



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Material Science and Engineering—Article

## 源于蛋清的新型分层轻质多孔碳用于高效微波吸收

刘宗林, 赵旭, 徐亮亮, 彭庆宇\*, 赫晓东\*

National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 March 2020

Revised 21 May 2021

Accepted 8 June 2021

Available online 27 September 2022

#### 关键词

微波吸收

多孔碳

生物质

碳酸钾

### 摘要

鸡蛋羹是一种在餐桌上常见的菜肴,在冷冻干燥后可得到均匀的多孔结构。鸡蛋羹中的蛋白质提供了丰富的碳和氮元素,并且鸡蛋羹的独特微观结构和可调节的电学参数使它成为一种潜在的多孔碳前驱体。本文以蛋清作为原材料,氮原位掺杂的多孔碳(NPC)和碳酸钾改性的NPC(PNPC)是通过一个简单的凝胶和碳化过程制备得到的。多孔碳的独特形貌继承于蛋白质,包括纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的骨架。这些结构具有优异的阻抗匹配和高效的内部损耗性能,使得到的多孔碳成为优异的无需金属元素掺杂的轻质电磁波吸收材料。作为多孔碳的代表之一,PNPC10-700具有包括纤维簇、蜂窝孔和多孔骨架的多重结构。并且,PNPC10-700具有最大反射损耗值(66.15 dB;厚度为3.77 mm)和一个宽达5.82 GHz的有效吸收频段(从12.18 GHz到18 GHz,厚度为2.5 mm),这远超大部分文献中报道的数值。因此蛋清(蛋白质)的凝胶和后续碳化的结合是一种用于设计多孔碳吸波材料微观形貌和电磁性能的新方法。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

多孔碳质量轻、组分可设计,具有高度发达的比表面积和孔隙结构[1–4]。由于碳材料优异的导电性和独特的微观结构,多孔碳具有优异的力学和电学性能。此外,多孔碳的微观结构和电参数可以通过设计前驱体组分[5]和碳化程度[6]来调节。因此,多孔碳被广泛应用于许多领域[7],包括对称超级电容器[4]、热管理[3,8]、电磁(EM)吸收[3]等。

多孔碳材料通常通过化学[8–9]或物理[9]自组装方法,使用纳米碳(氧化石墨烯[8]、碳纳米管[10]等),结合静电纺丝(ES)和化学气相沉积(CVD)[11],或在保护性

气氛中直接碳化生物质[4,12–13]或有机聚合物气凝胶来制备[14–15]。更轻质和高效的微波吸收剂得到不断发展[16–17]。多孔碳基吸收剂[3,5–6,18–19]代表了新一代EM吸收剂,因为多孔碳的制备允许微观结构和组分的双重设计[20]。与以铁磁性元素及其氧化物为代表的传统电磁吸收材料不同[21],多孔碳基电磁吸收材料重量轻、耐腐蚀、加工简单、成本低[4–6,12–13]。此外,多孔碳基EM吸收剂具有可设计的EM参数,因此具有强大的吸收强度和宽的有效吸收频段[3,12–13,18–19,22]。

高吸收强度需要良好的阻抗匹配,这可以通过设计材料的微观结构[16–17]和组分[23–24]进行调整。由于聚合过程的复杂性,以简单的方式在通过碳化合成的含碳聚合

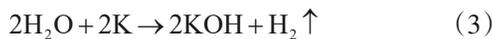
\* Corresponding authors.

E-mail addresses: pengqingyu@hit.edu.cn (Q. Peng), hexd@hit.edu.cn (X. He).

物得到的多孔碳中获得复杂的微观结构是一项挑战[14–15]。此外，由纳米碳（石墨烯、氧化石墨烯[8]或碳纳米管[10]）自下而上合成多孔碳涉及复杂的步骤，通常需要模板和活化剂的帮助。相比之下，天然生物质（如猪皮[4]、豆腐[12]或蚕丝[13]）的碳化允许碳通过简单的制备过程人为地保留其原始独特的微观结构。与上述由小分子组装的结构不同，从生物质继承的多层结构具有优异的EM吸收性能，但这很难通过常规化学合成获得。此外，富含蛋白质的生物质含有大量氮和氧元素，这些元素在碳晶格中的掺杂已被证明有利于改善EM性能[4,25–29]。在无需尿素共混[30]和其他浸渍方法的情况下，蛋白质中的氮就可以在碳化时原位掺杂在碳骨架中，这更有效且可以获得更均匀的结果。换言之，通过简单的预处理和随后的碳化步骤来处理含蛋白质的原料，可同时实现对材料的组分含量以及微观结构进行设计。

与文献中生物质直接用于进一步碳化不同，本文通过凝胶化进一步处理蛋白质前驱体，以获得具有更丰富介观形貌的多孔结构。得到的多孔碳的介观形貌可人为设计，而非简单继承生物质的天然结构。此外，所得多孔碳的宏观体积可以从粉末到块状尺度进行人工调节。

为了制造更丰富的微观结构，多孔碳的制备通常需要混合造孔剂（SiO<sub>2</sub>微球[31]、氢氧化钾[4]、氢氧化钠[32]等）[4]。与物理造孔剂（SiO<sub>2</sub>微球[31]）相比，化学试剂（氢氧化钾[4]、氢氧化钠[32]等）避免了物理造孔剂引起的一系列问题，如颗粒填充和去除[33]。然而，氢氧化钾和氢氧化钠的碱性太强。考虑碱性对蛋白质水凝胶的影响[34]，选择碱性较弱的碳酸钾作为造孔剂，以在随后的碳化过程中实现温和的造孔作用。高温碳化过程中碳酸钾分解的主要反应如下：



本研究采用了一种无金属掺杂的自组装方法，用于制备多孔碳。多孔碳部分继承了蛋白质的微观形貌。其丰富的微观形貌和多级微观结构使本研究中获得的原位掺氮多孔碳（NPC）和碳酸钾改性NPC（PNPC）具有优良的EM吸收性能，可以用作轻质EM吸收剂。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 材料

鸡蛋是从当地农业市场购买的，然后人工去除蛋黄以获得蛋清。碳酸钾购自天津市峰川化学试剂科技有限公司。试剂在使用时未做进一步纯化。

### 2.2. NPC的合成

收集的蛋清用蒸馏水稀释，形成蛋白质溶液。所用水量取决于蛋清与蒸馏水的质量比（如3：1、1：1或不添加蒸馏水时的1：0）。用超声分散溶液3 min后在80 °C水浴中进一步加热1 h。由此获得蛋白质水凝胶。在冷冻干燥和后续在氩气（Ar）气氛下在不同温度（600 °C、700 °C或800 °C）下碳化后得到NPC，其中升温速率为2 °C·min<sup>-1</sup>。

得到的NPC被命名为NPC $a-t$ ，其中 $a$ 表示蛋清与蒸馏水的质量比， $t$ 表示碳化温度。

### 2.3. PNPC的合成

由于在制备过程中NPC的最佳碳化温度为700 °C，本工作中将PNPC的碳化温度设置为700 °C。除将一定量的K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液（质量分数为25%）在最初的混合阶段添加到蛋白质溶液中，其余工艺与NPC3-700所用工艺相同；蛋白质与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的质量比分别为5：1、10：1和20：1。将制备的PNPC样品表示为PNPC $\beta$ （其中 $\beta$ 是指上述比例），包括PNPC5-700、PNPC10-700和PNPC20-700。

### 2.4. 结构和性能表征

通过各种技术对得到的NPC和PNPC进行表征。使用FEI扫描电子显微镜（Helios NanoLab 600i, Thermo Fisher Scientific, USA）获得多孔碳的表面形貌图像。使用傅里叶变换红外（FTIR）光谱仪（Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific）分析样品中包含的官能团，如胺基、羟基和羧基。氮含量通过X射线光电子能谱（XPS; ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific）进行表征。使用X射线衍射（XRD; Empyrean, Malvern Panalytic Ltd., Netherlands）确定样品晶体结构中的缺陷程度。使用针尖增强激光共焦拉曼光谱系统（inVia Reflex, Renishaw plc, UK）测定多孔碳的石墨化程度。使用热重（TG）/差示扫描量热（DSC）同步热分析仪（STA 449F, NETZSCH, Germany）进行热性能测试，以研究前驱体在高温碳化过程中的热稳定性。

## 2.5. 电磁性能表征

EM 参数通过矢量网络分析仪 (PNA-N5244A, Keysight Tech, USA) 进行测试。将石蜡和制备好的粉末混合 (质量分数为 15%)；然后将混合物压入模具中，模具的外径 ( $\phi_{out}$ ) 为 7.0 mm，内径 ( $\phi_{in}$ ) 为 3.0 mm。

## 3. 结果

### 3.1. NPC 和 PNPC 的制备

图 1 显示了 NPC 和 PNPC 的制备过程以及多孔碳微观结构在碳化过程中的变化。通过控制工艺参数，可以获得具有丰富微观形貌的精细结构 (即纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的碳骨架)。首先，将混合后的蛋白溶液置于 80 °C 的水浴中凝胶化。然后，将鸡蛋羹冷冻干燥以除去水分，同时形成定向的孔隙结构 (这是由冷冻过程中冰晶的挤压造成的[35]) [图 1 (b)]。蛋白质的凝胶化和随后的冷冻干燥处理使先驱体具有三维 (3D) 宏观结构，这种定向孔隙结构有利于电磁波吸收[36]。然后，将干鸡蛋羹放入管式炉中。随后的碳化提高了其导电性以实现更好的阻抗匹配，同时丰富了其微观形貌并保持了定向微观结构。

