

3D 网络结构粉煤灰微珠@碳纳米管微球的 制备及吸波性能研究

张晓民^{1,2}, 仝粮语¹, 高红洁², 陈 垚¹, 闫虎虎¹, 高 阳¹

(西安建筑科技大学 1. 资源工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 随着 5G 通信和电子设备小型化的快速发展, 开发轻量化、宽频高效电磁波吸收材料成为解决电磁污染与信息泄露问题的关键。传统吸波材料面临密度高、吸收频带窄及环境相容性差等瓶颈, 而工业固废资源化利用为高性能吸波材料设计提供了兼具经济与生态效益的创新路径。本研究以燃煤电厂固废粉煤灰为原料, 通过磁选富集获得磁性粉煤灰(MFA)微珠, 利用其表面原位负载的 Fe 基纳米颗粒作为催化剂, 采用化学气相沉积(CVD)法成功构筑了具有 3D 网络结构的磁性粉煤灰微珠@碳纳米管微球(MFA@CNTs)复合吸波材料。微观结构表征表明, MFA 微珠表面生长的竹节状 CNTs 通过管间缠绕与硅酸盐骨架桥接形成多孔结构。吸波性能测试表明, 复合材料在 8.8 GHz 处获得最小反射损耗(RL_{min}), 达到-44.52 dB(厚度为 2.99 mm), 有效吸收带宽(EAB, RL<-10 dB)覆盖 4.72 GHz(厚度 1.7 mm)。电磁吸波性能提升机制源于: (1) MFA 微珠的磁性组分(Fe₃O₄)与 CNTs 的导电网络形成磁-电耦合效应, 优化阻抗匹配; (2)竹节状 CNTs 的缺陷结构诱导多重极化弛豫(界面极化、偶极极化), 增强介电损耗; (3) 3D 多孔网络延长电磁波传播路径, 促进多重反射与散射损耗。本研究不仅为工业固废高值化利用提供了新范式, 也为轻量化宽频吸波材料设计奠定了理论与技术基础。

关 键 词: 粉煤灰微珠@碳纳米管微球; 3D 网络结构; 电磁波吸收

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0208-09

3D Network-structured Fly Ash Microbeads@Carbon Nanotubes Composites for Electromagnetic Wave Absorption

ZHANG Xiaomin^{1,2}, TONG Liangyu¹, GAO Hongjie², CHEN Xu¹, YAN Huhu¹, GAO Yang¹

(1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: With rapid development of 5G communication and miniaturization of electronic devices, development of lightweight, broadband and high-efficiency electromagnetic wave absorbing materials has emerged as a critical solution to challenges posed by electromagnetic pollution and information leakage. However, traditional absorbing materials face significant limitations, such as high density, narrow absorption bandwidth and poor environmental compatibility, while the resource utilization of industrial solid waste provides an innovative path for the design of

收稿日期: 2025-04-26; 收到修改稿日期: 2025-06-09; 网络出版日期: 2025-06-10

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-420); 咸阳市科技局重点研发计划项目(2021ZDYF-GY-0034); 西安建筑科技大学 2024 年大学生创新创业国家级项目(202410703063)
Shaanxi Province Key Research and Development Program Project (2024GX-YBXM-420); Xianyang City Science and Technology Bureau Key Research and Development Program Project (2021ZDYF-GY-0034); Xi'an University of Architecture and Technology 2024 National-level Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Project (202410703063)

作者简介: 张晓民(1975-), 男, 教授. E-mail: xmzhang@xauat.edu.cn

ZHANG Xiaomin (1975-), male, professor. E-mail: xmzhang@xauat.edu.cn

high-performance absorbing materials with both economic and ecological benefits. Here, magnetic fly ash (MFA) microbeads were derived from solid waste of coal-fired power plants through magnetic separation. Additionally, magnetic fly ash microbeads@carbon nanotubes (MFA@CNTs) composite wave-absorbing materials with a three-dimensional interpenetrating network structure were successfully prepared by chemical vapor deposition (CVD) using *in situ*-loaded Fe-based nanoparticles on surface of the MFA microbeads as catalysts. Microstructural characterization showed that the bamboo-like CNTs grown on surface of the MFA microbeads formed a porous structure by inter tubular winding and bridging with silicate framework. The composite material achieves a minimum reflection loss ($RL_{\min}$) of -44.52 dB at 8.8 GHz (with a thickness of 2.99 mm) and an effective absorption bandwidth (EAB, $RL < -10$ dB) covering 4.72 GHz (with a thickness of 1.7 mm). The performance enhancement mechanism can be attributed to the following aspects. (1) The magnetic component (Fe_3O_4) in the MFA microbeads interacts with conductive network of the CNTs, thereby establishing a magneto-electrical coupling effect to optimize the impedance matching. (2) The defective structure of bamboo-like CNTs induces multiple polarized relaxation (including interfacial and dipole polarizations), significantly enhancing the dielectric loss. (3) The 3D porous network extends the propagation path of electromagnetic wave, thereby promoting multiple reflection and scattering loss. This study not only provides a new paradigm for high-value utilization of industrial solid waste, but also lays a theoretical and technical foundation for the design of lightweight and broadband wave-absorbing materials.

Key words: fly ash microbeads@carbon nanotube; 3D network structure; electromagnetic wave absorption

无线技术为实现智能生活提供了新的机遇,包括无人驾驶汽车、移动支付和智能家居等应用。虽然无线技术带来了便利,但使用者长时间处于电磁辐射环境中可能影响身体健康,严重时甚至引发癌变。此外,电磁干扰还会影响军用设备的灵敏度和军事信息的安全性^[1-2]。因此,开发厚度薄、密度低、具有宽频和高吸收效率的电磁波吸收材料,是解决上述问题的有效途径^[3-6]。迄今为止,已设计和制备了多种电磁波吸收材料,并取得了一系列成果。许多研究者认为,吸波材料的微观结构会影响其电子结构和传导性质,进而优化吸收性能^[7-8]。

作为一种碳质吸波材料,碳纳米管(CNTs)复合微球凭借其规则的几何形态、多级孔隙结构、可调粒径及简便的合成工艺,在电磁波吸收领域展现出广阔的应用前景^[9-11]。然而,传统的实心 CNTs 微球在吸收频宽、阻抗匹配及吸波效能方面存在一定的瓶颈^[12-13]。针对这些挑战,研究者通过精细调控 CNTs 微球的微观结构,成功开发出具有连通孔隙网络或开放传输通道的先进碳基吸波微球结构。例如,多孔碳包覆 $TiO_2/ZrTiO_4$ 核壳结构、膨胀碳微球与 $ZnAl_2O_4$ 复合体系、CNTs/PyC 核壳空心微球以及 3D 多层级 CNTs/ VO_2 纳米结构等创新设计,均显示出良好的吸波性能^[14-16]。这些结构创新不仅保持了碳材料固有的优良电导损耗特性,还能有效优化阻抗匹配性能,同时引入额外的界面反射与极化损耗机制,大幅提升了吸波效能^[17-19]。

