



生物质转化碳在吸波材料中的应用与进展

顾哲, 刘家欢, 于跃麒, 赵嘉*, 张庆国*
(渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁 锦州 121013)

摘要: 电磁辐射不仅对人类健康构成威胁,而且影响电子设备的正常运行,特别是来自电子设备的无用电磁波还会降低其性能。为应对这一问题,研发了多种微波吸收材料。由于生物质材料具有低成本、轻质、可再生、环保及易于获取的优点,因此受到广泛关注。其中,经碳化和活化处理的生物质材料(生物质转化碳)在微波吸收领域中表现突出,其不仅能有效降低电磁辐射,还能促进环保,创造更为生态友好的环境。生物质转化碳基材料的微波吸收能力与成分、微观结构和孔隙特性密切相关,因此对生物质转化碳基微波吸收材料的最新研究进展进行了综述,包括不同类型的生物质材料及其碳化和活化技术。为了进一步提升生物质转化碳基材料的微波吸收性能,提出了多种改进策略,如掺杂其他杂原子、与磁性材料或介电材料复合等。掺杂技术可增强材料的电磁损耗能力,而复合技术可进一步提升材料的吸波效果和稳定性。同时,还总结了生物质源碳基材料在电磁波吸收应用中的实际效果,探讨了其吸波机理及未来的发展方向。生物质转化碳基微波吸收材料在减少电磁污染方面具有良好的应用前景,结合理论和实验结果,未来有望推动轻量化、高效微波吸收材料的设计和应用,为相关领域的进一步研究提供了重要参考方向。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之五)

关键词: 生物质转化碳;微波吸收材料;电磁辐射;碳化;磁性材料;介电材料;掺杂;轻量化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)01-0059-13

引文格式: 顾哲,刘家欢,于跃麒,等. 生物质转化碳在吸波材料中的应用与进展[J]. 材料研究与应用,2025,19(1):59-71.
GU Zhe, LIU Jiahuan, YU Yueqi, et al. Research Progress of Biomass-Derived Carbon in Microwave Absorbing Materials[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 59-71.

0 引言

现代科学技术的迅速发展推动了电磁微波技术在各个领域的广泛应用,从电子设备、射频识别到驾驶引导系统和无线通信等都得到了极大的发展。这些技术的普及极大地便利了人们的日常生活,但同时也带来了电磁干扰问题。因此,吸波材料(MAMs)的研究和发展显得愈发重要^[1-3]。

MAMs是通过吸收微波能量,并将其转化为热能或其他形式的能量来减少电磁干扰的一类材料。MAMs商业化历史可以追溯到1953年第二次世界大战期间,其被首次应用于降低雷达的探测概率或提升雷达性能方面。早期的MAMs为含有炭黑或铁颗粒的橡胶片,由于单层板的吸收效果有限,设计了各种几何形状的表面(如金字塔、锥体、半球和楔

形等)以改善吸收性能。20世纪50年代末,美国海军研究实验室的艾默生^[4]首次将炭黑浸渍或喷涂到由动物毛发制成的松散纺织布上,研发了具有多孔结构的吸波材料,这一重要创新使多孔结构在吸波材料中得到应用并开始受到关注。多孔结构的设计可显著提升材料的吸波性能,为后续的研究和开发奠定了基础。由于吸波材料缺乏系统的理论研究,其发展进程较为缓慢,直到20世纪80年代才提出了单层吸波材料的设计构想。Fernandez^[5]和Musall^[6]研究发现,当吸波材料的介电常数和磁导率满足特定条件时,材料能够实现优异的吸收性能,但需要解决一个基于假设的超越方程。经过几十年的电磁吸收理论发展,人们逐渐认识到电磁吸收的本质在于材料的极化和磁化之间的协同效应。

收稿日期: 2024-09-16

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金计划项目(2022-BS-306);渤海大学校级一般培育科研项目(0522xn058);渤海大学博士启动项目(0521bs021)

作者简介: 顾哲,硕士研究生,研究方向为介电型微波吸收材料的制备研究。E-mail:gz736162963@163.com。

通信作者: 赵嘉,博士,讲师,研究方向为介电型吸波剂的结构设计及其聚合物基吸波材料的制备研究。

E-mail:zhaojia19870911@163.com;

张庆国,博士,教授,研究方向为功能化离子液体的制备、性质及应用。E-mail:zhangqingguo@bhu.edu.cn。

一般来说,吸波材料由基质和吸收剂两种基本组构成。吸收剂的物理性质、晶体结构和形态结构,以及其在基体中的含量和分散行为,均会对吸波能力产生关键的影响^[7]。近年来,随着对轻量化、薄型化、宽带宽和高吸收率的吸波材料需求的增加,碳材料的基础理论研究及实验设计与分析都受到了广泛关注。特别是新型碳材料(如碳纳米管(CNTs)^[8]、石墨烯(rGO)^[9]、氧化石墨烯(GO)^[10]、碳基气凝胶(CA)^[11]等),由于其高导电性、大比表面积和更低的复合材料阈值,在微波吸收应用中展现出巨大的潜力。然而,该类碳材料的合成工艺相对复杂和制备成本较高^[12],因此开发高效、低成本、制备工艺简单且电磁特性可调的碳基材料作为微波吸收应用的潜在候选材料显得尤为重要。

近年来,生物质转化碳在超级电容器^[13]、电池阳极^[14]及光催化析氢^[15]等领域中得到了广泛且深入的研究。由于生物质转化碳的独特多孔结构和巨大的内界面,当其被用做微波吸收剂时,入射微波可以通过界面极化、偶极子极化及相关的弛豫损失进行有效衰减^[16]。此外,生物质转化碳表面丰富的含氧官能团为各种极化提供了活性位点,从而显著提高了微波吸收能力^[17]。吴广磊课题组^[18]利用银耳作为碳源,通过膨胀-冷冻干燥-热解工艺制备了一种超轻多层的多孔碳材料,在750℃的热解温度下材料的反射损耗最小值(RL_{\min})为-48.57 dB,匹配厚度为1.7 mm,有效吸收带宽(EAB)达到4.55 GHz。Negi等^[19]采用简单的活化碳化工艺,将芒果叶转化为一种多孔生物质碳,在厚度为1.75 mm时EAB为5.17 GHz,而厚度仅为1.5 mm时 RL_{\min} 为-23.68 dB。

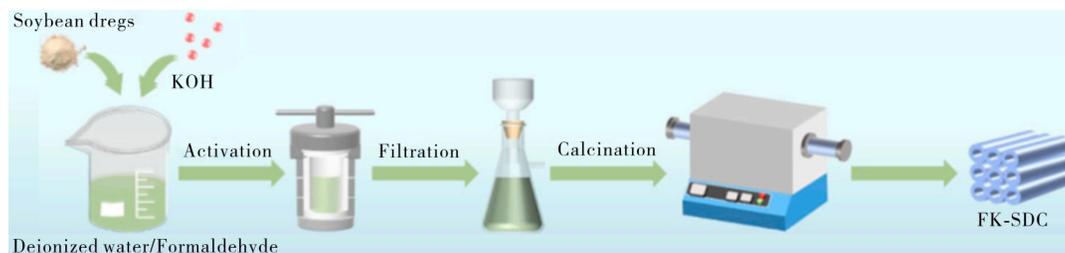


图1 豆渣转化碳的制备流程示意图^[21]

Figure 1 Schematic diagram of the preparation process of soybean dregs derived carbon

姬广斌团队^[22]利用废弃的柚子皮,以醋酸和过氧化氢的混合溶液作为活化剂,采用简便的水热法,制备出新型二维石墨烯多孔碳纳米片(GPCN),通过调整活化剂的添加量可以灵活调控该样品的厚度和孔隙率。与传统石墨烯相比,GPCN的制备方法具有成本低、产量高和工艺简便等优点。实验结果

在过去几年中,基于生物质转化碳的微波吸收材料因可控的微波吸收特性而受到越来越多的关注。目前,针对不同生物质来源制备的生物质转化碳材料的研究已取得了显著进展,并且开发出了优化微波吸收性能的有效策略。本文对生物质转化碳基材料作为微波吸收材料的最新研究进展进行了综述,旨在全面、及时地总结相关成果和进展。

