

轻质蜂窝状氮掺杂介孔碳/钴/氧化亚钴复合吸波材料制备及宽频吸波性能研究



韦智恒^{1,2}, 李宗乘^{1,2}, 梁瑾^{1,2}

1. 西北工业大学宁波研究院 浙江省柔性电子重点实验室, 浙江 宁波 315103

2. 西北工业大学 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 陕西 西安 710072

摘要:传统吸波材料因无法满足现代科技对隐身技术材料“轻质、厚度薄、强损耗、宽吸收”的需求,因而开发高效吸波材料成为隐身技术发展的关键。本文以蜂窝状多孔碳与钴盐分别为碳基体和磁性金属源,通过沉淀法联合热解工艺,获得了蜂窝状氮掺杂碳/钴/氧化亚钴磁电复合吸波材料。蜂窝状孔结构极大地降低了吸波剂的密度,赋予其轻质的特性。磁性组分的引入优化了阻抗匹配,介电和磁性组分形成的磁电协同损耗增强了复合材料对电磁波的吸收强度并拓宽了吸波频带。得益于成分与结构优势,该材料在填充量仅为5wt%时,2.5mm匹配厚度下的反射损耗峰值达到-52.84dB,在2.7mm厚度下的有效吸收带宽达到4.83GHz。

关键词: 轻质; 介孔碳; CoO/Co 磁性颗粒; 多重损耗机制; 雷达吸波

中图分类号: V257

文献标识码: A

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2024.08.007

随着电子设备功率密度的提高,电磁兼容和电磁污染问题日趋严重,兼具屏蔽功能特性的吸波材料成为解决该问题的主要策略^[1-3]。电磁波吸收材料是当前应用最为有效且广泛的隐身手段的关键材料,能够缓解/解决电磁波污染问题。随着技术的革新与应用需求的提高,具有强损耗(RL)、宽有效吸收频带(EAB)、轻质和薄匹配厚度特性的吸波材料成为隐身技术研究的重点和难点^[4]。

电磁波材料按照损耗机制不同主要分为介电损耗型、磁损耗型以及电导损耗型^[5]。对于磁电复合吸波剂而言,介电损耗以极化弛豫机制作为电磁波的主要耗散机制,引入磁损耗构建多重损耗能够增强电磁波吸收能力^[6]。但是,如何有效调控复合材料的介电常数,以达到阻抗匹配以及各组分之间的协同损耗机制尚未明确。

碳材料因密度低、电磁参数可调、化学性质稳定等特点在制备高性能轻质电磁波吸收材料领域表现出巨大潜力,如石墨烯^[7]、碳纤维^[8]、碳纳米管^[9]等均在电磁波吸收领域得到了广泛的应用^[10]。介孔结构碳材料有利于入射电磁波的

反射和散射行为,增加电磁波的损耗,同时满足吸波材料对轻质的要求^[11]。然而,目前所制备的碳基吸波材料存在着电磁损耗性能不佳、吸波剂与自由空间阻抗匹配差等问题。

近年来,碳材料与磁性基体复合制备磁电复合吸波材料,因其组分和结构多样性,电磁参数可调,具有多重损耗机制有效改善阻抗匹配,提升电磁波损耗性能,已成为科研人员的研究重点。青岛科技大学何燕教授团队^[12]采用自模板法,原位构建了具有多孔结构的 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ni-Co}/\text{GC}$ 纳米立方体,Ni-Co纳米颗粒的引入产生了涡流和磁共振效应,在2.0mm的匹配厚度 d 下,最小反射损耗 $\text{RL}_{\min}$ 为-26dB,EAB达到3.7GHz。复旦大学车仁超教授团队^[13]制备了分级导电的微-中-大孔网络碳纳米笼,具有致密的磁耦合网络,增强了入射电磁波的多重反射和散射行为, $\text{RL}_{\min}$ 可达-60.6dB,EAB宽至5.1GHz。目前磁电复合材料已经获得了众多研究成果,但是在轻质要求下的强损耗和有效吸收带宽依然有很大的提升空间。目前针对磁电复合吸波材料的微结构设计与电磁损耗机理之间的联系缺乏深入研究,磁电复合吸波材料的电磁参

收稿日期: 2023-10-19; 退修日期: 2024-02-01; 录用日期: 2024-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(22205182); 航空科学基金(2020Z056053002)

引用格式: Wei Zhiheng, Li Zongcheng, Liang Jin. Construction of lightweight honeycomb-like nitrogen-doped mesoporous carbon/cobalt/cobalt oxides composites and wideband absorbing properties[J]. Aeronautical Science & Technology, 2024, 35(08): 64-71. 韦智恒, 李宗乘, 梁瑾. 轻质蜂窝状氮掺杂介孔碳/钴/氧化亚钴复合吸波材料制备及宽频吸波性能研究[J]. 航空科学技术, 2024, 35(08): 64-71.