尽管多孔 CNTs 微球在电磁波吸收方面已显示出一定能力,但以纯碳材料为主体的吸波体系仍受限于单一的电磁损耗机制,难以实现最佳吸波性能。为了突破这一局限,将磁性纳米颗粒与 CNTs 微球复合,构建磁-碳协同增强型吸波微球已成为该领域的重要研究方向。在 CNTs 微球内部嵌入磁性成分,实现磁损耗与介电损耗的协同耦合效应,可以显著增强电磁波吸收特性^[20-22]。近期报道的复合材料,包括 $Co-CoFe_2O_4$ @介孔空心碳纳米管微球、3D 多孔 $MnCo_2S_4$ 微球结构以及多孔 $ZnFe_2O_4$ @空心碳纳米管微球等,在优化碳基微球的阻抗匹配性能与电磁衰减能力方面表现优异^[23-26]。然而,深入研究表明,磁性组分的含量显著影响复合材料的电磁参数、阻抗匹配特性及衰减能力。精确调控磁性组分的含量,不仅能够改变复合材料的宏观电磁参数,还会通过影响界面极化与偶极极化的强度,间接调节吸波剂的微波吸收性能^[27-28]。

本研究基于 CVD 法制备性能优异的磁性粉煤灰微珠@碳纳米管微球(MFA@CNTs)复合材料,通过与 CNTs 复合构建 3D 多孔网络结构来提高复合材料的吸波性能。3D 网络结构延长了电磁波的传播路径和相互作用时间,还通过增强界面极化损耗进一步提高了电磁波的吸收能力。竹节状 CNTs 腔体中节与节之间的结构缺陷也增强了电磁波的偶极极化损耗。本研究旨在为军事隐身技术提供轻量化宽频吸波材料,同时探索固废资源化路径,促进循环经济发展。

1 实验方法

1.1 实验原料

MFA(纯度 99.99%, 甘肃酒钢集团); 低密度聚乙烯颗粒(纯度 90%, 中国石油天然气股份有限公司); 氮气和氢气(纯度 99.99%, 西安亚泰气体有限责任公司); 石蜡(分析纯, 阿拉丁)。

1.2 MFA@CNTs 复合材料制备

首先, 采用磁选法(磁选管, DF-2000, 武汉洛克选矿设备厂)从粉煤灰中分离出 MFA。粉煤灰中含有铁磁性物质(如 Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 等)的微珠在磁场作用下被有效吸附和分离, 而非磁性物质则不会受到磁场的显著影响, 从而实现 MFA 与其它成分的分选^[29]。如图 1 所示, 将 0.3 g MFA 均匀沉积在 40 mm×100 mm 的矩形石英船中, 并置于卧式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料有限公司)中加热。将聚乙烯置于物料添加装置中, 以 0.75 g/min 的速度进入竖式炉(MT40/13, 洛阳西格玛仪器有限公司)的热解区。加热阶段: 在氮气保护下, 以 10 °C/min 的速度将卧式炉和竖式炉升温到 800 °C。碳沉积阶段: 开启进料器, 将聚乙烯热解的乙烯等碳源气体与氮气一起通入反应区域, 在反应区域实现 CNTs 的生长。冷却阶段: 加热 40 min 后停止加热并关闭进料器, 使炉温在氮气气氛中冷却至室温, 最终制备出 0.9 g 的 MFA@CNTs 复合材料。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, JEOL, JSM-5600LV)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM, JEOL, JEM-2100Plus)观察样品的形貌和微观结构, 并对相应区域进行能谱(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)分析, 获取化学元素含量信息。使用 Cu K α 辐射($\lambda=1.54056$ Å)的 X 射线粉末衍射仪

(X-ray Diffractometer, XRD, Bruker D8)、拉曼光谱仪(Hrobia LabRam HR Evolution, $\lambda=532$ nm)和 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, Kratos Axis Ultra DLD)分析复合材料的矿物相组成、石墨化程度和表面化学成分。将质量分数 12% 的复合材料与 88% 的石蜡在 80 °C 下混合, 制成外径 7.00 mm、内径 3.04 mm、厚度 3.00 mm 的环状样品。采用矢量网络分析仪(Agilent, E5071C)在 2~18 GHz 范围内测试样品的电磁参数。根据电磁参数计算电磁波吸收材料的反射损耗(RL)、阻抗匹配(Z)和衰减常数(α)。计算公式如下:

$$RL=20\lg|(Z_{in}-Z_0)/(Z_{in}+Z_0)| \quad (1)$$

$$Z=Z_{in}=Z_0(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2}\tanh[j(2\pi fd/c)(\mu_r\epsilon_r)^{1/2}] \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu''\epsilon'' + \mu'\epsilon')^2}} \quad (3)$$

式中, Z_{in} 为输入阻抗; Z_0 为自由空间阻抗; μ_r 和 ϵ_r 表示复介电常数和复磁导率; c 为光速; f 为电磁波的频率; d 为吸收层的厚度; ϵ' 和 μ' 分别为介电常数实部与磁导率实部, ϵ'' 和 μ'' 分别介电常数虚部与磁导率虚部。理想的电磁波吸收材料不仅需要具有良好的电磁波损耗能力, 而且需要具有较宽的电磁波吸收波段, 即有效频带宽度。通过公式(1)计算得到材料的 RL, 一般当材料的 RL 小于 -10 dB 时, 吸波剂在连续频率范围内对电磁波的吸收能力可达 90%。

2 结果与讨论

2.1 复合材料结构表征

采用 SEM 和 TEM 对复合材料的形貌特征进行了系统研究。SEM 照片(图 2(a~c))显示, MFA 具有表面粗糙的球形形貌; 经过原位生长处理后, 制备的复合材料转变为具有 3D 网络结构的蓬松状多孔