1 生物质转化碳材料在吸波材料中的应用

1.1 纯生物质转化碳

生物质转化碳具有优良的多孔结构和可控的电导率,通常可直接用于微波吸收。当电磁波进入材料内部时,微波通过巨大的界面所引起的界面极化和相关的弛豫损失,使其得到有效衰减。此外,生物质材料中的官能团在碳化和活化过程中可能形成缺陷或氧化物,这也会导致入射微波能量的衰减^[20]。近年来,利用水热处理或碳化生物质资源制备的碳材料已直接被用于微波吸收应用。蒋少华课题组^[21]采用水热合成方法,将废弃豆渣作为碳源,甲醛和氢氧化钾作为活化剂,制备了一种新型的多孔阵列结构生物质碳(见图1),同时探讨了活化剂的添加对吸波能力的影响,结果表明:豆渣经过水热活化后比表面积得到显著提升,这使得样品能够提供更多的电荷传输路径,增强电磁波多次反射和散射效应,产生多种电磁波损耗模式,并优化阻抗匹配,从而显著提高了电磁波的吸收性能;该单组分生物质碳在未添加任何其他功能填料的情况下,表现出卓越的电磁波吸收能力,在厚度为3.5 mm的情况下,具有宽达4.8 GHz的EAB。

表明,该样品展现了卓越的隔热性能和微波吸收特性,其隔热效能与现有商业材料(如聚氨酯、镍泡沫和碳泡沫)相当,在活化剂质量分数为4%的极低条件下,样品的微波吸收强度高达到-56.4 dB,带宽达6.4 GHz,其微波吸收机理如图2所示。

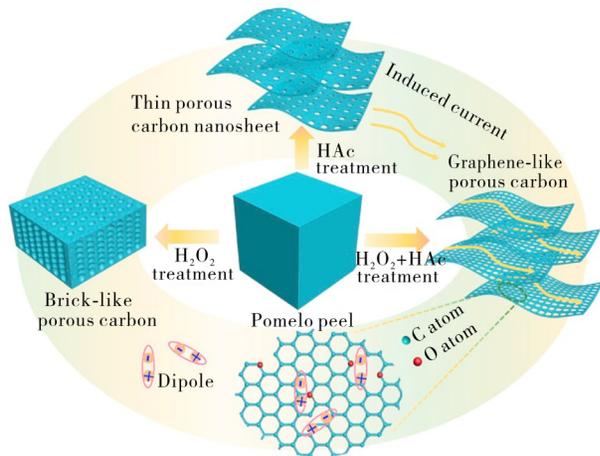
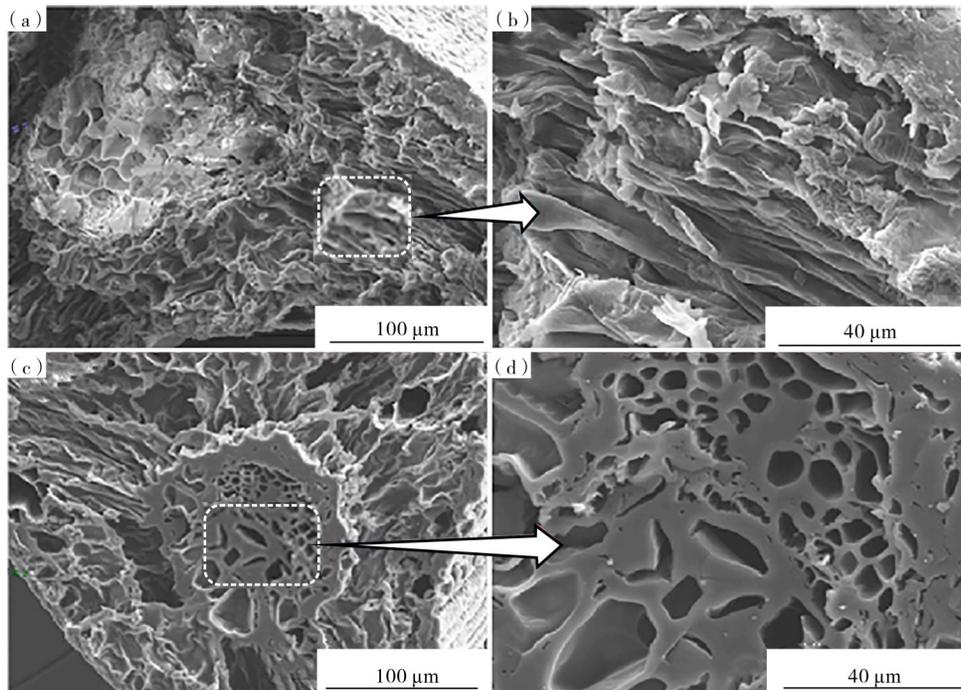


图2 GPCN的吸波机理示意图^[22]

Figure 2 Schematic diagram of microwave absorption mechanism of GPCN

除了加入活化剂外,碳化温度也是影响生物质转化碳结构的一种重要因素。生物质转化碳作为一种微波吸收剂,主要通过电导损耗和极化损耗来衰减微波能量,因此其电导率和介电常数在衰减过程

中起着至关重要的作用^[23]。不同温度碳化后的生物质转化碳具有不同的孔隙率和介电性能,从而具有不同的吸收性能。多孔结构产生的固腔界面增强了界面极化,大量缺陷的产生有助于成为活跃的极化位点,促进形成入射微波的多个反射和散射中心而有利于微波的吸收。曾志辉等^[24]利用松针为原料,采用简单而高效的一步碳化方法,开发了一种可持续的多孔碳基微波吸收材料(PNC-700、PNC-800、PNC-900),同时对不同碳化温度的松针转化碳展开了一系列的表征和分析。其中,PNC-800展现了优异的电学性能和高效的微观结构(见图3),该样品在14.05 GHz频率下的 RL_{min} 达到-56.3 dB,且其对应厚度仅为1.4 mm,在此厚度下EAB达到了3.44 GHz。PNC-800的卓越微波吸收性能,主要得益于电磁波在其多孔结构中产生的导电损耗、偶极极化和多次反射的协同作用。与其他生物质转化碳材料相比,一步碳化的材料即使在较低的匹配厚度下也能实现较好的吸波性能,充分展示了其作为高性能微波吸收材料的巨大潜力。



(a)—未经碳化处理的PNC;(b)—未经碳化处理的PNC中的标记部分;(c)—PNC-800;(d)—PNC800中的标记部分。
(a)—uncarbonized PNC;(b)—marked portion of uncarbonized PNC;(c)—PNC-800;(d)—marked portion of PNC-800.

图3 PNC的扫描电镜图^[24]

Figure 3 SEM image of PNC

1.2 生物质转化碳的功能化

生物质转化碳的介电损耗行为主要是由导电损耗和界面极化造成的。虽然导电损耗在介质损耗中起关键作用,但过高电导率会导致入射波在材料表

面的反射增强,从而使吸收能力变差^[25]。因此,弛豫极化损耗在构建有效的生物质转化碳基材料,以实现优良的微波吸收性能中扮演着关键角色。化学成分及原子间的相互作用被认为是影响极化和电磁波衰减的主要因素,这是因为二者负责偶极子和自

由电荷的产生^[26]。最近,平面化概念在碳基和金属材料中得到强调,这种材料是通过在原子尺度上建立特定的界面,而非单纯地增加功能填料的数量或种类,从而获得优异的性能^[27]。研究表明,通过引入空位或用杂原子取代碳原子,可以在原子尺度上实现不同的偶极结构功能化^[28]。碳的杂原子掺杂主要集中在硼(B)、氮(N)、磷(P)和硫(S)等与碳原子半径相似的非金属元素^[29]。王桂龙等^[30]以废弃椰子壳、 H_3BO_3 和 $CO(NH_2)_2$ 为原料,成功制备了含有B、N两种杂原子的多孔碳纳米片BCN-4、BCN-6、BCN-8和BCN-10(见图4)。BCN类纳米片具有较大的比表面积,能够形成导电网络,实现电磁波的多重反射和散射,从而具备优异的微波吸收能力。通

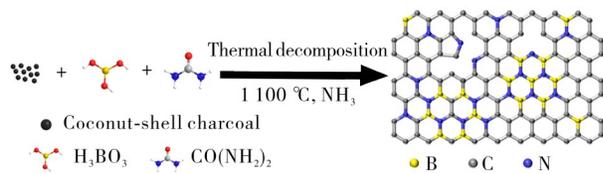


图4 BCN的制备流程示意图^[30]

