

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.011

# 铁酸钴/碳纳米管/纤维素气凝胶的制备及性能

尚婷婷<sup>1</sup>, 张苗<sup>1</sup>, 宋希雨<sup>1</sup>, 赵德方<sup>1,2</sup>, 李银勇<sup>2,3</sup>, 王玉<sup>1,2</sup>

(1. 绍兴文理学院浙江省清洁染整技术研究重点实验室, 浙江绍兴 312000;

2. 绍兴文理学院绍兴市高性能纤维及制品重点实验室, 浙江绍兴 312000; 3. 绍兴跃维新材料科技有限公司, 浙江绍兴 312030)

**摘要:** 为开发轻质高效的电磁屏蔽材料以解决日益严峻的电磁辐射污染问题,以纤维素纳米纤维(CNF)为基材,选用碳纳米管(CNTs)和铁酸钴( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )纳米颗粒分别作为导电、导磁组分,在甲基三甲氧基硅烷的交联作用下,通过定向冷冻干燥法成功制备了不同  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充量掺杂的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$  气凝胶,对其结构与性能进行了表征,并考察了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充量对气凝胶电、磁及电磁屏蔽性能的影响。结果表明,添加磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  能够优化气凝胶的电磁特性,能够实现提高屏蔽效能(SE)的同时降低电磁波的表面反射。当  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充质量分数为 13.8% 时,气凝胶的电磁屏蔽性能达到最高,在 18~26.5 GHz 频率范围内的平均 SE 值为 44.2 dB,反射功率系数( $R$ )为 0.56;当  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充质量分数进一步增加到 21.0% 时,其 SE 值达到 39.9 dB,而  $R$  值下降至 0.48,其屏蔽机制从反射为主转变为吸收为主。此外, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$  气凝胶也展示出良好的压缩回弹性能(100 次稳定循环)和高疏水性(初始水接触角为  $145.2^\circ$ ),使其有望在压力、湿润等环境中长期稳定应用。

**关键词:** 电磁屏蔽;气凝胶;纤维素;铁酸钴;碳纳米管

**中图分类号:** TQ352 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0083-08

## Preparation and properties of co-ferrite/carbon nanotubes/cellulose aerogel

SHANG Tingting<sup>1</sup>, ZHANG Miao<sup>1</sup>, SONG Xiyu<sup>1</sup>, ZHAO Defang<sup>1,2</sup>, LI Yinyong<sup>2,3</sup>, WANG Yu<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China;

2. Shaoxing Key Laboratory of High-Performance Fibers & Products, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China;

3. Shaoxing Yuewei Advanced Materials Co., Ltd., Shaoxing 312030, China)

**Abstract :** In order to develop lightweight and efficient electromagnetic (EM) shielding materials to solve the increasingly severe issue of EM radiation pollution, carbon nanotubes (CNTs) and co-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles were selected as electrical and magnetic components, respectively, with cellulose nanofibers (CNF) as the substrate,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$  aerogels doped with different  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  filling contents were successfully prepared by directional freeze-drying method under the cross-linking effect of methyltrimethoxysilane. And their structures and properties were measured. The effect of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  filling content on their electrical, magnetic and EM shielding properties was also investigated. The results show that the introduced magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  optimizes the EM feature of aerogels, and improves the shielding effectiveness (SE) while reducing the microwave reflection. When the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  filling content is 13.8 wt%, the EM shielding performance of aerogel reaches the highest, the average SE value in 18-26.5 GHz is 44.2 dB, and the reflection power coefficient ( $R$ ) is 0.56. When the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  filling content is further increased to 21.0 wt%, the SE value decreases to 39.9 dB, while  $R$  value reaches 0.48, and the shielding mechanism shifts from reflection-dominant to absorption-dominated shielding mechanism. In addition,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$  aerogel also exhibits good compression resilience (100 stable cycles) and high hydrophobicity (initial water contact angle of  $145.2^\circ$ ), which ensures its long-term stable application in pressure or humidity environments.

**Keywords :** electromagnetic shielding ; aerogel ; cellulose ; co-ferrite ; carbon nanotube

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52403071),浙江省自然科学基金项目(LQ23E030007)

**通信作者:** 王玉, 博士, 助理研究员, 硕士生导师, 研究方向为电磁功能纤维/材料

**收稿日期:** 2025-06-15

**引用格式:** 尚婷婷, 张苗, 宋希雨, 等. 铁酸钴/碳纳米管/纤维素气凝胶的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 83-90.

SHANG Tingting, ZHANG Miao, SONG Xiyu, et al. Preparation and properties of co-ferrite/carbon nanotubes/cellulose aerogel[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 83-90.