数与吸波性能的变化规律尚未完全建立。

基于此,本文选用具有大比表面积的蜂窝状纳米多孔碳粉(NCP)为基体,通过沉淀反应与钴基材料前驱体的有效复合,研究发现热解产物纳米多孔碳/钴/氧化钴(NCP/Co/CoO)复合吸波材料具有高复介电常数与复磁导率。磁性组分的引入优化了阻抗失配问题,构建了多重损耗机制,增强了电磁波损耗。在2.5mm的匹配厚度下,RL达到-52.84dB;在2.7mm厚度下EAB达到4.83GHz。本文不仅为飞行器设备提供了一种具有高效电磁波吸收能力的轻质雷达隐身材料,也为介孔结构磁电复合吸波材料的体系设计提供了试验基础。

1 试验流程及测试表征

采用沉淀法结合热处理工艺制备NCP/Co/CoO复合材料具体流程如下:将70mg NCP超声分散在盛有40mL去离子水的圆底烧瓶(100mL)中;随后依次加入35mg的6次甲基四胺、7.25mg柠檬酸钠和150mg六水合硝酸钴,通过磁力搅拌使其充分溶解在去离子水中。该装置在90℃油浴反应6h,所得产物在60℃真空干燥箱中过夜干燥,所获黑色粉末即为NCP-N/Co前驱体。将上述得到的NCP-N/Co前驱体在升温速率为5℃/min的氩气下进行热解处理,分别在700℃、800℃和900℃中保持2h,自然冷却到室温,所得样品即为NCP/Co/CoO-700/800/900复合材料。

本文利用场发射扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察样品的微观形貌与结构。X射线衍射仪(XRD)用于分析样品的晶体结构与晶型。采用热重分析仪(TG)研究样品的热分解过程及相态变化。X射线光电子能谱(XPS)用于分析材料的元素组成和化学态。采用拉曼光谱(532nm氩激光)表征样品的分子振动和转动等信息。通过BET比表面积测量法对样品进行氮气吸附脱附等温曲线测试,获得样品的比表面积。孔径分布用BJH孔径模型法进行拟合。通过振动样品磁强计(VSM)分析饱和磁化强度和矫顽力等。由矢量网络分析仪(VNA)利用传输线同轴法表征2~18GHz频率范围内的电磁参数,测试试样为内径3.04mm、外径7mm的环状试样。材料的反射损耗特性由所得电磁参数,经传输线理论分析计算得到。

2 材料成分、形貌及静磁性能分析

2.1 材料成分及形貌分析

通过SEM和TEM观察样品表面微观形貌与结构。图1(a)、图1(b)和图1(e)为NCP的SEM与TEM图,如图1(a)

和图1(b)所示,NCP表面规整,并且具有丰富的三维互穿网络结构。图1(e)进一步证明NCP具备致密且均匀的纳米级多孔结构,孔径约50nm。钴盐与NCP通过一步沉淀反应得到NCP-N/Co前驱体。图1(c)和图1(f)分别为NCP-N/Co前驱体的SEM与TEM图,图1(c)可以观察到NCP表面变得粗糙,证明在蜂窝状NCP表面成功负载了Co基纳米颗粒。经过热解过程后,NCP-N/Co前驱体转化为NCP/Co/CoO复合材料。图1(d)、图1(g)和图1(h)分别为NCP/Co/CoO的SEM与TEM图,相比于图1(c),图1(d)证明热解后NCP基底上金属颗粒没有明显变化,但是更加致密,这是由于高温热解使得钴基金属氢氧化物转化为相对致密的金属及其氧化物。图1(f)与图1(g)可以观察到热解后NCP底衬下黑色区域为分布均匀的Co和CoO。图1(h)进一步观测到钴纳米粒子包裹在石墨碳中,检测到晶格间距为0.20nm的金属钴和石墨化碳的存在。

图2(a)为NCP-N/Co前驱体的XRD谱图,发现NCP上负载的Co前驱体在37.1°和61.5°处的衍射峰,分别对应Co(OH)₂的(101)和(111)晶面,说明前驱体中的钴元素是以Co(OH)₂的形式存在。图2(b)证明在测试温度达到348℃前,这是由于NCP骨架中Co(OH)₂的氧化分解或孔隙中残留的空气逃逸造成的质量持续损失^[14]。

第二个失重峰主要由于NCP主体骨架的坍塌分解形成,在750℃后趋于稳定。NCP和NCP-N/Co前驱体在800℃的残留率分别为85.8%和88.5%,因此本文试验分别选择了700℃、800℃和900℃作为后续热解温度,探索温度对材料组分与结构的调控规律。如图3(a)所示,NCP/Co/CoO复合材料在44.2°、51.5°和75.9°处出现明显衍射峰,分别对应于金属钴(JCPDS#15-0806)的(111)、(200)和(220)晶面,证明钴的存在。在36.4°处出现衍射峰与CoO(JCPDS#48-1719)的(111)晶面衍射峰位置高度匹配,证明了CoO的存在。三个样品均在26.2°出现平缓的衍射峰,对应NCP骨架中石墨碳的(002)晶面。结果表明,Co、CoO和碳均存在三个样品中。

图3(b)氮气吸附脱附曲线可以明显观察到样品是典型的H3型回滞环IV型吸附等温曲线^[15]。根据BET计算得到NCP/Co/CoO-700/800/900比表面积分别为689.61m²/g、672.38m²/g和647.84m²/g,高比表面积能有效降低吸波剂的填充含量,在2.8nm和17.1nm处出现两个明显的孔径分布区域,证明NCP/Co/CoO中存在尺寸相对规整的介孔,是空气与基体材料结合的有效介质。介孔空腔可以实现对材料介电常数的调控,使得材料具有良好阻抗匹配和德拜弛豫,其可用Maxwell-Garnet模型来说明^[16]

