

胶原纤维碳气凝胶的制备及 电磁屏蔽与吸波性能

吕斌^{1,2,3}, 郭卓^{1,2,3}, 高党鸽^{1,2,3*}, 周莹莹^{1,2,3}, 马建中^{1,2,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 以铬鞣羊皮废革屑酸解获得的胶原纤维为原料、聚乙烯醇为交联剂, 通过冷冻干燥、高温炭化法制备了胶原纤维碳气凝胶 (CFCA)。采用 SEM、XRD、Raman 对 CFCA 的结构进行了表征。考察了炭化温度对 CFCA 的石墨化程度和电磁屏蔽性能的影响。结果表明, CFCA 具有多孔网络结构; 高温炭化使气凝胶出现了石墨化转变; 当炭化温度为 800 °C 时, 制备的 CFCA-800 的石墨化程度最高, Raman 谱图中 D 峰和 G 峰的相对强度比值最低, 为 0.971; CFCA-800 的密度为 18.0 mg/cm³, 压缩强度 755 kPa, 导电率为 216 S/m, 具有最佳的吸波能力, 其在 10.4 GHz 的电磁屏蔽效能可达到 60 dB, 反射损耗可达 -29.21 dB, 最大吸收频宽可达 4.2 GHz; CFCA-800 在 X 波段的阻抗匹配接近 1, 衰减常数在 12.1 GHz 处最高, 为 386, 具有良好的阻抗匹配特性和优异的电磁波衰减能力。

关键词: 胶原纤维; 废革屑; 碳气凝胶; 电磁屏蔽; 吸波; 功能材料

中图分类号: TQ427.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0537-07

Preparation of collagen fiber carbon aerogel and its performance on electromagnetic shielding and microwave absorbing

LYU Bin^{1,2,3}, GUO Zhuo^{1,2,3}, GAO Dangge^{1,2,3*}, ZHOU Yingying^{1,2,3}, MA Jianzhong^{1,2,3}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Collagen fiber carbon aerogel (CFCA) was prepared by freeze-drying and high temperature carbonization using collagen fiber obtained from acid hydrolysis of chrome tanned sheepskin waste as raw material and polyvinyl alcohol as crosslinking agent, and characterized by SEM, XRD and Raman. The effect of carbonization temperature on the graphitization degree and electromagnetic shielding properties of CFCA was investigated. The results showed that CFCA displayed a porous network structure, and high temperature carbonization led to aerogel graphitization. CFCA-800 obtained at carbonization temperature of 800 °C, with a density of 18.0 mg/cm³, compression strength of 755 kPa, and conductivity of 216 S/m, exhibited the highest graphitization degree, the lowest relative strength ratio of 0.971 between D and G peaks in Raman spectrum, and the best microwave absorbing ability. The electromagnetic shielding efficiency of CFCA-800 at 10.4 GHz could reach 60 dB, the reflection loss could reach -29.21 dB, and the maximum absorption bandwidth could reach 4.2 GHz. The impedance matching of CFCA-800 in the X band was close to 1, and the attenuation constant was up to 386 at 12.1 GHz, indicating good impedance

收稿日期: 2024-02-04; 定用日期: 2024-05-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240126

基金项目: 陕西自然科学基金基础研究计划重点项目 (特别支持) (2023JC-XJ-12); 陕西省创新人才推进计划-科技创新团队项目 (2021TD-16); 陕西省“高层次人才特殊支持计划”青年拔尖人才项目

作者简介: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。联系人: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

matching characteristics and excellent electromagnetic wave attenuation ability.

Key words: collagen fibers; waste leather; carbon aerogels; electromagnetic shielding; wave absorption; functional materials

随着无线电子设备的发展,各种数字化高频电子设备给人们的生活提供了极大的便利^[1]。然而,随之而来的电磁波辐射干扰导致的电磁污染问题日益突出^[2-3]。因此,开发各种电磁屏蔽材料以保护公众免受电磁污染十分重要。生物质基碳气凝胶兼具生物质气凝胶的可再生、低成本和高孔隙率,以及碳气凝胶的隔热性、低孔径和导电性等特点^[4],成为电磁波屏蔽和吸收领域中极具潜力的材料之一,可应用于卫星和无人机等仪器设备^[5]。

中国皮革加工行业每年产生约 140 万 t 废革屑^[6]。废革屑的主要成分是胶原纤维,如果直接丢弃,不仅造成了胶原纤维资源的浪费,而且给环境也带来了巨大的压力。胶原纤维含有丰富的羧基和氨基,能够产生偶极子极化损耗电磁波^[7]。田振华等^[8]利用酸法脱铬水解胶原纤维用于制备光催化气凝胶,胶原纤维作为载体具有良好的可回收性,有利于缓解光催化气凝胶回收困难的问题。ZHANG 等^[9]将质量分数为 57% 的废革屑胶原粉末引入聚乙烯醇(PVA)气凝胶中增强碳气凝胶的骨架强度,并考察了碳气凝胶的电磁屏蔽性能。胶原纤维具有独特的层次结构,可以对入射电磁波产生多重漫反射来损耗电磁波。若将废革屑水解成胶原纤维后制备生物质基碳气凝胶,可以充分利用胶原纤维的多层级结构,有望提高对电磁波的衰减能力和吸收性能。