在碳化过程中，干鸡蛋羹中的定向结构[图 1 (b)]被部分继承。具体而言，鸡蛋羹中的小分子分解成气体在高温下逸出，在骨架上留下弯曲的凹槽，而骨架的薄壁部分坍塌成孔洞[见图 1 (c) 和附录 A 中的图 S1]。而大分子量蛋白质链可以承受更高的温度，并被上述分解产生的气流吹成纤维状 (见附录 A 中的图 S2)。在合适的碳化条件下，鸡蛋羹上覆盖着一层厚厚的纤维簇[见图 1 (d) 和附录 A 中的图 S3 和 S4]。所获得的多孔碳称为 NPC，具有多级结构，包括纤维簇和布满沟槽的骨架 (见附录 A 中的图 S5)。

当将  $K_2CO_3$  添加到蛋白质溶液后，小分子的分解变得更加剧烈，多孔碳框架中留下许多蜂窝孔[见图 1 (e) 和附录 A 中的图 S6]。随着碳酸钾含量的增加，更多的蛋白质链被吹出，纤维簇变得更细密。然而，当  $K_2CO_3$  含量过高时，纤维簇层被剧烈分解所释放的大量气体破坏。因此，通过选择适量的碳酸钾，可以获得具有纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的骨架的多级形貌的多孔碳 (见附录 A 中的图 S7)。这些多孔碳为 PNPC。

### 3.2. 微观形貌表征

蒸馏水含量、碳化温度和  $K_2CO_3$  掺杂量被认为是制

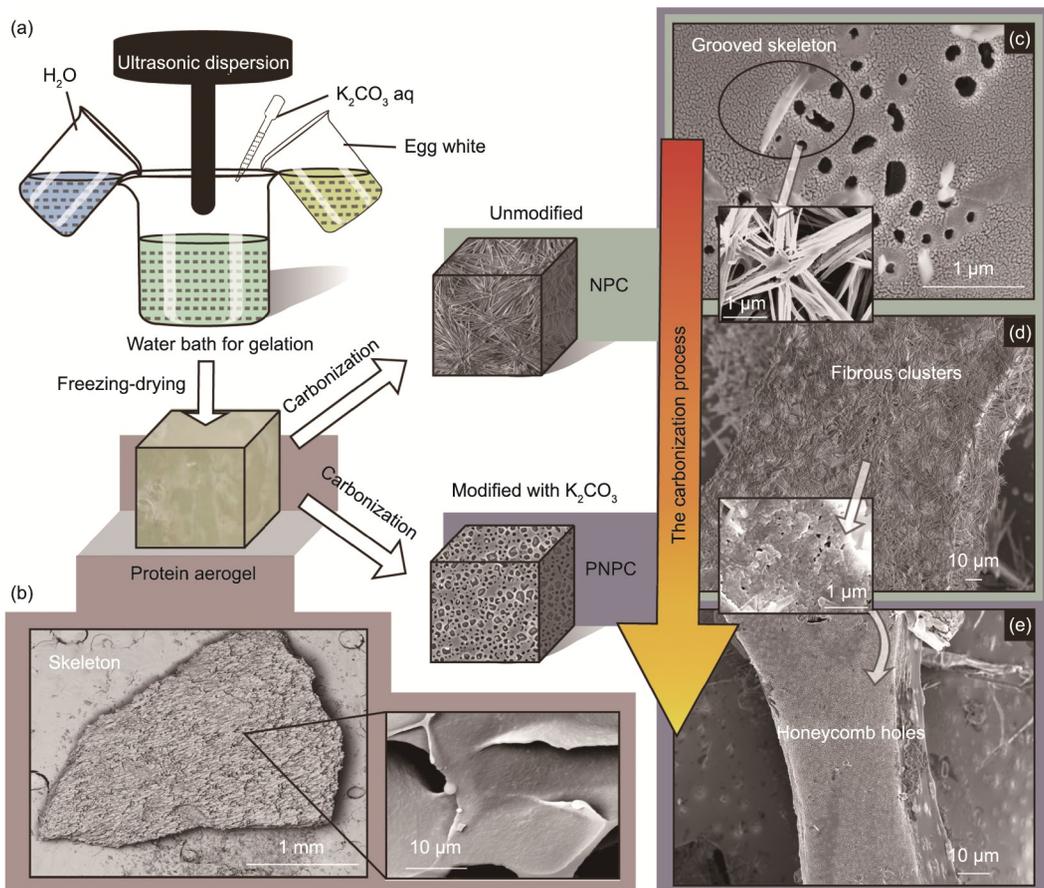


图 1. (a) NPC 和 PNPC 合成流程图 (aq: 含水的)。 (b) ~ (e) 干鸡蛋羹、NPC 样品和 PNPC 样品典型微观形貌的 SEM 图像。

备多孔碳的三个主要参数。为了进一步研究这些因素对多孔碳微观结构的影响，通过SEM研究了NPC和PNPC的形貌（图2）。可以得出结论，蒸馏水含量越低则蛋白质含量越高，这导致多孔碳中的纤维簇层更厚[见图2（a）和附录A中的图S4]。此外，碳化温度和 $K_2CO_3$ 掺杂量分别控制碳化的程度和烈度；这些因素共同决定了多孔碳的独特形貌。

可以在图2（b）中观察到，NPC样品具有纤维簇和布满沟槽的碳骨架的外观，这是从蛋白质继承而来的。随着碳化温度的升高，纤维簇含量先增加后减少，表明存在一个最佳碳化温度（700 °C；NPC0-700的SEM图像如附录A中的图S4所示）。在较低的温度下，小分子的逸出会形成厚实的纤维簇层。在较高温度下，蛋白质链严重碳化，结构无法再保持，纤维簇形貌消失。

对于 $K_2CO_3$ 的掺杂量，也存在一个最佳的范围。随

着掺杂量的增加，蜂窝孔形貌所占的比例增加，纤维簇变得更加致密。然而，过高的掺杂量会导致碳化过程过于剧烈，从而阻碍纤维簇的稳定存在，留下的形貌只有蜂窝孔和布满凹槽的骨架[图2（c）和图S6]。可以预见，调节材料的微观结构将影响EM性能和阻抗匹配情况，这与第3.3节所示的测试结果一致。

### 3.3. 电磁性能表征

作为材料的关键物理参数，介电常数和磁导率决定了电磁特性，并显示参数的改变会对材料性能产生影响。可以在图3至图5中看到，通过不同工艺获得的样品的磁导率几乎没有变化，这意味着样品性能的变化主要来源于介电常数的不同。

如图3所示，NPC1-600、NPC1-700和NPC1-800的介电常数与碳化温度呈正相关。较高的碳化温度对应较高的石墨化程度（即较好的导电性），提高碳化温度可以获得

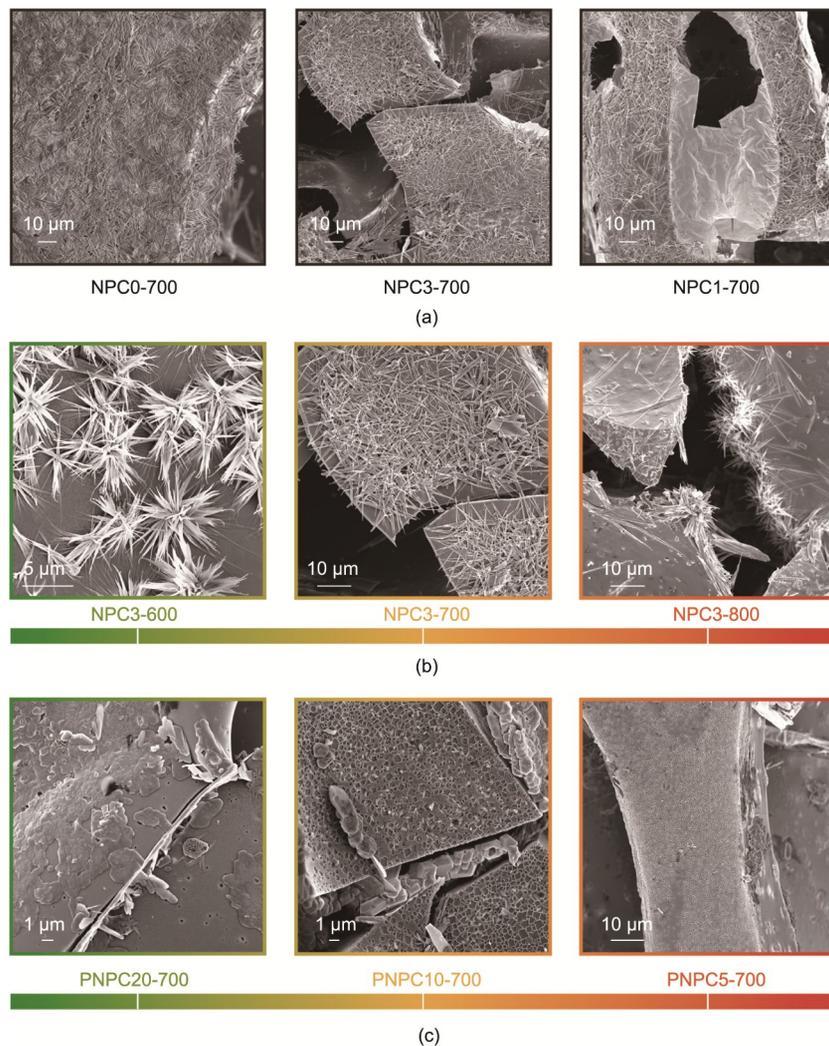


图2. (a) 具有不同蒸馏水含量的NPC (NPC0-700、NPC3-700和NPC1-700)；(b) 通过不同碳化温度获得的NPC (NPC3-600、NPC3-700和NPC3-800)；(c) 700 °C下得到的不同 $K_2CO_3$ 掺杂含量的PNPC (PNPC20-700、PNPC10-700和PNPC5-700)的SEM图像。