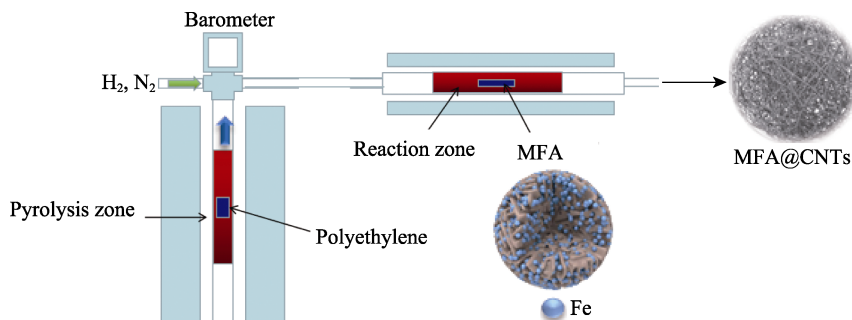


图 1 MFA@CNTs 微球的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of MFA@CNTs microspheres

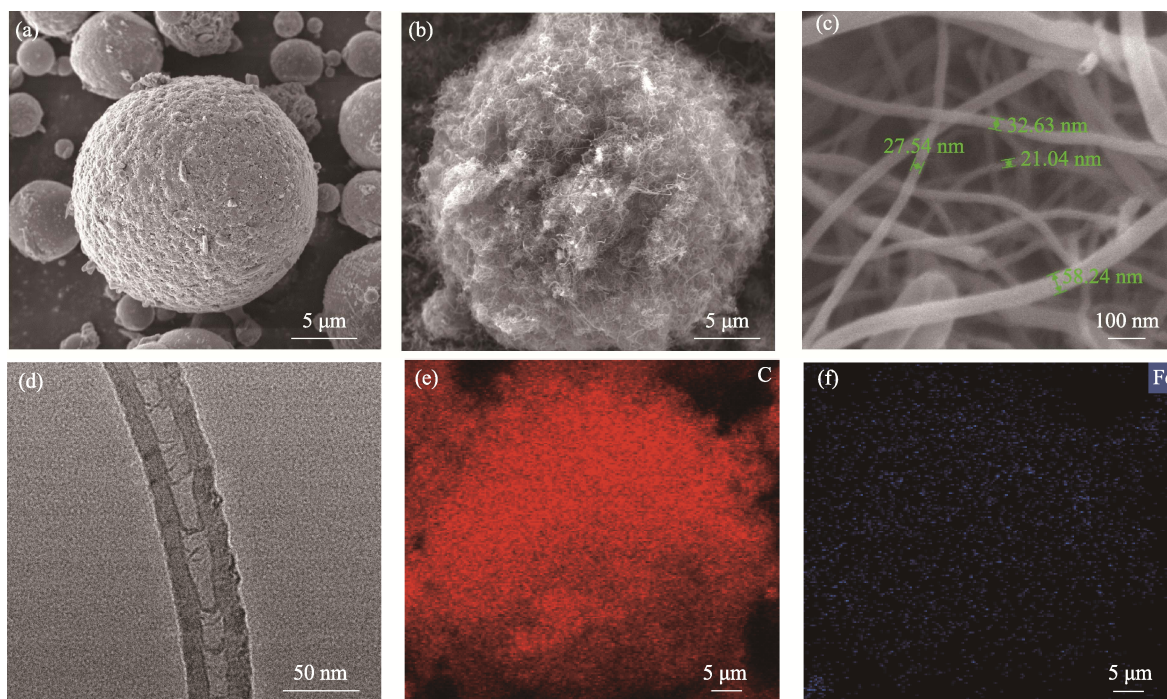


图2 MFA 和 MFA@CNTs 微球的微观形貌结构

Fig. 2 Microscopic morphologic structures of MFA and MFA@CNTs microspheres
(a-c) SEM images of (a) MFA, (b) MFA@CNTs and (c) CNTs on the surface of MFA@CNTs; (d) TEM image of CNTs; (e, f) EDS elemental mappings of (e) C and (f) Fe in MFA@CNTs as shown in Fig. (b)

碳球, 其微球平均直径约为 $20\ \mu\text{m}$, 表面生长的 CNTs 直径分布在 $20\sim 60\ \text{nm}$ 之间。进一步的 TEM 照片(图 2(d))表明, CNTs 的管壁厚度约为 $25\ \text{nm}$, 内径约为 $15\ \text{nm}$, 内部呈现出典型的非周期性节状结构, 间距为 $20\sim 50\ \text{nm}$ 。图 2(e, f)、图 S1 和图 S2 的 EDS 结果证实, 复合材料微球中主要含有 C 元素, Fe 元素呈局部富集特征且分布范围较窄。XRD 图谱(图 3(a))表明, 在氢气还原条件下, MFA 中的氧化铁颗粒经历了从 Fe_3O_4 到 Fe 再到 Fe/Fe $_3\text{C}$ 的物相转变过程。基体材料的主要物相组成为磁铁矿、磁赤铁矿、镁铁氧体和石英等。氢气预还原后, MFA 中的铁氧化物被还原为铁单质, 其特征峰出现在 $2\theta=44.6^\circ$ 和 65.0° 处。复合材料在 $2\theta=26.5^\circ$ 处出现一

个宽衍射峰, 对应石墨碳的(002)晶面。此外, 在 $2\theta=37.84^\circ$ 、 39.88° 、 40.70° 、 43.00° 、 43.88° 、 45.10° 、 45.96° 和 49.24° 等处的衍射峰对应 Fe_3C , 而在 $2\theta=44.66^\circ$ 附近的强衍射峰则对应 $\alpha\text{-Fe}$ ^[30]。拉曼光谱图(图 3(b))结果与 XRD 结果相互印证, 共同证实了石墨化碳的成功制备。

图 4(a)为 MFA@CNTs 的 XPS 全谱图, 结果表明经 CVD 反应后的材料中主要存在 C、O 元素。其中, C1s 精细谱图(图 4(b))被进一步分解为四个特征峰, 分别对应 C=C($284.40\ \text{eV}$)、C-O($286.10\ \text{eV}$)、C=O($287.37\ \text{eV}$) 和 O=C-O($290.94\ \text{eV}$)^[31]。这些特征峰表明, 复合材料中不仅存在石墨碳, 还有部分碳氧化物。复合材料中的石墨碳具有良好的导电性, 有助于电磁波

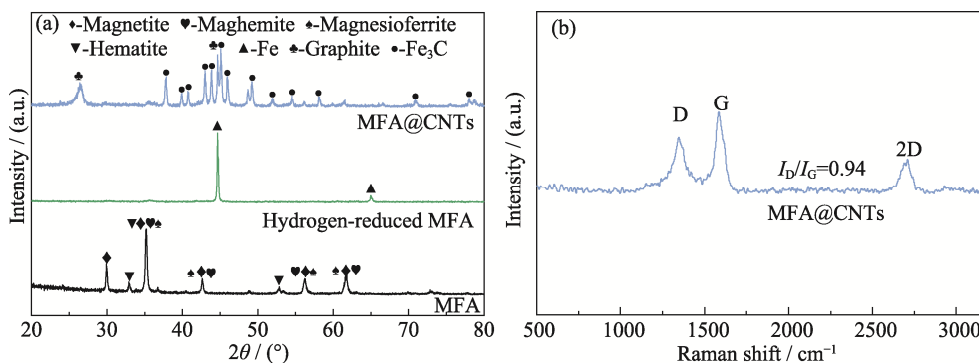


图3 (a) MFA 和 MFA@CNTs 微球的 XRD 图谱; (b) MFA@CNTs 的拉曼光谱图

Fig. 3 (a) XRD patterns of MFA and MFA@CNTs microspheres; (b) Raman spectrum of MFA@CNTs microspheres