随着无线通信技术的快速发展,由电子设备产生的电磁辐射污染与电磁干扰问题日益突出,因此亟需开发高效的电磁屏蔽材料<sup>[1-3]</sup>。传统金属基电磁屏蔽材料虽具有较高的屏蔽效能,但存在质量大、易腐蚀和柔韧性差等缺点,难以满足现代便携设备或复杂环境需求<sup>[4]</sup>。气凝胶作为一种三维多孔固体材料,以其超低密度、高比表面积和可调控的微观结构特征,在轻质电磁屏蔽材料领域展示出巨大潜力<sup>[5]</sup>。然而,单一高导电性气凝胶往往导致较高的表面反射,造成电磁波二次污染。因此,亟需通过磁性掺杂优化其电磁特性,实现“绿色”屏蔽解决方案。

在众多气凝胶基材中,纤维素纳米纤维(CNF)因其可再生、生物相容和环境友好等特性脱颖而出<sup>[6]</sup>,更为重要的是,CNF交织在一起可形成独特的三维网络结构,为轻质电磁屏蔽材料提供了理想平台<sup>[7-10]</sup>。然而,纤维素本身的电绝缘特性使其不具备导电和电磁屏蔽功能。近年来,研究人员通过引入多尺度导电、导磁纳米材料成功开发出兼具轻质、高弹的纤维素基气凝胶材料。其中,导电组分通过形成连续网络增强电导率,促进电磁波的反射;而磁性组分则通过磁损耗机制强化吸收,减少电磁波的表面反射,从而降低二次污染风险<sup>[11-12]</sup>。此外,多孔结构中的大量气-固界面增大了阻抗失配,促使电磁波发生多重反射,从而在材料内部实现更高效的能量衰减,同时也能降低材料的密度,实现轻量化<sup>[13]</sup>。值得关注的是,掺杂量对电磁屏蔽性能的影响尤为关键:适量掺杂可优化阻抗匹配,提升整体电磁屏蔽效能;但过量掺杂可能导致微观结构破坏,降低性能。因此,探索纤维素气凝胶中磁性组分的最佳掺杂策略对低反射电磁屏蔽材料的发展具有重要意义。

基于上述背景,笔者旨在通过可控磁性掺杂设计制备出轻质高效的纤维素基电磁屏蔽复合材料。选用零维铁酸钴( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )纳米颗粒作为磁组分,结合一维碳纳米管(CNTs)和CNF基材,在甲基三甲氧基硅烷(MTMS)交联剂辅助下,通过定向冷冻干燥法制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$ 气凝胶。这一策略不仅利用了纤维素的可再生特性,还通过 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的磁响应特性增强了电磁波的吸收能力,同时也赋予了气凝胶良好的结构稳定性和高疏水性。研究结果为设计轻质、高强以及多功能电磁屏蔽材料提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

CNF:纯度>90%,天津市木精灵生物科技有限公司;

MTMS:浓度70%,西安道生化工科技有限公司;

CNTs:纯度>95%,江苏先丰纳米材料科技有限公司;

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :30~50 nm,南京埃普瑞纳米材料有限公司;

盐酸(HCl):浓度37%,湖州双林化学科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

冻干机:M233M,美国Labconco公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IR Prestige-21,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU3800,日本日立公司;

能谱仪(EDS):Quanta250,美国EDAX公司;

四探针表面电阻测试仪:MCP-T370,日本三菱化学有限公司;

振动样品磁强计(VSM):7404,美国Lake Shore公司;

万能材料试验机:UTM2103,美国Instron公司;

全自动接触角测量仪:OCA35,德国Dataphysics公司;

矢量网络分析仪:N5224B,是德科技有限公司。

### 1.3 试样制备

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$ 气凝胶的制备:首先,称取CNF水分散液(8 g)、1 mL盐酸溶液(1 mol/L)和MTMS(0.432 g)置于烧杯中,室温条件下以恒定转速(300 r/min)磁力搅拌1 h。随后,缓慢加入16 mL预先配置的CNTs水分散液(5 mg/mL),并持续搅拌2 h,直至形成均匀稳定的黑色CNTs/CNF凝胶。之后,称取一定量(0, 10, 30, 50, 70 mg)的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 加入上述CNTs/CNF凝胶中,在超声(40 kW)和机械搅拌(600 r/min)条件下分散2 h后,获得分散均匀的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$ 凝胶。最后,将其放置于液氮环境中定向冷冻后转移至冻干机中,在低温低压环境下冷冻干燥36 h,取出样品并在80 °C真空条件下干燥30 min,即可获得不同 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 填充量的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$ 气凝胶。制备流程如图1所示。

