

NiCo₂O₄/BPC 复合材料的制备及吸波性能研究

陈晓雯^{1,2}, 罗驹华^{2*}, 江陈烨², 孙彩红²

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013;

2. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:以紫菜为碳源、KOH 活化法制备的生物质衍生多孔碳为基体, 采用水热法及高温煅烧成功合成钴酸镍/生物质衍生多孔碳(NiCo₂O₄/BPC)复合材料。利用 XRD、SEM 对样品进行表征分析, 并利用矢量网络分析仪(VNA)对其吸波性能进行测试。结果表明, NiCo₂O₄/BPC 复合材料具有远远高于生物质多孔碳和钴酸镍材料的电磁波吸收性能。当匹配厚度为 5.5 mm、频率为 6.24 GHz 时, 样品的最小反射损耗值可以低至-43.20 dB, 此时有效吸收带宽为 3.3 GHz。该多孔结构的碳材料可有效改善纳米复合材料的阻抗匹配条件, 提高材料的衰减能力, 从而获得优异的微波吸收性能。

关键词:生物质; 多孔碳; 钴酸镍; 电磁波吸收; 复合材料

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0140-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.029

Preparation of NiCo₂O₄/BPC composite and study on its properties in absorbing microwave

CHEN Xiao-wen^{1,2}, LUO Ju-hua^{2*}, JIANG Chen-ye², SUN Cai-hong²

(1. School of Materials Science & Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: Taking biomass-derived porous carbon (BPC), made from porphyra via KOH activation method, as matrix, NiCo₂O₄/BPC composite materials are successfully synthesized through hydrothermal method and high temperature calcination. The microstructure, composition and microwave-absorbing properties of the samples are elucidated through XRD, SEM, and VNA. It is shown that the prepared NiCo₂O₄/BPC composites own much better electromagnetic wave absorption performance than BPC or nickel cobaltate alone. Especially, the optimal reflection loss of the samples can be as low as -43.20 dB with effective bandwidth of 3.3 GHz via adjusting the thickness to 5.5 mm and a frequency of 6.24 GHz. The carbon materials with porous structure can effectively improve the impedance matching condition and attenuation ability of the composite, leading to a high microwave absorption performance.

Key words: biomass; porous carbon; NiCo₂O₄; absorption of microwave; composite materials

电子科技的快速发展在给人们生活带来极大便利的同时, 也带来严重的电磁污染, 对人类的日常生活生产造成了极大地风险, 故而, 电磁波吸收材料的研究备受关注^[1-4]。近年来, 碳基吸波材料凭借其低密度以及良好的电磁波吸收性能引起了研究人员的青睐, 其中多孔碳材料由于其大的比表面积、丰富的孔道结构、优良的导电特性等优势而具有十分广阔的发展前景^[5-6]。

生物质是一种可再生的、丰富的资源, 同时具有其独特的微观结构, 可以被保留在碳材料中。此外, 生物质衍生碳材料能够引入不同元素的杂原子, 可以充当极化中心, 增强材料的极化损耗, 提高碳材料

的活性^[7-10]。因此, 以生物质为原料, 通过简单的热处理工艺制备多孔碳是处理电磁污染的一种环保的、经济可行的方法。对于生物质衍生的多孔碳, 损耗机制主要是由介电损耗造成的, 但其介电损耗通常是有限的, 将其他功能材料引入生物材料衍生的多孔碳中是提高其吸波性能的有效方式^[11-14]。

钴酸镍(NiCo₂O₄)是一种尖晶石结构的过渡金属氧化物^[15], 具有较高的导电性和丰富的界面, 使得 NiCo₂O₄ 更有利于电磁波的衰减^[16]。此外, NiCo₂O₄ 呈弱铁磁性, 将其与碳材料进行复合, 有利于提高材料的阻抗匹配, 增强电磁波吸收^[17]。