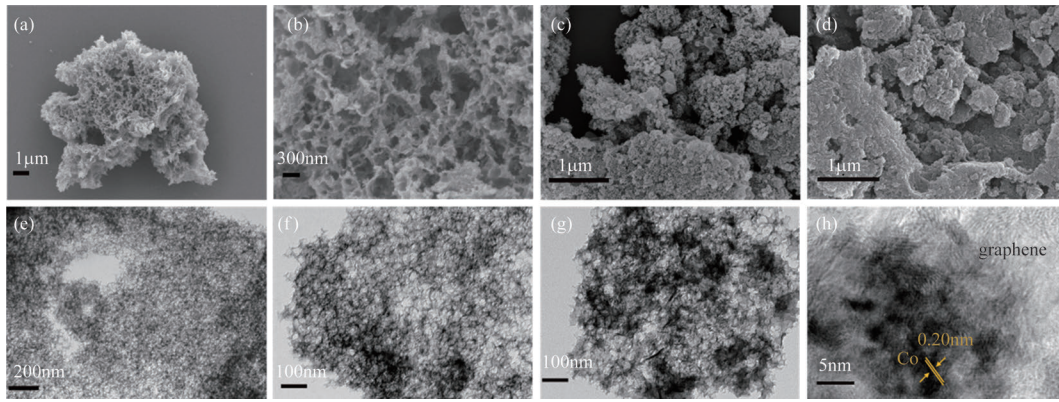


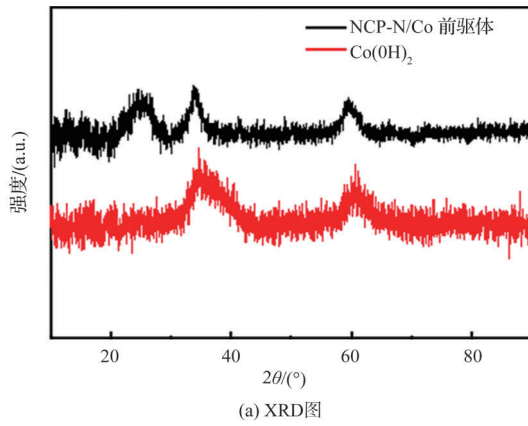
图1 NCP, NCP-N/Co前驱体与NCP/Co/CoO-900的SEM与TEM图

Fig.1 SEM and TEM images of NCP, NCP-N/Co precursors and NCP/Co/CoO-900

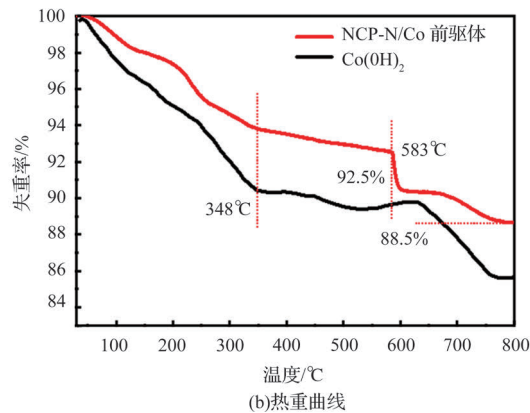
$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2v(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - v(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (1)$$

式中, ε_{eff} 为有效介电常数; ε_1 为材料介电常数; ε_2 为空气介电常数; v 为空腔体积分。

NCP/Co/CoO-700/800/900 总孔体积分别为 2.138 mL/g、2.225 mL/g 和 2.454 mL/g, 不仅满足吸波材料的轻质要求, 且能极大程度地提升吸波材料的有效介电常数^[17]。



(a) XRD图



(b) 热重曲线

图2 NCP-N/Co前驱体的XRD图和热重曲线

Fig.2 XRD and TG curves of NCP-N/Co precursors

XPS 全谱图 (见图 3(c)) 中出现 C1s、N1s、O1s 和 Co2p 的特征峰, 说明 NCP/Co/CoO-900 中含有 C、N、O 和 Co 元素。C1s 谱图 (见图 3(d)) 表明碳以 C=O-C 键 (282.6 eV)、C-C 键/C=C 键 (284.8 eV)、C-N 键 (286.2 eV) 和 C-O 键 (288.5 eV) 的形式存在于 NCP/Co/CoO-900。N 元素 (见图 3(e)) 可以分为吡啶氮 (398.4 eV)、吡啶氮 (400.4 eV) 以及石墨氮 (401.5 eV) 三个峰, 富电子氮的存在可以有效提高碳材料的导电率。当石墨晶格中的碳原子被 N 原子取代时, 碳原子的 sp^2 杂化被破坏, 具有较大电负性的 N 原子存在将电子提供给共轭体系, 形成缺陷, 使介电损耗得到增强。根据自由电子理论^[18]

$$\varepsilon'' \approx 1/2\varepsilon_0\rho f \quad (2)$$

由式 (2) 可知, ε'' 与电导率 ρ 成正比, 所以氮元素的存在会增加材料对电磁波的介电损耗能力。Co2p (见图 3(f)) 可分为 Co2p_{1/2} 峰 (797.6 eV) 和 Co2p_{3/2} 峰 (782.1 eV), 归因于氧化钴和单质钴的存在。

2.2 材料的静磁性能分析

NCP/Co/CoO 样品的磁滞回线由振动样品磁强计测量系统测试获得。初始磁导率 μ_i 通常是指磁性能, 饱和磁化强度 M_s 和矫顽力 H_c 是决定 μ_i 的重要因素。磁导率、饱和磁化强度和矫顽力之间的关系如下^[19]

$$\mu_i = \frac{M_s^2}{akH_cM_s + b\lambda\xi} \quad (3)$$

式中, a 和 b 为材料的常数; ξ 和 λ 分别为弹性应变参数和磁致伸缩常数; k 是比例系数。根据式 (3) 可得出, M_s 越大或 H_c 越小, 材料的 μ_i 就越大。