Figure 4 Schematic diagram of the preparation process of BCN

过对比不同杂原子的掺杂量对吸波性能的影响,结果发现,优化后的BCN-8在5.2 GHz下展现了 RL_{\min} 为-54.24 dB的吸收性能,最大EAB达到4.16 GHz,且厚度仅为1.4 mm。此外,将BCN均匀分散在天然橡胶中,可显著提高复合材料的热扩散率和导热率,这些特性使得这种多功能材料在现代电子设备的应用前景广阔,为高性能多功能微波吸收材料的开发提供了新的思路。

吴宏景团队^[31]通过外部热驱动在蟹壳转化碳材料中引入异原子掺杂(N、O、S),揭示了掺杂原子之间的竞争机制及对微波吸收性能的影响。其中,硫原子取代了吡咯氮,驱逐了晶格氧,并产生了氧空位,导致更广泛的局部电荷分布和更强的电子相互作用,从而显著增强了缺陷诱导的极化效应。与导电损耗相比,极化强度提高了3—6倍,使得材料在中高频区域的微波吸收性能显著提升。当掺杂S原子质量分数为10%时,达到了EAB为9.03 GHz和 RL_{\min} 为-64.05 dB的吸收性能(见图5)。此外,利用多层梯度超材料的宏观设计,结合成本效益、化学稳定性和宽角度吸收特性,使蟹壳转化碳基材料在海军领域展现出广泛的应用前景。

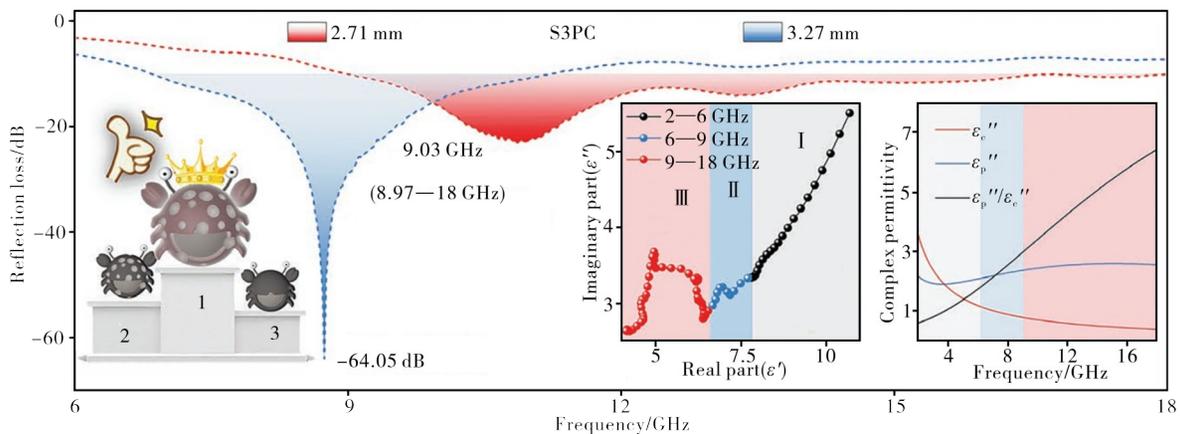


图5 蟹壳转化碳基材料的吸波性能图^[31]

Figure 5 Microwave absorbing properties of crab shell derived carbon-based materials

2 生物质转化碳基复合材料在吸波材料中的应用

生物质转化碳被认为是一种极具前景的轻质高效电磁波吸收材料。然而,单组分生物质转化碳在介电损耗和磁损耗之间存在不匹配,这导致其微波吸收性能受限^[32]。对于单一的生物质转化碳材料来说,难以同时实现高吸收和宽带宽^[33]。因此,通常需要对生物质转化碳材料进行进一步处理(与额外的介电或磁损耗介质耦合),以获得多重损耗机制,从而增强其在微波吸收领域的应用潜力。根据

Maxwell-Wagner-Sillars效应,不同介电成分之间的复介电常数或电导率差异会导致电磁场中非均质界面处电荷积累,从而引起界面极化弛豫并实现高效电磁能量转换^[34]。由于生物质转化碳具有介孔结构和较大的比表面积,允许其他吸收剂直接分散或生长在其表面,因此表现出至少两种或更多的电磁波损耗机制^[35]。与此同时,由于生物质转化碳基体与掺入的材料之间存在显著的界面,会产生强烈的界面极化和偶极极化。因此,复合材料的电磁衰减强度和响应频率可以通过精确调节各种化学和非均

相界面的特性来进行优化。一般来说,制造生物质转化碳基复合材料通常涉及2种主要技术:(1)将合成的生物质转化碳作为基体,直接在其表面或孔隙中生长其他组分^[36];(2)将生物质前驱体与用于形成另一组分的起始物质完全混合并直接煅烧,一步生成生物质转化碳复合材料^[37]。为了提高生物质转化碳材料的微波吸收性能,通常将金属、金属氧化物、金属硫化物、聚合物或其他碳材料与生物质转化碳偶联,不同成分之间的协同作用及界面极化和阻抗匹配等非均质电磁耦合效应,可显著增强生物质转化碳基复合材料的电磁波耗散能力。

2.1 生物质转化碳与磁性材料复合

除了控制材料微观结构外,合理设计复合材料的成分也是提高复合材料电磁波损耗能力的有效途径。武志红课题组^[38]以稻壳为碳源,采用简单的无

电镀方法,制备了生物质转化碳基磁性吸波材料Ni/BHPC,通过调节NiSO₄浓度来优化其电磁特性和吸波性能。当NiSO₄浓度为0.2 mol·L⁻¹时,Ni/BHPC复合材料展现出优异的吸收性能,在厚度为2.7 mm时RL_{min}为-58.50 dB,在频率范围为8.2—12.4 GHz和厚度为2.9 mm条件下反射损耗均小于-10 dB,表明将Ni颗粒引入到BHPC中能显著提高材料的电磁波吸收效率。Ni/BHPC复合材料保留了稻壳碳的骨架结构(见图6),其多孔性结构有利于电磁波的反射和散射,而引入的Ni颗粒增加了材料的磁损耗,与纯多孔碳相比,Ni/BHPC复合材料的吸波性能得到显著提升。该研究为基于碳和磁性颗粒的复合吸波材料设计与合成提供了可靠的依据,有望推动先进电磁波材料的进一步研究与应用。

