料的吸波性能。

金属有机骨架(MOFs)由金属(簇)和配体组成，具有大表面积和高孔隙率。通过调控 MOFs 的热分解条件，可得到金属或金属氧化物均匀分散的分级多孔碳复合材料。Lv 等[25]在 500 ℃直接热解钴基咪唑酯框架(ZIF-67)制得 Co-C 分级多孔复合材料。在频率为 5.8 GHz，厚度为 4 mm 时，最小反射损耗可达–35.3 dB。Wang 等[26]在氮气气氛下高温烧结 Co-MOF-74 制备了具有独特分级多孔结构的 Co-C 核壳复合材料。除了碳材料的导电损耗以及钴的磁

损耗之外，核壳结构增强了界面极化，多孔的结构又增强了电磁波在材料内的多重反射。在热分解温度为 800 ℃时，在 11.85 GHz 时的最小反射损耗为 –62.12 dB，厚度较薄(2.4 mm)，带宽在 4.1~18 GHz 之间。与传统的铁氧体相比，Co-C 核壳复合材料拥有更好的电磁波吸收能力。以 MOFs 为前驱体，与铁钴等单金属相结合，有利于合成多孔复合材料。MOFs 基分级多孔复合材料具有分散良好的纳米粒子和分级多孔的结构，吸波性能较普通磁性金属更优异。然而单一 MOFs 烧结制备的分级多孔碳往往不能满足阻抗匹配的要求，需通过掺杂其他元素或不同类金属基 MOFs 材料，利用多种损耗机制的协同作用，实现吸波性能优化。MOFs 基复合分级多孔吸波材料有望成为未来研究的重点。

非生物质碳源制备的多孔碳在材料制备过程中工艺复杂，孔洞的尺寸大小、分布也较为随机；且非生物质材料对环境有害，部分原料昂贵，难以大量生产及推广。寻找价格低廉、来源广泛、环境友好的多孔碳原材料成为探索的方向。因此，生物质分级多孔碳的研究成为吸波材料当前研究的重点。



(a) Porous carbon fiber and absorbing properties[21] (b) Macroporous carbon and permittivity[22] (c) Cage porous carbon and permittivity[22]

(d) Highly ordered porous carbon and absorbing properties[23] (e) Worm-like porous carbon and absorbing properties[24]

图 1 非生物质碳源制备分级多孔碳的形貌及反射损耗

Fig. 1 Morphology and reflection loss of hierarchical porous carbon prepared from non-biomass carbon

2.2 生物质碳源分级多孔吸波材料

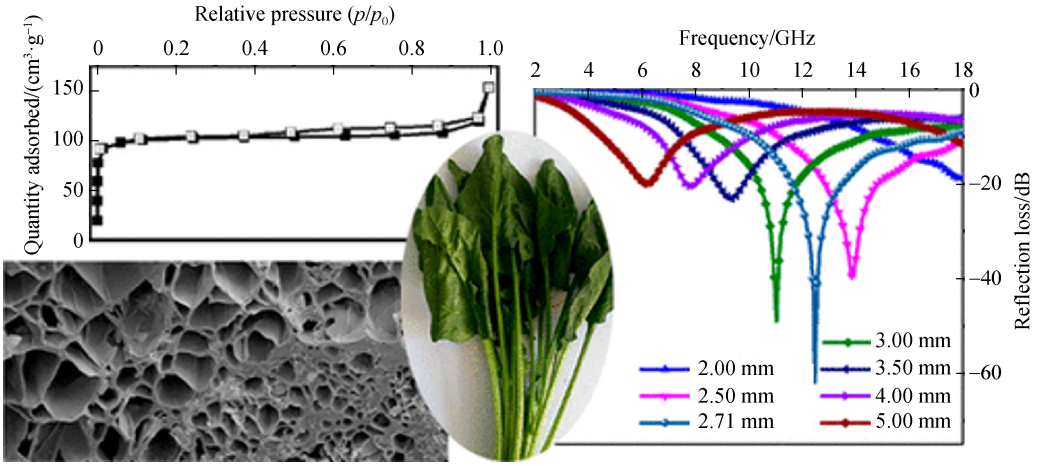
生物质碳是以糖类或含碳生物有机废弃物为原料，通过高温烧结除去材料本身含有的非碳元素制备而成的一类碳材料。利用低成本的生物质材料为原材料获得生物质碳是一种环保、有前景的方法。从结构上看，生物质材料具有运输水和离子的维管束，为多孔碳的制备提供了天然条件。同时，生物质材料包含的碱金属元素，可作为碳复合材料的原生催化材料，生物质材料碳化后可获得具有特殊孔结构的分级多孔碳材料。生物质碳材料因为具有原料广泛易获得、低成本、大比表面积，高孔隙率，性能稳定，绿色环保、环境友好等特点已成为当前吸波材料的研究热点[27–29]。