如图 4 所示, NCP/Co/CoO-700、NCP/Co/CoO-800 和 NCP/Co/CoO-900 样品的饱和磁化强度 M_s 分别为 18.7 emu/g、22.6 emu/g 和 30.6 emu/g。随着热解温度的升高, 金属 Co 结晶度增强、尺寸增大、含量增加, M_s 逐渐增大。因此, NCP/Co/

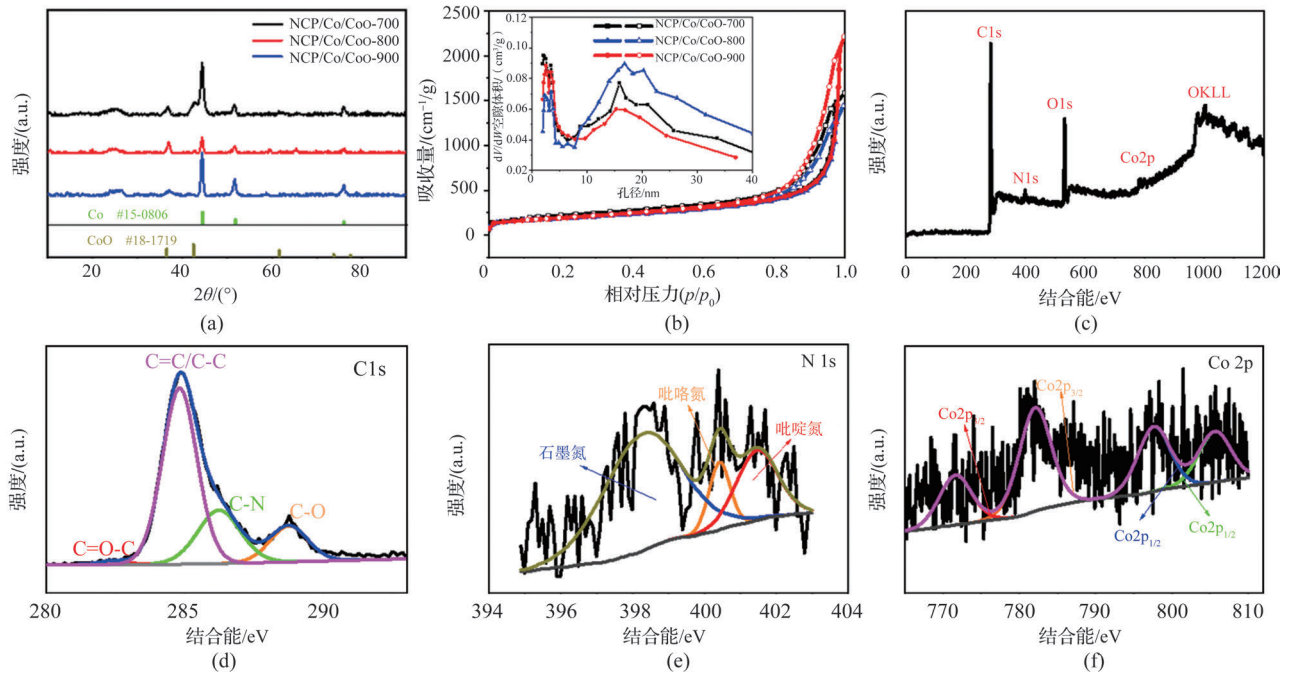


图3 NCP/Co/CoO的XRD谱图、BET图和XPS谱图

Fig.3 XRD, BET and XPS spectra of NCP/Co/CoO

CoO-900对电磁波的磁损耗能力最强。三个样品的矫顽力 H_c 分别为522.50e, 401.40e和338.30e, NCP/Co/CoO-900具有最高的初始磁导率 μ_i , 因此具有最佳的磁损耗性能。

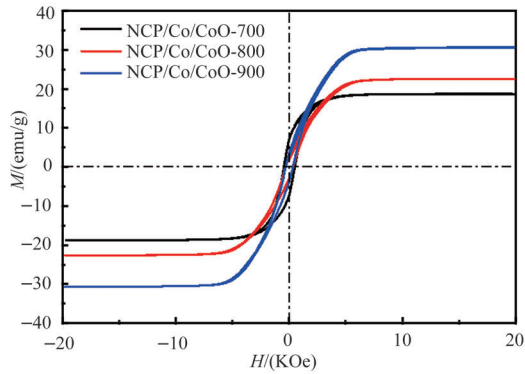


图4 NCP/Co/CoO的磁滞回线图

Fig.4 Hysteresis loop diagram of NCP/Co/CoO

3 NCP/Co/CoO电磁性能分析

3.1 NCP/Co/CoO的电磁参数分析

使用VNA对其电磁参数进行了测试, 结果如图5所示。

图5(a)~图5(c)分别为三个材料的介电实部 ϵ' 、介电虚部 ϵ'' 和介电损耗正切角 $\tan\delta_e$, 可以看出随着频率的增加, 三个样品的 ϵ' 值由于极化弛豫的影响均呈现下降趋势。由图5(b)可以看出, 三个样品的 ϵ'' 变化规律与 ϵ' 相似, ϵ'' 随频率的