本文拟通过酸解废革屑制备胶原纤维,以其作为气凝胶的主要基材,采用 PVA 作为交联剂,通过冷冻干燥、高温炭化制备胶原纤维碳气凝胶。通过电磁参数测试,对胶原纤维碳气凝胶微观形貌、电磁屏蔽性能和吸波性能进行分析。以期兼具电磁屏蔽和吸波性能的胶原纤维碳气凝胶研究提供一种可行的思路。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

铬鞣羊皮废革屑,浙江金鑫皮革有限公司。PVA、浓 H_2SO_4 (质量分数 98%), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司;实验用水为去离子水,自制。

Quanta 450 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ZNB20 型矢量网络分析仪, 美国 Agilent 公司; DXRxi 型激光显微拉曼成像光谱仪 (Raman), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

AI-7000-NGD 型伺服材料高低温多功能控制实验机, 高铁威尔(东莞)有限公司。。

1.2 方法

1.2.1 废革屑胶原纤维的制备

将 25.0 g 铬鞣羊皮废革屑加入 250.0 g 去离子水中,搅拌下缓慢加入 16.0 g 浓 H_2SO_4 ,然后升温至 35 °C 搅拌反应 12 h,最后抽滤,于 -56 °C 下冷冻干燥 72 h 得到 19.5 g 绿色废革屑胶原纤维 (CFs)。

1.2.2 胶原纤维气凝胶的制备

将 10.0 g 的 CFs、1.0 g 的 PVA 加入到 100 mL 去离子水中,升温至 35 °C 搅拌反应 2 h。然后将反应液转移至模具中,在冰箱中 -5 °C 预冷 12 h。最后于 -56 °C 下冷冻干燥 72 h,得到 10.6 g 淡绿色胶原纤维气凝胶 (CFA)。

1.2.3 胶原纤维碳气凝胶的制备

将 CFA 样品平铺于瓷舟内,放置在水平管式加热炉的中央位置,在氮气条件下以 5 °C/min 升温至目标温度 (分别为 700、750、800、850 °C),恒温炭化 2 h,冷却至室温后,得到胶原纤维碳气凝胶 (CFCA),分别记为 CFCA-700、CFCA-750、CFCA-800、CFCA-850。其制备路线如图 1 所示。

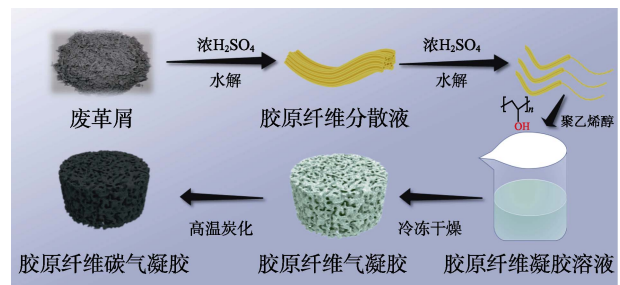


图 1 CFCA 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of CFCA

1.3 表征与测试

SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。XRD 测试: 将 CFs 粉末直接进行晶体结构分析; 将 CFA 和 CFCA 裁剪为 1.5 cm \times 1.0 cm \times 0.5 cm 的试样, 粘在样品台上进行 XRD 测试, 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K_{α} 射线 ($\lambda=0.1541$ nm), 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。Raman 测试: 将 CFCA 固定在样品台上, 采用 Raman 对样品石墨化程度进行分析, 测试范围为 800~1800 cm^{-1} 。压缩性能测试: 采用伺服材料高低温多功能控制实验机对 CFCA 和 CFA 进行压缩测试, 样品为高度 30 mm、直径 22 mm 的圆

柱形, 压缩速率 5 mm/min, 重量传感为 3000 N。

1.4 CFCA 电磁屏蔽效能测试

将 CFCA 裁剪为 22 mm×10 mm×5 mm 的尺寸, 通过矢量网络分析仪在 X 波段 (8.2~12.4 GHz) 测试 S (损耗) 参数和介电常数。通过 S 参数计算电磁屏蔽效能 (SE_T, dB)、吸收效能 (SE_A, dB) 和反射效能 (SE_R, dB)。当 SE_T>10 dB 时, 多次反射损耗 (SE_M) 可以忽略不计。