2.2.1 纯生物质多孔碳材料 直接碳化生成的生物质碳材料保留了生物质材料特有的维管束结构，为多孔碳的制备提供了天然支持，对材料的吸波性能有积极作用。原始的菠菜茎经过直接碳化、冲洗、干燥后一步碳化就可得到具有高比表面积的分级多孔碳(图 2a)[30]。碳化温度及碳材料填充量改变将会对吸波性能将产生不同影响。碳化温度为 600 ℃，菠菜茎生物质碳填充量为 30%的吸波体表现出极强的吸波能力，其最小反射损耗可达–62.2 dB，有效吸收带宽为 7.3 GHz。研究发现：丰富的微孔结构和嵌入的碱金属元素的生物质前驱体、碳化温度、填充量对材料的吸波性能具有较大的影响。这种良好的吸波性能是由高传导率组分和分级多孔结构引起的强传导损耗、界面极化和电磁波的多次反射共同作用的结果。多孔结构降低了材料的复介电常数，对改善介质

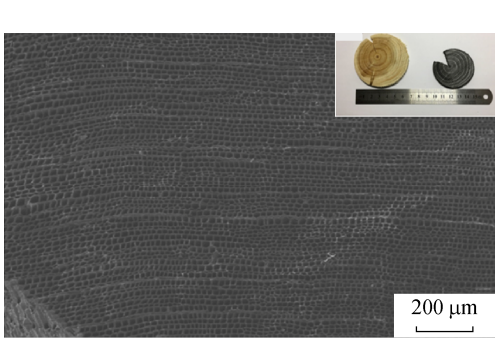
与自由空间的阻抗匹配起积极作用，促进电磁波进入介质内部进行有效的后续衰减。天然木材热解后，可得到保持天然木材原始结构的具有规则排列平行通道的分级多孔碳材料(图 2b)。由于其高度定向排列的孔隙结构，入射电磁波在通道侧壁反射极小，大部分电磁波将通过通道进入，进行能量转化和衰减[31]。680 ℃热解，厚度为 4.28 mm 时，最小反射损耗可达–68.3 dB，有效带宽为 6.13 GHz (图 2c)。

提高多孔碳材料表面积和孔隙率或进行特定孔隙分布，是优化电磁波吸收性能的有效途径。尽管生物质材料直接碳化可得到分级多孔碳材料，但与理想结构仍存在差距。在碳化前或碳化后的处理是进一步获得所需的孔隙或分级结构的重要步骤。活化是改变生物质多孔碳孔隙结构的有效手段。氢氧化钾(KOH)活化是一种较为成熟的改变生物质衍生碳材料孔隙的方法，其活化温度温和，产率较高，孔隙发达，表面积较大。Qiu 等[32]采用核桃壳作为原料，利用 KOH 活化法制备了纳米多孔生物质碳材料，活化后的分级多孔碳具有大量的微孔和纳米孔，其最小反射损耗为–42.4 dB，有效吸收宽带为 1.76 GHz，对应厚度为 2 mm(图 3a 和图 3b)。Zhao 等[33]以小麦粉为原料，通过 KOH 活化法制备了蜂窝状结构、三维网络和不规则块状结构等纳米多孔碳结构，其中，三维网络结构材料具有大量的微尺寸孔隙，表面积为 1 486.8 m^2/g；独特的相互连接的碳骨架在交变电场的作用下会产生传导损耗，促进入射电磁波的衰减。当三维网络结构多孔碳填充量为 8%时，电磁波反射损耗在试样厚度 2.9 mm 时达到–51 dB。由 KOH 活化得到的生物质碳具有较强的吸波性能，因为活化过程中产生的多孔结构，使固体与孔隙之间的接触面增强，延长了电磁波的反射和散射的传播路径，提高了比表面积和孔隙率，使得制备更加轻质高效的吸收体成为可能(图 3c 和图 3d)。

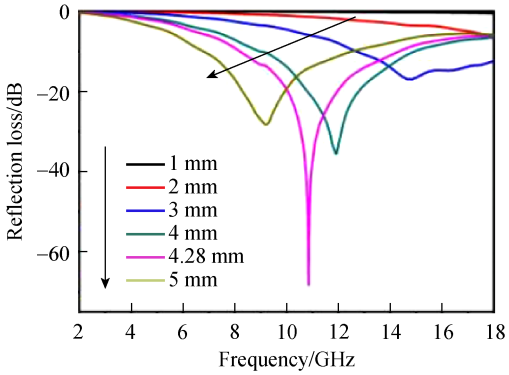
2.2.2　生物质基多孔复合材料　　与非生物质碳源制备的多孔碳材料类似，在生物质碳源中加入其他材料是提高电磁波吸波性能的良好手段。将磁性材料引入生物质衍生多孔碳中，可同时增强界面极化和磁损耗。Wang 等[34]以柚子皮为原料，制备了纳米多孔碳(PC)@$NiFe_2O_4$ 磁性复合材料，并研究了其吸波性能(图 4)。通过采用合适的阻抗匹配、衰减常