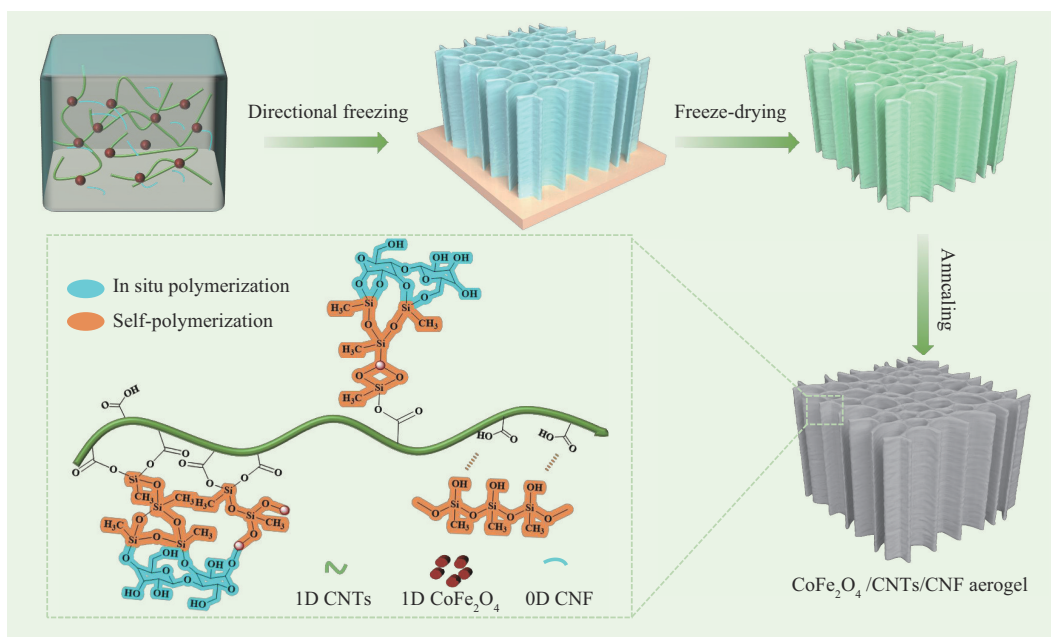


图1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶的制备流程

Fig. 1 Preparation process of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF aerogel

1.4 测试与表征

(1)微观结构表征:采用FTIR仪通过衰减全反射法表征材料表面的化学结构,分辨率为2 cm<sup>-1</sup>,扫描范围为4 000~500 cm<sup>-1</sup>,每个样品累积扫描32次。利用SEM观察样品的表面微观形貌,通过EDS测试表面元素的分布情况;测试前,对样品进行喷金处理(40 s),测试电压为15 kV。

(2)电磁性能测试:采用四探针表面电阻测试仪测试样品的表面方阻,并计算其表面电导率,每个样品测试5次,最终结果取平均值。利用VSM测试材料在室温下的磁滞回线,最大磁场为2 T。

(3)力学性能测试:根据GB/T 1041-2008采用万能材料试验机测试样品压缩回弹性能,测试样品为圆柱形(直径30 mm,高度10 mm),设定压缩应变为50%,压缩及回复速率为1 mm/min,循环次数为1~100次,样品的测试温度为25 °C。

(4)水接触角测试:利用全自动水接触角测量仪测试样品的表面润湿行为;测试前,将样品在恒定湿度(65%)和温度(20 °C)条件下放置24 h,液滴体积为3 μL。

(5)电磁屏蔽性能测试:利用矢量网络分析仪测试样品的S参数(S<sub>11</sub>,S<sub>12</sub>),测试方法为波导法,测试频率范围为18~26.5 GHz,测试样品尺寸为10.67 mm×4.32 mm×2 mm,并根据式(1)-式(3)计算屏蔽效能(SE)<sup>[13]</sup>。

$$SE_R = -10\log(1 - S_{11}^2) \tag{1}$$

$$SE_A = -10\log\left(\frac{S_{12}^2}{1 - S_{11}^2}\right) \tag{2}$$

$$SE_T = 10\log\left(\frac{1}{S_{12}^2}\right) \tag{3}$$

式中:SE<sub>T</sub>,SE<sub>R</sub>,SE<sub>A</sub>分别表示总屏蔽性能、反射屏蔽性能以及吸收屏蔽性能;S<sub>11</sub>和S<sub>12</sub>分别为输入反射系数与反向传输系数。

2 结果与讨论

2.1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶的结构表征

图2展示了所制备气凝胶的FTIR谱图。研究表明,纯CNF在3 300 cm<sup>-1</sup>处显示出宽而强的羟基(—OH)吸收峰。加入MTMS交联剂后,所制备的气凝胶在3 300 cm<sup>-1</sup>处的特征峰明显减弱,并且在1 290,908,796 cm<sup>-1</sup>处出现新的吸收峰,其分别对

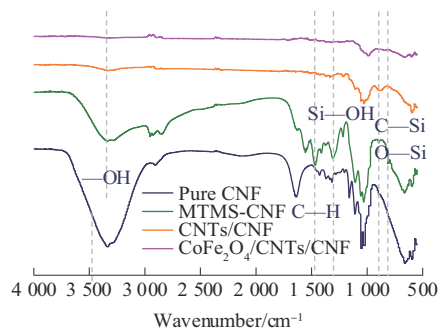


图2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF aerogel

应于甲基中的C—H伸缩振动和Si—OH, C—Si/O—Si振动峰<sup>[5]</sup>。这是由于经过冷冻干燥与加热处理后, MTMS可以与CNF中的羟基形成氢键或脱水缩合反应(图1),从而实现有效化学交联。进一步引入CNTs与CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>组分后,羟基吸收峰几乎消失,这是由于CNTs与CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面存在少量含氧基团,可与MTMS进一步形成化学交联,并促使CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF形成稳定三维形态结构。