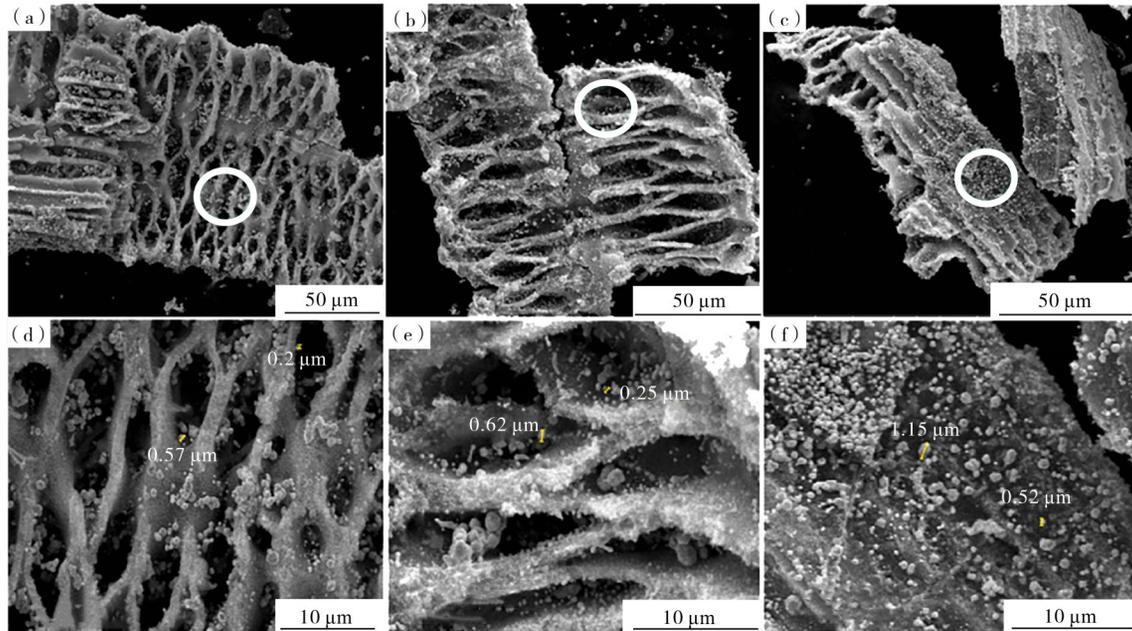


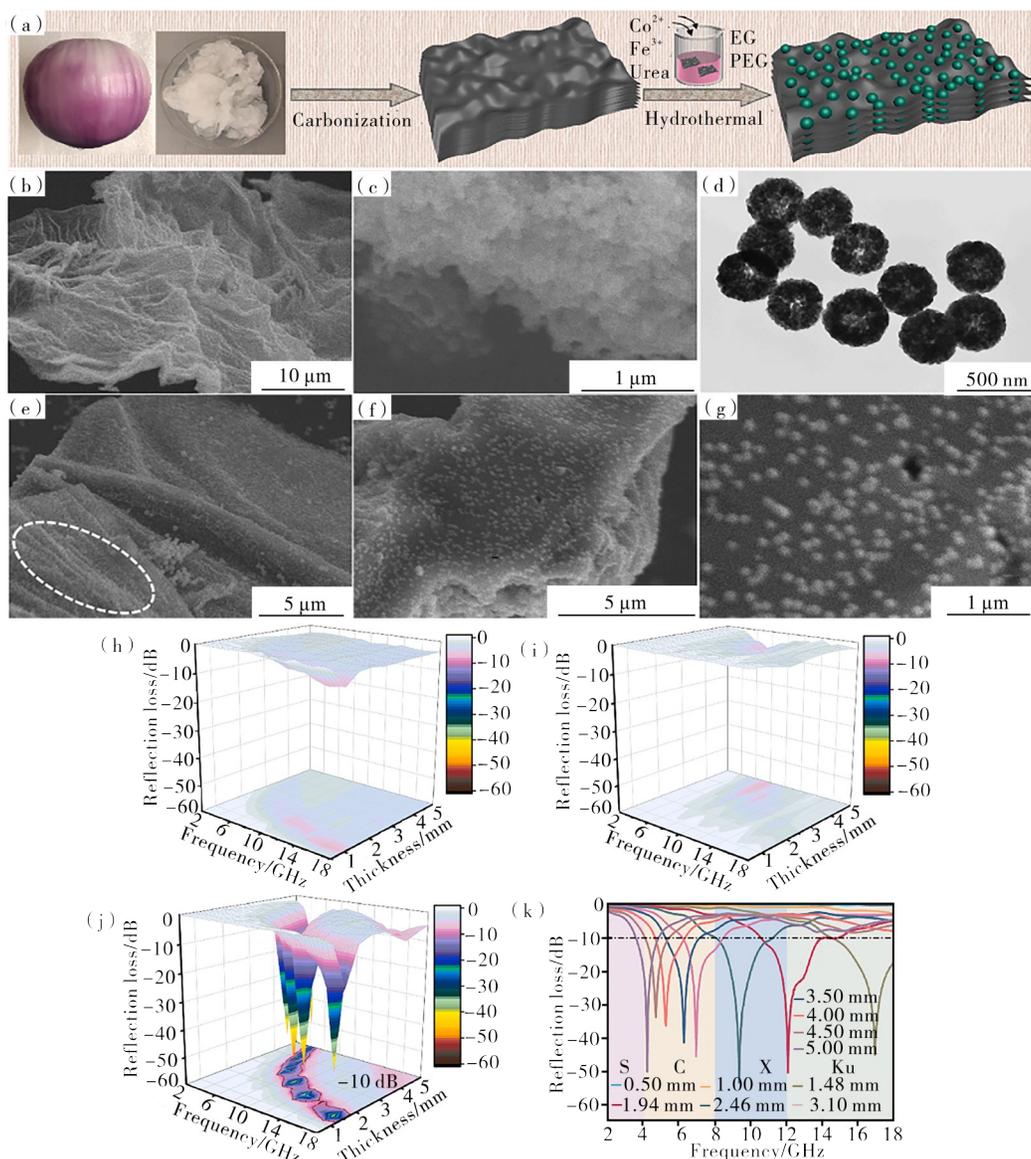
图6 Ni/BHPC复合材料的扫描电镜图像^[38]
Figure 6 SEM images of Ni/BHPC composites
(a)—Ni-0.15;(b)—Ni-0.2;(c)—Ni-0.25;(d)—Ni-0.15中的标记部分;(e)—Ni-0.2中的标记部分;(f)—Ni-0.25中的标记部分。
(a)—Ni-0.15;(b)—Ni-0.2;(c)—Ni-0.25;(d)—marked portion of Ni-0.15;(e)—marked portion of Ni-0.2;(f)—marked portion of Ni-0.25.

图6 Ni/BHPC复合材料的扫描电镜图像^[38]

Figure 6 SEM images of Ni/BHPC composites

陆伟等^[39]采用原位生长方法,成功制备了洋葱皮衍生的层次化碳/空心CoFe₂O₄复合材料(OC-CFO),并通过SEM和TEM观察了所获得样品的形态和微观结构,结果表明:OC-CFO由多个褶皱的碳层组成,其层状结构有助于电磁波的多次散射和反射,在2.46 mm厚度下RL_{min}达-53.54 dB,并且在1.7 mm厚度下具有最大有效带宽4.92 GHz。

OC-CFO在不同厚度下均表现出显著的多频带吸收,尤其在C波段、X波段和Ku波段表现尤为突出,这一优异吸波性能归功于导电损耗、极化损耗、磁损耗和阻抗匹配的协同效应。图7为OC-CFO系列样品的制备流程示意图、扫描电镜图、透射电镜图和反射损耗3D和2D图。



(a)—OC-CFO的制备流程示例图;(b)—OC的扫描电镜图;(c)—CFO的扫描电镜图;(d)—CFO的透射电镜图;(e—g)—不同分辨率下的OC-CFO扫描电镜图;(h)—OC的3D反射损耗图;(i)—CFO的3D反射损耗图;(j)—OC-CFO的3D反射损耗图;(k)—OC-CFO的2D反射损耗图。

(a)—schematic of the preparation process of OC-CFO;(b)—SEM image of OC;(c)—SEM image of CFO;(d)—TEM image of CFO;(e-g)—SEM images of OC-CFO at different resolutions;(h)—3D RL image of the OC;(i)—3D RL image of the CFO;(j)—3D RL image of the OC-CFO;(k)—2D RL image of the OC-CFO.

图7 OC-CFO系列样品的制备流程示意图、扫描电镜图、透射电镜图和反射损耗3D、2D图^[99]

Figure 7 Schematic diagram of the preparation process, SEM image, TEM image, and RL 3D and 2D images of the OC-CFO series samples

温慧敏等^[40]通过直接碳化Ni/Co-MOF和生物质棉混合前驱体,将分层多孔碳和花状NiCo@C颗粒结合起来,成功制备了一系列纳米复合材料(NiCo@NPC@CF-600、NiCo@NPC@CF-700、NiCo@NPC@CF-800)。其中,NiCo@NPC@CF-700的 RL_{\min} 显著提升至 -46.5 dB,在 2.3 mm厚度下EAB达到 10.0 GHz。此外,NiCo@NPC@CF-800

的总屏蔽效能(SET)达到 30.58 dB,能够屏蔽超过 99.99% 的入射电磁波。研究表明,生物质棉转化碳的引入可有效提升电磁波吸收性能,这主要归功于分层孔隙结构、改善的阻抗匹配和较大的衰减常数。该研究展示了以MOFs和生物质材料为前驱体设计合成高性能电磁波吸收材料的潜力,为开发绿色低碳成本的电磁波吸收器提供了新方案。