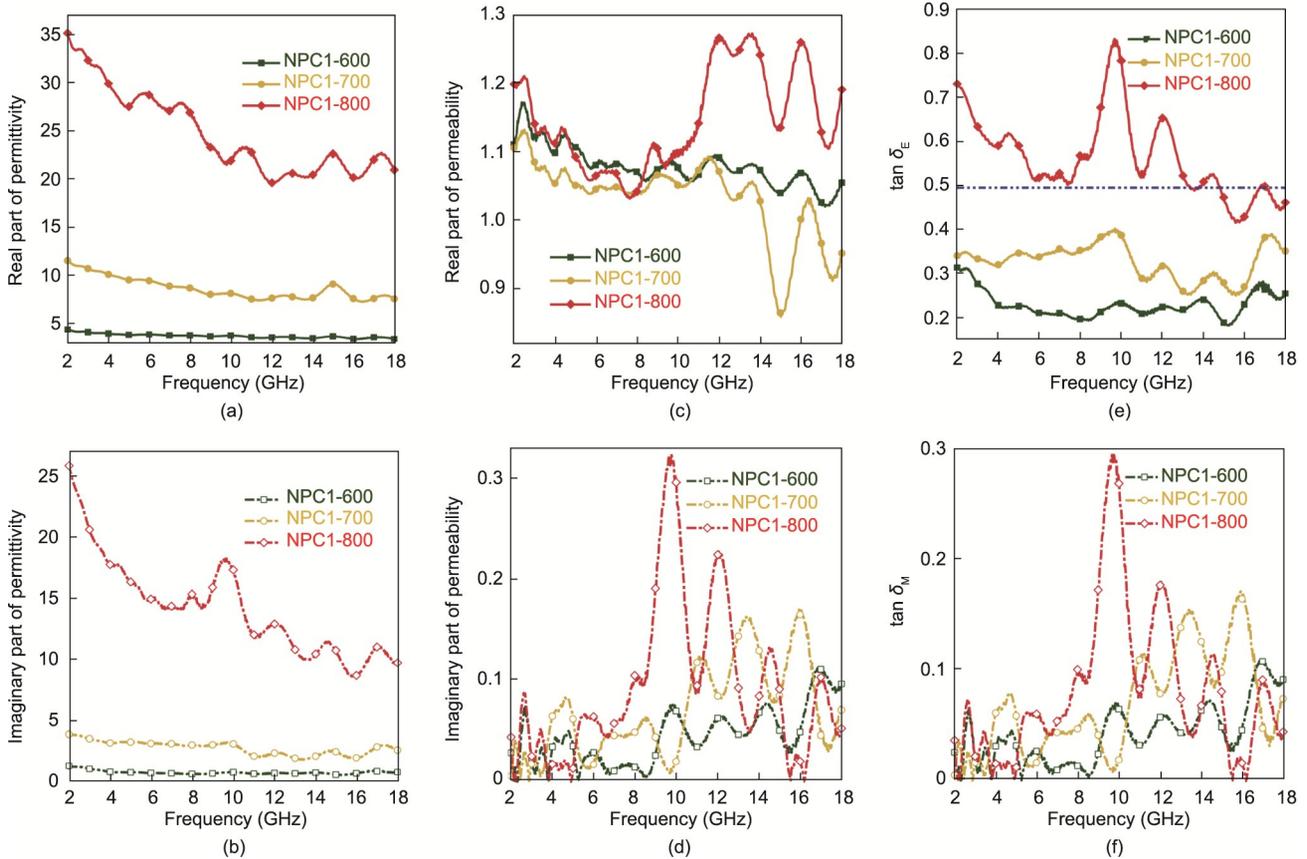


图3. NPC (NPC1-600、NPC1-700和NPC1-800)在不同碳化温度下的EM性能。NPC介电常数的实部 (a) 和虚部 (b)；NPC磁导率的实部 (c) 和虚部 (d)；NPC的介电损耗角正切值 ( $\tan \delta_E$ ) 和磁损耗角正切值 ( $\tan \delta_M$ ) (f)。

更高的介电损耗值。随着蒸馏水含量的增加，多孔碳的孔隙率增加，骨架变薄，最终导致多孔碳的结构强度降低，直到蛋白质无法凝胶[图2 (a)]。孔隙率的增加有利于前驱体的碳化[35]，进而提升多孔碳的介电常数。然而，孔隙度过高会影响多孔碳的连续性，导致多孔碳的介电常数降低(图4)。可以得出结论，蒸馏水含量有一个优选范围，该范围内的多孔碳具有较大的  $\tan \delta_E$  值 (NPC3-700的  $\tan \delta_E$  平均值在2~18 GHz下超过0.5)，对应于更高效的EM吸收性能。

碳酸钾含量也有一个最佳范围 (PNPC10-700，如图5所示)。适量的碳酸钾掺杂可形成具有众多界面的蜂窝孔微观结构。然而，过量的碳酸钾会导致碳化过程变得过于剧烈，以至于无法再保持纤维簇的形态。因此，多孔碳的极化程度降低[图5 (a)]，并且由于多孔碳的连续性降低，多孔碳电导率也降低[图5 (b)]。

上述实验结果表明，可以通过调整工艺参数来设计多孔碳的电磁参数，以实现更好的阻抗匹配和内部反射损耗 (RL)，从而获得更好的电磁吸收性能。

### 3.4. 化学表征

制备过程的主要步骤是蛋白质前驱体的碳化，涉及复

杂的化学反应。如图6 (a) 所示，TG/DSC结果与之前的研究结果相同[37]：随着温度的升高，样品的质量减小，包括水分蒸发、蛋白质热解和骨架碳化三个阶段。还进行了包括XRD、拉曼光谱、XPS和FTIR光谱的系统化学表征，以进一步表征多孔碳的碳化程度。

为了鉴定样品的化合物结构，获得了FTIR光谱。图6 (b) 显示了不同温度下碳化的NPC和不同碳酸钾掺杂量下的PNPC的FTIR光谱。在  $3240 \text{ cm}^{-1}$  和  $3016 \text{ cm}^{-1}$  处可以看到深而宽的特征峰，分别对应于-OH和-NH。此外，H-C=O在  $2918 \text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰和位于  $1450\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$  处的伸缩峰是由C-H的膨胀和收缩引起的。PNPC的光谱证实了碳酸钾改性不会明显改变多孔碳的化学成分类型。相反，该光谱主要影响成分在样品结构中的分布。此外，在样品的XRD图中可以分别观察到无序碳材料的(002)和(101)平面在  $24^\circ$  和  $40^\circ$  的典型反射。如图6 (c) 所示，碳化程度对应于微观结构的规整性，这与FTIR结果相符。

为了进一步确定多孔碳中非晶碳含量，进行了拉曼光谱测试。如图6 (d) 所示，D (缺陷和有序) 和G (石墨) 峰可在约  $1320 \text{ cm}^{-1}$  和  $1590 \text{ cm}^{-1}$  处观察到。可以得出