升高逐渐降低且随着热解温度的升高 ϵ'' 逐渐递增, 其中NCP/Co/CoO-900的 ϵ'' 最大。根据Debye理论, 虚部增大有利于增强吸波材料的介电损耗能力^[20], 表明NCP/Co/CoO-900具有最佳损耗性能。谐振峰数量与弛豫数量相关, NCP/Co/CoO-900样品谐振峰最多表明其具有多重弛豫机制, 电磁波的介电损耗和极化弛豫损耗最大。图5(d)~图5(f)分别为三个材料的磁导率实部 μ' 、磁导率虚部 μ'' 和磁损耗正切角 $\tan\delta_\mu$, 图中表明NCP/Co/CoO的 μ' 值在0.92~1.12波动明显, μ'' 值在0~0.1出现明显的谐振峰, 这是由于存在磁晶各向异性等效场产生自然共振引起^[21]。由于材料 μ' 与 μ'' 几乎相同, 说明不同热解温度下样品的 $\tan\delta_\mu$ 差距比较小。如图5(c)~图5(f)所示, NCP/Co/CoO的介电损耗正切值 $\tan\delta_e$ 要远大于磁损耗正切值 $\tan\delta_\mu$, 所以该吸波剂的损耗机制以介电损耗为主导。

3.2 NCP/Co/CoO复合材料的损耗机制分析

根据德拜弛豫理论^[22], ϵ' 和 ϵ'' 之间的关系可以用以下方程表示

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (4)$$

从式(4)可知, 以 ϵ' 为横轴, 以 ϵ'' 为纵轴的曲线关系应为Cole-Cole半圆图, 每一个半圆代表一次德拜弛豫过程。由于NCP/Co和CoO多组分丰富的异质界面, 以及热解产生的结构缺陷, NCP/Co/CoO(见图6(a)~图6(c))存在多个扭曲半圆, 三个样品存在由界面和偶极极化引起的多个弛豫过程。