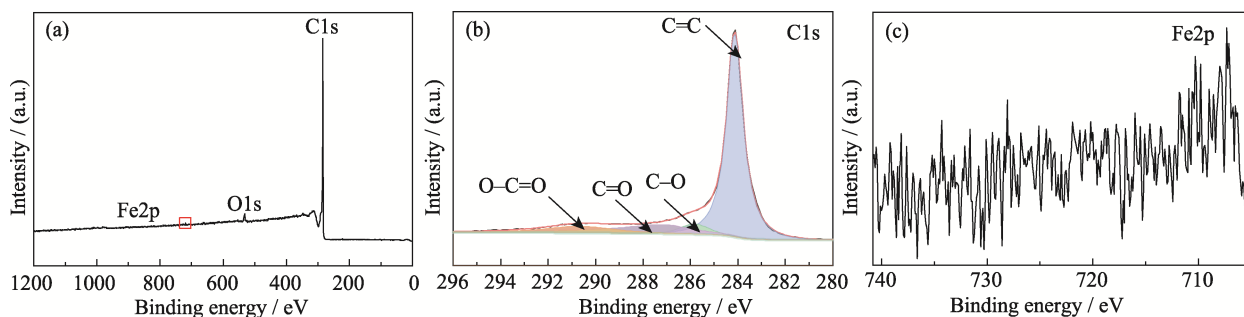


图 4 MFA@CNTs 微球的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of MFA@CNTs microspheres

(a) Total XPS spectrum; (b) C1s XPS spectrum; (c) Fe2p XPS spectrum

的传导损耗。同时,碳氧化物中的含氧官能团有助于偶极极化效应。在 MFA@CNTs 复合材料的表面分析中,大量包裹的 CNTs 层显著降低了铁元素的表面暴露度,导致其 XPS 精细谱图呈现高背景噪声与峰重叠现象(图 4(c))。但 XRD 和 EDS 测试可以证明存在铁元素及其物相变化过程。

2.2 复合材料电磁波吸收特性

基于传输线理论,系统研究了 MFA 及 MFA@CNTs 复合材料的电磁波反射损耗特性。实验结果表明,单一组分的 MFA 材料在电磁波吸收方面表现欠佳。如图 5(a~c)所示,在测试频率为 15.2 GHz、样品厚度为 2.8 mm 的条件下,RL_{min} 仅为 -4.38 dB,表明单独的 MFA 材料难以有效吸收电磁波,其吸收性能有待进一步提升。当以 MFA 为基体原位

生长 CNTs 形成 MFA@CNTs 复合材料后,其电磁波吸收性能发生了显著变化。如图 5(d~f)所示, MFA@CNTs 复合材料展现出优异的吸波性能。当测试频率为 8.8 GHz 时,RL_{min} 为 -44.52 dB(样品厚度为 2.99 mm), EAB 达到 4.72 GHz(样品厚度为 1.7 mm)。这一结果表明,构筑的 3D 网络结构以及增加的竹节状 CNTs 成分发挥了关键作用。3D 网络结构为电磁波在材料内部的传播提供了更多的路径和反射界面,延长了电磁波在材料中的驻留时间,从而增强了电磁波与材料之间的相互作用。而加入竹节状 CNTs 进一步丰富了材料的微观结构,其独特的形态和电学性能使电磁波在传播过程中能够更有效地被吸收和衰减。以上结构和成分的优化,共同作用于电磁波吸收过程,显著提升了 MFA@CNTs 复合材料的电磁波吸收性能。

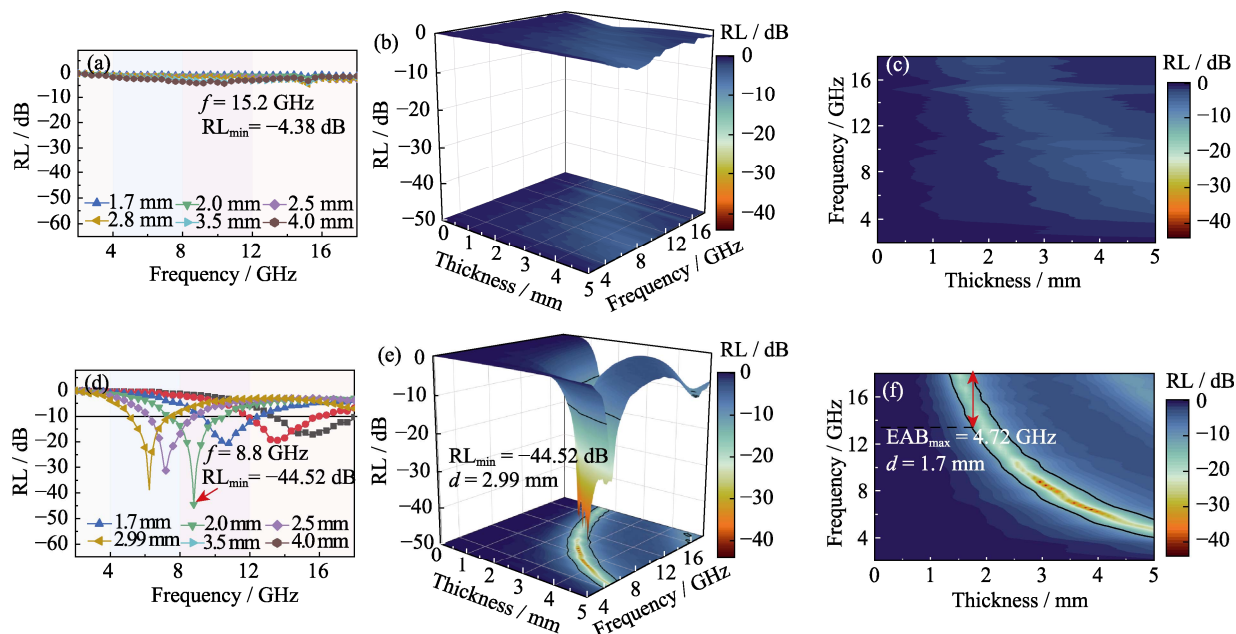


图 5 MFA 和 MFA@CNTs 微球的反射损耗图

Fig. 5 Reflective loss diagrams of MFA and MFA@CNTs microspheres

(a) RL, (b) 3D mapping RL and (c) 2D mapping RL of MFA;