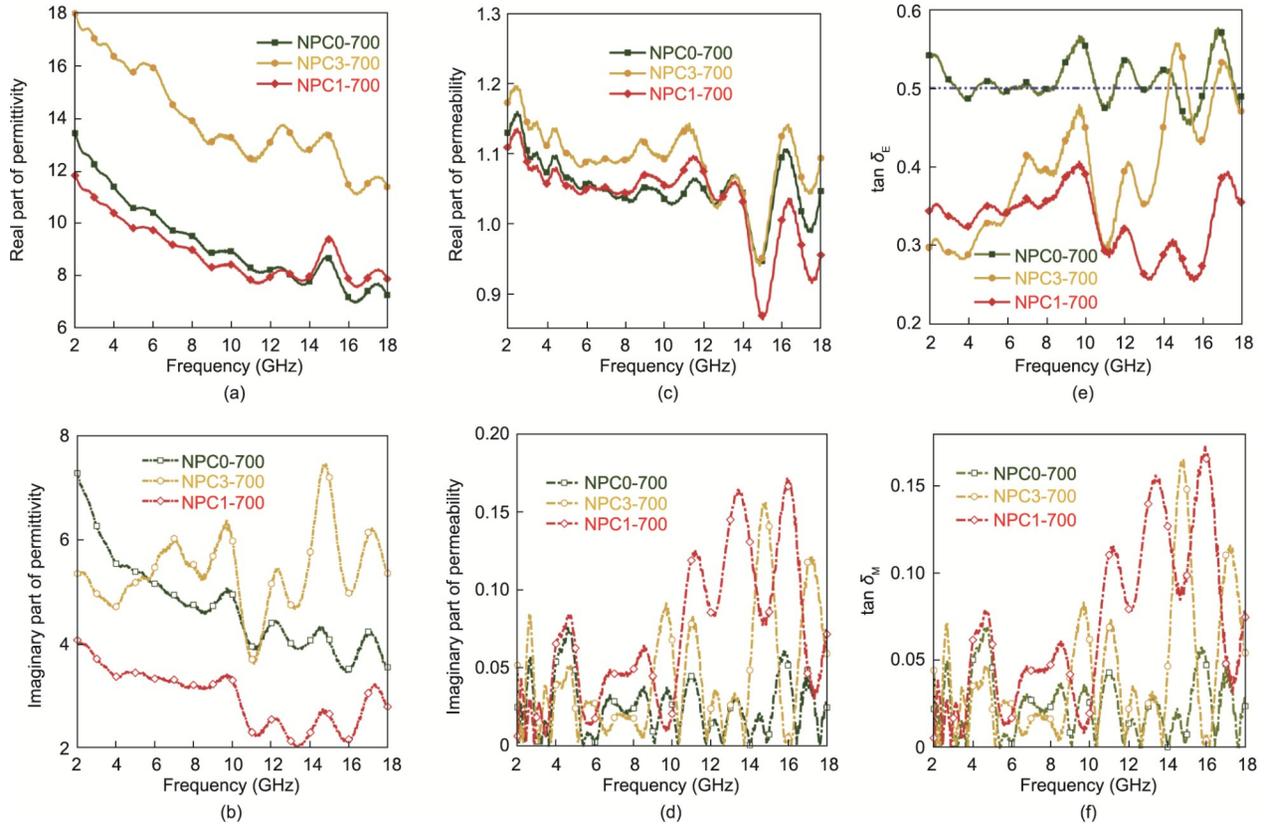


图4. 不同蒸馏水含量的NPC (NPC0-700、NPC3-700和NPC1-700)的EM性能。NPC介电常数的实部 (a) 和虚部 (b); NPC磁导率的实部 (c) 和虚部 (d); NPC的 $\tan \delta_E$  (e) 和 $\tan \delta_M$  (f)。

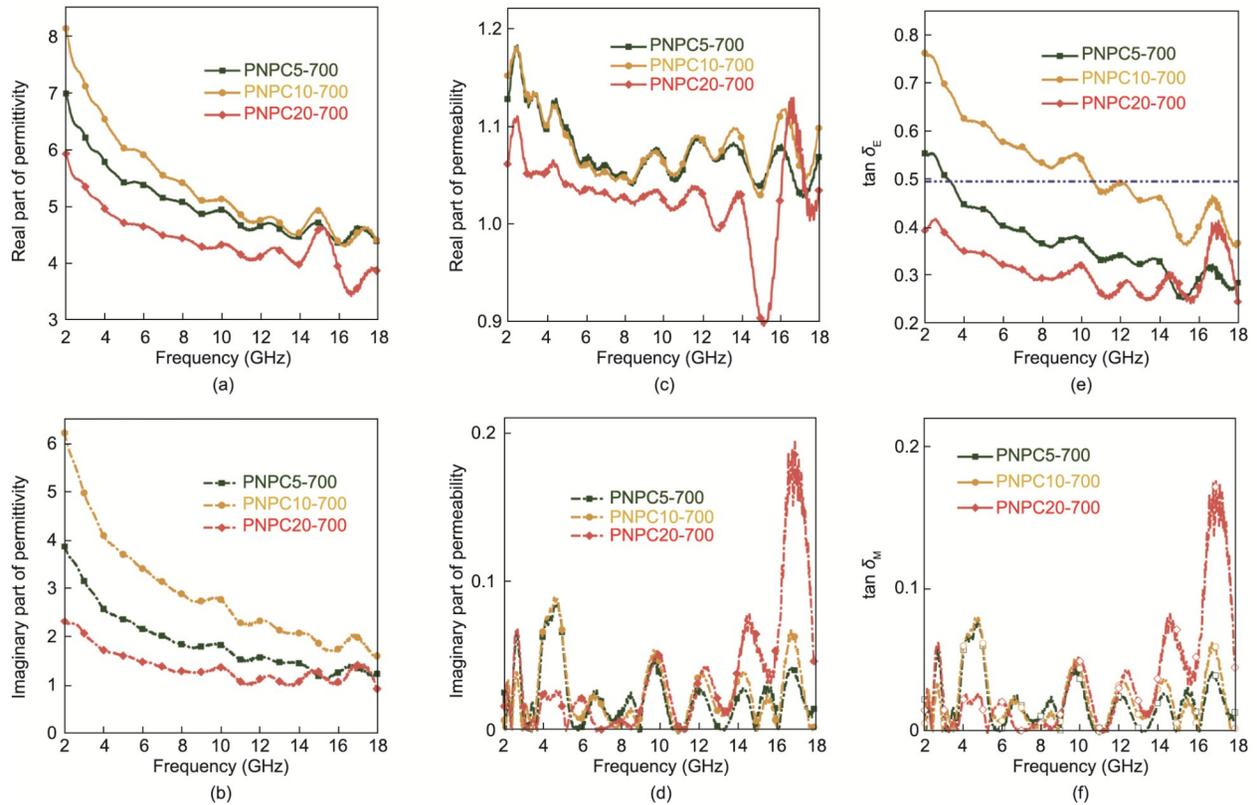


图5. 不同 $K_2CO_3$ 掺杂含量的PNPC (PNPC5-700、PNPC10-700和PNPC20-700)的EM性能。PNPC介电常数的实部 (a) 和虚部 (b); PNPC磁导率的实部 (c) 和虚部 (d); PNPC的 $\tan \delta_E$  (e) 和 $\tan \delta_M$  (f)。

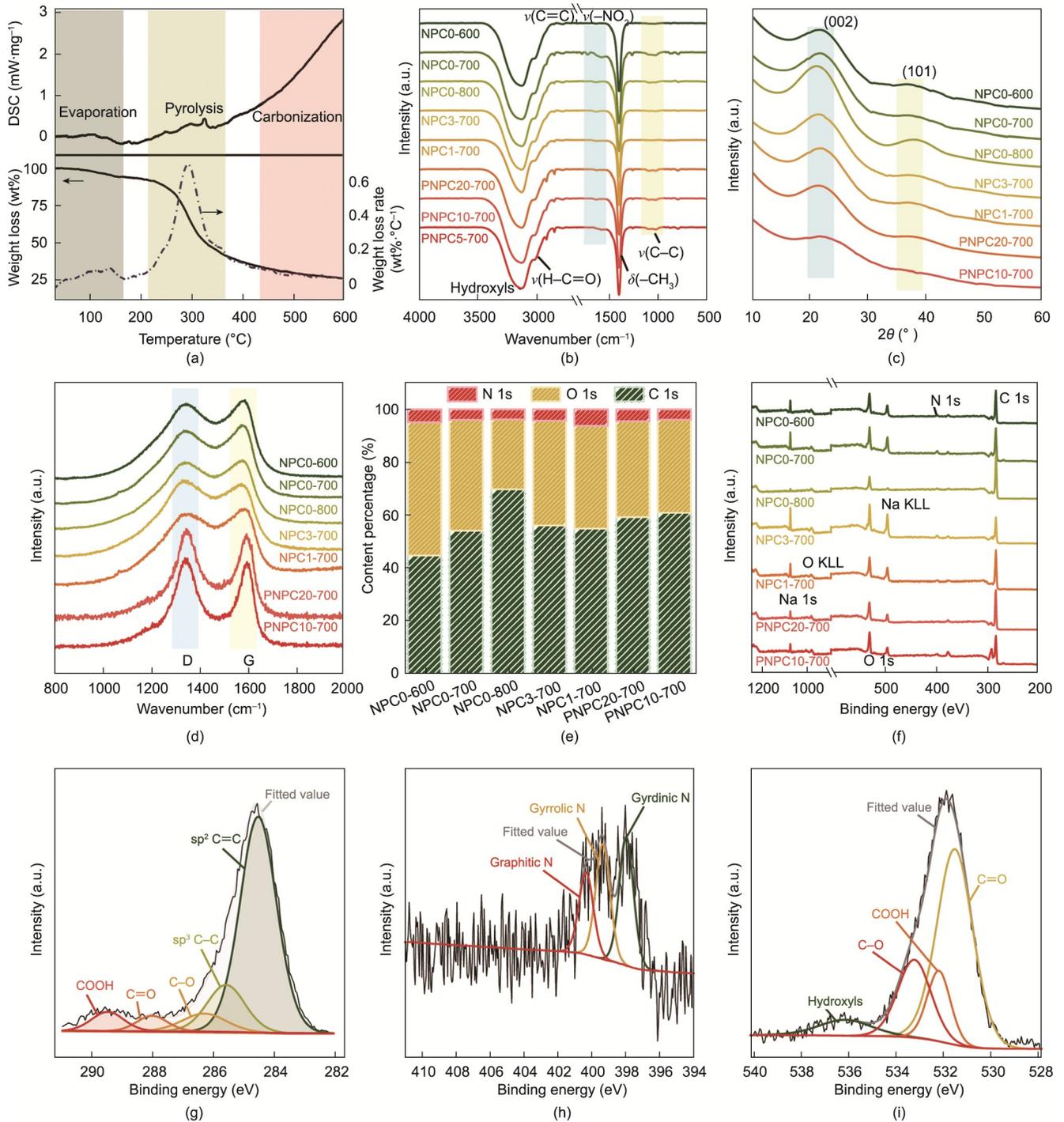


图6. 样品的化学特性。(a) 冷冻干燥的蛋白质水凝胶的TG和DSC曲线；FTIR光谱 (b)、XRD光谱 (c) 和拉曼模式 (d) (a.u.: 任意单位； $\nu$ : 拉伸振动； $\delta$ : 弯曲振动)；(e) 样品中元素的含量；(f) XPS全谱。PNPC10-700的C 1s (g)、N 1s (h) 和O 1s (i) 高分辨率光谱。