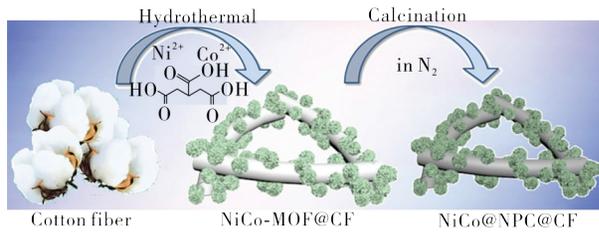
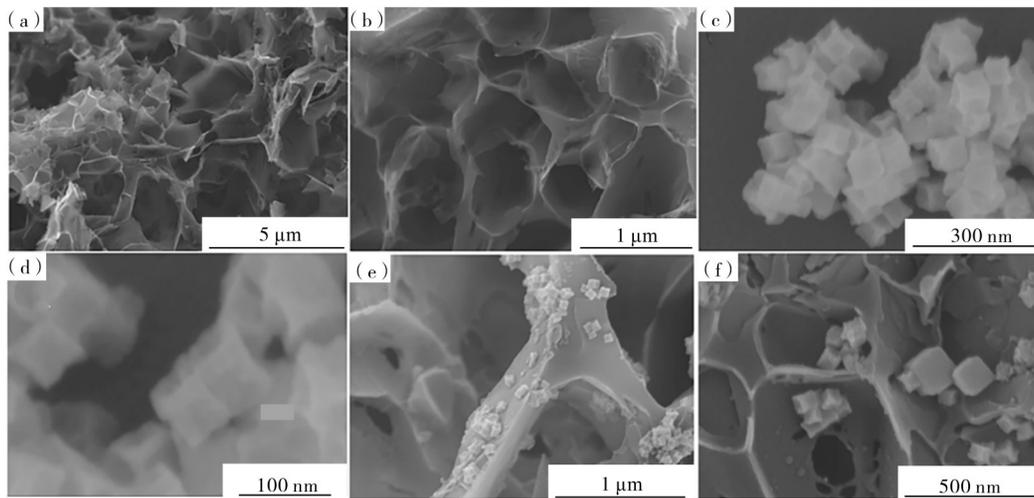


图8 NiCo@NPC@CF-600、NiCo@NPC@CF-700、NiCo@NPC@CF-800的制备流程示意图^[40]

Figure 8 Schematic diagram of the preparation of NiCo@NPC@CF-x(x=600, 700, 800)

王岩团队^[41]采用碳化和静电自组装技术,将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米立方体成功固定在银杏果皮衍生的多孔碳(BPC)上,同时对比了BPC、 $\text{Co}_3\text{O}_4/$

CoFe_2O_4 和 $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的吸波性能,发现 $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料展现出卓越的微波吸收性能,其 RL_{\min} 达到 -68.5 dB、EAB为 6.2 GHz、匹配厚度为 2 mm。 $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料具有优异的吸波性能,这归功于其三维层状多孔结构(见图9),该结构能够有效地促进电磁波传播及多次反射和散射,同时半导体/磁性成分与碳层形成的异质结表面引起了界面极化损耗。通过ANSYS HFSS软件的模拟,进一步证实了 $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料在实际应用中的卓越微波吸收能力,其在高性能、可持续微波吸收器领域中的应用潜力巨大。



(a, b)—BPC的扫描电镜图; (c, d)— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的扫描电镜图; (e, f)— $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的扫描电镜图。

(a, b)—SEM image of BPC; (c, d)—SEM image of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; (e, f)—SEM image of $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

图9 BPC@ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 系列样品的扫描电镜图^[41]

Figure 9 SEM images of $\text{BPC@Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ series samples

综上所述可知,将磁性金属纳米颗粒引入生物质转化碳基体中,可以显著改善复合材料的磁损耗,并形成多重损耗机制^[42]。复合材料优异的电磁波吸收性能主要归功于以下几点:(1)介电损耗和磁损耗共同作用,有助于实现良好的阻抗匹配和双重衰减;(2)均匀分散的磁性金属纳米颗粒与多孔碳之间形成了大量的非均相界面,从而增强了极化弛豫损失;(3)复合材料的多孔结构提供了额外的电磁波传播路径,并进一步改善了阻抗匹配^[43]。

2.2 生物质转化碳与介电材料复合

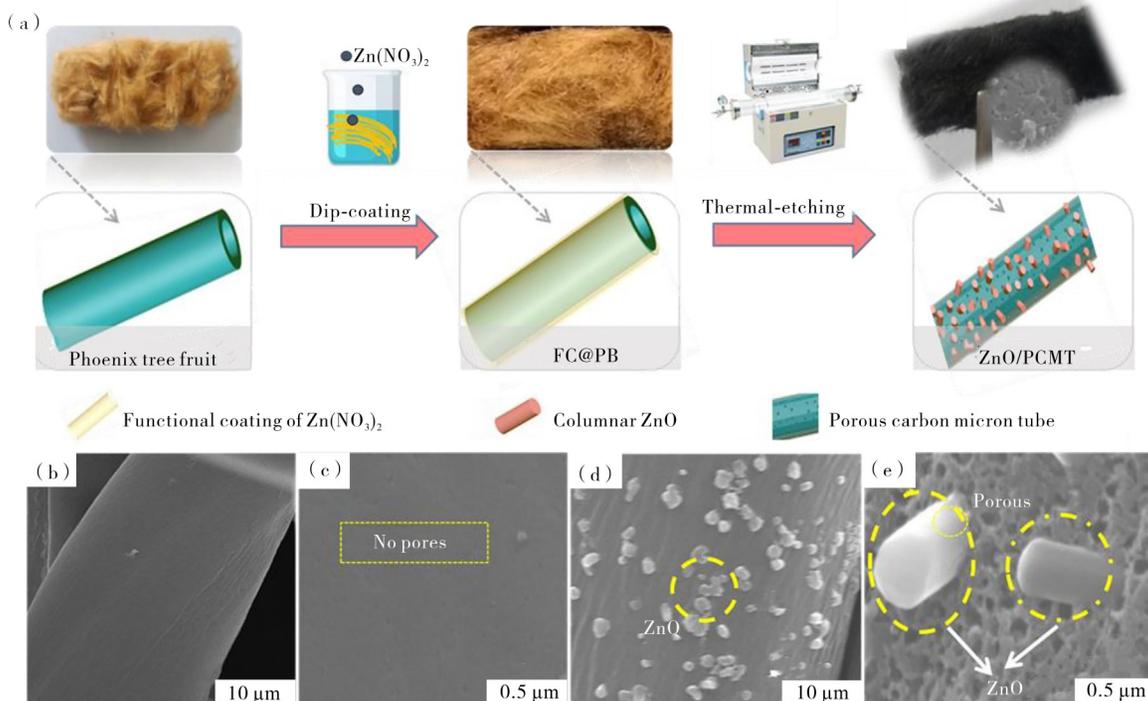
由于单一生物质转化碳的电磁波吸收性能相对较差,难以实现宽频和强吸收。因此,开发生物质转化碳基介电复合材料,通过引入其他介电损耗介质可以提供多种损耗机制(如极化弛豫、交叉极化和导电损耗),进而显著提升吸波性能^[44]。介电损耗主要源于极化损耗和导电损耗,其中极化损耗可以进

一步分为界面极化、电子极化、偶极极化和离子极化。电子极化和离子极化通常出现在频率范围为 10^3 — 10^6 GHz的高频段,因此不适用于微波范围。相对而言,界面极化和偶极极化则是 2 — 18 GHz范围内主要的弛豫衰减机制^[45]。界面弛豫过程通常发生在异质界面系统中,界面上空间电荷的积累和不均匀分布会产生宏观电偶极矩,有效衰减入射的电磁能量。偶极极化则发生在具有明显偶极矩的分子中,通过分析Debye极化方程中 ϵ'' 与 ϵ' 之间的关系,可以计算这些弛豫过程^[46]。生物质转化碳材料,由于其相对单一的介电损耗机制,电磁波吸收性能不足以满足应用需求。因此,将其他介电材料引入生物质转化碳中,是提升其微波吸收性能的有效策略。

丁春艳等^[47]受到生物质自然骨架系统的启发,选用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和梧桐树果实作为主要反应物,通过浸涂

和热蚀刻工艺制备了ZnO/PCMT复合材料。在高温条件下,过量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 在碳管表面分解生成ZnO,并与碳发生置换反应,从而实现了碳的刻蚀和掺杂,同时对ZnO、PCMT及ZnO/PCMT的吸波性能进行了比较。实验结果显示,ZnO/PCMT具有高比表面积($1076 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)及卓越的微波吸收性能,在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

质量分数为6.7%条件下可实现有效的电磁波吸收(有效带宽为5.0 GHz、最小反射损耗为 -28.39 dB),这主要归因于空心管结构,这种结构有效构筑了导电网络并改善了阻抗匹配,为超轻宽带高性能吸波材料的发展开辟了新方向。图10为ZnO/PCMT系列样品的制备流程示意图和扫描电镜图^[47]。



(a)—ZnO/PCMT系列样品的制备流程示意图;(b,c)—未经 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 活化的PCMT不同倍率下的扫描电镜图;(d,e)—ZnO/PCMT不同倍率下的扫描电镜图。

(a)—schematic diagram of the preparation process of ZnO/PCMT;(b,c)—SEM images of PCMT without $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ activation at different magnifications;(d,e)—SEM images of ZnO/PCMT at different magnifications.