笔者采用 KOH 活化法制备以紫菜为碳源的生

收稿日期: 2021-02-10; 修回日期: 2021-11-14

作者简介: 陈晓雯(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为无机功能材料的制备与性能研究, 17802590759@163.com; 罗驹华(1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料的制备、性能和应用, 通讯联系人, luojuhua@163.com。

物质衍生多孔碳(BPC)材料,并将 NiCo₂O₄ 与生物物质衍生多孔碳(BPC)材料通过水热反应以及高温煅烧复合,利用 XRD、SEM 和 VNA 对制备的 BPC、NiCo₂O₄ 以及 NiCo₂O₄/BPC 复合材料进行表征和测试,研究了 NiCo₂O₄/BPC 材料的电磁波吸收性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂与表征

实验用紫菜,张家港市易厨食品有限公司生产;氢氧化钾(KOH)、浓盐酸(HCl)、无水乙醇(CH₃CH₂OH)、硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、尿素(CH₄N₂O),均为分析纯;实验用水为蒸馏水。

利用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶体相组成和结构进行表征,X 射线放射源采用波长(λ)为 0.154 18 nm 的 Cu K α ,扫描范围为 15~80°,工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA,测试步长为 0.02°,扫描速度为 4°/min;利用美国 FEI 公司生产的 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行表征;利用美国安捷伦公司生产的 N5244A 型矢量网络分析仪(VNA)并通过同轴法测量样品的电磁参数,将样品制成外径为 7.0 mm、内径为 3.04 mm、2.0 mm 厚的 O 型圆环,其中样品与固体石蜡的质量比为 3:7。

1.2 多孔碳的制备

称取 10 g 紫菜并用水和乙醇多次清洗,在真空干燥箱中于 60℃ 干燥至恒重,将干燥好的紫菜研磨成粉末状,然后将粉末放入马弗炉中,以 1℃/min 的升温速率升温到 300℃,并保温 1 h。采用氢氧化钾(KOH)为活化剂,在研钵中将产物与活化剂以质量比为 1:1 混合,研磨,使其混合均匀。将混合后的产物放入管式炉中,通入氮气(N₂),保持在稳定的 N₂ 气流下,管式炉以 5℃/min 的升温速率升温至 650℃ 并保温 2 h,得到活化产物。最后用稀盐酸中和活化产物中的 KOH,并用大量蒸馏水将其洗涤至 pH=7,干燥后即得到具有多孔结构的生物质碳材料(BPC)。

1.3 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的制备

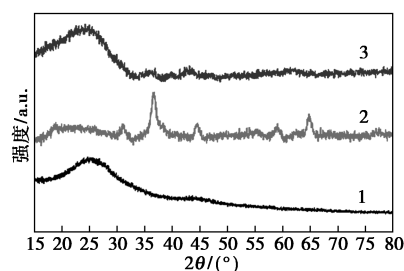
首先,量取 50 mL 去离子水,将称取的 1 mmol 的硝酸镍、2 mmol 的硝酸钴和 3.6 mmol 的尿素溶解在其中,室温下磁力搅拌 1 h,使其充分溶解,溶液呈现粉红色。然后在配置好的溶液中加入制备的 BPC 1.58 g,继续磁力搅拌 4 h,将混合液转移到反

应釜中,在 120℃ 条件下反应 6 h。反应结束后,将产物取出,用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次,然后将样品放入 60℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h,得到 NiCo₂O₄/BPC 的前驱体;再将 NiCo₂O₄/BPC 的前驱体放入升温速率为 2℃/min 的马弗炉中,最终温度控制在 350℃,将其烧结 2 h,冷却至室温后取出,得到 NiCo₂O₄/BPC 复合材料。同时,纯的 NiCo₂O₄ 由不加 BPC 的上述方法制备。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