结论，相对较低的D/G强度比对应于较高的石墨化程度，即碳材料的缺陷较少[3]。其中，NPC0-600、NPC0-700、NPC0-800、NPC3-700、NPC1-700、PNPC20-700和PNPC10-700的D/G强度比分别为0.94、0.97、0.98、1.03、0.95、1.00和0.98。

与之前的研究一致，在较高温度下碳化的样品具有较

高的石墨化程度[3,38]。随着碳化温度的升高，杂元素以气体的形式逸出，碳骨架中的缺陷数量减少，多孔碳的石墨化程度增加。此外，随着石墨化程度的增加，材料的导电性增加，从而导致电阻损耗性能的增强[3]。然而，当电导率超过合适的范围时，由于阻抗失配，EM吸收急剧下降[6]。 $K_2CO_3$ 的掺杂用于造孔，由于气体的腐蚀，杂元

素更易逸出，获得的多孔碳的微观形貌变得更加细微。可以得出结论，具有一定蛋清与蒸馏水质量比（3：1）的多孔碳的D/G峰比值会相对较高。因此，通过控制工艺参数（即K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>掺杂含量、蒸馏水含量和碳化温度），可以获得具有适当石墨化程度的样品。

表面元素含量百分比直方图使用XPS数据绘得。D/G强度比相对较高的样品具有相对较低的氮百分比和相对较大的碳百分比[图6(e)]。与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>掺杂和蒸馏水含量相比，碳化温度是影响碳化程度的主要因素，决定了多孔碳中各元素（包括碳、氧和氮）的含量。样品中的C 1s、O 1s和N 1s含量如下：NPC0-600（44.85%、50.31%和4.84%）、NPC0-700（54.18%、41.87%和3.95%）、NPC0-800（69.97%、26.26%和3.77%）、NPC3-700（56.15%、39.61%和4.24%）、NPC1-700（55.00%、38.84%和6.16%）、PNPC20-700（59.30%、36.23%和4.47%）和PNPC10-700（61.03%、35.11和3.86%）。XPS光谱中观察到的峰证明氧和氮被成功掺杂。此外，随着碳酸钾掺杂量的增加，PNPC的氮、氧残留率降低。这是因为K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>掺杂使杂元素更容易以气体的形式从系统中逸出，因此氮和氧的保留略有减少。

如图6(f)所示，在样品的XPS光谱中可以清楚地观察到531.6 eV、397.9 eV和284.6 eV处明显的峰；这些峰分别对应于O 1s、N 1s和C 1s的特征峰。在497.4 eV和292.9 eV下也可以观察到显著的峰，对应于钠盐和钾盐的结晶体。由于钠的存在，样品的XPS光谱的化学漂移为-1.33 eV [39]。蛋清也可能含有少量的硫，可以用光谱中的二硫键来表示。然而，由于高温碳化过程中发生的分解，在碳化后的样品中无法观察到硫。

以PNPC10-700为代表进行详细讨论，如图6(g)~(i)所示。C 1s光谱[图6(g)]可以反卷积为5个单独的组分峰：COOH（288.9 eV）、C=O（287.8 eV），C-O（286.5 eV）和sp<sup>3</sup>C-C（285.6 eV）以及sp<sup>2</sup>C=C（284.6 eV）[28,40]。C 1s中的不对称拖尾是由石墨峰的固有不对称性和表面氧络合物的贡献引起的。O 1s XPS光谱[图6(i)]也可以反卷积为4个峰：C-O基团（533.2 eV）、COOH基团（532 eV），C=O基团和羟基（531.7 eV）。其中，C=O基团具有电化学活性，有利于提高EM吸收。此外，N 1s XPS核心能级光谱[图6(h)]表明存在三种类型的氮官能团：石墨N（N-4, 400.8 eV）、吡咯N（N-5, 399.7 eV）和吡啶N（N-6, 398.0 eV）。已经证实，吡咯氮和吡啶氮可以产生缺陷，以作为EM散射的活性中心，而石墨氮可以提高碳材料的导电性[28-29]。

此外，根据密度泛函理论（DFT）计算，氮原子掺杂可

以增强偶极极化[26-27]。同时，XPS数据中显示的氧化基团（羧基、羟基等）可以增强多孔碳的导电性[25]。因此，通过控制氧和氮的掺杂含量，可以明显增强电磁吸收强度。

### 3.5. NPC和PNPC的电磁吸波性能

本文中获得的样品具有良好的EM吸收性能，具有较深的RL峰和较宽的带宽。通过改变工艺参数，可以获得在特定频带内具有高效吸收强度的NPC和PNPC。

电磁吸收材料的RL公式可以根据传输线理论推导出来，可以表示为如下[7,41]：

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(\frac{j2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c}\right) \quad (5)$$

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (6)$$

式中，Z<sub>in</sub>是材料的电磁波入射阻抗；j是虚数单位；f是电磁波的频率；d代表材料的厚度；ε<sub>r</sub>和μ<sub>r</sub>分别是复介电常数和复磁导率；c是光速。

具有不同厚度的PNPC10-700样品在2~18 GHz频段中的3D RL曲线是根据上述RL公式计算得到的[图7(a)]，其中红线为RL值的有效吸收阈值曲线，RL = -10 dB]。PNPC10-700样品具有优异的宽带电磁波吸收性能，厚度仅为3.77 mm，在8.86 GHz处的最大RL值为-66.15 dB。随着样品厚度的增加，最大吸收峰的位置逐渐向低频移动，而RL < -10 dB的有效吸收频段扩展到低频范围。这与1/4波长理论相符，可以表示为[24]：

$$d = \frac{\lambda_c}{4} = \frac{(n/4)c}{f \sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad (n=1, 3, 5, \dots) \quad (7)$$

式中，λ<sub>c</sub>是电磁波在介质中的波长；n是1/4波长的一个奇数的倍数。

样品的匹配厚度随着电磁波频率的降低而增加，这与理论值非常吻合，如图7(b)所示。

其他样品在不同厚度时的性能如图7(c)所示，这是一个样品的最大RL（高度方向）、厚度（宽度方向）和有效吸收带宽（深度方向）的3D图。可以看出，NPC具有相对较宽的有效吸收带，而PNPC具有相对较深的RL峰。有效吸收频带可以通过设计EM参数来调整，这是通过控制工艺参数来实现的。具体而言，较高的碳化温度对应较低频的频段，较多的蒸馏水对应较高频的频段，而K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的掺杂降低了有效吸波频段的频率。此外，随着K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>掺杂量的增加，有效吸收带变窄。

Ku频段（12~18 GHz）和X频段（8~12 GHz）广泛用于军事领域[33]。通过控制碳化温度、蒸馏水含量和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>掺杂含量，本研究中获得的多孔碳可以在这些特定