图3为CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶的横/纵截面SEM图及EDS元素分布图。由图3可以发现,该气凝胶呈现出明显的各向异性多孔结构:其横截面呈现出六边形蜂窝状多孔结构,且孔径分布均匀(图3a);而纵截面显示出层状排列的多孔结构(图3b)。EDS结果表明,C, O, Si, Fe, Co等特征元素主要分布在气凝胶骨架中,且分布均匀。其中C元素质量分数为43.8%。在该气凝胶中,CNTs和CNF是C元素的主要存在形式,它们共同为气凝胶构建起三维架构。Si元素主要来源于交联剂MTMS,其质量分数为33.8%。Fe元素和Co元素质量分数分别为3.6%和2.5%,其均匀分布确保了CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在气凝胶中发挥有效的磁损耗与电-磁耦合效应。此外,这种均匀的分散特征也促使气凝胶形成稳定的三维多孔结构,并为力学、导电和电磁屏蔽等性能提供可靠的微观结构基础。

## 2.2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量对气凝胶导电与磁性能的影响

通常而言,电磁屏蔽性能主要由材料的电导率和磁导率决定<sup>[14]</sup>。为研究磁性CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>掺杂对气凝胶电、磁及电磁屏蔽性能的影响,首先优化了CNF和CNTs的含量,制备出电导率最高(29.2

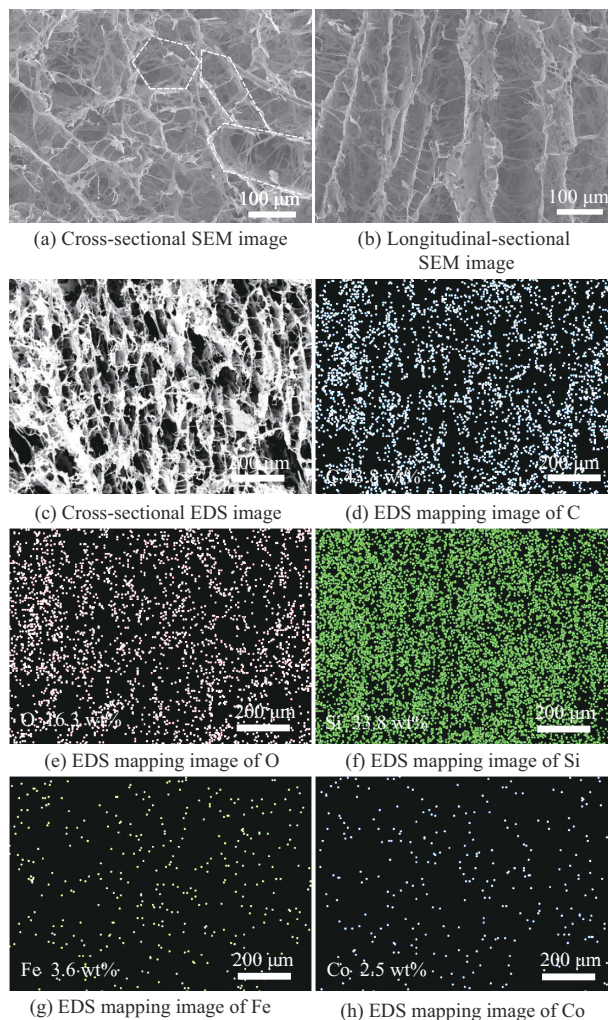


图3 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶的SEM与EDS照片

Fig. 3 SEM and EDS photos of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF aerogel

S/m)且形态结构较好的CNTs/CNF气凝胶;然后通过调节磁性CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量制备出具有不同电磁特性的CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶(表1),并测试其电导率和磁滞回线,结果如图4所示。

表1 不同CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量制备的CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶

Tab. 1 Prepared CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF aerogels under different CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filling contents

Samples	CNF/mg	CNTs/mg	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /mg	Mass fraction of CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /%	Density/(mg·cm <sup>-3</sup> )
CNTs/CNF	108	80	0	0	25.9
1-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs/CNF	108	80	10	5.1	26.5
3-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs/CNF	108	80	30	13.8	27.3
5-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs/CNF	108	80	50	21.0	28.4
7-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CNTs/CNF	108	80	70	27.1	29.1

图4为CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量对气凝胶导电与磁性能的影响。研究表明,随着CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量的增加,气凝胶的电导率逐渐增加,当CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充质量分数为13.8%时,电导率达到最高值(35.7 S/m),此后继续增加CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量,电导率呈现明显下降趋势(图4a)。这一现象可归因于填料分布的逾渗效