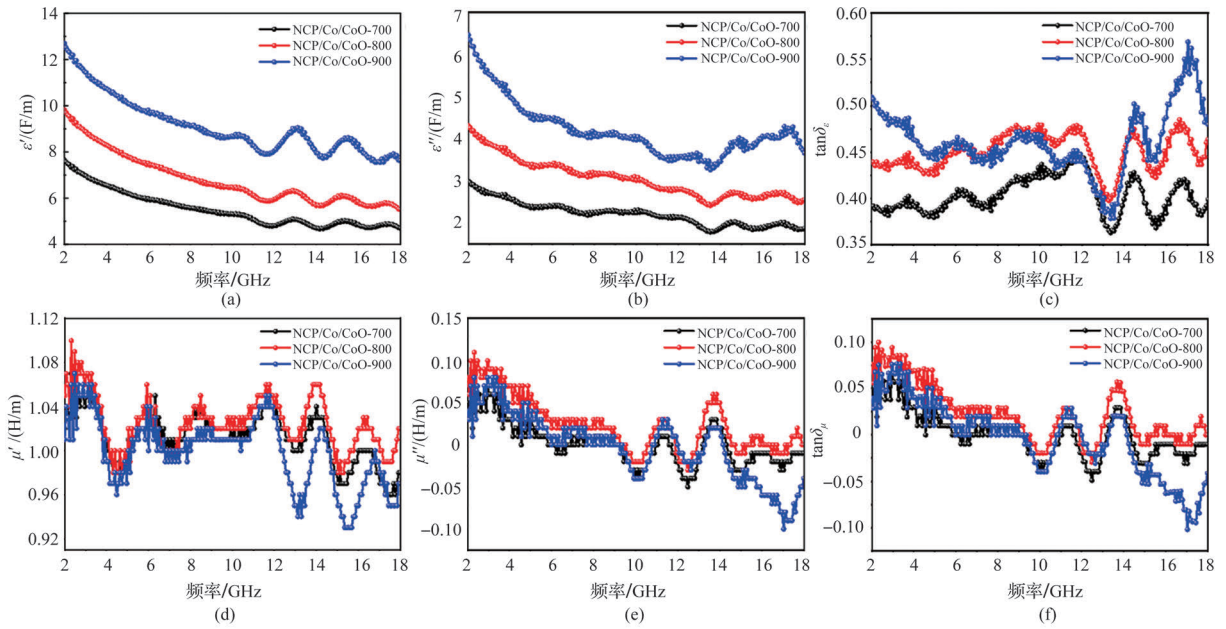


图5 NCP/Co/CoO样品在2~18GHz的电磁参数

Fig.5 Electromagnetic parameters of NCP/Co/CoO in the frequency range of 2~18GHz

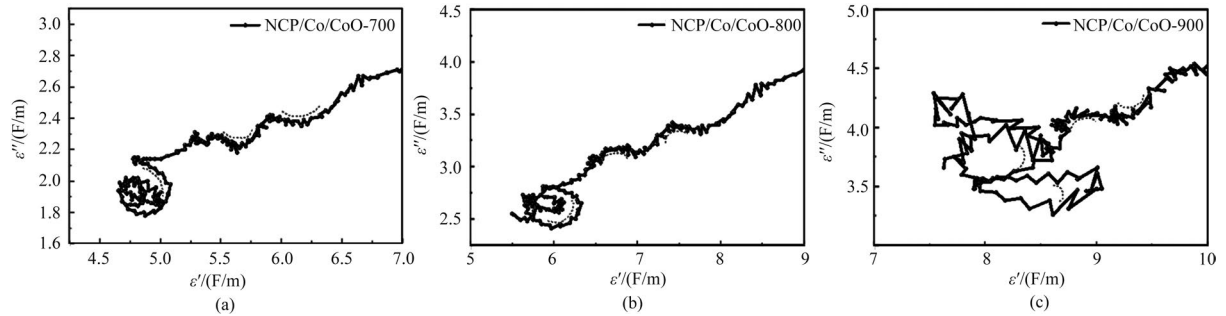


图6 NCP/Co/CoO复合材料的Cole-Cole曲线

Fig.6 Cole-Cole curves of NCP/Co/CoO

这种现象的产生引发大量偶极极化。NCP/Co/CoO的Cole-Cole半圆图中高频段下的线性关系说明了导电损耗的存在。

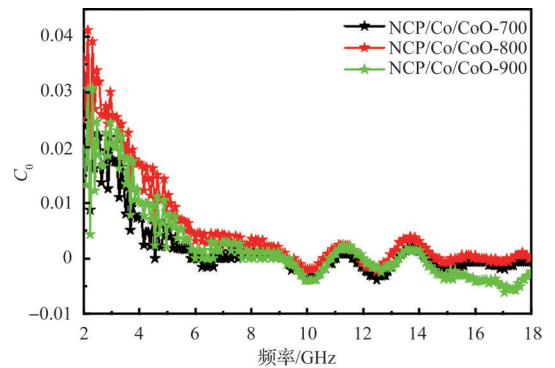
图7证明NCP/Co/CoO复合材料的涡流损耗 C_0 ($C_0 = \mu'' (\mu')^{-2} f^{-1}$) 在2~10GHz波动较大,说明具有明显的铁磁共振。在10~18GHz波动小,说明在2~18GHz范围内涡流损耗起主要作用^[23]。因此,NCP/Co/CoO中的磁损耗机制以涡流损耗和自然共振为主。NCP/Co/CoO中介电损耗、传导损耗和磁损耗的协同作用提升了其吸波性能。

4 NCP/Co/CoO复合材料的电磁波吸收性能分析

吸波剂的电磁波吸收性能由反射损耗值(RL)进行评估,通过传输线理论,利用式(5)和式(6)计算可得吸波材

料的RL

$$RL = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (5)$$

图7 NCP/Co/CoO复合材料的 C_0 曲线Fig.7 C_0 curves of NCP/Co/CoO

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tan \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right) \quad (6)$$

式中, RL 为反射损耗值; Z_0 为自由空间的阻抗; Z_{in} 为介质材料表面阻抗。通常 $RL \leq -10\text{dB}$ 时, 入射到材料内部中 90% 的电磁波被吸收。

如图 8(a) 与图 8(d) 所示, 在匹配厚度 d 为 3.1mm 时, NCP/Co/CoO-700 的最小反射损耗 RL_{min} 仅为 -19.8dB。如图 8(b) 和图 8(e) 可知, NCP/Co/CoO-800 在 9.02GHz 处, $d=3.3\text{mm}$ 时, RL_{min} 为 -44.98dB, $d=2.7\text{mm}$ 时 EAB 达到 4.83GHz, 覆盖约 60% 的 X 波段和 60% 的 Ku 波段。NCP/Co/CoO-900 在 10.33GHz 处 2.5mm 时 RL_{min} 为 -52.84dB, 表明有 99.999% 电磁波被吸收; 在 2.0mm 处对应 EAB 达到 4.55GHz (11.53~16.08GHz), 覆盖约 70% 的 Ku 波段 (12~18GHz) (见图 8(c) 和图 8(f))。结果表明, 随着匹配厚度增加反射系数逐渐向低频方向移动, 可覆盖宽达 9.65GHz (6.43~16.08GHz) 的频率范围。得益于良好的介电与磁损耗能力, NCP/Co/CoO-800 和 NCP/Co/CoO-900 在 X 波段对电磁波表现出理想的吸波性能。

衰减常数 α 和阻抗匹配 Z_{in}/Z_0 通常被用于分析吸波材料的电磁波衰减能力和阻抗匹配性能。图 9(a) 是三个样品的 α 测试结果, 可以看出, 随着热解温度的升高, NCP/Co/CoO 材料的衰减常数逐渐增大, 其中 NCP/Co/CoO-900 的 α 最大, 说明其对电磁波的衰减能力最强。NCP/Co/CoO-700 和

NCP/Co/CoO-800 的 Z_{in}/Z_0 (见图 9(b)) 在 1.2~1.6 之间, 表明电磁波不能顺利进入材料内部。而 NCP/Co/CoO-900 的 Z_{in}/Z_0 接近 1, 说明电磁波能有效进入材料内部发生衰减。

5 结论

通过沉淀法辅助热处理成功制备了 NCP/Co/CoO 磁电复合吸波材料。NCP/Co/CoO-900 表现出优越的电磁波吸收性能。在 d 为 2.5mm、频率为 10.33GHz 处, RL_{min} 为 -52.84dB; 在 2.7mm 时, EAB 宽可达 4.83GHz。高效的微波衰减性能归结于以下原因: (1) 控制热处理的温度以调控复合材料的组成和微结构, 可实现电磁参数的可控性。(2) 磁性粒子为体系引入优异的磁损耗性能, 利于提升电磁波衰减能力。(3) 多组分材料复合, 介电损耗、磁损耗、界面损耗、极化损耗等多重损耗协同作用, 可实现优异的阻抗匹配以拓宽频带。本文研究结果为航空航天设备提供了一种高效轻质电磁波吸收材料, 也为高效介孔结构磁电复合材料的体系设计提供了试验基础。

AST

参考文献

- [1] Wu You, Chen Li, Han Yixuan, et al. Hierarchical construction of CNT networks in aramid papers for high-efficiency microwave absorption [J]. Nano Research, 2023, 16(5): 7801-7809.
- [2] Ma Meng, Zheng Qi, Zhang Xinci, et al. VSe₂/CNTs nanocom-