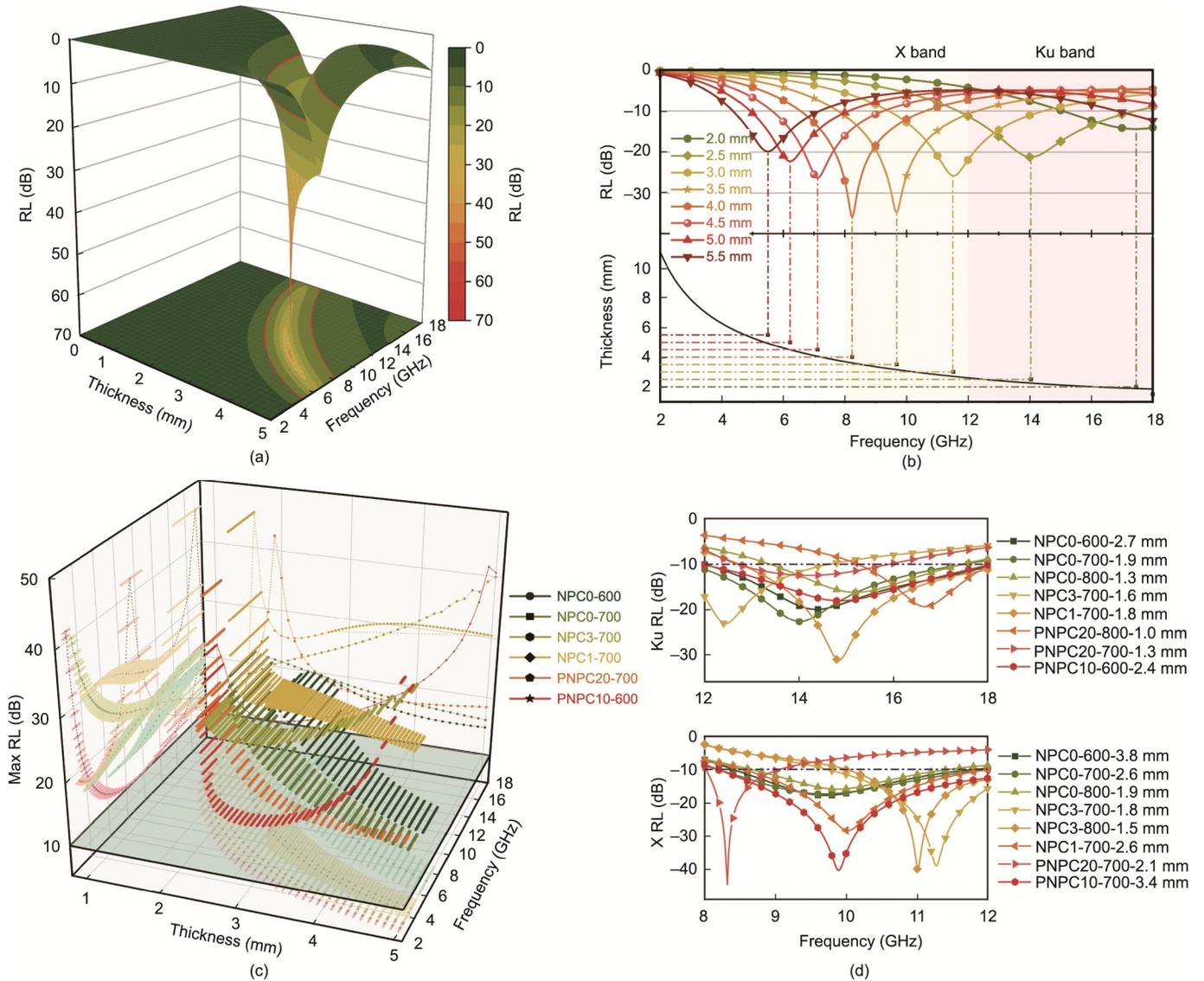


图7. (a) PNP10-700的三维RL理论值曲线；(b) PNP10-700的RL峰-厚度曲线；(c) 样品的厚度和最大RL对电磁场的依赖性；(d) Ku波段和X波段的RL曲线。

频段内实现有效吸收[图7(d)]。其中，1.9 mm厚的NPC0-700在整个Ku波段范围内实现了有效吸收，而1.8 mm厚的NPC1-700在Ku波段范围内的RL峰值超过30 dB。在X波段，3.4 mm厚的PNPC10-700具有较宽的吸收带，相应的RL峰值达到60 dB以上。PNPC20-700的性能也很好，而NPC的RL峰值相对较低。附录A中的表S1 [1-2,5-6,20,24,32,38,42-45]提供了本研究中获得的多孔碳与近年来报道的其他生物质衍生吸收剂的电磁波吸收性能的比较。表中显示，NPC和PNPC具有优异的吸收强度和较宽的有效吸收带宽，且填料负载量较低。与之前报道的生物质衍生吸收剂不同，本文介绍的轻质NPC和PNPC不依赖铁磁性金属掺杂，并且通过调控微观结构获得了优异的EM吸收性能。

### 3.6. NPC和PNPC的EM吸收理论

以PNPC10-700为例，现在讨论材料设计过程以揭示本研究中获得的多孔碳的电磁吸波机理。众所周知，材料的特征波阻抗( $\eta$ )可以表示为：

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (8)$$

式中， $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ 是真空介电常数和磁导率。此外，从真空中垂直入射到吸波材料表面的EM波的反射值( $\Gamma$ )可以被表示为：

$$\Gamma = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} \quad (9)$$

式中， $\eta_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0} = 376.73 \Omega$ 是EM波在真空中的阻抗。碳不具有磁性，因此多孔碳的 $\epsilon_r$ 通常要大于其 $\mu_r$ 。为了减

小EM波的反射，除了引入磁性元素以提高 $\mu_r$ 外，在设计时更希望多孔碳吸波剂具有一个小的 $\epsilon_r$ 值[2]。在本研究中，通过调整前驱体的组分和碳化温度，得到了含有大量微孔和中孔的复杂的多级结构，成功地降低了 $\epsilon_r$ 。在这种情况下， $\epsilon_r \rightarrow \mu_r$ （导致 $\Gamma \rightarrow 0$ ），从而实现了优异的阻抗匹配，这使得多孔碳的电磁吸波性能得到大大提高[2]。

根据经典的德拜理论，介电行为可以用Cole-Cole模型描述，介电常数的实部（ $\epsilon'$ ）和虚部（ $\epsilon''$ ）之间的关系可以被表示为：

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon'')^2 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2 \quad (10)$$

式中， $\epsilon_s$ 和 $\epsilon_\infty$ 是稳态介电常数和光频介电常数。 $\epsilon' - \epsilon''$ 图被叫做Cole-Cole图，其中的半圆表示德拜弛豫过程[46]。根据之前的研究[47]，Cole-Cole半圆的半径和数目越大，多重极化程度越强。在图8（a）里面，至少可以观察到4个半圆，表明介电损耗和电阻损耗是极化弛豫的主要部分。PNPC10-700在多个德拜弛豫频率下对应的Cole-Cole半圆图如附录A中的图S8所示[48]。考虑PNPC10-700的微观结构，这些弛豫损失机制可能包括多孔碳框架中的传导损

失、继承自蛋白质的氮引起的偶极极化，以及由纤维簇、蜂窝孔、布满沟槽的骨架等组成的多级结构之间的界面极化弛豫[5,24,49]。此外，图8（a）中的拖尾可以解释为伴随着极化损耗过程的传导损耗[33]。多重介电极化弛豫机制的存在有助于提高材料的介电损耗能力，从而改善多孔碳的吸波性能。

关于磁损耗，PNPC10-700的涡流系数（ $C_0$ ）采用以下公式计算：

$$C_0 = \mu''(\mu')^2 f^{-1} \quad (11)$$

式中， $\mu'$ 和 $\mu''$ 是磁导率的实部和虚部。

在2~8 GHz频段， $C_0$ 随频率的增加而减小，并伴有尖锐的波动峰；在8~18 GHz频段， $C_0$ 值在0~0.02的小范围内波动[图8（b）]。磁损耗通常包括涡流效应、磁滞、畴壁共振和铁磁共振[2]。相反，可以排除畴壁共振和磁滞损耗，因为这些损耗不在2~18 GHz范围，分别出现在低频段和高频段[50]。因此，可以得出结论，PNPC10-700的自然共振是2~8 GHz中的主要磁损耗机制；在8~18 GHz频段，电磁波的磁损耗是由涡流损耗引起的[5,24,44]。

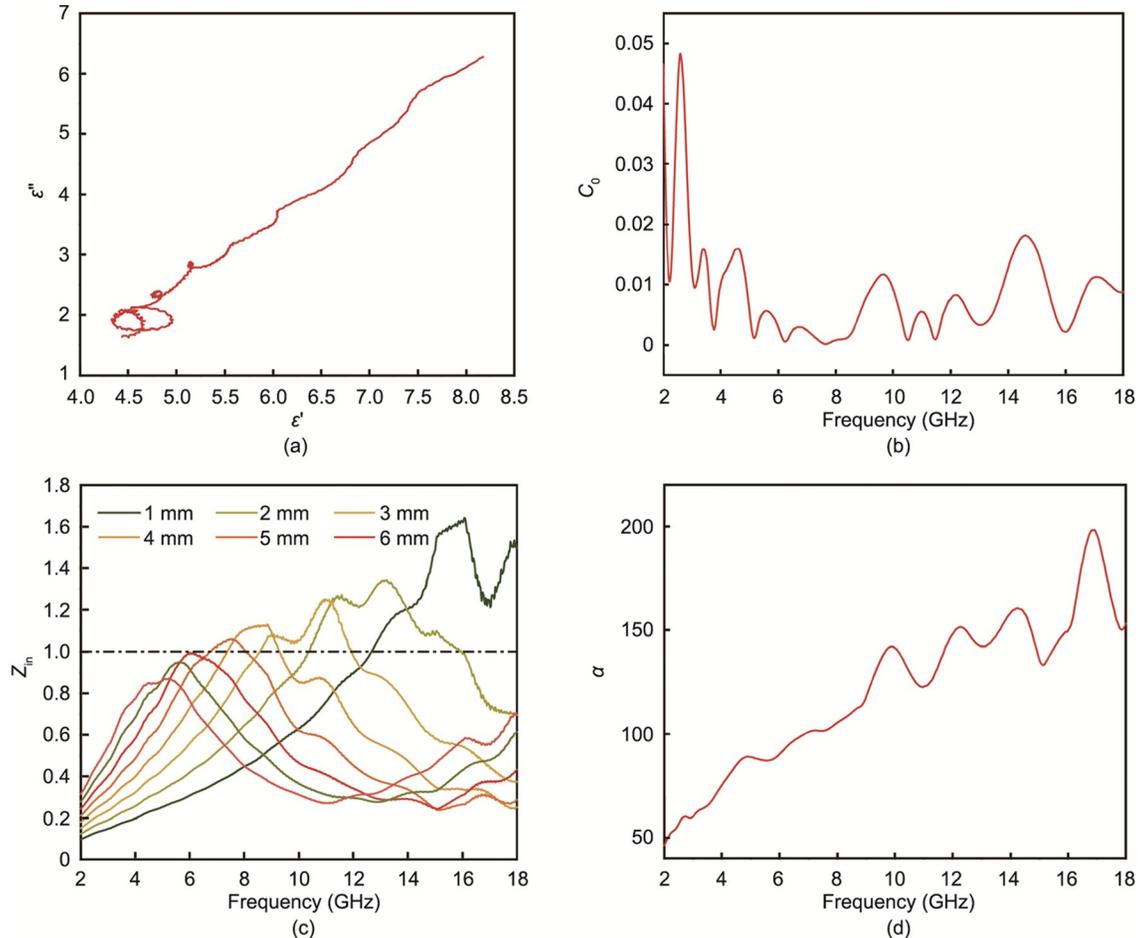


图8. (a)  $\epsilon' - \epsilon''$ 图；(b) 涡流系数（ $C_0$ ）-频率（ $f$ ）曲线；(c) 归一化特征输入阻抗；(d) PNPC10-700的衰减常数（ $\alpha$ ）。