(d) RL, (e) 3D mapping RL and (f) 2D mapping RL of MFA@CNTs. Colorful figures are available on website

2.3 复介电常数和复磁导率

图6显示了MFA和MFA@CNTs复合材料的复介电常数及复磁导率。一般来说,材料的电荷存储和衰减能力由介电常数的 ϵ' 和 ϵ'' 表示,磁能存储和耗散能力由磁导率的 μ' 和 μ'' 表示。如图6(a)所示, ϵ' 和 ϵ'' 随着频率增加而减小,这归因于较高频率下极化滞后增加。随着3D导电CNTs网络结构的构筑, ϵ' 从3.80(MFA)上升到11.98(MFA@CNTs), ϵ'' 从0.28(MFA)上升到6.18(MFA@CNTs),表明3D导电CNTs网络结构显著提高了介电常数。相比之下,磁导率的变化并不明显。如图6(b)所示, μ' 在0.96~1.30之间波动, μ'' 由于自然共振和交换共振大多保持在0.07附近,磁损耗正切值 $\tan\delta_\mu$ 远小于介电损耗正切值 $\tan\delta_\epsilon$ (图6(c, d)),因此磁损耗可忽略不计。由于复合材料中磁性介质含量相对较低,MFA@CNTs微球的磁导率变化微小。以上数据表明介电损耗是主要的衰减模式。为了解释介电损耗的存在形式,

MFA和MFA@CNTs复合材料的Cole-Cole曲线如图6(e, f)所示,MFA@CNTs的Cole-Cole曲线由半圆和类似直线组成。Cole-Cole曲线中的半圆部分表示偶极极化,直线部分表示传导损耗^[32]。从图6(f)可以明显看出,样品中存在多个扭曲的半圆,表明发生了多个弛豫过程,这可能是由竹节状CNTs之间的缺陷和不同组分之间增强的界面所导致的偶极极化和界面极化引起^[33]。此外,MFA@CNTs的Cole-Cole曲线末端接近直线,表现出明显的导电损耗,这是由导电性的CNTs和磁性Fe纳米粒子引起的。

除了介电损耗和磁损耗,影响电磁吸收性能的另一个重要因素是阻抗匹配性能。众所周知,当 Z 接近1.0时,吸收体和电磁波之间的匹配度更好,表明更多的电磁波可以进入吸收体^[34]。如图7(a, b)所示,厚度范围在1.7~4.0 mm内,MFA的 Z 均小于0.3,显示出明显的阻抗不匹配特性;而MFA@CNTs的最大 Z 则在0.8~1.0范围内,表现出理想的阻抗匹配

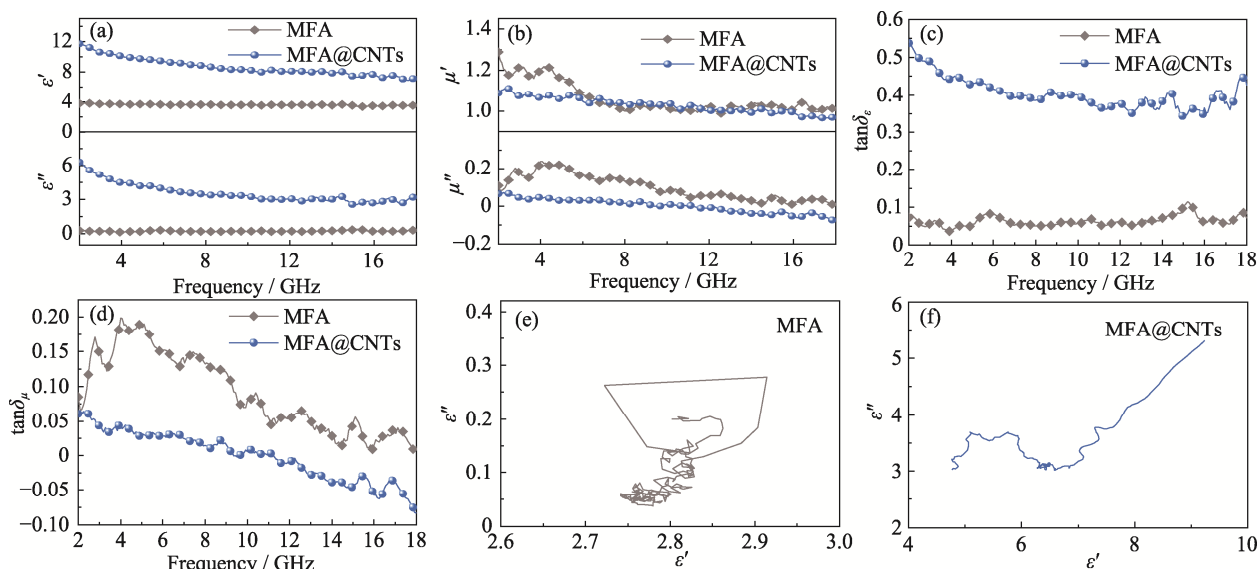


图6 MFA和MFA@CNTs微球的电磁参数

Fig. 6 Electromagnetic parameters of MFA and MFA@CNTs microspheres

(a) Real part (ϵ') and imaginary part (ϵ'') of relative permittivity; (b) Real part (μ') and imaginary part (μ'') of relative permeability; (c) Dielectric loss tangent ($\tan\delta_\epsilon$); (d) Magnetic loss tangent ($\tan\delta_\mu$); (e, f) Cole-Cole curves of (e) MFA and (f) MFA@CNTs

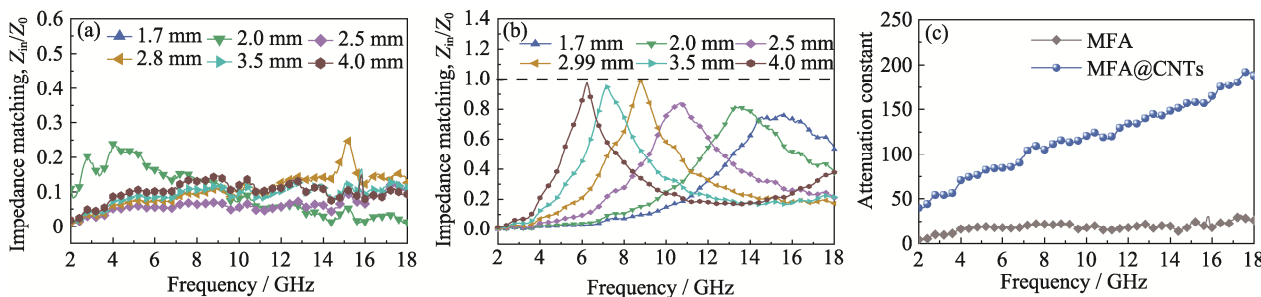


图7 MFA和MFA@CNTs微球的阻抗匹配和衰减系数

Fig. 7 Impedance matching and attenuation coefficients of MFA and MFA@CNTs microspheres