根据传输线理论和测量的电磁参数, 在 8.2~12.4 GHz 频率范围内, 根据公式 (1) 和 (2) 计算不同厚度吸收体的反射损耗 (R_L) [10]。

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

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh |j(2\pi f d / c) (\mu_r \epsilon_r)^{1/2}| \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为归一化输入阻抗, Ω; Z₀ 为自由空间特征阻抗, Ω; d 为单层吸收体的厚度, mm; f 为入射电磁波的频率, GHz; c 为光速, 299792458 m/s; μ_r、ε_r 分别为相对复磁导率和相对复介电常数; h 为普朗克常数, 6.62607015×10⁻³⁴ J/s; j 为测试电路的虚数单位。

根据公式 (3) 计算电磁波在材料内部耗散能力的衰减常数 (α)。

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

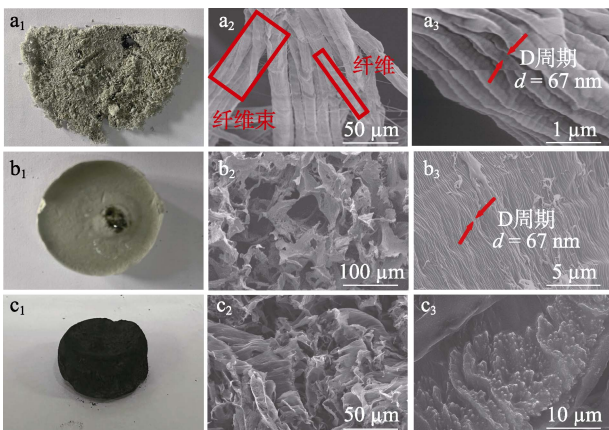
式中: ε'、ε''、μ'和 μ''分别为复介电常数和复磁导率的实部和虚部, Ω。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 SEM 分析

图 2 为 CFs、CFA 和 CFCA-800 的外观照片和 SEM 图。



a₁、b₁、c₁—外观照片; 其他为 SEM 图

图 2 CFs (a₁~a₃)、CFA (b₁~b₃) 和 CFCA-800 (c₁~c₃) 的外观照片和 SEM 图

Fig. 2 Appearance and SEM images of CFs (a₁~a₃), CFA (b₁~b₃), and CFCA-800 (c₁~c₃)

从图 2 可以看出, CFs 的外观为浅绿色多孔材料 (图 2a₁), 这是因为, 废革屑中含有浅绿色的 Cr³⁺, CFs 保留了三维多层次结构, 可以观察到胶原纤维束 (直径 20~100 μm) 是由 CFs (直径约 5 μm) 相互连接组成 (图 2a₂), 并且由具有 D 周期特征结构的胶原原纤维 (直径 50~200 nm) 组成 (图 2a₃), 表明酸解未破坏 CFs 的层级结构。

从图 2 还可以看出, CFA 的外观为浅绿色 (图 2b₁), 这是因为, CFA 的主要基底为浅绿色的 CFs (质量分数 90%)。在 CFA 内部可以观察到胶原纤维束中由胶原蛋白分子交替排列的具有明暗交错条纹的 D 周期特征结构 (图 2b₂、b₃), 表明制备 CFA 的过程中 CFs 未变性。

从图 2 还可以看出, CFCA-800 的外观为黑色 (图 2c₁), 这是高温炭化导致气凝胶内部的胶原纤维网络发生石墨化转变所致。与 CFA 相比, CFCA-800 保持了多孔网络结构, 孔隙变得更加致密 (图 2c₂、c₃)。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 CFs、CFA 和 CFCA 的 XRD 谱图。

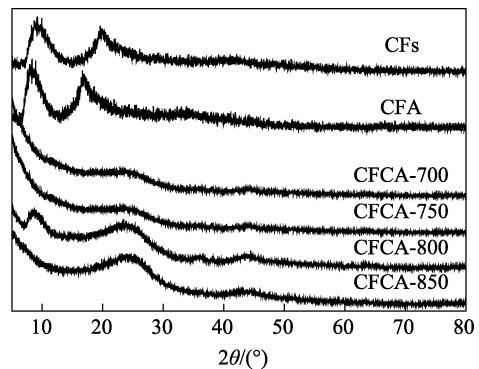


图 3 CFs、CFA 和 CFCA 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of CFs, CFA and CFCA samples

从图 3 可以看出, 在 CFs 的 XRD 谱图中, 2θ=9.8° 和 21.3° 处出现衍射峰, 分别对应 CFs 的三股螺旋结构晶体出峰和无定形组分的漫反射出峰^[8], 表明酸解并未改变 CFs 的三股螺旋结构。在 CFA 的 XRD 谱图中, 在 2θ=9.8° 和 19.2° 处出现衍射峰, 分别对应 CFs 的三股螺旋结构出峰和 PVA 晶体结构出峰^[9], 表明 CFA 成功制备。在 CFCA 的 XRD 谱图中, 2θ=24.0° 和 44.0° 处出现衍射峰, 对应于石墨的(002)和(101)晶面。对比不同炭化温度制备的 CFCA, 随着炭化温度 (700~850 °C) 增加, CFCA 在 2θ=24.0° 和 44.0° 处出现的衍射峰先增强后减弱。当炭化温度为 800 °C 时, CFCA-800 在 2θ=24.0° 和 44.0° 的石墨化出峰最强, 表明此时 CFCA-800 内部的石墨化程度最高。随着炭化温度提升至 850 °C, CFCA-850 在 2θ=24.0° 和 44.0°