NiCo₂O₄、BPC 和 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出, NiCo₂O₄ 的衍射峰与标准卡片 JCPDS No. 20-0781 峰值基本吻合,在 2 θ 为 18.8、31.2、36.5、44.6、55.3、59.1° 和 65.2° 均出现了对应于尖晶石型 NiCo₂O₄ 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面的衍射峰^[18]。同时, BPC 在 2 θ 为 25.2、44.8° 分别出现 2 个衍射峰,分别对应碳的 (002) 及 (100) 晶面,驼形衍射峰表明所得 BPC 是无定形结构碳^[19]。NiCo₂O₄/BPC 复合材料中观察到明显的碳的衍射峰,同时在 2 θ 为 36.5、43.6° 和 58.1° 出现了对应于尖晶石晶体 NiCo₂O₄ 的 (311)、(400) 和 (511) 晶面的衍射峰,与纯 NiCo₂O₄ 相比,其峰值有所减弱,这主要是由于 BPC 中无定形碳的存在掩盖了 NiCo₂O₄ 的特征峰。表明 NiCo₂O₄/BPC 被成功复合。



1—BPC; 2—NiCo₂O₄; 3—NiCo₂O₄/BPC

图 1 NiCo₂O₄、BPC 及 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

制备的样品的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, BPC 具有明显的三维互通的多孔骨架碳结构,存在着大量的孔隙结构,孔径在 200 nm~1 μm 之间。从图 2(b) 中可以看出, NiCo₂O₄ 的结构非均匀分布,主要呈现出棒状结构,并伴有一定程

度的堆积及团聚。由图 2(c) 中可以看出, NiCo_2O_4 与 BPC 复合后, 多孔结构的 BPC 表面被大量的 NiCo_2O_4 包覆盖住, 将样品放大后可以看见, NiCo_2O_4 主要是纳米片结构, BPC 减小了 NiCo_2O_4 的团聚, 对 NiCo_2O_4 的形貌有很大的影响, 从而使得样品的比表面积增加, 这对电磁波的传输有着有利影响。

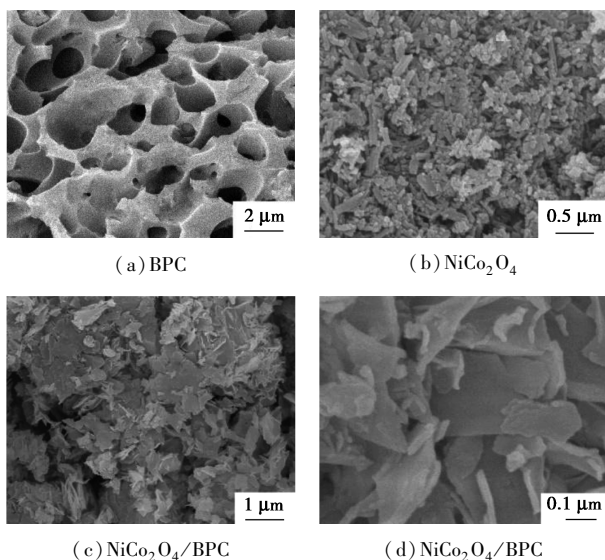
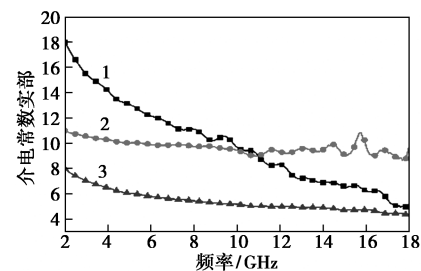