(a) Morphology and reflection loss of spinach stem porous carbon[30]



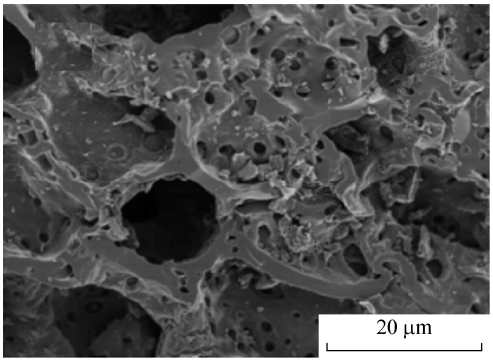
(b) Morphology of wood porous carbon[31]



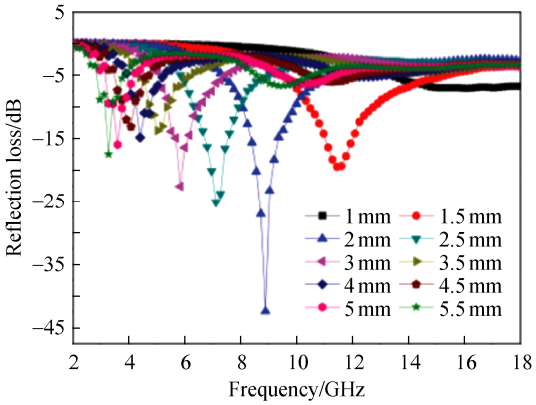
(c) Reflection loss of wood porous carbon[31]

图 2　直接碳化法制备多孔碳的形貌及反射损耗

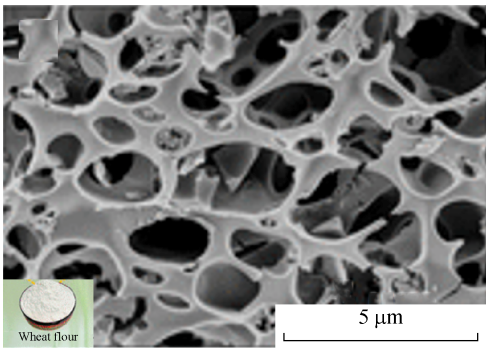
Fig. 2　Morphology and reflection loss of porous carbon prepared by direct carbonization



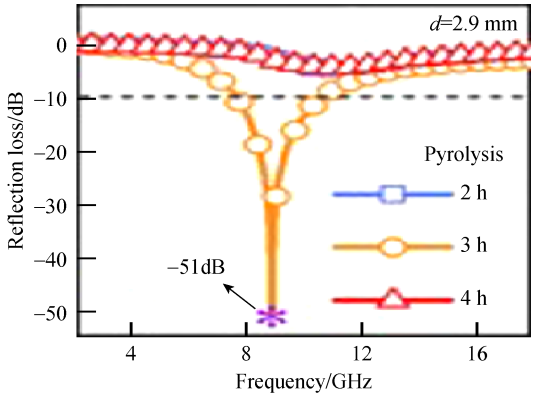
(a) Morphology of walnut shell porous carbon[32]



(b) Reflection loss curves of walnut shell porous carbon[32]



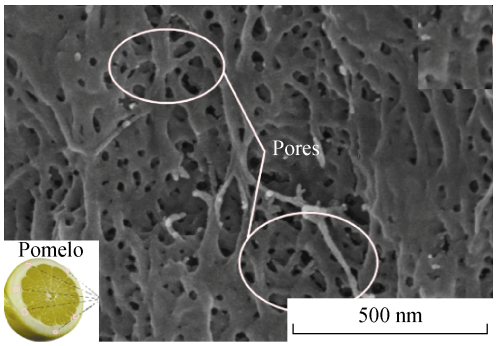
(c) Morphology of wheat flour porous carbon[33]



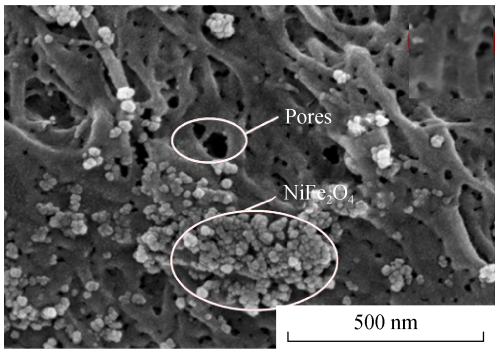
(d) Reflection loss curves of wheat flour porous carbon[33]