的石墨化出峰减弱, 可能是因为, 晶体结构被破坏。

2.1.3 Raman 分析

图 4 为 CFCA 的 Raman 谱图。

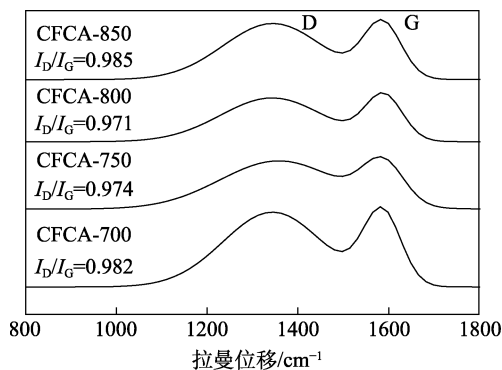


图 4 CFCA 的 Raman 谱图
Fig. 4 Raman spectra of CFCA samples

从图 4 可以看出, CFCA 均在 1351 cm^{-1} (D 峰) 和 1595 cm^{-1} (G 峰) 处出现两个特征峰。D 峰的相对强度 (I_D) 代表样品中无序碳的含量, G 峰的相对强度 (I_G) 则代表有序碳的含量, 石墨化程度可以用 I_D/I_G 来表示, 比值越小表示材料石墨化的程度越高。随着炭化温度的提升, CFCA 的 I_D/I_G 值先降低后增加。当炭化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CFCA-800 的 I_D/I_G 值最小, 为 0.971, 其结构最为规整, 石墨化程度最大。当炭化温度继续提升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, CFCA-850 的 I_D/I_G 值提升至 0.985, 石墨化程度降低。这是因为, 胶原纤维炭化产生的小分子气体溢出, 导致 CFCA-850 的多孔网络结构中出现结构缺陷。

2.2 力学性能分析

图 5 为 CFCA 的应力-应变曲线。

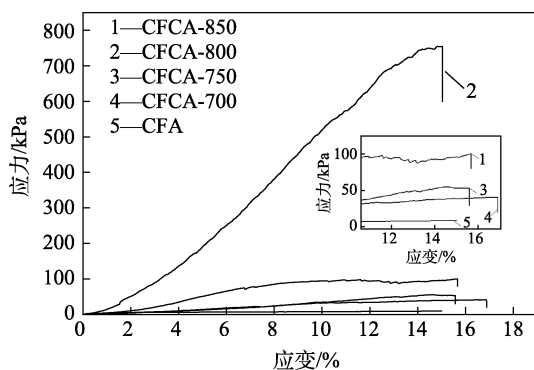


图 5 CFCA 的应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curves of CFCA samples

从图 5 可以看出, 未进行高温炭化时, CFA 在 15% 应变时的应力 (压缩强度) 为 9 kPa。经高温炭化后, CFCA 的压缩强度显著提高, 这是因为, 高温炭化使气凝胶内部的胶原纤维网络转变为石墨化的碳纤维网络, 提高了气凝胶的压缩强度。随着炭化

温度 ($700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$) 的提升, CFCA 的压缩强度先提升后下降。当炭化温度为 700 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CFCA-700、CFCA-750 的压缩强度分别为 41 和 53 kPa ; 当炭化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CFCA-800 的压缩强度提升至最高的 755 kPa ; 随着炭化温度继续提升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, CFCA-850 的压缩强度下降至 99 kPa 。这是因为, 炭化温度过高导致 CFCA 内部的碳纤维网络结构发生坍塌, 压缩强度下降。

2.3 电磁屏蔽性能分析

图 6 为不同炭化温度制备的 CFCA 的电导率结果。

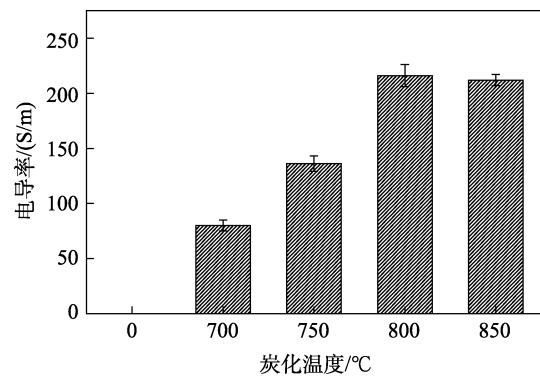


图 6 CFA 和 CFCA 的电导率
Fig. 6 Conductivity of CFA and CFCA

从图 6 可以看出, 当未进行高温炭化时, CFA 的电导率为 0.01 S/m 。高温炭化后, 随着炭化温度 ($700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$) 的提升, CFCA 的电导率先升高后下降。这是因为, 炭化后 CFCA 内部的纤维网络转变为导电网络。当炭化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CFCA-800 的电导率最高, 为 216 S/m 。随着炭化温度提升至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, CFCA-850 电导率 (209 S/m) 略微降低, 是由于炭化温度过高导致气凝胶网络被破坏, 导致电导率下降。