(a, b) Impedance matching of (a) MFA and (b) MFA@CNTs; (c) Attenuation coefficients

特性。此外, α 也是影响电磁波吸收能力的重要因素。吸收体的 α 越大, 衰减能力越强。如图 7(c)所示, MFA@CNTs 的 α 逐渐增大并超过 100, 表明其具有出色的电磁波消耗能力。在阻抗匹配和衰减能力的协同效应下, MFA@CNTs 微球实现了高效的电磁波吸收。表 1^[15, 17, 22, 25, 35-37]对比分析了已报道的磁性碳基吸波材料性能, 结果表明本研究所制备的 MFA@CNTs 微球具有良好的电磁波吸收性能。

表 1 吸波性能对比^[15, 17, 22, 25, 35-37]
Table 1 Comparison of microwave absorption performance^[15, 17, 22, 25, 35-37]

Microwave absorption material*	RL/dB	EAB/GHz	$d_{\text{EAB}}^{**}/\text{mm}$	f/GHz	Ref.
CNTs/PyCHMs	-56.0	4	3.0	12.2	[15]
Fe/C	-21.0	6.3	2.5	12.8	[17]
TiC/Fe@NCNHs	-41.62	4.85	1.4	17.66	[22]
ZnFe ₂ O ₄ @PHCMS	-51.43	3.52	4.8	7.2	[25]
Ni@CNT	-44.4	4.3	1.5	13.5	[35]
CoFe ₂ O ₄ @CNTs	-34.6	7.1	2.5	13.4	[36]
FeCo/Cu/CNTs	-48.1	5.76	1.8	15.2	[37]
MFA@CNTs	-44.52	4.72	1.7	8.8	This work

*: CNTs/PyCHMs—Carbon nanotubes/pyrolytic carbon hollow microspheres; NCNHs—Nitrogen-doped carbon nanohorns; PHCMS—Porous hollow carbon microspheres. **: d_{EAB} —Thickness corresponding to the effective absorption broadband

基于上述分析, MFA@CNTs 微球的电磁波吸收机制如图 8 所示。MFA@CNTs 微球独特的 3D 网络结构对电磁波吸收过程发挥着重要作用: 一方面, 它能够有效降低材料的整体密度, 从而减轻材料的质量, 这对于某些对材料轻质性有要求的应用场景极为有利; 另一方面, 交联的 CNTs 导电网络为电子的转移和跃迁提供多重路径, 产生涡流损耗, 使电磁波能量转化为热能, 从而实现电磁波衰减。此外, 3D 网络结构的 CNTs 与 MFA 基体之间存在大量异质界面, 使电荷在不同异质界面处大量聚集。当电磁波抵达这些异质界面时, 将激发界面极化, 从而引发极化损耗^[38-39]。而且, MFA@CNTs 微球中存在的 Fe/Fe₃C 纳米颗粒增加了界面密度, 进一步促进了界面极化损耗, 成为 MFA@CNTs 微球吸收电磁波的一种重要机制。再者, 竹节状 CNTs 内部及表面的结构缺陷引起的偶极弛豫过程, 也会导致介电损耗, 这也是 MFA@CNTs 微球吸收电磁波的关键机制之一^[40-41]。3D 网络结构能使电磁波更容易进入复合材料内部, 进而显著改善材料的阻抗匹配特性。良好的阻抗匹配意味着电磁波进入材料后能够更高效地传输, 减少反射, 从而为后续吸收过程创造有利条件^[42-43]。综合来看, MFA@CNTs 微球展现出优异的电磁波吸收性能, 主要归因于电导损耗和极化损耗的协同作用共同促进了电磁波在材料内部的有效吸收, 为相关领域的应用提供了有力的材料支持。

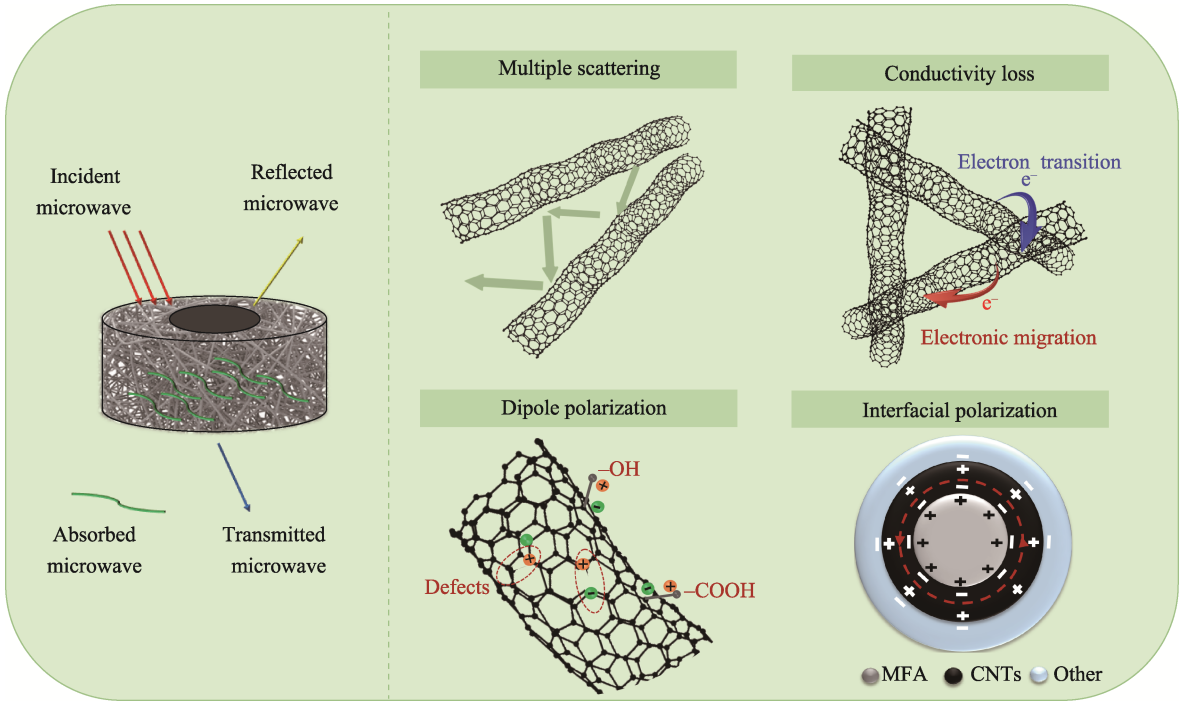


图 8 MFA@CNTs 微球的电磁波吸收机制示意图
Fig. 8 Schematic of electromagnetic wave absorption mechanism of MFA@CNTs microspheres