应:适量磁性CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的掺杂有助于CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF三项体系分布均匀,使CNTs形成的导电网络更完善;而过量填充将破坏CNTs导电通路,致使电导率降低。图4b呈现了不同CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量下复合气凝胶的磁滞回线。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶展示出典型顺磁响应特

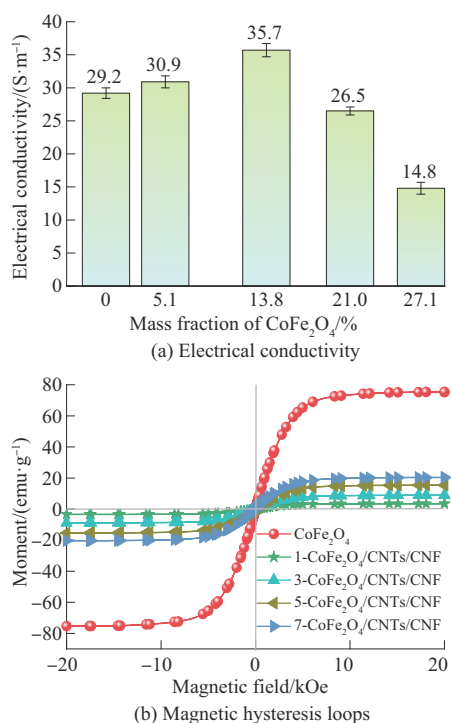


图4 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量对气凝胶导电与磁性能的影响

Fig. 4 Effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filling contents on electrical conductivity and magnetic properties of aerogels

征(S型)<sup>[15]</sup>,其饱和磁化强度显著低于纯CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒(73.5 emu/mg),这主要归因于气凝胶独特的轻质多孔特性。较低的密度意味着材料内部存在

更多空气填充,磁性组分相对含量降低,从而使材料整体的磁性能减弱。另外,气凝胶的饱和磁化强度值与CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量呈正相关性,该结果与有效介质理论相符<sup>[16]</sup>。

### 2.3 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量对气凝胶电磁屏蔽性能的影响

图5a-图5c展示了不同CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量下CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs/CNF气凝胶在18~26.5 GHz范围内的电磁屏蔽性能。研究发现,当电磁波垂直入射于气凝胶的层状结构时,CNTs/CNF气凝胶的总屏蔽性能(SE<sub>T</sub>)值达到40.4 dB,满足商用电磁屏蔽的基本要求(≥30 dB)。掺杂CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒后,气凝胶的SE<sub>T</sub>值和吸收屏蔽性能(SE<sub>A</sub>)值随CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量的增加呈现出先增强后减弱的趋势,而反射屏蔽性能(SE<sub>R</sub>)值则随填充量的增加持续降低。当CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充质量分数为13.8%时,气凝胶的SE值达到最高(44.2 dB),比屏蔽效能(SSE)值达到1 619 dB·cm<sup>3</sup>/g,高于近期报道的碳纳米管基多孔电磁屏蔽材料,如CNF/碳纳米管/(F/C)/聚氨酯泡沫(42.2 dB, 111 dB·cm<sup>3</sup>/g)<sup>[9]</sup>、碳纳米管/石墨烯/纤维素气凝胶(40.2 dB, 462 dB·cm<sup>3</sup>/g)<sup>[10]</sup>、碳纳米管/纤维素复合气凝胶(22 dB, 716 dB·cm<sup>3</sup>/g)<sup>[17]</sup>、多壁碳纳米管/聚酰亚胺气凝胶(29 dB, 879 dB·cm<sup>3</sup>/g)