图 7 为 CFCA 的电磁屏蔽效能结果。

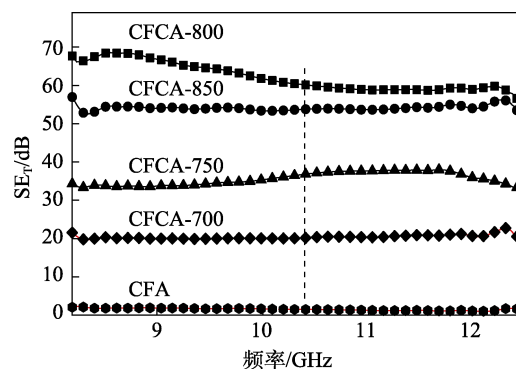


图 7 CFA 和 CFCA 的电磁屏蔽效能
Fig. 7 Electromagnetic shielding performance of CFA and CFCA samples

从图7可以看出,未进行高温炭化时,CFA在10.4 GHz处的电磁屏蔽效能为5 dB。经高温炭化后,CFCA的电磁屏蔽效能均明显提高。这是因为,炭化后CFCA内部的纤维网络转变为石墨化碳纤维网络。随着炭化温度(700~850 °C)的提升,CFCA的电磁屏蔽效能先增加后降低。当炭化温度为800 °C时,CFCA-800在10.4 GHz时的电磁屏蔽效能为60 dB。当炭化温度继续提升至850 °C时,CFCA-850在10.4 GHz处的电磁屏蔽效能下降至55 dB。这是因为,高温炭化使CFCA内部产生的导电网络趋于完整,电磁屏蔽效能提高,但CFCA在过高温炭化过程中,由于气体溢出导致内部纤维网络出现缺陷,因此,电磁屏蔽效能下降。

图8为CFA和CFCA-800的吸收效能和反射效能对比图。从图8可以看出,CFA和CFCA-800的吸收损耗分别为0.91和59.28 dB,表明高温炭化提高了碳气凝胶对电磁波的吸收损耗能力。

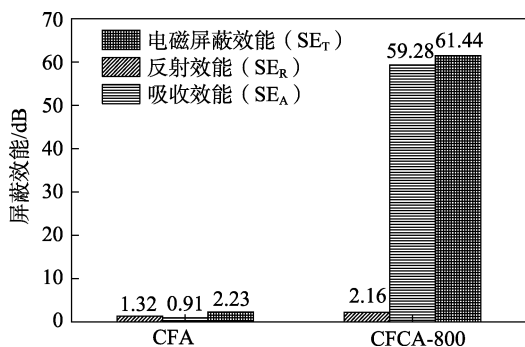


图8 CFA和CFCA-800的吸收效能和反射效能

Fig. 8 Absorption and reflection losses of CFA and CFCA-800

图9为不同应变下CFCA-800的电磁屏蔽效能图。

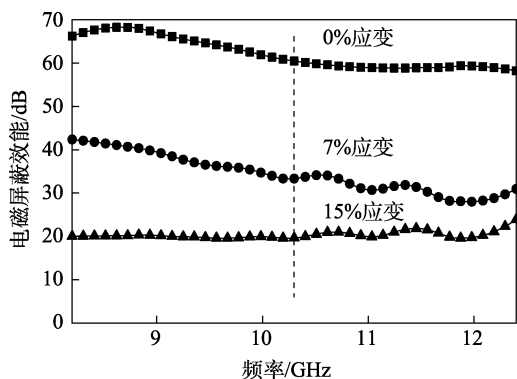


图9 不同应变下CFCA-800的电磁屏蔽效能

Fig. 9 Electromagnetic shielding efficiency of CFCA-800 at different strains

从图9可以看出,未进行压缩时(0%应变),CFCA-800在10.4 GHz的电磁屏蔽效能为60 dB;当压缩形变为7%时,CFCA-800在10.4 GHz的电磁

屏蔽效能下降至33 dB。这是因为,压缩导致CFCA-800的多孔结构受到挤压,孔结构变小,其多孔结构对入射电磁波的多重反射能力下降,导致电磁屏蔽能力下降;当压缩形变为15%时,CFCA-800的电磁屏蔽效能下降至19 dB,此时其多孔结构被破坏,CFCA-800发生脆性破坏引起电磁波穿透,导致CFCA的电磁屏蔽性能严重下降。