图 2 BPC、 NiCo_2O_4 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料的 SEM 图

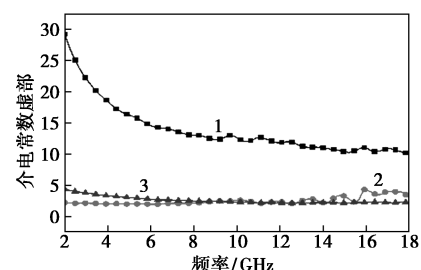
2.3 电磁参数分析

BPC、 NiCo_2O_4 以及 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料在 2~18 GHz 范围内的电磁参数如图 3 所示。由图 3(a) 与图 3(b) 中可以看出, NiCo_2O_4 的 ϵ' 与 ϵ'' 值分别在 8.67~10.97、2.21~4.32 之间波动; BPC 与 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料的 ϵ' 与 ϵ'' 值随频率的增长呈现出减小的趋势, 其中 BPC 的复介电常数值远远高于 NiCo_2O_4 以及 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料, 可以看出, BPC 是一种高导电材料, 与 NiCo_2O_4 的复合, 使得 BPC 的复介电常数大大降低, 从而提高了材料的阻抗匹配。从图 3(c)、图 3(d) 中可以看出, BPC 的 μ' 值在 0.84~1.08 之间波动, NiCo_2O_4 的 μ' 值在 0.86~1.15 之间波动, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料的 μ' 值在 1.05 左右波动, 3 种样品 BPC 的 μ' 值在 1.02~1.11 之间波动, 样品的 μ' 值无明显差距; BPC、 NiCo_2O_4 以及 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 复合材料的 μ'' 值均较小, 在 0 左右波动。 NiCo_2O_4 的 μ'' 值在 10 GHz 时有 1 个峰值, 为 0.16。样品均具有较小的复磁导率值, 表明样品具有较弱的磁损耗能力。通常, 介电损耗正切 ($\tan \delta_E = \epsilon''/\epsilon'$) 和磁损耗正切 ($\tan \delta_M = \mu''/\mu'$) 用来判断吸波材料介电损耗和磁损耗强弱^[20]。从

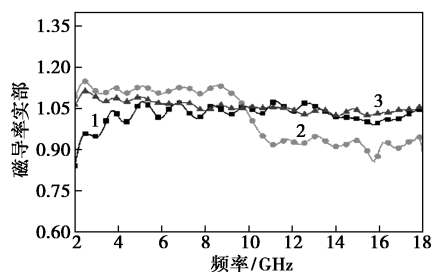
图 3(e) 中可以看出, BPC 的 $\tan \delta_E$ 均大于 1, 表明 BPC 是一种电损耗材料, NiCo_2O_4 的 $\tan \delta_E$ 大大小于 BPC, 而 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{BPC}$ 材料的 $\tan \delta_E$ 较 NiCo_2O_4 有所提高, 在 0.5 左右波动, 表明 NiCo_2O_4 与 BPC 的复合可以改善 BPC 较大的介电常数, 提高材料的阻抗匹配。从图 3(f) 中可以看出, BPC 的 $\tan \delta_M$ 随着



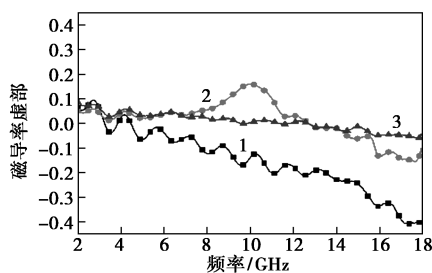
(a) 介电常数实部



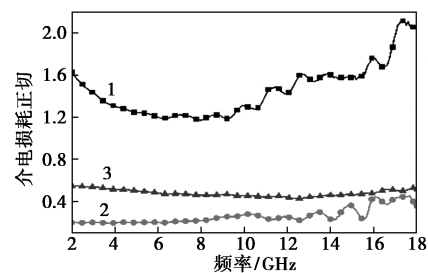
(b) 介电常数虚部



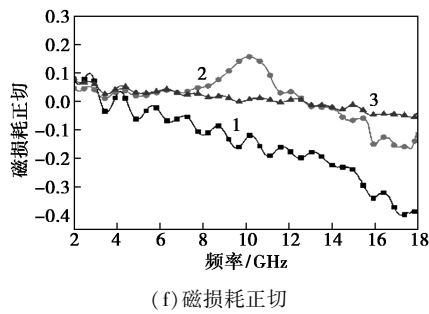
(c) 磁导率实部



(d) 磁导率虚部



(e) 介电损耗正切



(f) 磁损耗正切

1—BPC; 2—NiCo₂O₄; 3—NiCo₂O₄/BPC
图 3 BPC、NiCo₂O₄、NiCo₂O₄/BPC 复合材料的电磁参数

频率的增加呈减小的趋势,且均小于 0; NiCo₂O₄ 以及 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的 $\tan \delta_M$ 在 0 附近,说明材料基本无磁损耗特性。由此可以看出, NiCo₂O₄/BPC 的电磁波衰减主要取决于介电损耗。