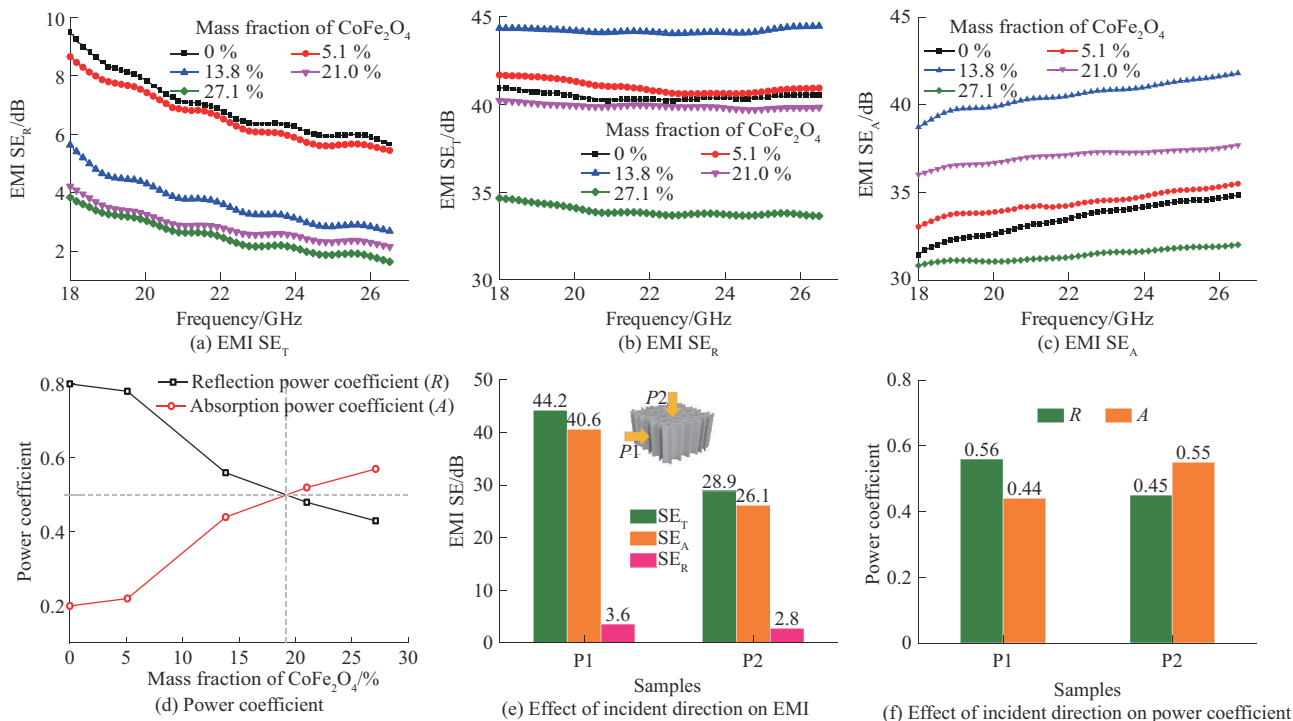


图5 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>填充量对气凝胶电磁屏蔽效能和功率系数的影响

Fig. 5 Effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filling contents on electromagnetic shielding effectiveness and power coefficient of aerogels

[18]。值得注意的是,  $SE_A$  值(40.6)占总屏蔽效能的 91.9%, 这表明吸收对屏蔽性能的贡献大于反射。然而, 这并不意味着其屏蔽机理以吸收为主。为了进一步研究电磁屏蔽机理, 测试并计算了  $CoFe_2O_4$  填充量对气凝胶功率系数的影响, 结果如图 5d 所示。CNTs/CNF 气凝胶呈现出明显反射为主的电磁屏蔽机理; 随着  $CoFe_2O_4$  填充量的增加, 气凝胶的反射功率系数( $R$ )逐渐减小, 而吸收功率系数( $A$ )先增加后下降。这可能是由于 CNTs/CNF 的高导电性导致其表面阻抗显著低于空气阻抗, 引发严重的阻抗失配, 使得电磁波在界面处发生强烈反射; 通过掺杂磁性  $CoFe_2O_4$  纳米颗粒, 气凝胶的磁导率提升, 表面阻抗特性得到平衡, 从而电磁波在材料表面的反射减少; 进入气凝胶内部的电磁波通过 CNTs 的介电损耗和导电损耗以及  $CoFe_2O_4$  的磁损耗被吸收耗散; 而多孔结构通过多重反射进一步延长电磁波传播路径, 从而提升了电磁波的吸收效率。当  $CoFe_2O_4$  填充质量分数为 13.8% 时, 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 样品的  $R$  值为 0.56, 其电磁屏蔽机理以反射为主; 当  $CoFe_2O_4$  填充质量分数进一步增加到 21.0% 时, 5- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶的电导率下降, 而磁性能逐渐增强, 因此具有更优的表面阻抗特性, 从而导致其  $R$  值降低至 0.48, 而  $A$  值增加至 0.52, 展示出吸收为主的屏蔽机理。然而, 由于电导率下降明显, 该气凝胶的屏蔽效能表现为略微下降的趋势(39.9 dB), 但仍满足商用屏蔽的基本要求。上述结果也阐明了磁性  $CoFe_2O_4$  掺杂对  $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶材料电磁屏蔽效能及反射/吸收特性的调节规律, 为低反射、高吸收型电磁屏蔽材料的研发提供参考。

为了进一步阐明各向异性多孔结构对气凝胶电磁屏蔽性能的影响, 以 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 样品研究对象, 测试其在不同电磁波入射方向下的屏蔽效能值与功率系数, 结果如图 5e 和图 5f 所示。研究表明, 与垂直入射( $P1$  方向)相比, 当电磁波平行入射到气凝胶的层状结构时( $P2$  方向), 更容易透入气凝胶的微孔结构中, 并且电磁波的多重反射与界面极化作用降低, 因此其  $SE_T$  值和  $SE_A$  值分别下降至 28.9 dB 和 26.1 dB, 而  $R$  值下降至 0.45, 显示出吸收为主的屏蔽机理。该结果表明, 在实际应用中, 各向异性多孔结构使该材料可通