图 3 KOH 活化法制备多孔碳的形貌及反射损耗

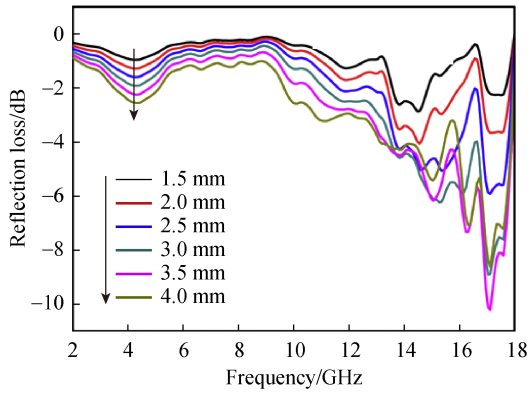
Fig. 3 Morphology and reflection loss of porous carbon prepared by KOH activation method porous carbon



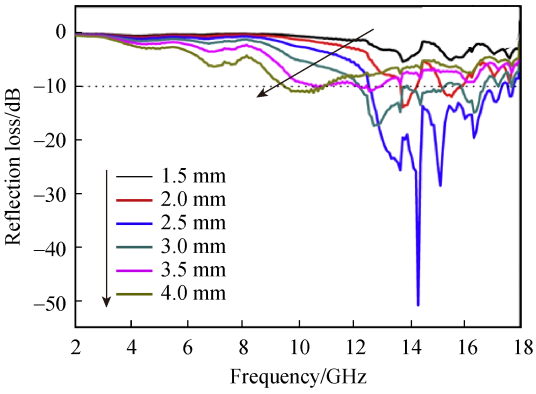
(a) SEM image of pomelo peel porous carbon



(b) SEM image of PC@$NiFe_2O_4$



(c) Reflection loss curves of pomelo peel porous carbon

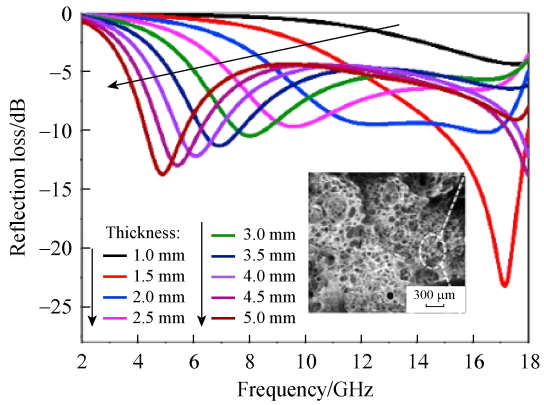


(d) Reflection loss curves of PC@$NiFe_2O_4$

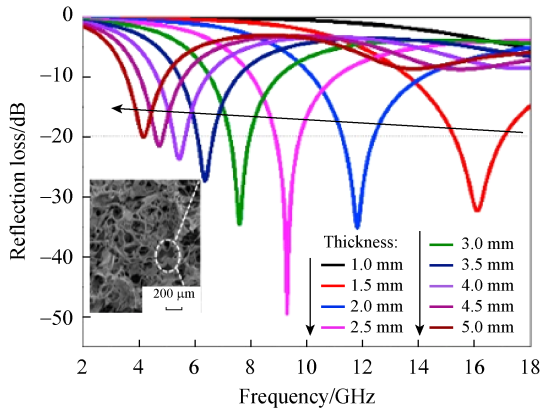
图 4 柚子皮多孔碳及纳米多孔碳(PC)@$NiFe_2O_4$ 复合材料形貌及反射损耗曲线[34]

Fig. 4 Morphology and reflection loss curves of pomelo peel porous carbon and nanometer porous carbon (PC)@$NiFe_2O_4$ composite materials[34]

数和独特分层多孔结构的协同作用，合成的 $PC@NiFe_2O_4$ 复合材料的电磁波吸收性能优于多孔碳。在 14.3 GHz 下，$PC@NiFe_2O_4$ 复合材料的反射损耗达到–50.8 dB，在厚度为 2.5 mm 时，吸收宽带为 4.9 GHz(12.4~17.3 GHz)。Li 等[35]以蛋壳膜为原料碳化制得了 $C@CoFe_2O_4$ 复合材料，发现与纯的蛋壳膜吸波性能相比，添加磁性粒子后，反射损耗有较大的提高，即在 9.2 GHz，厚度为 2.5 mm 时，最小反射损耗可达–49.6 dB(图 5)。碳基与磁性纳米颗粒之间的微孔结构和强协同效应可以有效改善纳米复合材料的阻抗匹配条件和衰减能力。Zhao 等[36]使用棉花作为前驱体，ZIF-67 为磁性金属 Co 源，利用其独特的宏观/微观结构，采用柔性浸渍法制备了轻质分级多孔碳(图 6a)，在适当的温度下分解后，试样厚度为 1.65 mm 时，其最小反射损耗为–51.2 dB，吸收带宽为 4.4 GHz(图 6b)。表明棉花碳化后获得的疏松多孔结构和纤维状结构有利于电磁波的散射，增大能量衰减，提高吸波能力。