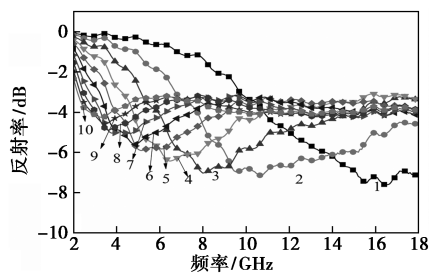
2.4 吸波性能分析

为了进一步研究样品的吸波性能,根据电磁参数的测试结果,计算出不同厚度下吸波体在频率范围 2~18 GHz 内的反射损耗 (RL) [21]:

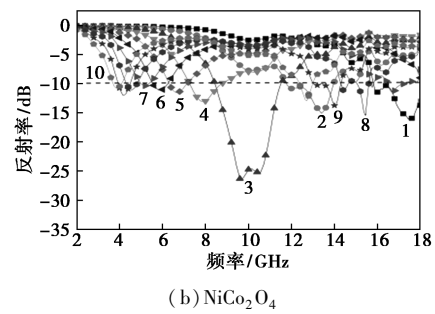
$$RL = 20 \log | (Z_{in} - 1) / (Z_{in} + 1) | \quad (1)$$

式中: Z_{in} 为吸波材料的输入特性阻抗,一般说来, RL 值其余 -10 dB 可以认为 90% 的电磁波被材料吸收 [22]。

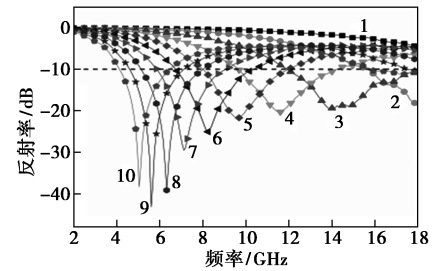
BPC、NiCo₂O₄ 以及 NiCo₂O₄/BPC 复合材料在不同匹配厚度下的吸波性能如图 4 所示。从图 4 (a) 中可以看出,纯 BPC 材料的吸波性能较差, RL 值在 2~18 GHz 范围内未低于 -10 dB, 可以认为其没有吸波性能。从图 4(b) 中可以看出,当匹配厚度为 2.5 mm 时,其最小反射损耗可以达到 -26.42 dB, 此时的频率为 9.68 GHz, 有效吸收带宽为 3.12 GHz。从图 4(c) 中可以看出,当 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的匹配厚度从 2~6 mm 变化时,反射损耗均低于 -10 dB, 该样品在匹配厚度为 5.5 mm 时,最小 RL 值达到 -43.20 dB, 频率为 6.24 GHz, 其有效吸收带宽为 3.3 GHz, 在厚度 1.5~6 mm 的范围内小于 -10 dB 的 RL 的频率覆盖了 4.08~18 GHz。从图 4 中可



(a) BPC



(b) NiCo₂O₄



(c) NiCo₂O₄/BPC

1—1.5 mm; 2—2 mm; 3—2.5 mm; 4—3 mm; 5—3.5 mm; 6—4 mm; 7—mm; 8—5 mm; 9—5.5 mm; 10—6 mm