表1为CFCA-800与文献报道的MXene气凝胶^[11]、碳气凝胶^[12]和生物质基气凝胶^[13]等碳气凝胶^[14-18]的性能对比。可以看出,CFCA-800的密度为18.0 mg/cm³,远低于其他生物质基碳气凝胶,而电磁屏蔽效能高达60 dB,是一种低密度和具有高电磁屏蔽性能的生物基碳气凝胶。

表1 文献报道气凝胶与本文合成CFCA的电磁屏蔽效能和密度

Table 1 Electromagnetic shielding efficiency and density of CFCA synthesized in this paper and aerogels reported in the literature

样品名	电磁屏蔽效能/ dB	密度/ (mg/cm ³)	文献号
MXene气凝胶	16	31	[11]
碳气凝胶	55	74	[12]
纤维素气凝胶	36	72	[13]
纤维素/Co气凝胶	56	23	[14]
胶原/聚乙烯醇气凝胶	51	778	[15]
石墨烯/三聚氰胺海绵	27.3	19	[16]
二氧化硅/炭化硅气凝胶	24	27	[17]
纤维素/碳纳米管气凝胶	44	30	[18]
CFCA-800	60	18.0	本文
CFCA-850	55	18.9	本文

注:密度测试温度为25 °C。

2.4 吸波性能分析

反射损耗是评价吸波材料吸波性能的一个重要指标,较小的反射损耗代表较好的吸波性能。反射损耗越小,说明材料吸波能力越强。当反射损耗为-10 dB时,对电磁波可实现90%的吸收,此时对应的频率范围称为有效吸收频宽;当反射损耗为-20 dB时,对电磁波实现99%的吸收^[19]。图10为CFCA-800的反射损耗瀑布图。

从图10可以看出,当CFCA-800厚度为4.1 mm时,在8.2 GHz频率处反射损耗可达-29.21 dB,表明CFCA-800具有优异的吸波性能。

图11为不同厚度CFCA-800的反射损耗结果。

从图11可以看出,厚度为2.0~6.0 mm时CFCA-800的反射损耗几乎<-10 dB,表明CFCA-800有效吸收频宽为4.2 GHz(8.2~12.4 GHz),这主要归因于CFCA的多孔结构改善了材料阻抗匹配能

力,使电磁波可有效地进入气凝胶内部,并对电磁波产生介电损耗,将电磁波转化为其他能量耗散掉,实现高效电磁波吸收。

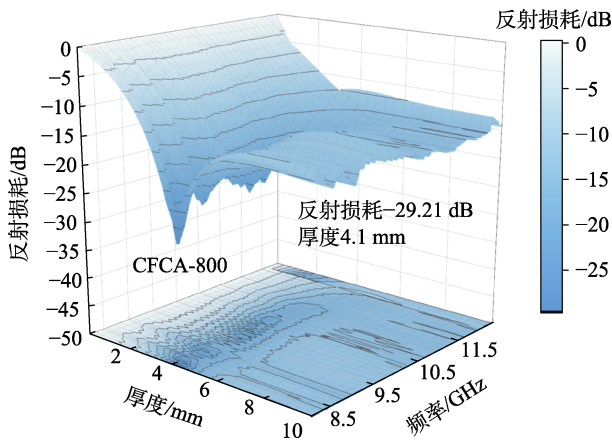


图 10 CFCA-800 的反射损耗瀑布图
Fig. 10 CFCA-800 reflection loss diagram

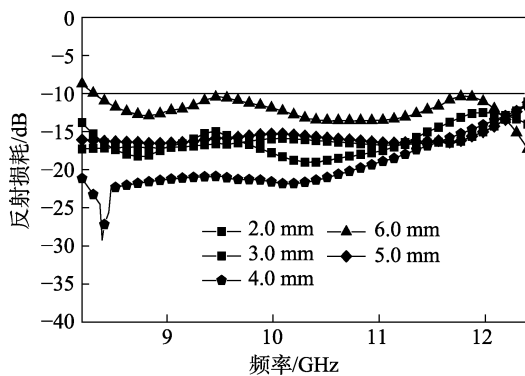


图 11 不同厚度 CPCA-800 的反射损耗
Fig. 11 Reflection loss of CPCA-800 with different thickness

2.5 电磁屏蔽参数分析

图 12 为 CFA 和 CFCA 在 X 波段的复介电常数实部和虚部曲线。

从图 12 可以看出, CFA 的 ϵ' 和 ϵ'' 均在 0 附近,表明 CFA 的介电性能较差,对电磁波的介电储存和损耗能力较低。经高温炭化后,CFCA-700 和 CFCA-750 的 ϵ' 分别提升至 2.0 和 4.0 附近, ϵ'' 分别提升至 0.4 和 2.0 附近,表明高温炭化可以改善 CFCA 的介电储存和损耗能力;当炭化温度继续提升,CFCA-800 和 CFCA-850 的 ϵ' 分别提升至 8.0~10.0 和 2.0~6.0 附近, ϵ'' 分别提升至 4.0~8.0 和 2.0~4.0 附近,表明炭化温度的提升可以提高 CFCA 的介电储存和损耗能力,提高 CFCA 对电磁波的介电性能。