除上述损耗机制外，阻抗匹配 ( $Z_{in}$ ) 和衰减常数 ( $\alpha$ ) 是决定微波吸收性能的主要参数[2]。如式 (5) 所示，当  $Z_{in}$  接近 1 时，代表着良好的阻抗匹配，入射的电磁波在衰减过程中几乎没有反射。根据式 (5) 计算不同厚度 PNPC10-700 的输入阻抗。如图 8 (c) 所示，很明显，所有厚度对应的  $Z_{in}$  值都会随着频率的增加先增大后减小。此外，其峰值所在的宽频带内的小范围波动对应着出色的宽频段阻抗匹配，这再次证实了 PNPC10-700 纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的骨架的多层结构赋予 PNPC10-700 出色的阻抗匹配，使 PNPC10-700 具有出色的电磁波吸收性能。

衰减常数 ( $\alpha$ ) 用于描述材料的综合损耗能力，可表示为[51]:

$$\alpha = \frac{2\pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' + \mu''\epsilon')^2}} \quad (12)$$

较大的  $\tan \delta_E$  ( $\tan \delta_E = \epsilon''/\epsilon'$ ) 和  $\tan \delta_M$  ( $\tan \delta_M = \mu''/\mu'$ ) 值得得到更优异的衰减常数 ( $\alpha$ )。在图 8 (d) 中观察到，PNPC10-700 的  $\alpha$  值随着频率的增加而增加，并且更高的  $\alpha$  值归因于电导率的增强。

以前的文献表明，弛豫和电导有助于复合材料中电磁波的衰减，而两者对电磁波衰减的贡献有时存在相互竞争的关系[52–53]，但有时呈现协同作用[54–55]。因此，两者的有益结合可以实现卓越的 EM 吸收性能。本研究中获得 PNPC10-700 具有纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的骨架的多层结构，这是通过巧妙利用蛋白质的天然结构实现的。这种结构可以同时获得阻抗匹配和高衰减常数。因此，PNPC10-700 在 2~18 GHz 频段内表现出令人印象深刻的电磁吸收性能。

此外，根据 PNPC10-700 样品可以推断出可能的电磁波吸收机制[7]，如图 9 所示。首先，多孔碳的微观形态部分继承自蛋白质，蛋白质的凝胶化为多孔碳提供了 3D 框架[图 9 (b)]。通过调整结构和组分，可以人为调整多孔碳的多级结构，使多孔碳具有优异的阻抗匹配以适应不同的电磁波吸收场景。首先当微波到达多孔碳时[图 9 (a)]，入射波很容易进入吸收器表面，只有少量微波被反射回来。其次，多重反射和散射发生在纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的碳骨架的多重结构中，扩展了 EM 微波的传播路径，使 EM 微波充分衰减[56]。再次，纤维簇、蜂窝孔和布满沟槽的碳骨架提供了足够的异质界面，有利于形成界面极化和偶极极化[26,49]。此外，蛋白质中的元素被部分保留，为多孔碳内的电磁散射提供了活性位点，增强了交变电磁场下的偶极极化，提高了多孔碳的导电性，从而

使多孔碳具有良好的衰减能力[25–29]。最后，多孔碳的不同部分具有不同的石墨化程度和不同的导电性，这些组分分散在复杂的孔结构中，相当于一个谐振电路 (LC 电路)。因此，由于时变微波，电路中会产生感应电流，感应电流可以将 EM 能量快速转换为热能，从而实现有效吸收。

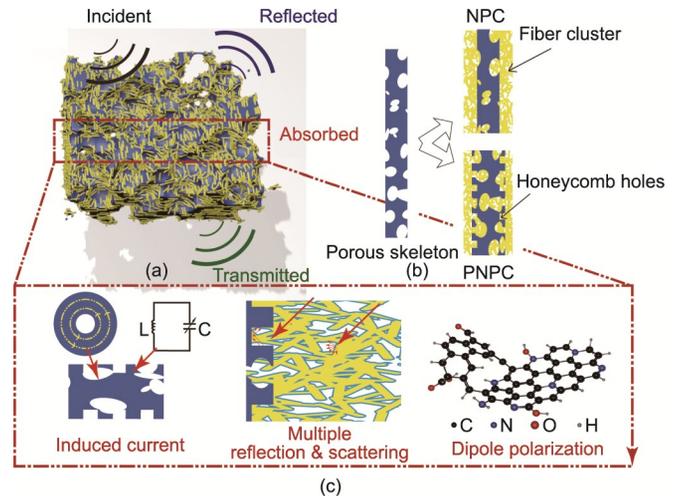


图 9. 可能的电磁波吸收机制。(a) 多孔碳概念模型；(b) PNPC 的横截面模型；(c) 吸收剂中微波衰减过程。

## 4. 结论

总而言之，通过调节  $K_2CO_3$  掺杂含量、蒸馏水含量和碳化温度，同时优化了多孔碳的组分和微观结构，而无需掺杂铁磁性金属元素。为了进行微观形貌设计，充分利用生物物质的天然结构，本研究中获得的多孔碳可以在特定频带 (如 Ku 和 X 频带) 内实现有效吸收，并且在适当的制备参数下获得相当大的 RL 峰值。此外，蛋白质的凝胶化为制备多孔碳提供了一种简单而有效的方法，这种方法对环境友好且成本低。

## 致谢

感谢中央高校业务费项目 (拔尖青年人才培养项目)、黑龙江省自然科学基金优秀青年基金 (YQ2020E009) 资助。

## Compliance with ethics guidelines

Zonglin Liu, Xu Zhao, Liangliang Xu, Qingyu Peng, and Xiaodong He declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.04.026>.