3 结论

本研究通过 CVD 法成功构建了具有 3D 网络结构的 MFA@CNTs 复合材料,并系统研究了其微观结构与电磁波吸收性能的构效关系。实验结果表明,该材料独特的结构设计有效解决了传统吸波材料密度高和吸收频带窄等关键问题。材料优异的吸波性能主要源于以下机制: (1) 3D 导电网络的形成显著增强了电磁波的多重散射和界面极化效应; (2) 优化的阻抗匹配特性实现了电磁波的高效入射; (3) 介电损耗与传导损耗的协同作用显著提升了电磁能量转化效率。本研究不仅为工业固废的高值化利用提供了新思路,也为开发新一代轻量化宽带吸波材料奠定了理论基础。未来的研究可重点探索材料在复杂环境下的稳定性及其规模化制备工艺,以推动其实际应用进程。

补充材料

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250177> 查阅。

参考文献:

- [1] GAO C Q, GOU D M, HUANG G, *et al.* Spiderweb-structured aerogels with high-efficiency microwave absorption and multifunctionality. *Nano Energy*, 2025, **138(1)**: 110863.
- [2] DU L F, ZHANG J S, ZHOU Q, *et al.* Hierarchical CNTs/PyC/SiBCN foam with tunable microwave absorption properties conspired by melamine-derived pyrolyzed carbon and carbon nanotubes. *Carbon*, 2025, **234(5)**: 120030.
- [3] SONG L M, FAN B B, CHEN Y Q, *et al.* Ultralight and hyperelastic SiC nanofiber aerogel spring for personal thermal energy regulation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 1235.
- [4] SONG L M, FAN B B, CHEN Y Q, *et al.* Multifunctional SiC aerogel reinforced with nanofibers and nanowires for high-efficiency electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **467(1)**: 143518.
- [5] YIN L J, YAN J Z, QIU R Q, *et al.* Preparation and performance of ultra-wideband high-temperature resistant calcium aluminate cement-based electromagnetic wave absorption cone structural composites. *Ceramics International*, 2024, **50(21)**: 40911.
- [6] ZHAO Z B, KANG B, XU J, *et al.* N-doped carbon hollow spheres supported N-doped carbon nanotubes for efficient electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2023, **209**: 117995.
- [7] ZHANG F, JIA Z R, ZHOU J X, *et al.* Metal-organic framework-derived carbon nanotubes for broadband electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450**: 138205.
- [8] LIU C, HAN M R, LIN J P, *et al.* Wood biomass-derived carbon for high-performance electromagnetic wave absorbing and shielding. *Carbon*, 2023, **208**: 255.
- [9] YANG W, LI L, HOU Y Z, *et al.* Enhanced electromagnetic wave absorption of SiOC/porous carbon composites. *Materials*, 2022, **15(24)**: 8864.
- [10] WAN Z L, SHU R W, ZHANG J B, *et al.* Synthesis of three-dimensional porous nitrogen-doped reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes composite aerogel as lightweight and high-performance electromagnetic wave absorbers. *Diamond and Related Materials*, 2021, **112**: 108245.
- [11] WANG Z, YANG K X, WANG H, *et al.* CNTs decorated Fe₃O₄/Co-Ni polyhedrons with heterogeneous interface for promoting microwave absorption. *Composites Communications*, 2024, **49**: 101976.
- [12] MENG R, ZHANG T L, LIU X, *et al.* Graphene oxide-assisted Co-sintering synthesis of carbon nanotubes with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2021, **185(15)**: 186.
- [13] MA Y Z, CHENG Y, DENG Z E, *et al.* The tune of shell numbers of multi-shell hollow mesoporous carbon microspheres for enhanced microwave absorption. *Carbon*, 2024, **227(30)**: 119267.
- [14] QIAO J, ZHANG X, LIU C, *et al.* Non-magnetic bimetallic MOF-derived porous carbon-wrapped TiO₂/ZrTiO₄ composites for efficient electromagnetic wave absorption. *Nano-Micro Letter*, 2021, **13**: 75.
- [15] KONG L, LUO S, ZHANG G Q, *et al.* Interfacial polarization dominant CNTs/PyC hollow microspheres as a lightweight electromagnetic wave absorbing material. *Carbon*, 2022, **193(30)**: 216.
- [16] MAO F Z, FAN X K, LONG L, *et al.* Constructing 3D hierarchical CNTs/VO₂ composite microspheres with superior electromagnetic absorption performance. *Ceramics International*, 2023, **49(11)**: 16924.
- [17] CHEN Y, QIANG R, SHAO Y L, *et al.* Biomass-derived Fe/C composites for broadband electromagnetic wave response. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **968(15)**: 171952.
- [18] WANG B J, WU H, HOU W X, *et al.* Optimizing dielectric polarization for electromagnetic wave attenuation via an enhanced Maxwell-Wagner-Sillars effect in hollow carbon microspheres. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**: 23498.
- [19] ZHANG R N, LI B, YANG Y F, *et al.* Ultralight aerogel sphere composed of nanocellulose-derived carbon nanofiber and graphene for excellent electromagnetic wave absorption. *Nano Research*, 2023, **16**: 7931.
- [20] FENG K Y, JIANG J, REN L G, *et al.* Magnetic porous carbon composites for efficient electromagnetic wave absorption. *Advanced Engineering Materials*, 2023, **25(8)**: 2201353.
- [21] JIA Z R, ZHANG X Y, GU Z, *et al.* MOF-derived Ni-Co bimetal/porous carbon composites as electromagnetic wave absorber. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, **6**: 28.
- [22] 许莉, 朱启程, 张育斌, 等. TiC/Fe@氮掺杂碳纳米角复合材料的电磁吸波性能. *复合材料学报*, 2025, **42(1)**: 336.
- [23] ZHANG H X, JIA Z R, WANG B B, *et al.* Construction of remarkable electromagnetic wave absorber from heterogeneous structure of Co-CoFe₂O₄@mesoporous hollow carbon spheres. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **421**: 129960.
- [24] MA T T, DAI Z, SHEN X R, *et al.* Three-dimensional porous MnCo₂S₄ microrugby balls supported on carbon cloth for efficient oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 2022, **9(13)**: e202200552.
- [25] CHAI L, WANG Y Q, ZHOU N F, *et al.* In-situ growth of core-shell ZnFe₂O₄@porous hollow carbon microspheres as an efficient microwave absorber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **581**: 475.
- [26] MENG X W, QIAO J, YANG Y F, *et al.* Three-dimensional porous manganese oxide/nickel/carbon microspheres as