吸波材料不仅要具有良好的电磁波损耗能力,还要具有良好的阻抗匹配性能。当阻抗匹配接近 1 时,材料可以吸收更多的电磁波进入材料内部^[20]。图 13 为 CFA 和 CACA-800 的阻抗匹配曲线。

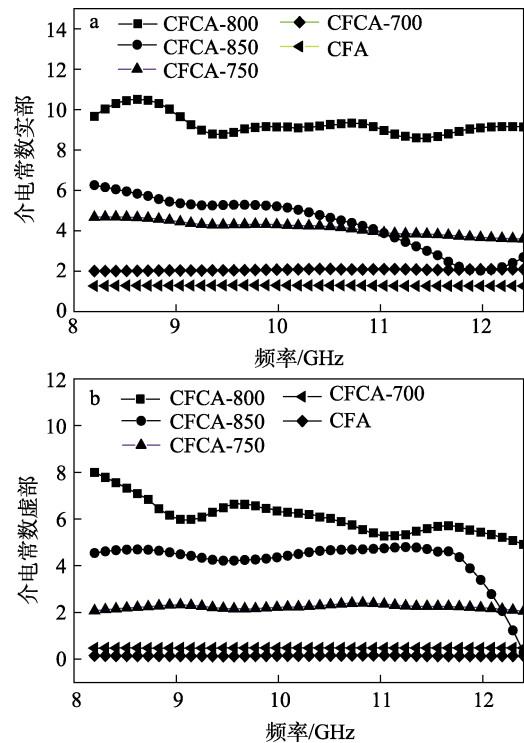


图 12 CFA 和 CFCA 复介电常数实部 (a) 和虚部 (b) 曲线
Fig. 12 Real part (a) and virtual part (b) of complex permittivity of CFA and CFCA samples

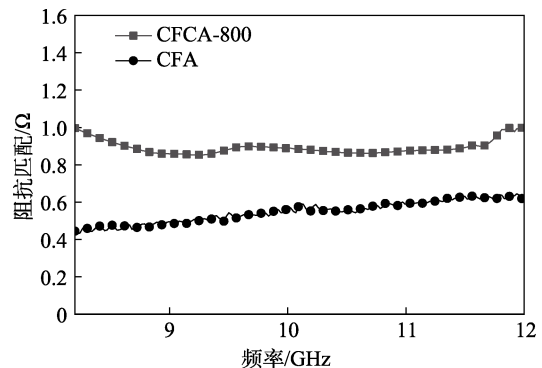


图 13 CFA 和 CACA-800 的阻抗匹配曲线
Fig. 13 Impedance matching curves of CFA and CACA-800

从图 13 可以看出, CFA 在 X 波段阻抗匹配值为 0.43~0.70,表明其阻抗匹配性能较差;CFCA-800 在 X 波段 (8.2~12.0 GHz) 的阻抗匹配接近 0.9,且随着频率的升高,其阻抗匹配较稳定,表明 CFCA-800 具有良好的阻抗匹配性能。

图 14 为 CFA 和 CFCA-800 在 X 波段的衰减常数。从图 14 可以看出, CFA 在 8.2~12.4 GHz 的衰减常数均较低,为 1~2,表明 CFA 对电磁波的衰减能力较差。CFCA-800 的衰减常数随着频率 (8.2~12.4 GHz) 的升高大致呈逐渐增大的趋势,在 12.1 GHz 处峰值为 386。表明 CFCA-800 具有优异的电磁波衰减能力。

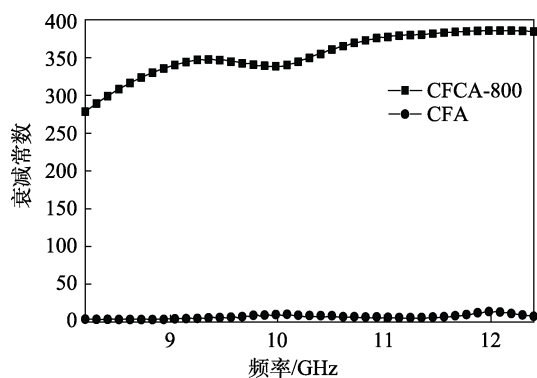


图 14 CFA 和 CFCA-800 的衰减常数

Fig. 14 Attenuation constant of CFCA-800

3 结论

本文以胶原纤维作为气凝胶的主要基材, PVA 作为交联剂, 通过冷冻干燥、高温炭化制备了 CFCA。

(1) 当炭化温度为 800 °C 时, 制备的 CFCA-800 密度为 18.0 mg/cm³, 压缩强度 755 kPa。

(2) CFCA-800 导电率最高, 为 216 S/m, 具有最佳的吸波能力, 其在 10.4 GHz 的电磁屏蔽效能可达到 60 dB, 反射损耗可达 -29.21 dB, 最大吸收带宽可达 4.2 GHz。