## References

- [1] Zhou X, Jia Z, Feng A, Kou J, Cao H, Liu X, et al. Construction of multiple electromagnetic loss mechanism for enhanced electromagnetic absorption performance of fish scale-derived biomass absorber. *Compos Pt B Eng* 2020; 192:107980.
- [2] Wang Y, Di X, Lu Z, Wu X. Rational construction of hierarchical Co@C@NPC nanocomposites derived from bimetallic hybrid ZIFs/biomass for boosting the microwave absorption. *J Colloid Interface Sci* 2021;589:462–71.
- [3] Yuan Y, Ding Y, Wang C, Xu F, Lin Z, Qin Y, et al. Multifunctional stiff carbon foam derived from bread. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(26):16852–61.
- [4] Zhou Y, Ren J, Yang Y, Zheng Q, Liao J, Xie F, et al. Biomass-derived nitrogen and oxygen co-doped hierarchical porous carbon for high performance symmetric supercapacitor. *J Solid State Chem* 2018;268:149–58.
- [5] Li F, Xia H, Ni QQ. Egg-white-derived magnetic carbon flakes with enhanced microwave absorption properties. *Synth Met* 2021;278:116827.
- [6] Pan F, Liu Z, Deng B, Dong Y, Zhu X, Huang C, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> LTMCS micro-flowers@ wax gourd aerogel-derived carbon hybrids as efficient and sustainable electromagnetic absorber. *Carbon* 2021;179:554–65.
- [7] Zhao Y, Hao L, Zhang X, Tan S, Li H, Zheng J, et al. A novel strategy in electromagnetic wave absorbing and shielding materials design: multi-responsive field effect. *Small Sci* 2022;2(2):2100077.
- [8] Hu H, Zhao Z, Wan W, Gogotsi Y, Qiu J. Ultralight and highly compressible graphene aerogels. *Adv Mater* 2013;25(15):2219–23.
- [9] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Adv Mater* 2013;25(18):2554–60.
- [10] Quan B, Gu W, Sheng J, Lv X, Mao Y, Liu L, et al. From intrinsic dielectric loss to geometry patterns: dual-principles strategy for ultrabroad band microwave absorption. *Nano Res* 2021;14(5):1495–501.
- [11] Liu Y, Luo J, Helleu C, Behr M, Ba H, Romero T, et al. Hierarchical porous carbon fibers/carbon nanofibers monolith from electrospinning/CVD processes as a high effective surface area support platform. *J Mater Chem A* 2017;5(5): 2151–62.
- [12] An GH, Kim H, Ahn HJ. Surface functionalization of nitrogen-doped carbon derived from protein as anode material for lithium storage. *Appl Surf Sci* 2019; 463:18–26.
- [13] Xiao X, Liu X, Chen F, Fang D, Zhang C, Xia L, et al. Highly anti-UV properties of silk fiber with uniform and conformal nanoscale TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(38):21326–33.
- [14] Si Y, Fu Q, Wang X, Zhu J, Yu J, Sun G, et al. Superelastic and superhydrophobic nanofiber-assembled cellular aerogels for effective separation of oil/water emulsions. *ACS Nano* 2015;9(4):3791–9.
- [15] Inagaki M, Qiu J, Guo Q. Carbon foam: preparation and application. *Carbon* 2015;87:128–52.
- [16] Balci O, Polat EO, Kakenov N, Kocabas C. Graphene-enabled electrically switchable radar-absorbing surfaces. *Nat Commun* 2015;6:6628. Correction in: *Nat Commun* 2015;6:10000.
- [17] Balci O, Kakenov N, Karademir E, Balci S, Cakmakyapan S, Polat EO, et al. Electrically switchable metadevices via graphene. *Sci Adv* 2018;4(1):eaao1749.
- [18] Zhao H, Cheng Y, Liu W, Yang L, Zhang B, Wang LP, et al. Biomass-derived porous carbon-based nanostructures for microwave absorption. *Nano-Micro Lett* 2019;11(1):24.
- [19] Song WL, Cao MS, Fan LZ, Lu MM, Li Y, Wang CY, et al. Highly ordered porous carbon/wax composites for effective electromagnetic attenuation and shielding. *Carbon* 2014;77:130–42.
- [20] Cheng Y, Seow JZY, Zhao H, Xu ZJ, Ji G. A flexible and lightweight biomass-reinforced microwave absorber. *Nano-Micro Lett* 2020;12(1):125.
- [21] Zhang M, Han C, Cao WQ, Cao MS, Yang HJ, Yuan J. A nano-micro engineering nanofiber for electromagnetic absorber, green shielding and sensor. *Nano-Micro Lett* 2021;13(1):27.
- [22] Liang X, Man Z, Quan B, Zheng J, Gu W, Zhang Z, et al. Environment-stable CoxNiy encapsulation in stacked porous carbon nanosheets for enhanced microwave absorption. *Nano-Micro Lett* 2020;12(1):102.
- [23] Zhang M, Wang XX, Cao WQ, Yuan J, Cao MS. Electromagnetic functions of patterned 2D materials for micro–nano devices covering GHz, THz, and optical frequency. *Adv Opt Mater* 2019;7(19):1900689.
- [24] Yang M, Yuan Ye, Li Y, Sun X, Wang S, Liang L, et al. Dramatically enhanced electromagnetic wave absorption of hierarchical CNT/Co/C fiber derived from cotton and metal–organic–framework. *Carbon* 2020;161:517–27.
- [25] Cao WQ, Wang XX, Yuan J, Wang WZ, Cao MS. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites. *J Mater Chem C* 2015; 3(38):10017–22.
- [26] Xu H, Yin X, Zhu M, Li M, Zhang H, Wei H, et al. Constructing hollow graphene nano-spheres confined in porous amorphous carbon particles for achieving full X band microwave absorption. *Carbon* 2019;142:346–53.
- [27] Zhao L, He R, Rim KT, Schiros T, Kim KS, Zhou H, et al. Visualizing individual nitrogen dopants in monolayer graphene. *Science* 2011;333(6045): 999–1003.
- [28] Liu Y, Shi M, Yan C, Zhuo Q, Wu H, Wang L, et al. Inspired cheese-like biomass-derived carbon with plentiful heteroatoms for high performance energy storage. *J Mater Sci Mater Electron* 2019;30(7):6583–92.
- [29] Elkady OA, Abolkassem SA, Elsayed AH, Hussein WA, Hussein KFA. Microwave absorbing efficiency of Al matrix composite reinforced with nano-Ni/SiC particles. *Results Phys* 2019;12:687–700.
- [30] Quan L, Qin FX, Li YH, Estevez D, Fu GJ, Wang H, et al. Magnetic graphene enabled tunable microwave absorber via thermal control. *Nanotechnology* 2018; 29(24):245706.
- [31] Cheng Y, Li Z, Li Y, Dai S, Ji G, Zhao H, et al. Rationally regulating complex dielectric parameters of mesoporous carbon hollow spheres to carry out efficient microwave absorption. *Carbon* 2018;127:643–52.
- [32] Zhou X, Jia Z, Feng A, Wang K, Liu X, Chen L, et al. Dependency of tunable electromagnetic wave absorption performance on morphology-controlled 3D porous carbon fabricated by biomass. *Compos Commun* 2020;21:100404.
- [33] Liu W, Tan S, Yang Z, Ji G. Hollow graphite spheres embedded in porous amorphous carbon matrices as lightweight and low-frequency microwave absorbing material through modulating dielectric loss. *Carbon* 2018;138:143–53.
- [34] Wang L, Liang K, Deng L, Liu YN. Protein hydrogel networks: a unique approach to heteroatom self-doped hierarchically porous carbon structures as an efficient ORR electrocatalyst in both basic and acidic conditions. *Appl Catal B* 2019;246:89–99.
- [35] Job N, Théry A, Pirard R, Marien J, Kocon L, Rouzaud JN, et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 2005;43(12):2481–94.
- [36] Yuan Y, Liu L, Yang M, Zhang T, Xu F, Lin Z, et al. Lightweight, thermally insulating and stiff carbon honeycomb-induced graphene composite foams with a horizontal laminated structure for electromagnetic interference shielding. *Carbon* 2017;123:223–32.
- [37] Orsini S, Duce C, Bonaduce I. Analytical pyrolysis of ovalbumin. *J Anal Appl Pyrolysis* 2018;130:62–71.
- [38] Zhao H, Cheng Y, Lv H, Ji G, Du Y. A novel hierarchically porous magnetic carbon derived from biomass for strong lightweight microwave absorption. *Carbon* 2019;142:245–53.
- [39] Faraci G, La Rosa S, Pennisi AR, Margaritondo G. Na hyperoxidation states studied by core-level spectroscopy. *Phys Rev B* 1994;50(3):1965–8.
- [40] Yang Z, Li Z, Ning T, Zhang M, Yan Y, Zhang D, et al. Microwave dielectric properties of B and N co-doped SiC nanopowders prepared by combustion synthesis. *J Alloys Compd* 2019;777:1039–43.
- [41] Liu X, Chen Y, Cui X, Zeng M, Yu R, Wang GS. Flexible nanocomposites with enhanced microwave absorption properties based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanorods and polyvinylidene fluoride. *J Mater Chem A* 2015;3(23):12197–204.
- [42] Hou T, Jia Z, Feng A, Zhou Z, Liu X, Lv H, et al. Hierarchical composite of biomass derived magnetic carbon framework and phytic acid doped polyaniline with prominent electromagnetic wave absorption capacity. *J Mater Sci Technol* 2021;68:61–9.
- [43] Huang L, Li J, Wang Z, Li Y, He X, Yuan Y. Microwave absorption enhancement of porous C@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites derived from eggshell membrane. *Carbon* 2019;143:507–16.
- [44] Guo Z, Ren P, Zhang F, Duan H, Chen Z, Jin Y, et al. Magnetic coupling N self-doped porous carbon derived from biomass with broad absorption bandwidth and high-efficiency microwave absorption. *J Colloid Interface Sci* 2022; 610: 1077–87.
- [45] Gu Y, Dai P, Zhang W, Su Z. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on hierarchical porous carbon derived from egg white for efficient microwave absorption performance. *Mater Lett* 2021;304:130624.

- [46] Lv H, Guo Y, Wu G, Ji G, Zhao Y, Xu ZJ. Interface polarization strategy to solve electromagnetic wave interference issue. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(6):5660–8.
- [47] Lv H, Yang Z, Ong SJH, Wei C, Liao H, Xi S, et al. A flexible microwave shield with tunable frequency-transmission and electromagnetic compatibility. *Adv Funct Mater* 2019;29(14):1900163.
- [48] Wang X, Shu JC, He XM, Zhang M, Wang XX, Gao C, et al. Green approach to conductive PEDOT:PSS decorating magnetic-graphene to recover conductivity for highly efficient absorption. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(11):14017–25.
- [49] Gao Z, Xu B, Ma M, Feng A, Zhang Y, Liu X, et al. Electrostatic self-assembly synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  quantum dots ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ ) and electromagnetic microwave absorption. *Compos Pt B Eng* 2019;179:107417.
- [50] Wang Y, Di X, Wu X, Li X. MOF-derived nanoporous carbon/ $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{RGO}$  composite with hierarchical structure as a high-efficiency electromagnetic wave absorber. *J Alloys Compd* 2020;846:156215.
- [51] Lu B, Huang H, Dong XL, Zhang XF, Lei JP, Sun JP, et al. Influence of alloy components on electromagnetic characteristics of core/shell-type Fe – Ni nanoparticles. *J Appl Phys* 2008;104(11):114313.
- [52] Wen B, Cao M, Lu M, Cao W, Shi H, Liu J, et al. Reduced graphene oxides: lightweight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures. *Adv Mater* 2014;26(21):3484–9.
- [53] Cao MS, Wang XX, Zhang M, Shu JC, Cao WQ, Yang HJ, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials. *Adv Funct Mater* 2019;29(25):1807398.
- [54] Wang XX, Cao WQ, Cao MS, Yuan J. Assembling nano–microarchitecture for electromagnetic absorbers and smart devices. *Adv Mater* 2020;32(36):2002112.
- [55] Cao M, Wang X, Cao W, Fang X, Wen B, Yuan J. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion. *Small* 2018;14(29):1800987.
- [56] Yin Y, Liu X, Wei X, Yu R, Shui J. Porous CNTs/Co composite derived from zeolitic imidazolate framework: a lightweight, ultrathin, and highly efficient electromagnetic wave absorber. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(50):34686–98.