图10 ZnO/PCMT系列样品的制备流程示意图和扫描电镜图^[47]

Figure 10 Schematic diagram of the preparation process and SEM image of ZnO/PCMT series samples

翟尚儒课题组^[48]采用水热法对堆叠的 VS_2 纳米片进行糖包层修饰,并进行高温碳化处理,得到生物质基葡萄糖衍生碳(GDC),通过调节葡萄糖溶液的掺杂量,成功控制了GDC涂层在 VS_2 纳米片上的包覆程度,优化了 VS_2 /GDC复合材料的电磁响应机制(如导电损耗、界面极化、偶极极化)。结果显示:厚度为2.7 mm的 VS_2 /GDC复合材料,在12.2 GHz时的 RL_{min} 为 -52.8 dB ,EAB从2.0 GHz提高至5.7 GHz;同时,GDC掺杂有效增强了材料的环境稳定性。该研究展示了通过简单的水热法和高温碳化工艺制备宽频 VS_2 /GDC杂化材料的潜力,为开发低成本、环境友好且具有优异电磁波吸收性能的TMDs/生物质转化碳材料提供了新的途径。图11为 VS_2 /GDC的微波吸收机理图^[48]。

MoS_2 作为典型的过渡金属二硫化物,通常以多种晶态存在,主要包括2H相和1T相,这取决于过

渡金属和硫原子之间的配位模式。八面体构型的1T相呈现出金属性质,而三棱柱构型的2H相则是呈现典型的半导体性质(见图12)^[49]。

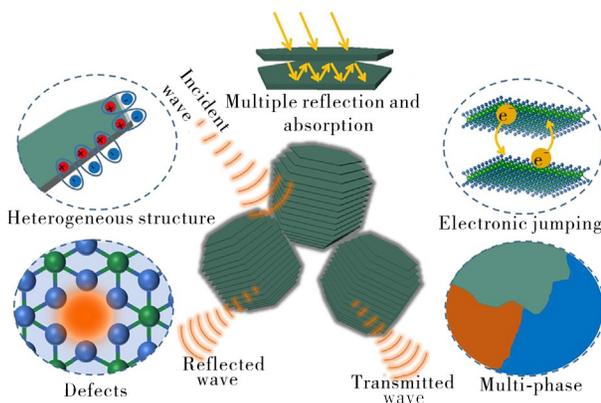


图11 VS_2 /GDC的微波吸收机理图^[48]

Figure 11 Schematic diagram of microwave absorption mechanism of VS_2 /GDC

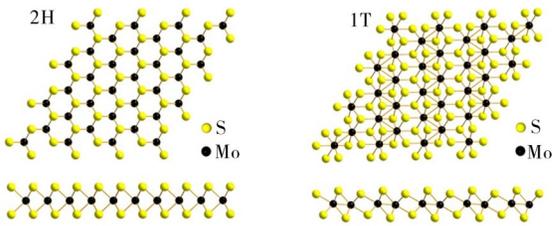
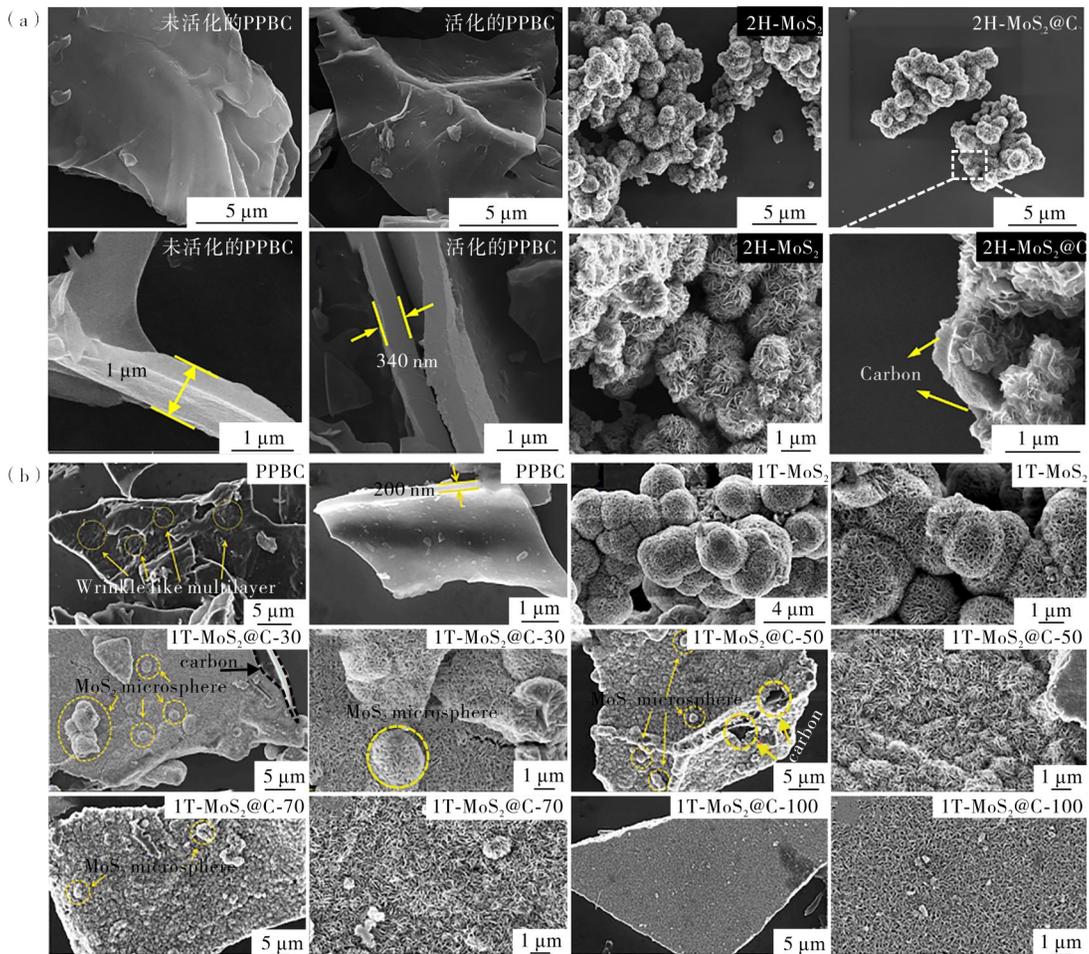


图 12 2H-MoS₂和 1T-MoS₂的晶格结构示意图^[49]

Figure 12 Schematic lattice structures of 2H-MoS₂, 1T-MoS₂

赵嘉团队^[50-51]利用废弃柚子皮作为碳源,成功合成了 2H-MoS₂@C 复合材料和高纯 1T-MoS₂@C 复合材料,并应用于微波吸收领域中。废弃的柚子皮经过活化碳化处理后形成了表面褶皱的片状结构,纯 2H-MoS₂则呈现花状微球的形态,而 2H-MoS₂@C 复合材料是由 MoS₂微球均匀堆积在片状柚子皮转化碳表面上形成的。此外,比较了当 MoS₂质量分数为 20% 时,单一柚子皮转化碳、MoS₂和 2H-MoS₂@C 复合材料的吸波性能,探讨了 MoS₂不