(3) CFCA-800 在 X 波段 (8.2~12.4 GHz) 的阻抗匹配接近 1, 衰减常数在 12.1 GHz 处为 386。表明 CFCA-800 具有良好的阻抗匹配特性和优异的电磁波衰减能力。

参考文献:

- [1] RYU S H, PARK B, HAN Y K, *et al.* Electromagnetic wave shielding flexible films with near-zero reflection in the 5G frequency band[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4446-4455.
- [2] XIE P (谢璠), GAO K (高坤), ZHUO L H (卓龙海), *et al.* Preparation of RGO/ANFs composite aerogels and their electromagnetic shielding performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 697-705.
- [3] MA D L, LEE T R. Meeting a rising need of electromagnetic interference shielding with nanomaterials[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(3): 2414-2416.
- [4] CHEN Y (陈媛), HAN Y M (韩雁明), FAN D B (范东斌), *et al.* Carbon aerogel based on biomass cellulose[J]. *Scientia Silvae Sinicae (林业科学)*, 2019, 55(10): 88-98.
- [5] CHEN Y M, LUO H, GUO H T, *et al.* Anisotropic cellulose nanofibril composite sponges for electromagnetic interference shielding with low reflection loss[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 276: 118799-118809.
- [6] GUO P P (郭佩佩), LIU Y S (刘一山), LIAO X P (廖学品), *et al.* Influence of urea formaldehyde resin on properties of leather waste prepared hand-made sheets[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2010, 39(13): 1-4.
- [7] SHI H, JIANG M, ZHANG T R, *et al.* Multifunctional silver decorated leather solid waste/poly(vinyl alcohol) nanocomposites for electromagnetic interference shielding, Joule heating and crude-oil cleaning[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(39): 13165-13175.
- [8] TIAN Z H (田振华), GAO P P (高盼盼), YU R H (于若泓), *et al.* Preparation of adsorption-degradation collagen/ZnO composites based on chrome-tanned leather shavings[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2024, 45(3): 20-30.
- [9] ZHANG T R, ZENG S L, JIANG H, *et al.* Leather solid waste/poly(vinylalcohol)/polyaniline aerogel with mechanical robustness, flame retardancy, and enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9): 11332-11343.
- [10] WANG J, HAN M J, LIU Y, *et al.* Multifunctional microwave absorption materials of multiscale cobalt sulfide/diatoms co-doped carbon aerogel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 646: 970-979.
- [11] YANG G Y, WANG S Z, SUN H T, *et al.* Ultralight, conductive Ti₃C₂T_x MXene/PEDOT : PSS hybrid aerogels for electromagnetic interference shielding dominated by the absorption mechanism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57521-57531.
- [12] JIANG X Y, ZHAO Z X, ZHOU S T, *et al.* Anisotropic and lightweight carbon/graphene composite aerogels for efficient thermal insulation and electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45844-45852.
- [13] ZHU G, GIRALDO I L, HUANG B, *et al.* Multifunctional nanocellulose/carbon nanotube composite aerogels for high-efficiency electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(7): 2397-2408.
- [14] FEI Y, LIANG M, ZHOU T, *et al.* Unique carbon nanofiber@Co/C aerogel derived bacterial cellulose embedded zeolitic imidazolate frameworks for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2020, 167: 575-584.
- [15] YUAN B, LAI S X, LI J J, *et al.* Trash into treasure: Stiff, thermally insulating and highly conductive carbon aerogels from leather wastes for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(7): 2298-2310.
- [16] LIU C Z, YE S B, FENG J C. The preparation of compressible and fire-resistant sponge-supported reduced graphene oxide aerogel for electromagnetic interference shielding[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 11(18): 2586-2593.
- [17] AN Z M, YE C S, ZHANG R B, *et al.* Multifunctional C/SiO₂/SiC-based aerogels and composites for thermal insulators and electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 89(3): 623-633.
- [18] LING J Q, ZHAI W T, FENG W W, *et al.* Facile preparation of lightweight microcellular polyetherimide/graphene composite foams for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(7): 2677-2684.
- [19] NI M R (倪梦然), ZHANG C Z (张超智), GAO L (高蕾). Research progress of graphene-based electromagnetic wave absorbing materials [J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science) (南京大学学报: 自然科学版)*, 2022, 58(3): 540-559.
- [20] HUANG Y (黄勇), DAI J X (代竞雄), FAN J L (范俊龙), *et al.* Soft template hydrothermal preparation and absorbing property of hollow ZnFe₂O₄[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 1178-1183.