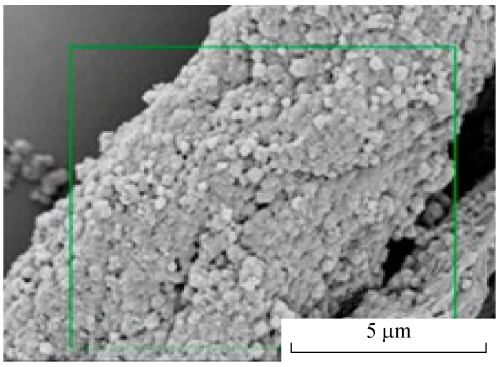
(a) Morphology and reflection loss curves of eggshell membrane porous carbon



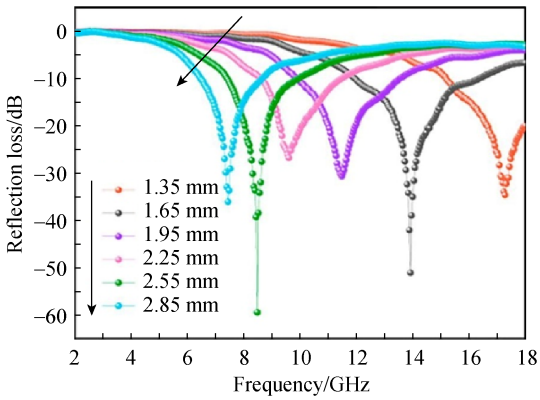
(b) Morphology and reflection loss curves of $C@CoFe_2O_4$ composite

图 5　蛋壳膜多孔碳及 $C@CoFe_2O_4$ 复合物形貌及其反射损耗曲线[35]

Fig. 5　Morphology and reflection loss curves of eggshell membrane porous carbon and $C@CoFe_2O_4$ composite[35]



(a) Morphology image of cotton porous carbon



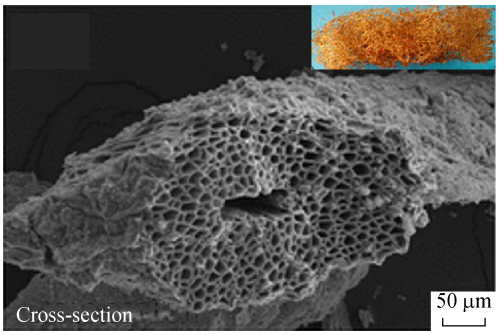
(b) Reflection loss curves of cotton porous carbon

图 6　棉花多孔碳的形貌及反射损耗曲线[36]

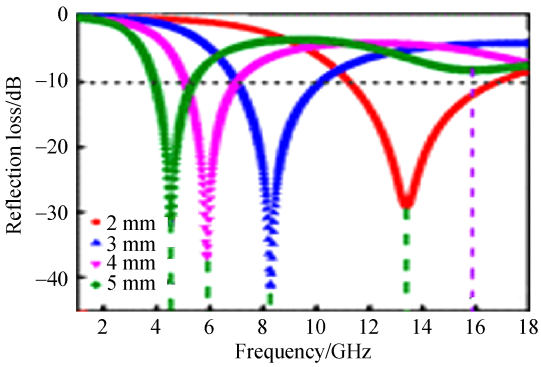
Fig. 6　Morphology of cotton porous carbon and curves of reflection loss[36]

生物质碳的三元复合材料的多界面极化和阻抗匹配等特性也可进一步提高材料的吸波性能。Liu 等[37]以丝瓜络为原料通过功能化和热处理制备具有藕根状低密度结构的分级多孔碳材料(图 7a)。研究结果发现：复合材料在碳化温度为 700 ℃，丝瓜络多孔碳填充量为 50%时吸波性能最好(图 7b)，8.3 GHz 的最小反射损耗为–43.8 dB (3 mm)，吸收带宽为 5.3 GHz，匹配厚度为 2 mm。分级多孔结构介电常数较低，阻抗匹配比空气好，有利于电磁波散射和多次反射，增大其传播路径，引起电磁波能量损耗，同时多孔结构增大了固体与空气接触的面积，增强界面极化逐渐形成，进一步衰减电磁波能量，提高吸波能力。Zhao 等[38]制备了生物质海藻酸盐为原料的 Co@结晶碳@碳气凝胶三元复合材料(图 8a)，发现在复合物的填充载荷为 10%、厚度为 1.5 mm 时，其最小反射损耗为–43 dB(图 8b)。不同介电常数的相邻相界面的多重界面极化，如 Co 纳米粒子/晶碳壳层、非晶态碳/晶碳层、碳骨架/蜡等，可能是介电性能增强的原因，使材料吸波性能优异。