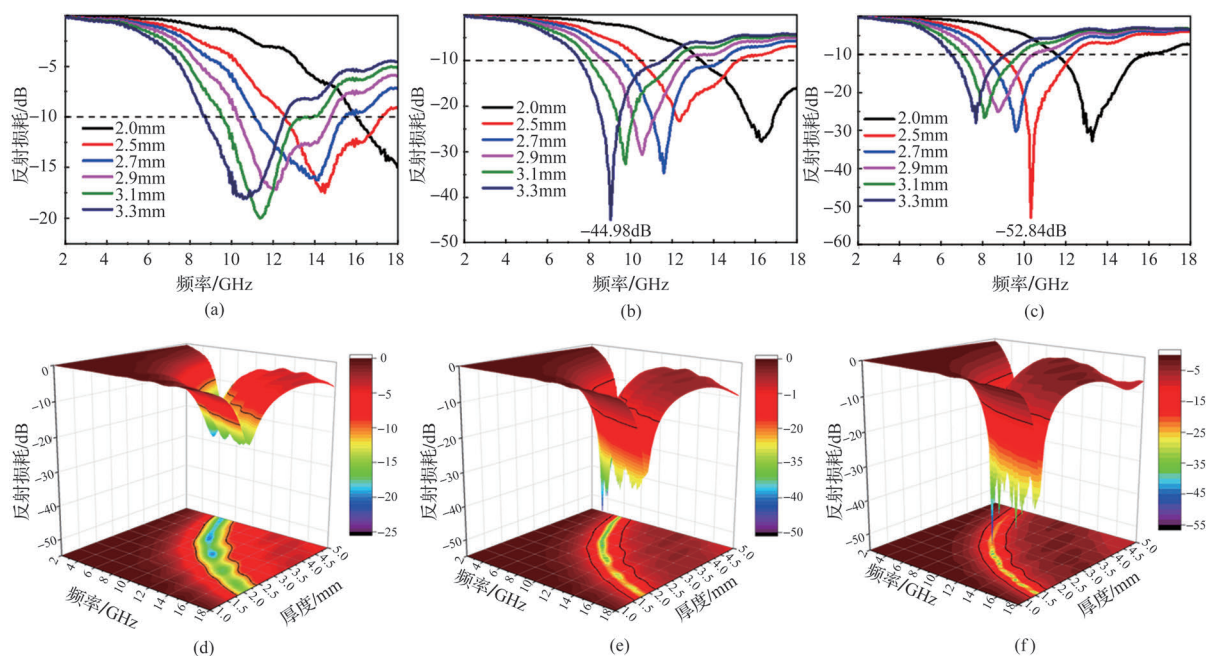


图8 NCP/Co/CoO 复合材料的二维反射损耗图和三维反射损耗图

Fig.8 2D and 3D reflection loss maps of NCP/Co/CoO

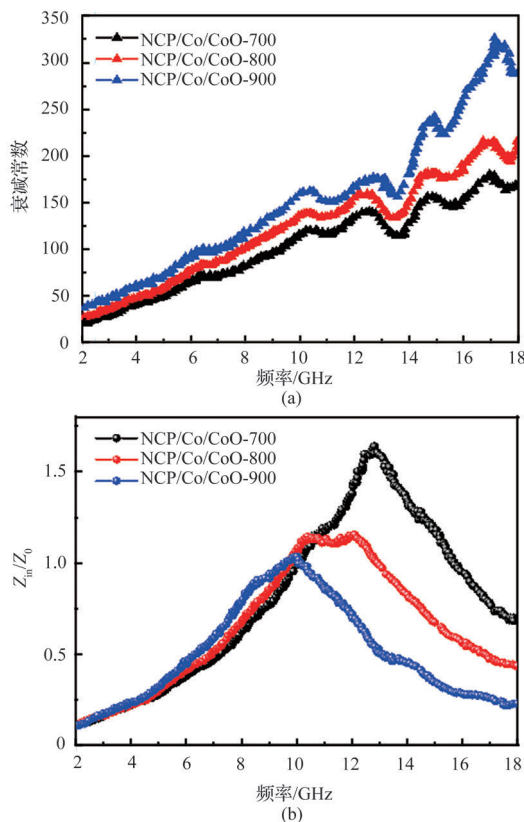


图9 NCP/Co/CoO复合材料的 α 及 Z_{in}/Z_0

Fig.9 α and Z_{in}/Z_0 diagram of NCP/Co/CoO

posites toward superior electromagnetic wave absorption performance [J]. Carbon, 2023, 212: 118159.

- [3] 李玥萱, 张聘, 白龙. 3D打印电磁功能结构研究现状与挑战[J]. 航空科学技术, 2023, 34(8): 1-10.

Li Yuexuan, Zhang Pin, Bai Long. Research status and challenges of 3D printing electromagnetic function structure[J]. Aeronautical Science & Technology, 2023, 34(8): 1-10. (in Chinese)

- [4] Wu Zhengchen, Cheng Hanwen, Jin Chen, et al. Dimensional design and core shell engineering of nanomaterials for electromagnetic wave absorption [J]. Advanced Materials, 2022, 34(11): 2107538.

- [5] Cheng Junye, Zhang Huibin, Ning Mingqiang, et al. Emerging materials and designs for low- and multi-band electromagnetic wave absorbers: the search for dielectric and magnetic synergy? [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(23): 2200123.

- [6] 王才良, 程明, 罗振涛, 等. 羰基铁粉基电磁屏蔽材料的研究现状与进展 [J]. 航空科学技术, 2022, 33(9): 1-6.