同质量分数下 2H-MoS₂@C 复合材料的吸收性能。结果表明,当 MoS₂质量分数为 20% 时,2H-MoS₂@C 复合材料的 RL_{min} 为 -68.3 dB, EAB 达到 3.7 GHz,几乎覆盖了整个 X 波段。在 1T-MoS₂@C-X (X=30、50、70、100) 复合材料的实验中,复合材料中的柚子皮转化碳均由鳞片状 MoS₂ 紧密包裹,表面随机分布一些 MoS₂ 微球,然而随着碳含量的增加,复合材料样品中的 MoS₂ 微球数量和尺寸逐渐减小直至消失,这归因于非均相成核现象。通过比较纯 MoS₂、柚子皮转化碳和 1T-MoS₂@C 复合材料的吸波性能,探讨了不同含碳量对复合材料吸波性能的影响。实验结果显示:1T-MoS₂@C-30 的 EAB 为 10.4 GHz,覆盖了整个常用微波波段 (2—18 GHz) 的 65%;同时,1T-MoS₂@C-70 在匹配厚度为 3.58 mm 时,其 RL_{min} 为 -56.19 dB。图 13 为 2H-MoS₂ 和 1T-MoS₂ 系列样品的扫描电镜图。表明,单一生物质转化碳材料的吸波性能均有待改进,只有通过将生物质转化碳与其它介电材料有效



(a)—2H-MoS₂ 系列的 SEM 图;(b)—1T-MoS₂@C-X (X=30、50、70、100) 的 SEM 图。

(a)—SEM images of 2H-MoS₂@C;(b)—SEM images of 1T-MoS₂@C-X (X=30、50、70、100)。

图 13 2H-MoS₂ 和 1T-MoS₂ 系列样品的不同倍率下扫描电镜图^[50-51]

Figure 13 Schematic diagram of lattice structures of 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ and SEM images of the series of samples

复合,才能获得令人满意的效果。对上述研究而言,是因为生物质转化碳与 2H-MoS_2 或 1T-MoS_2 结合后,使得复合材料具有更优的阻抗匹配性能和更多的电磁能衰减损耗途径,从而显著提高了材料的吸波性能。

通过本小节的报道不难看出,将其他介电材料引入生物质转化碳基体中,可以显著改善复合材料的介电损耗,并形成多重损耗机制。这些复合材料卓越的电磁波吸收性能主要源于以下几个方面:(1)极化损耗和导电损耗共同作用,有助于实现良好双重衰减^[53]; (2)均匀分散的介电材料与生物质转化碳之间形成了大量的非均相界面,从而增强了界面极化作用^[54]; (3)保留生物质转化碳多孔结构的复合材料提供了额外的电磁波传播路径,并进一步促进了电磁波的多次反射和散射,从而带来更好的吸波性能。

3 结语

本文综述了近年来生物质转化碳在电磁波吸收领域的应用研究进展,探讨了生物质转化碳的组成、形貌与其吸波性能之间的关系。结果表明,生物质前驱体的选择及碳化过程,对最终生物质转化碳的吸波性能至关重要。此外,还对生物质转化碳材料功能化和复合改性的典型研究进行了总结。通常情况下,通过氮、磷、硫的掺杂,或通过金属、金属氧化物、磁性材料、介电材料等成分的有效复合,可以显著调节吸波特性。

基于生物质转化碳及其复合材料,已经制备了大量的碳基吸波材料,但要满足高效吸波材料的强吸收、轻质量、薄厚度和宽有效吸收带宽的要求仍面临一些挑战。一方面,生物质转化碳基复合材料的深度吸收机制尚不完全明确。虽然大部分的电磁波衰减归因于孔隙率引起的较大比表面积和界面面积,但孔隙结构和孔径分布对界面极化和电磁性能的影响仍需进一步研究。此外,制备具有高度可控的颗粒形状和有序的多孔结构的生物质转化碳材料仍然是一个重大挑战,需要进一步探索。另一方面,为了提升生物质转化碳的阻抗匹配特性和电磁波衰减效果,通过优化其磁性、介电性组成、微结构和异质界面,致力于制备高效的吸波材料。生物质转化碳材料因优异的高温稳定性和轻质特性,在恶劣环境下作为高温吸波材料展现出巨大的潜力。在实际应用中,除了质量轻、成本低和电磁波吸收效果好的特点外,还需考虑耐腐蚀性、热稳定性和疏水性。因此,开发具有耐高温、良好疏水性和强抗腐蚀性的多功能生物质转化碳基吸波材料显得尤为重要。同

时,自然界中的生物质在设计纳米复合材料方面也具有独特优势,生物启发、纳米技术和化学合成的结合有望在未来几年内推动可再生纳米结构材料在电磁波吸收应用中的发展。

参考文献:

- [1] PAN F, WU X, BATALU D, et al. Assembling of low-dimensional aggregates with interlaminar electromagnetic synergy network for high-efficient microwave absorption [J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2: 100100.
- [2] 刘学斌,林志强,万艳君,等.低反射MXene基电磁屏蔽材料的研究进展[J].*材料研究与应用*, 2023, 17(3): 412-426.
- [3] ZHOU C, YAO Z, WEI B, et al. Facile synthesis of ZIF-67 derived dodecahedral $\text{C/NiCO}_2\text{S}_4$ with broadband microwave absorption performance [J]. *Nanoscale*, 2022, 14: 10375.
- [4] EMERSON W. Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1973, 21(4): 484-490.
- [5] FERNANDEZ A, VALENZUELA A. General solution for single-layer electromagnetic-wave absorber [J]. *Electronics Letters*, 1985, 21:20-21.
- [6] MUSAL H M, SMITH D C. Universal design chart for specular absorbers [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1990, 26(5):1462-1464.
- [7] LIANG C, QIN W, WANG Z, et al. Cobalt doping-induced strong electromagnetic wave absorption in SiC nanowires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 93-100.
- [8] GUI X, WANG K, CAO A, et al. Selective microwave absorption of iron-rich carbon nanotube composites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10: 1808-1813.
- [9] SHEN X, RAN K, ZHENG B, et al. Structure engineering of 3D interconnect graphene nanocapsules for microwave absorption [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 153: 110863.
- [10] WANG L, HUANG L, WANG X, et al. Liquid metal@reduced graphene oxide composite putty for microwave absorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(14): 13291-13303.
- [11] DU Z, WANG D, FU H, et al. Enhanced microwave absorption performance of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods on carbon aerogel powder [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(22): 20700-20709.
- [12] MA L, XIA P K, MAO M Z, et al. Biomass-derived mulberry porous carbon for microwave absorption [J].