除此以外，还有一些吸波性能优异的生物质分级多孔碳材料，如表 1 所示。



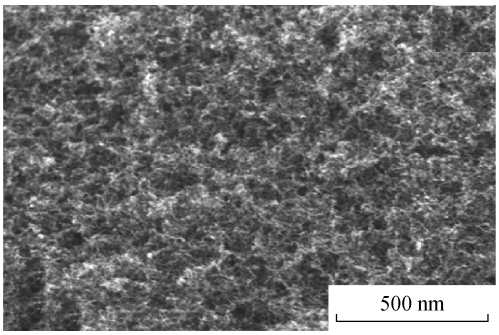
(a) SEM image of carbonized loofah-sponge



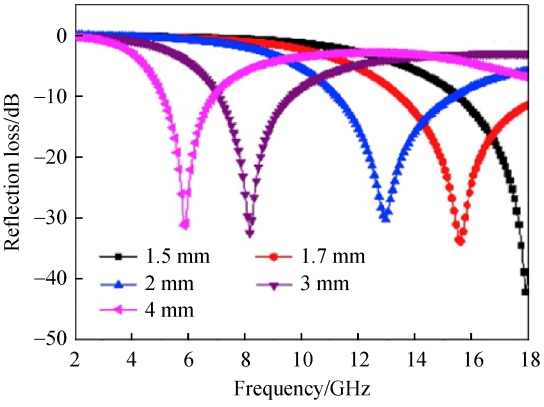
(b) Curves of reflection loss

图 7 碳化丝瓜络的形貌图及反射损耗曲线[37]

Fig. 7 Morphology and reflection loss of carbonized loofah-sponge[37]



(a) SEM image of alginate composite



(b) Curves of reflection loss

图 8 海藻盐复合材料形貌及其反射损耗曲线[38]

Fig. 8 Morphology and reflection loss of alginate composite material[38]

表 1 生物质分级多孔碳作吸波材料吸波性能对比

Table 1 Comparison of absorbing performance of biomass graded porous carbon as absorbing material

Raw material	Thickness/mm	Minimum reflectivity/dB	Bandwidth/GHz	Reference
Spinach stem	2.71	–62.2	7.30	[30]
Natural wood	4.28	–68.3	6.13	[31]
Walnut shell	2.00	–42.4	1.76	[32]
Wheat four	2.90	–51.0		[33]
Pomelo	2.50	–50.8	4.90	[34]
Eggshell membrane	2.50	–49.6	14.20	[35]
Nature cotton	1.65	–51.2	4.40	[36]
Loofah-sponge	3.00	–43.8		[37]
Alginate	1.50	–43.0	>2.60	[38]
Rice	1.70	–52.0	4.80	[39]
Chicken feathers	1.68	–44.6	2.20	[40]
Rice husk	1.80	–40.1	2.70	[41]

3 结语与展望

分级多孔碳用作吸波材料具有传统碳材料无法比拟的优点：质量较轻；多孔结构独特，有利于其他物质镶嵌，易调节材料的吸波性能；孔的数量较多，可增大电磁波的传输途径，有利于电磁波的散射和多层反射，实现电磁波能量的衰减。非生物质类的分级多孔碳与生物质碳相比，其通常采用合成原料，成本较高，反射损耗较小，吸收宽带较窄。而生物质原料，来源广泛，成本较低，可以是对废弃农作物再次利用，有利于节约资源，实现可持续发展。生物质材料经过简单的工艺处理，转变为分级多孔碳材料，其特有的原生缺陷和金属离子在碳化后可以保留并与碳框架结合，能提供丰富的界面极化和偶极极化位点，提高电磁波吸收性能。因此利用可再生、易获得、环保的生物质材料制备分级多孔碳作吸波材料是未来发展的重要方向。

分级多孔材料所具有的多孔结构，可有效降低材料密度，改善阻抗匹配，表现出轻质、强吸波性能等优点，具有良好的应用前景。但目前仍然面临一些问题需要解决：1) 由于生物多样性，生物质结构种类繁多，孔隙结构不尽相同，孔的分布和孔径大小天然决定，难以进行多孔结构的精确设计和控制；2) 分级多孔碳吸波机理以及吸收体的理论研究还仍存在争议，材料的复合方式、掺杂元素的种类和多孔结构对吸波性能的影响主次无法界定，尚未有一个权威统一的理论解释。此外，在实际应用

中，除满足重量轻、成本低等要求外，还应考虑抗腐蚀性、热稳定性等环境适应性要求。因此，还应该进一步探索具有耐高温、抗腐蚀、化学稳定性高、热稳定性高等特点的多功能新型分级多孔碳吸波材料。

参考文献:

[1] XU Y, LI J, JI H, et al. Constructing excellent electromagnetic wave absorber with dielectric-dielectric media based on 3D reduced graphene and Ag (I)-Schiff base coordination compounds[J]. J Alloy Compd, 2019, 781: 560–570.