Wang Cailiang, Cheng Ming, Luo Zhentao, et al. Research status and progress of carbonyl iron powder based electromagnet-

ic shielding materials[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(9): 1-6. (in Chinese)

- [7] Shi Ting, Yao Yuan, Li Yang, et al. Inner phase hybridization engineering of core-shell structure confined in graphene scroll for boosting electromagnetic wave absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140683.

- [8] Dai Ding, Lan Xiaolin, Wang Zhijiang, et al. Hierarchical carbon fiber reinforced SiC/C aerogels with efficient electromagnetic wave absorption properties [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 248: 110376.

- [9] Sun Lifu, Zhu Qianqian, Jia Zirui, et al. CrN attached multi-component carbon nanotube composites with superior electromagnetic wave absorption performance [J]. Carbon, 2023, 208: 1-9.

- [10] 苏金朝, 毛博, 任梦帅, 等. 可用于红外隐身的纳米石墨薄膜热辐射调制器的研究 [J]. 航空科学技术, 2023, 34(11): 96-102.

Su Jinzhao, Mao Bo, Ren Mengshuai, et al. Study on nano graphite film thermal radiation modulator for infrared stealth [J]. Aeronautical Science & Technology, 2023, 34(11): 96-102. (in Chinese)

- [11] Wang Yueyi, Zhou Zihan, Zhu Jinlong, et al. Low-temperature carbonized carbon nanotube/cellulose aerogel for efficient microwave absorption [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 220: 108985.

- [12] Gao Jianshan, Wang Huanhuan, Zhou Yang, et al. Self-template and in-situ synthesis strategy to construct $MnO_2/Mn_3O_4@Ni-Co/GC$ nanocubes for efficient microwave absorption properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162151.

- [13] Liu Panbo, Gao Sai, Zhang Guozheng, et al. Hollow engineering to Co@N-doped carbon nanocages via synergistic protecting-etching strategy for ultrahigh microwave absorption [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(27): 2102812.

- [14] Wang Yan, Xian Guiyang, Wu Chongmei, et al. Broadband electromagnetic wave absorption of Fe@polyaniline-derived carbon composites with nitrogen-doping [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 130: 109472.

- [15] Wang Jiqi, Yu Huiyan, Yang Zuoting, et al. Tubular carbon nanofibers: synthesis, characterization and applications in microwave absorption [J]. Carbon, 2019, 152: 255-266.

- [16] Wen Bo, Cao MaoSheng, Hou Zhiling, et al. Temperature

- dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites [J]. Carbon, 2013, 65: 124-139.
- [17] Xiong Juan, Xiang Zhen, Zhao Jing, et al. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bi-metallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. Carbon, 2019, 154: 391-401.
- [18] Qiu Yun, Lin Ying, Yang Haibo, et al. Hollow Ni/C microspheres derived from Ni-metal organic framework for electromagnetic wave absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123207.
- [19] Liu Panbo, Gao Sai, Wang Yang, et al. Carbon nanocages with N-doped carbon inner shell and Co/N-doped carbon outer shell as electromagnetic wave absorption materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122653.
- [20] Wang Lei, Huang Mengqiu, Qian Xiang, et al. Confined magnetic-dielectric balance boosted electromagnetic wave absorption [J]. Small, 2021, 17(30): 2100970.
- [21] Zhang Feng, Cui Wei, Wang Bingbing, et al. Morphology-control synthesis of polyaniline decorative porous carbon with remarkable electromagnetic wave absorption capabilities [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 204: 108491.
- [22] Zhang Ziyu, Zhao Yehao, Li Zihao, et al. Synthesis of carbon/SiO₂ core-sheath nanofibers with Co-Fe nanoparticles embedded in via electrospinning for high-performance microwave absorption [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(1): 513-524.
- [23] Cui Yuhong, Liu Zihao, Li Xuexiang, et al. MOF-derived yolk-shell Co@ZnO/Ni@NC nanocage: Structure control and electromagnetic wave absorption performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 600: 99-110.

Construction of Lightweight Honeycomb-like Nitrogen-doped Mesoporous Carbon/Cobalt/Cobalt Oxide Composites and Wideband Absorbing Properties

Wei Zhiheng^{1,2}, Li Zongcheng^{1,2}, Liang Jin^{1,2}

1. Key Laboratory of Flexible Electronics of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315103, China

2. Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract: The traditional microwave absorbing materials cannot meet the requirements of modern technology for stealth technology materials, such as “light weight, thin thickness, strong loss, wide absorption”, so the development of efficient microwave absorbing materials has become the key to the development of stealth technology. In this paper, honeycomb nitrogen doped carbon/cobalt/cobalt oxide magnetoelectric composite microwave absorbing materials were obtained by precipitation combined pyrolysis process using honeycomb porous carbon and cobalt salt as carbon matrix and magnetic metal source, respectively. The honeycomb pore structure greatly reduces the density of the absorbing agent and endows it with lightweight characteristics. The introduction of magnetic components optimizes the impedance matching, and the magnetoelectric synergistic loss formed by dielectric and magnetic components enhances the electromagnetic wave absorption strength of the composite and widens the wave absorption band. Thanks to the advantages of composition and structure, when the filling amount is only 5wt%, the reflection loss peak at 2.5mm matching thickness reaches -52.84dB, and the effective absorption bandwidth at 2.7mm thickness reaches 4.83GHz.

Key Words: lightweight; mesoporous carbon; CoO/Co magnetic particles; multiple loss mechanism; radar wave absorption

Received: 2023-10-19; Revised: 2024-02-01; Accepted: 2024-04-26

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (22205182); Aeronautical Science Foundation of China (2020Z056053002)