- Physica Scripta, 2024, 99(5):55024.
- [13] EBRAHIMI M, HOSSEINI-MONFARED H, JAVANBAKHT M, et al. Biomass-derived nanostructured carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 14(15): 17363-17380.
- [14] FENG B, XU L, YU Z, et al. Wood-derived carbon anode for sodium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2023, 148: 107439.
- [15] DENG C, LING X, PENG L, et al. Constructing nano CdS-decorated porous biomass-derived carbon for multi-channel synergetic photocatalytic hydrogen evolution under solar lighting [J]. Applied Surface Science, 2023, 623: 157065.
- [16] LIU C, ZHANG A J, LIU J, et al. Dual-modified catalytic core-shell structure biomass carbon cotton fiber extends broadband electromagnetic waves absorption applications [J]. Ceramics International, 2024, 50(18): 33518-33529.
- [17] XI J, ZHOU E, LIU Y, et al. Wood-based straightway channel structure for high performance microwave absorption [J]. Carbon, 2017, 124: 492-498.
- [18] REN L, WANG Y, CHAI L, et al. Hierarchical porous carbon prepared using swelling-induced biomass structure-controllable method with excellent microwave absorption performance [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279: 125739.
- [19] NEGI P, CHHANTYAL A, DIXIT A, et al. Activated carbon derived from mango leaves as an enhanced microwave absorbing material [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2021, 27: e00244.
- [20] AI Y, XING R, HUANG R, et al. Biomass-derived fire-retardant porous carbon towards efficient electromagnetic wave absorption and shielding [J]. Carbon, 2024, 227: 119268.
- [21] YUE J, YU J, JIANG S, et al. Biomass carbon materials with porous array structures derived from soybean dregs for effective electromagnetic wave absorption [J]. Diamond & Related Materials, 2022, 126: 109054.
- [22] ZHAO H, CHENG Y, ZHANG Z, et al. Biomass-derived graphene-like porous carbon nanosheets towards ultralight microwave absorption and excellent thermal infrared properties [J]. Carbon, 2021, 173: 501-511.
- [23] YANG X, QIU B, LI X, et al. In-situ growth of FeCoNi nanoparticles onto 1D bamboo fiber carbon for enhanced electromagnetic wave absorption [J]. Carbon, 2024, 219: 118804.
- [24] ZHANG R, QIAO J, ZHANG X, et al. Biomass-derived porous carbon for microwave absorption [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 289: 126437.
- [25] GUO M, LI N, XU J, et al. Reduced graphene oxide modified nitrogen-doped chitosan carbon fiber with excellent electromagnetic wave absorbing performance [J]. Nanomaterials, 2024, 14(7): 587.
- [26] MAO Y, LIU K, SHENG Y, et al. Hierarchical porous carbon frameworks derived from juncus effusus biomass with robust electromagnetic wave absorption properties [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(12): 4442-4452.
- [27] LI Y, QIN F, QUAN L, et al. Vertical interphase enabled tunable microwave dielectric response in carbon nanocomposites [J]. Carbon, 2019, 153: 447-457.
- [28] LI Y, LIU X, LIU R, et al. Improved microwave absorption properties by atomic-scale substitutions [J]. Carbon, 2018, 139: 181-188.
- [29] LIU C, SHI G, WANG G, et al. Preparation and electrochemical studies of electrospun phosphorus doped porous carbon nanofibers [J]. RSC Advances, 2019(9): 6898-6906.
- [30] MOU P, ZHAO J, WANG G, et al. BCN nanosheets derived from coconut shells with outstanding microwave absorption and thermal conductive properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135285.
- [31] TAO J, XU L, PEI C, et al. Catfish effect induced by anion sequential doping for microwave absorption [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2211996.
- [32] YANG H, ZHANG B, SUN J, et al. Efficient Fe₃O₄@porous carbon microwave absorber constructed from cotton cellulose nanofibers hydrogel [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 997: 174956.
- [33] CHANG J, WU Z, GUO X, et al. Urea-assisted green synthesis of CeO₂ nanoparticles/porous carbon composites for microwave absorption [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(12): 14275-14287.
- [34] ZHAO Y, SU S, LIU Z, et al. One-step sintering construction of electromagnetic synergistic Co₇Fe₃/Co@CBC nanocomposites for enhanced microwave absorption [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, 26(12): 9475 - 9487.
- [35] JI X, WANG H, XU D, et al. Facile and scalable preparation of Ni/NiO/SiO₂@porous carbon network with strong and wide bandwidth microwave absorption [J]. Applied Surface Science, 2024, 669: 160546.
- [36] HUANG Q, BAO C, WANG Q, et al. Tuning the

- microwave absorption capacity of TiP_2O_7 by compositing with biomass carbon [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 145974.
- [37] ZHAO H, SEOW J, CHENG Y, et al. Green synthesis of hierarchically porous carbons with tunable dielectric response for microwave absorption [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15447-15455.
- [38] WU Z, GUO X, MENG Z, et al. Nickel/porous carbon derived from rice husk with high microwave absorption performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 925: 166732.
- [39] CHENG G, PAN F, ZHU X, et al. Onion skin-derived hierarchical carbon/hollow CoFe_2O_4 composite with effective microwave absorption in multi-band [J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100867.
- [40] JIN H, WEN H, QU H, et al. $\text{NiCo}@\text{NPC}@\text{CF}$ nanocomposites derived from $\text{NiCo-MOF}/\text{cotton}$ for high-performance electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10: 8310-8320.
- [41] ZHENG H, NAN K, WANG W, et al. Bimetallic nanocubes embedded in biomass-derived porous carbon to construct magnetic/carbon dual-mechanism layered structures for efficient microwave absorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 930-941.
- [42] WU G, CHENG Y, YANG Z, et al. Design of carbon sphere/magnetic quantum dots with tunable phase compositions and boost dielectric loss behavior [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 519-528.
- [43] WEI Y, LIU H, LIU S, et al. Waste cotton-derived magnetic porous carbon for high-efficiency microwave absorption [J]. *Composites Communications*, 2018 (9): 70-75.
- [44] LI J, DING Y, GAO Q, et al. Ultrathin and flexible biomass-derived $\text{C}@\text{CoFe}$ nanocomposite films for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 190: 107935.
- [45] ZHAO J, WEI Y, ZHANG Y, et al. 3D flower-like hollow $\text{CuS}@\text{PANI}$ microspheres with superb X-band electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 126: 141-151.
- [46] ZHAO J, LI M, GAO X. Construction of SnO_2 nanoparticle cluster@ PANI core-shell microspheres for efficient X-band electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 915: 165439.
- [47] WU S, FU H, HU X, et al. High aspect-ratio sycamore biomass microtube constructed permittivity adjustable ultralight microwave absorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 719-727.
- [48] WANG H, ZHANG H, CHENG J, et al. Building the conformal protection of VB-group VS_2 laminated heterostructure based on biomass-derived carbon for excellent broadband electromagnetic waves absorption [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(3): 492-501.
- [49] YU Y, NAM G, HE Q, et al. High phase-purity 1T'- MoS_2 - and 1T'- MoSe_2 -layered crystals [J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10: 638-643.
- [50] ZHAO J, GU Z, ZHANG Q. Stacking MoS_2 flower-like microspheres on pomelo peels-derived porous carbon nanosheets for high-efficient X-band electromagnetic wave absorption [J]. *Nano Research*, 2024, 17: 1607-1615.
- [51] GU Z, LIU J, ZHANG Q, et al. Construction of 1T- MoS_2 @biomass-derived carbon electromagnetic wave absorbers with extremely broad effective absorption bandwidth of 10.4 GHz [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 175: 112783.
- [52] BORMASHENKO E, VALTSIFER V. Interfacial crystallization at the intersection of thermodynamic and geometry [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 296: 102510.
- [53] SONG C, YIN X, HAN M, et al. Three-dimensional reduced graphene oxide foam modified with ZnO nanowires for enhanced microwave absorption properties [J]. *Carbon*, 2017, 116: 50-58.
- [54] CHENG J, CAI L, SHI Y, et al. Polarization loss-enhanced honeycomb-like MoS_2 nanoflowers/undaria pinnatifida-derived porous carbon composites with high-efficient electromagnetic wave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134284.

Research Progress of Biomass-Derived Carbon in Microwave Absorbing Materials

GU Zhe, LIU Jiahuan, YV Yueqi, ZHAO Jia*, ZHANG Qingguo*

(College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Electromagnetic radiation poses a significant threat to both human health and the functionality of electronic devices,

as the emission of unwanted electromagnetic waves from electronic devices can degrade performance. To tackle this challenge, scientists have developed various microwave-absorbing materials. Recently, biomass materials have attracted considerable attention due to their advantages, such as low cost, lightweight nature, renewability, environmentally friendliness, and availability. When carbonized and activated, biomass materials – referred to as biomass-derived carbon-exhibit excellent microwave absorption properties, closely tied to their composition, microstructure, and porosity. Studies show that using biomass-derived carbon-based materials in microwave absorption not only effectively reduces electromagnetic radiation but also promotes environmental sustainability, contributing to a more eco-friendly future. This review summaries the progress in the development of biomass-derived carbon-based microwave absorbing materials, highlighting different types of biomass-based materials and their carbonization and activation techniques. Researchers have employed a variety of strategies to enhance the microwave absorption performance of these materials, including doping with other heteroatoms and compositing with magnetic and dielectric materials. Doping improves the electromagnetic loss characteristics, while the composite technique further enhances wave-absorption efficiency and material stability. In conclusion, this article reviews the practical applications of biomass-derived carbon-based materials in electromagnetic wave absorption, explores their wave-absorbing mechanisms, and discusses future development prospects. Current research indicates that biomass-derived carbon-based microwave absorbing materials hold great potential for reducing electromagnetic pollution. The combination of theoretical predictions and experimental results is expected to drive the design and application of lightweight, high-performance microwave-absorbing materials, providing important directions for future research and innovation.

Keywords: biomass-derived carbon; microwave absorbing materials; electromagnetic radiation; carbonization; magnetic materials; dielectric materials; doping; lightweight

(学术编辑:孙文)