图 4 BPC、NiCo₂O₄、NiCo₂O₄/BPC 复合材料的反射损耗曲线

以看出,当 BPC 与 NiCo₂O₄ 复合后, BPC 与纯 NiCo₂O₄ 材料的电磁波吸收性能均有很大的改善。

NiCo₂O₄/BPC 复合材料的吸波机理如图 5 所示。NiCo₂O₄/BPC 复合材料的吸波性能主要取决于以下几个原因:首先, NiCo₂O₄/BPC 复合材料具有的高孔隙结构可以促进入射电磁波的多重反射和吸收 [23-24], 延长了微波在吸收器中的传播路径, 提高了材料的吸波性能; 其次, 相互连通的多孔结构使得材料内部形成导电网络, 电磁波在网络中传输时会产生较强的导电损耗 [8]; 最后, 大量界面存在于复合材料中能够引起电荷聚集, 从而导致界面极化以及弛豫 [25-26], 同时, 具有大的比表面积 of BPC 材料为更多的 NiCo₂O₄ 提供附着位点, 使更多的 NiCo₂O₄ 与生物质多孔碳偶联, 有利于界面极化的增强 [27]。NiCo₂O₄ 与 BPC 材料的复合, 可以有效改善材料的阻抗匹配, 提高材料的吸波性能。

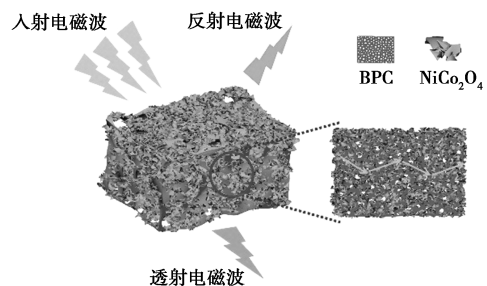


图 5 NiCo₂O₄/BPC 复合材料的吸波机理

3 结论

以紫菜为碳源,采用 KOH 活化法制备了 BPC 材料,通过水热法和后续的高温煅烧成功合成了 NiCo₂O₄/BPC 复合材料。由于 BPC 与 NiCo₂O₄ 之间存在大量界面极化和偶极子极化,同时,多孔结构为材料提供大量的活性位点,导致入射电磁波的多次反射和散射,提高了材料的电磁波吸收能力。NiCo₂O₄/BPC 的最小反射损耗值可以达到-43.20 dB,此时的匹配厚度为 5.5 mm,频率为 6.24 GHz,有效吸收带宽为 3.3 GHz。NiCo₂O₄/BPC 复合材料吸波性能优异,相比于 BPC、NiCo₂O₄,电磁波吸收性能有着较大提升。