- high-performance electromagnetic wave absorbers with superb photothermal property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **629**: 884.
- [27] WANG B, WU Q, FU Y, *et al.* A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **86**: 91.
- [28] LU J B, FENG Y R, LIU J, *et al.* Improved electromagnetic wave absorbing performance of PDCs-SiCN(Ni) fibers with different nickel content. *Ceramics International*, 2022, **48(16)**: 23578.
- [29] 朱培, 张晓民, 俞洁, 等. 粉煤灰磁珠 Fe 含量和研磨粒径对 Fe₃C@C-CNTs 复合材料结构和吸波性能的影响. *复合材料学报*, 2023, **40(1)**: 342.
- [30] YIN L J, LV H L, ZENG M Y, *et al.* Extending the modified steel slag cement into the hydrophobic and anti-icing application. *Materials Today Communications*, 2023, **38(299)**: 107843.
- [31] WU Z Y, LI L Y, ZHU R, *et al.* Boosting the electromagnetic wave absorption performance of glass fiber by *in-situ* modification with carbon nanotubes using a coordination solution method. *Composites Communications*, 2025, **56**: 102365.
- [32] WEN B, YANG G R, ZHOU X Y, *et al.* Intelligent diffusion regulation induced *in-situ* growth of cobalt nanoclusters on carbon nanotubes for excellent electromagnetic wave absorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **634**: 74.
- [33] LV H L, YANG Z H, LIU B, *et al.* A flexible electromagnetic wave-electricity harvester. *Nature Communications*, 2021, **12**: 834.
- [34] DONG Y Y, ZHU X J, PAN F, *et al.* Implanting NiCo₂O₄ equalizer with designable nanostructures in agaric aerogel-derived composites for efficient multiband electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2022, **190**: 68.
- [35] WENG J, LIU Y A, HUANG X X. Synthesis of *in situ* grown CNTs on MOF-derived Ni@CNT with tailorable microstructures toward regulation of electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2025, **231**: 119678.
- [36] LIU G J, WANG L, ZHANG H, *et al.* Cage-structured CoFe₂O₄@CNTs from Fe-Co-MOF confined growth in CNTs for high electromagnetic wave absorption performances. *Composites Communications*, 2021, **27**: 100910.
- [37] LIU X W, YU L H, ZHU G Z, *et al.* Hollow porous FeCo/Cu/CNTs composite microspheres with excellent microwave absorption performance. *Nano Research*, 2024, **17**: 9857.
- [38] SONG L M, WANG L A, CHEN Y Q, *et al.* Engineered core-shell SiC@SiO₂ nanofibers for enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Small*, 2024, **20(52)**: 2407563.
- [39] SONG L M, ZHANG F, CHEN Y Q, *et al.* Multifunctional SiC@SiO₂ nanofiber aerogel with ultrabroadband electromagnetic wave absorption. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**: 152.
- [40] SONG L M, FAN B B, CHEN Y Q, *et al.* Multifunctional SiC nanofiber aerogel with superior electromagnetic wave absorption. *Ceramics International*, 2022, **48(17)**: 25140.
- [41] SONG L M, CHEN Y Q, GAO Q C, *et al.* Low weight, low thermal conductivity, and highly efficient electromagnetic wave absorption of three-dimensional graphene/SiC-nanosheets aerogel. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, **158**: 106980.
- [42] NING Y, ZENG X J, HUANG J, *et al.* Multifunctional electromagnetic responsive porous materials synthesized by freeze casting: principles, progress, and prospects. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(6)**: 2414838.
- [43] ZENG X J, JIANG X, NING Y, *et al.* Constructing built-in electric fields with semiconductor junctions and Schottky junctions based on Mo-MXene/Mo-metal sulfides for electromagnetic response. *Nano-Micro Letters*, 2024, **16**: 213.

补充材料

3D 网络结构粉煤灰微珠@碳纳米管微球的制备及吸波性能研究

张晓民^{1,2}, 仝粮语¹, 高红洁², 陈 垟¹, 闫虎虎¹, 高 阳¹
(西安建筑科技大学 1. 资源工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 西安 710055)

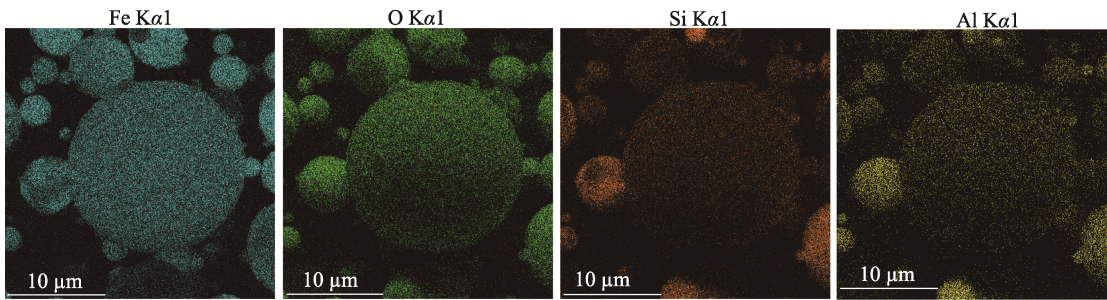


图 S1 MFA 的 EDS 谱图
Fig. S1 EDS mapping images of MFA

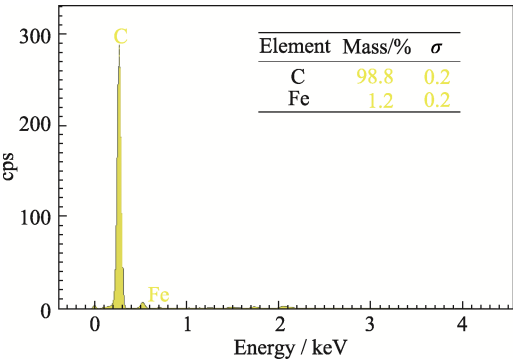


图 S2 MFA@CNTs 的 EDS 分布总数谱图
Fig. S2 Total EDS distribution spectrum of MFA@CNTs