过调节电磁波入射方向来提升特定场景下的屏蔽效率。

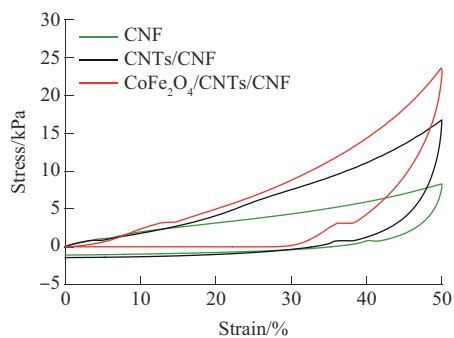
## 2.4 $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶的压缩性能与疏水性能研究

图 6a 为 CNF, CNTs/CNF 及 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶在 50% 应变下的应力-应变曲线。CNF 气凝胶的最大压缩应力为 8.3 kPa, 引入 CNTs 和  $CoFe_2O_4$  后, 其与 CNF 和 MTMS 交联剂之间水解缩合或形成氢键网络, 使得交联网络结构更加完善, 因此压缩应力明显提高, CNTs/CNF 和  $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶在 50% 应变下的最大压缩应力分别达到 16.7, 23.6 kPa。图 6b 展示了 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶样品在 50% 应变下的循环压缩曲线。结果表明, 该气凝胶在第 1 次压缩之后基本可恢复到原始高度, 经过 10 次和 100 次循环压缩之后其压缩应力发生微弱衰减, 压缩应力保持率达到 86% 以上, 表现出良好的压缩循环性能。此外, 将 100 g 砝码负载该气凝胶样品上方 24 h (图 6c), 移除砝码后, 样品没有产生明显可见的变形, 表明该气凝胶样品具有良好抵抗应力变形的能力。

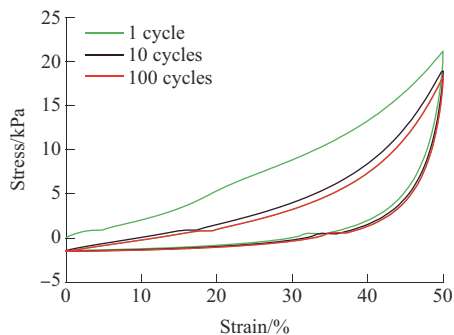
图 6d 展示了 CNF, CNTs/CNF 及 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶的表面润湿特性。研究发现, 当水滴接触 CNF 气凝胶表面时, 可稳定站立在材料表面, 表现出完全不被润湿的特性, 其初始水接触角达到  $155.1^\circ$ , 且在 30 s 基本保持稳定, 呈现出优异的超疏水特征。这是由于具有低表面能的 MTMS 在酸性条件下首先水解为硅羟基, 其不仅能够发生自聚合, 也可与 CNF 表面的羟基脱水缩合并形成稳定化学键(Si—O—C), 从而实现在加强气凝胶力学性能的同时, 赋予其疏水功能。引入 CNTs 和  $CoFe_2O_4$  后, 由于两者表面均存在较多的亲水性基团, 所制备气凝胶的疏水性能略有下降。其中, CNTs/CNF 气凝胶仍保持稳定的超疏水特性, 而 3- $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶的疏水性能略有下降, 其初始水接触角为  $145.2^\circ$ , 30 s 后稳定在  $139.8^\circ$ , 仍保持良好疏水效果。以上结果表明, 该研究中制备的  $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF 气凝胶有望在压缩、润湿等环境中长期稳定应用。

## 3 结论

通过定向冷冻干燥方法成功制备了一系列具有不同  $CoFe_2O_4$  填充量掺杂的  $CoFe_2O_4$ /CNTs/CNF



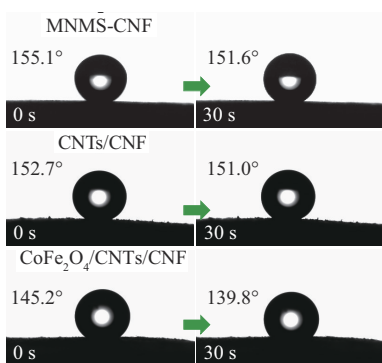
(a) Stress-strain curves at 50% strain



(b) Cyclic compressive properties



(c) Aerogel before and after carrying 100 g weight for 24 h



(d) Water contact angles of aerogels

图6 气凝胶的压缩弹性与疏水性能

Fig. 6 Compression resilience and hydrophobicity of aerogels

气凝胶,研究了该气凝胶微观结构、电-磁性能、电磁屏蔽性能、压缩弹性和疏水性能,结论如下。

(1)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}/\text{CNF}$  气凝胶的电磁屏蔽效能和反射/吸收特性可通过  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的填充量来调节:

当  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充质量分数为 13.8% 时,制得的气凝胶具有最高的导电和电磁屏蔽性能,电导率达到 35.7 S/m, SE 值为 44.2 dB, SSE 值达到 1 619  $\text{dB}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ ,屏蔽机理以反射为主;而当  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  填充质量分数增加到 21.0% 时,所制备气凝胶的 SE 值达到 39.9 dB,反射功率系数仅为 0.48,呈现出吸收为主的屏蔽机理。