[2] 杨盛, 游文彬, 裘立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展[J]. 科学通报, 2018, 63(8): 712–724.
YANG Sheng, YOU Wenbin, QIU Licheng, et al. Chin Sci Bull (in Chinese), 2018, 63(8): 712–724.

[3] SHE W, BI H, WEN Z, et al. Tunable microwave absorption frequency by aspect ratio of hollow polydopamine@α-MnO_2 microspindles studied by electron holography[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(15): 9782–9789.

[4] 何亮, 谭丹君, 王鹏起, 等. 碳系吸波材料研究现状及在建材中的应用展望[J]. 中国材料进展, 2017, 36(Z1): 583–587.
HE Liang, TAN Danjun, WANG Pengqi, et al. Mater Chin (in Chinese), 2017, 36(Z1): 583–587.

[5] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 新型碳系吸波涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 165–171.
TAO Rui, LIU Zhaohui, BAN Guodong, et al. Surf Technol (in Chinese), 2017, 46(3): 165–171.

[6] 邱泽超. 枝状碳化硅制备及吸波性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
QIU Zechao. Synthesis and microwave absorption property research of dendritic silicon carbide (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[7] 党柯. 多孔碳纤维的吸波性能及吸波机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
DANG Ke. Study on microwave absorption properties of porous carbon fiber and its absorbing mechanism (in Chinese, dissertation). Shanghai: Donghua University, 2017.

[8] 郭雪松. 宽频带蜂窝结构吸波材料电磁特性研究[D]. 南京: 南京大学, 2018.
GUO Xuesong. Research on electromagnetic characteristics of wideband honeycomb radar absorbing structural material (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University, 2018.

[9] 陈雪刚, 叶瑛, 程继鹏. 电磁波吸收材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2011(5): 449–457.
CHEN Xuegang, YE Yingcheng, CHENG Jipeng. J Inorg Mater (in Chinese), 2011(5): 449–457.

[10] 李斌鹏, 王成国, 王雯. 碳基吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 9–14.
LI Binpeng, WANG Chengguo, WANG Wen. Mater Rep (in Chinese), 2012, 26(7): 9–14.

[11] 吴乐, 景朝俊, 朱长进. 碳基吸波材料的研究新进展[J]. 化工新型材料, 2014(4): 7–9.
WU Le, JING Chaojun, ZHU Changjin. New Chem Mater (in Chinese), 2014(4): 7–9.

[12] 刘志. 多孔碳材料的制备及其电磁波吸收性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2017.
LIU Zhi. Preparation and electromagnetic wave absorbing performance of porous carbon materials (in Chinese, dissertation). Jilin: Jilin University, 2017.

[13] 刘晨宇. 苹果和流化焦遗态的多孔碳基材料制备及吸波性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
LIU Chenyu. Apple and fluid coke derived porous carbon based materials and their electromagnetic absorption performance (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[14] 郑海康, 武志红, 张路平, 等. 念珠状碳化硅/二氧化硅纳米线的制备及电磁波吸收性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 8–14.
ZHENG Haikang, WU Zhihong, ZHANG Luping, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 8–14.

[15] WU Z H, ZHENG H K, ZHANG G L, et al. Synthesis of diameter-fluctuating silicon carbide nanowires for excellent microwave absorption[J]. Mater Chem Phys, 244: 122648.

[16] 王妍. 多孔炭的制备及微波吸收性能的研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
WANG Yan. Preparation and properties of porous carbon microwave absorbers (in Chinese, dissertation). Xi′an: Xidian University, 2014.

[17] 王晓瑞. 木质纤维基电磁复合材料的制备及吸波性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
WANG Xiaorui. Fabrication and microwave absorption performance of electromagnetic composites based on xylem fiber (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.

[18] 刘毅. Ti_3SiC_2高温吸收剂的制备及介电、吸波性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.
LIU Yi. Preparation, dielectric and microwave absorbing properties of high temperature Ti_3SiC_2 absorbent (in Chinese, dissertation). Xi′an: Northwestern Polytechnical University, 2016.