参考文献

- [1] Golchinfafa S, Masoudpanah S M, Jazirehpour M. Magnetic and microwave absorption properties of FeCo/CoFe₂O₄ composite powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151746.
- [2] Huang M Q, Wnag L, Pei K, *et al.* Multidimension-controllable synthesis of MOF-derived Co@N-doped carbon composite with magnetic-dielectric synergy toward strong microwave absorption [J]. *Small*, 2020, 16(14): 2000158.
- [3] Wang L, Huang M Q, Yu X F, *et al.* MOF-Derived Ni_{1-x}Co_x@Carbon with tunable nano-microstructure as lightweight and highly efficient electromagnetic wave absorber [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 150: 2-17.
- [4] Li H, Guo Y. High microwave absorption characteristic nanomaterial preparation and mechanism analysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765(15): 936-942.
- [5] Ye X L, Chen Z F, Ai S F, *et al.* Effects of SiC coating on microwave absorption of novel three-dimensional reticulated SiC/porous carbon foam [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 8660-8668.
- [6] Chen C, Xi J B, Zhou E Z, *et al.* Porous graphene microflowers for high-performance microwave absorption [J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10(2): 26-36.
- [7] Zhang D Q, Liu T T, Cheng J Y, *et al.* Light-weight and low-cost electromagnetic wave absorbers with high performances based on biomass-derived reduced graphene oxides [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30: 445708.
- [8] Zhao H Q, Cheng Y, Lv H L, *et al.* Achieving sustainable ultralight electromagnetic absorber from flour by turning surface morphology of nanoporous carbon [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15850-15857.
- [9] Xi J B, Zhou E Z, Liu Y J, *et al.* Wood-based straightway channel structure for high performance microwave absorption [J]. *Carbon*, 2017, 124: 492-498.
- [10] Zhou X F, Jia Z R, Feng A L, *et al.* Synthesis of fish skin-derived 3D carbon foams with broadened bandwidth and excellent electromagnetic wave absorption performance [J]. *Carbon*, 2019, 152: 827-836.
- [11] Zhao H Q, Cheng Y, Liu W, *et al.* Biomass-derived porous carbon-based nanostructures for microwave absorption [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 2-24.
- [12] Zhou P P, Wang X K, Wang L X, *et al.* Walnut shell-derived nanoporous carbon@Fe₃O₄ composites for outstanding microwave absorption performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 1071-1080.
- [13] Zhang K L, Lv W X, Chen J, *et al.* Synthesis of RGO/AC/Fe₃O₄ composite having 3D hierarchically porous morphology for high effective electromagnetic wave absorption [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 169: 1-8.
- [14] Wang Y, Gao X, Zhou H, *et al.* Fabrication of biomass-derived carbon decorated with NiFe₂O₄ particles for broadband and strong microwave absorption [J]. *Powder Technology*, 2019, 345: 370-378.
- [15] 许家胜, 宋忠笑, 张杰, 等. 尖晶石结构的钴基金属氧化物超级电容器电极材料的研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2016, (5): 1-6.
- [16] Zhan J, Yao Y L, Zhang C F, *et al.* Synthesis and microwave absorbing properties of quasioone-dimensional mesoporous NiCo₂O₄ nanostructure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 240-244.
- [17] Zhang C, Xie Z, Yang W F, *et al.* NiCo₂O₄/biomass-derived carbon composites as anode for high-performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227761.
- [18] Su X G, Wang J, Zhang X X, *et al.* Design of controlled-morphology NiCo₂O₄ with tunable and excellent microwave absorption performance [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 7833-7841.
- [19] 李锐, 钱良存, 刘家菊, 等. 杨木纤维/镍铁氧体复合中空微管的制备及吸波性能 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2019, 2: 17-20.
- [20] Li L, Lu L, Qi S. Preparation, characterization and microwave absorption properties of porous nickel ferrite hollow nanospheres/helical carbon nanotubes/polypyrrole nanowires composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 29(10): 8213-8522.
- [21] Prasad J, Singh A K, Tomar M, *et al.* Strong electromagnetic wave absorption and microwave shielding in the Ni-Cu@MoS₂/rGO composite [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(20): 18666-18677.
- [22] Long L, Yang E Q, Qi X S, *et al.* Core@shell structured flower-like Co_{0.6}Fe_{2.4}O₄@MoS₂ nanocomposites: A strong absorption and broadband electromagnetic wave absorber [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(29): 8975-8981.
- [23] Guan H T, Wang H Y, Zhang Y L, *et al.* Microwave absorption performance of Ni(OH)₂ decorating biomass carbon composites from Jackfruit peel [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 261-268.
- [24] Liang C Y, Wang Z J. Eggplant-derived SiC aerogels with high-performance electromagnetic wave absorption and thermal insulation properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 598-605.
- [25] Hu Q M, Yang R L, Mo Z C, *et al.* Nitrogen-doped and Fe-filled CNTs/NiCo₂O₄ porous sponge with tunable microwave absorption performance [J]. *Carbon*, 2019, 153: 737-744.
- [26] Wei S, Wang X X, Zhang B Q, *et al.* Preparation of Hierarchical Core-Shell C@NiCo₂O₄@Fe₃O₄ Composites for Enhanced Microwave Absorption Performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 314: 477-487.
- [27] Han C, Zhang M, Cao W Q, *et al.* Electrospinning and in-situ hierarchical thermal treatment to tailor C-NiCo₂O₄ nanofibers for tunable microwave absorption [J]. *Carbon*, 2021, 171: 953-962. ■