(2) MTMS 的引入赋予气凝胶良好的压缩弹性和疏水性能,其经过 100 次 50% 应变下的循环压缩后,压缩应力保持率达到 86% 以上,初始水接触角为  $145.2^\circ$ ,且在 30 s 内基本保持稳定。

### 参考文献

- [1] ZHOU X F, MIN P, LIU Y, et al. Insulating electromagnetic-shielding silicone compound enables direct potting electronics[J]. Science, 2024, 385(6714):1 205-1 210.
- [2] 陶瑞祥,高珠怡,尚梦瑶,等. 聚合物基电磁屏蔽复合材料结构调控研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6):165-168, 174. TAO Ruixiang, GAO Zhuyi, SHANG Mengyao, et al. Research progress of structure control of polymer based electromagnetic shielding composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):165-168, 174.
- [3] LIU M X, ZHANG H R, HUANG X M, et al. An electric-magnetic dual-gradient composite film comprising MXene, hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and bacterial cellulose for high-performance EMI shielding and infrared camouflage[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(22). DOI: 10.1002/adfm.202419077.
- [4] ZHOU M, YU Z, YAN Q M, et al. Asymmetric structural design for absorption-dominated electromagnetic interference shielding composites[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(23). DOI: 10.1002/adfm.202423884.
- [5] ZONG Z, REN P G, GUO Z Z, et al. Three-dimensional macroporous hybrid carbon aerogel with heterogeneous structure derived from MXene/cellulose aerogel for absorption-dominant electromagnetic interference shielding and excellent thermal insulation performance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 619:96-105.
- [6] 李双雯,崔永生,刘志,等. 紫外光交联的胶原/纤维素气凝胶的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8):160-165. LI Shuangwen, CUI Yongsheng, LIU Zhi, et al. Preparation and characterization of collagen-carboxycellulose composite aerogel[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):160-165.
- [7] HAATAJA R, MYLLYMÄKI S, LAITINEN O, et al. Controlling the cell and surface architecture of cellulose nanofiber/PVA/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene hybrid cryogels for optimized permittivity and EMI shielding performance[J]. Materials & Design, 2023, 228.

- DOI: 10.1016/j.matdes.2023.111855.
- [8] WANG C C, HU C S, DING Y, et al. H-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>y</sub>/BNC hybrid aerogels with modulation impedance matching for electromagnetic wave absorption and health monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(1):2 048–2 062.
- [9] LI M M, XU Q Y, ZHANG Y X, et al. Thermoplastic polyurethane foams derived from cellulose nanofibril/carbon nanotube/(Fe/C) aerogels for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 209. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117938.
- [10] HASPULAT TAYMAZ B, ESKIZEYBEK V. Lightweight and sustainable recycled cellulose based hybrid aerogels with enhanced electromagnetic interference shielding[J]. Cellulose, 2025, 32(5):3 335–3 354.
- [11] WANG Y, QU Z J, WANG W, et al. Multidimensional nanomaterials synergistic polyimide nanofiber/MXene/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid aerogel for high-performance microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470. DOI: 10.1016/j.CEJ.2023.144435.
- [12] GUPTA S, TRIPATHY A R, TAI N H. Reduced graphene oxide-manganese ferrite/zinc oxide nanorods coated carbonized cotton fabric for absorption-dominant electromagnetic interference shielding[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 46. DOI: 10.1016/j.surfin.2024.103963.
- [13] LIU A, QIU H, LU X H, et al. Asymmetric structural MXene/PBO aerogels for high-performance electromagnetic interference shielding with ultra-low reflection[J]. Advanced Materials, 2025, 37(5). DOI: 10.1002/adma.202414085.
- [14] MA Z L, JIANG R C, JING J Y, et al. Lightweight dual-functional segregated nanocomposite foams for integrated infrared stealth and absorption-dominant electromagnetic interference shielding[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1). DOI: 10.1007/s40820-024-01450-0.
- [15] ZHENG X H, TANG J H, CHENG L Z, et al. Superhydrophobic hollow magnetized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres/MXene fabrics for electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167964.
- [16] LIU H Z, XU Y, ZHAO X D, et al. Lightweight leaf-structured carbon nanotubes/graphene foam and the composites with polydimethylsiloxane for electromagnetic interference shielding [J]. Carbon, 2022, 191:183–194.
- [17] LI Y, SHI Q, PENG L G, et al. Carbon nanotubes/cellulose composite aerogels with controllable microstructure for electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(8). DOI: 10.1002/app.53535.
- [18] XU H Y, MEI T, XU Y H, et al. Anisotropic, lightweight and flexible mechanical compression of multi walled carbon nanotubes/polyimide aerogels for outstanding electromagnetic interference shielding[J]. Materials Today Communications, 2024, 40. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.109500.