[19] 高乔, 孙诗兵, 田英良, 等. 多孔结构型吸波材料的研究进展[J]. 中国建材科技, 2017(1): 36–38.
GAO Qiao, SUN Shibing, TIAN Yingliang, et al. Chin Build Mater Sci Technol (in Chinese), 2017(1): 36–38.

[20] 常霞, 袁昊, 高正平. 蜂窝夹芯吸波材料电磁特性研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2013(5): 73–76.
CHANG Xia, YUAN Hao, GAO Zhengping. J Magn Mater Devices (in Chinese), 2013(5): 73–76.

[21] LI G, XIE T, YANG S, et al. Microwave absorption enhancement of porous carbon fibers compared with carbon nanofibers[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(16): 9196–9201.

[22] HUANG Y, WANG Y, LI Z, et al. Effect of pore morphology on the dielectric properties of porous carbons for microwave absorption applications[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(45): 26027–26032.

[23] SONG W L, CAO M S, FAN L Z, et al. Highly ordered porous carbon/wax composites for effective electromagnetic attenuation and shielding[J]. Carbon, 2014, 77: 130–142.

[24] FANG J, LIU T, CHEN Z, et al. A wormhole-like porous carbon/magnetic particles composite as an efficient broadband electromagnetic wave absorber[J]. Nanoscale, 2016, 8(16): 8899–8909.

[25] LV Y, WANG Y, LI H, et al. MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(24): 13604–13611.

[26] WANG K, CHEN Y,TIAN R, et al. Porous Co-C core-shell nanocomposites derived from Co-MOF-74 with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(13): 11333–11342.

[27] 马晓军, 赵广杰. 新型生物质碳材料的研究进展[J]. 林业科学, 2008, 44(3): 147–150.
MA Xiaojun, ZHAO Guangjie. Sci Silvae Sin (in Chinese), 2008, 44(3): 147–150.

[28] 王晓丹, 马洪芳, 刘志宝, 等. 多孔生物质碳材料的制备及应用研究进展[J]. 功能材料, 2017(7): 41–46+50.
WANG Xiaodan, MA Hongfang, LIU Zhibao, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2017(7): 41–46+50.

[29] 姜靓, 王静. 生物质碳材料的制备及其应用研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(16): 69–70+72.
JIANG Liang, WANG Jing. Shandong Chem Ind (in Chinese), 2018, 47(16): 69–70+72.

[30] WU Z, TIAN K, HUANG T, et al. Hierarchically porous carbons derived from biomasses with excellent microwave absorption performance[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(13): 11108.

[31] XI J, ZHOU E, LIU Y, et al. Wood-based straightway channel structure for high performance microwave absorption[J]. Carbon, 2017, 124: 492–498.

[32] QIU X, WANG L, ZHU H, et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon[J]. Nanoscale, 2017, 9(22): 7408–7418.

[33] ZHAO H, CHENG Y, LV H, et al. Achieving sustainable ultralight electromagnetic absorber from flour by turning surface morphology of nanoporous carbon[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(11): 15850–15857.

[34] WANG Y, GAO X, ZHOU H, et al. Fabrication of biomass-derived carbon decorated with $NiFe_2O_4$ particles for broadband and strong microwave absorption[J]. Powder Technol, 2019: 370–378.

[35] LI H, LI J J, WANG Z J, et al. Microwave absorption enhancement of porous C@$CoFe_2O_4$ nanocomposites derived from eggshell membrane[J]. Carbon, 2019, 143: 507–516.

[36] ZHAO H, CHENG Y, MA J, et al. A sustainable route from biomass cotton to construct lightweight and high-performance microwave absorber[J]. Chem Eng J, 2018, 339: 432–441.

[37] LIU L, YANG S, HU H, et al. Lightweight and efficient microwave-absorbing materials based on loofah-sponge-derived hierarchically porous carbons[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 7(1): 1228–1238.

[38] ZHAO H B, CHENG J B, WANG Y Z. Biomass-derived Co@ crystalline carbon@ carbon aerogel composite with enhanced thermal stability and strong microwave absorption performance[J]. J Alloys Compd, 2018, 736: 71–79.

[39] ZHAO H, CHENG Y, LV H, et al. A novel hierarchically porous magnetic carbon derived from biomass for strong lightweight microwave absorption[J]. Carbon, 2019, 142: 245–253.

[40] SINGH S K, PRAKASH H, AKHTAR M J, et al. Lightweight and high-performance microwave absorbing heteroatom-doped carbon derived from chicken feather fibers[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(4): 5381–5393.

[41] FANG J, SHANG Y, CHEN Z, et al. Rice husk-based hierarchically porous carbon and magnetic particles composites for highly efficient electromagnetic wave attenuation[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(19): 4695–4705.