

Research Progress of Microwave Absorbing Materials Based on Graphene

Xingjun Lv, Yingrui Wu, Hang Li, Wei Li

School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning
Email: xingjun@dlut.edu.cn

Received: Mar. 2nd, 2018; accepted: Mar. 21st, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

Graphene, as a new type carbon material, due to its excellent physical and chemical properties, has become a research focus. In this paper, the electromagnetic wave absorbing properties and mechanism of graphene composites are reviewed. The development of graphene based composite absorbing materials is expected.

Keywords

Graphene, Absorbing Material, Composite

基于石墨烯吸波材料的研究进展

吕兴军, 武应瑞, 李航, 李威

大连理工大学土木工程学院, 辽宁 大连
Email: xingjun@dlut.edu.cn

收稿日期: 2018年3月2日; 录用日期: 2018年3月21日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

石墨烯作为一种新型的碳材料, 由于其优良的物理化学性能成为研究的热点。本文综述了石墨烯复合材料的电磁波吸收性能和机理等, 并对石墨烯基复合吸波材料的发展做了展望。

关键词

石墨烯, 吸波材料, 复合材料

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着电子工业的迅猛发展, 电磁辐射所带来的安全问题也日益突出。电磁污染也成为继大气污染、水污染、噪声污染之后的第四大污染[1]。吸波材料的出现, 能够让人们有效的防护电磁辐射, 因此高效吸波材料也成为社会关注的热点。自 2004 年英国曼彻斯特大学物理学院的两位科学家 Geim 和 Novoselov 发现了石墨烯, 其制备与应用便引起了人们的广泛关注, 关于石墨烯的报道也越来越多。

石墨烯作为一种二维层状结构材料, 不仅具有优异的力学和热学性能, 还具有良好的导电性能, 电阻率仅为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子迁移率达 $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}$ [2]。但是由于石墨烯较大的介电常数, 很难与其他基材阻抗匹配, 这也阻碍了石墨烯作为吸波材料的进一步研究。近年来, 许多研究人员发现将石墨烯与其它电磁损耗材料复合可以有效提高阻抗匹配, 得到轻质、高效的复合吸波材料。

2. 石墨烯吸波材料

石墨烯作为一种新型的碳材料, 一经发现就引起业界的 research 热潮。Wang [3]等发现, 应用化学氧化还原法制得的石墨烯具有较高的吸波能力。这是因为氧化还原法制得的石墨烯具有明显缺陷以及残余的含氧官能团, 不仅提高了阻抗匹配特性, 促进能量从相邻态向费米能级的及时转化, 而且还会产生缺陷极化弛豫和官能团电子偶极极化弛豫, 这些都有利于电磁波的吸收。同时, Wang [3]等用肼还原得到的还原氧化石墨烯表现出较好的吸波能力。如图 1 所示, 在 7 GHz 时反射损耗值为 -6.9 dB , 明显强于文献报道的 CNTs 和石墨。

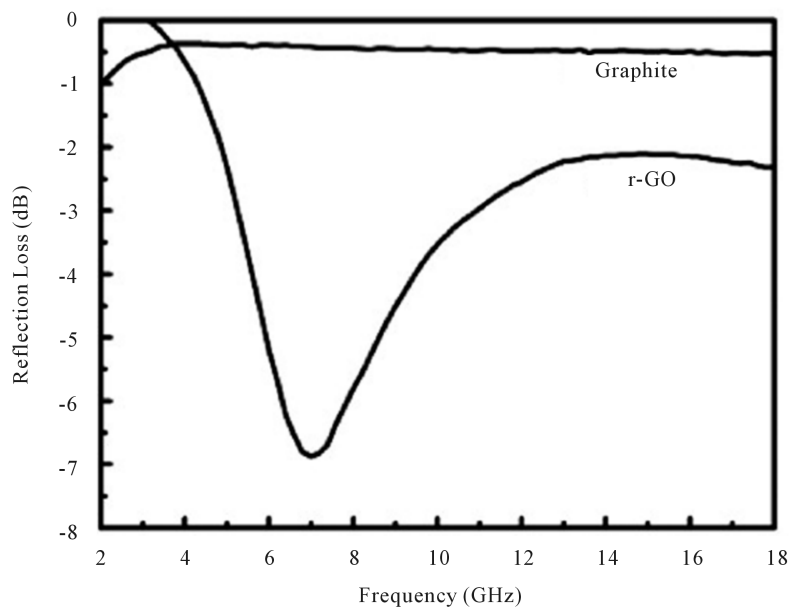


Figure 1. Microwave absorption characteristics of graphite and r-GO at the thickness of 2 mm [3]

图 1. 厚度为 2 mm 的石墨和还原氧化石墨烯的电磁波吸收特性[3]

Shen [4]等采用脘-发泡法制备出微蜂窝状石墨烯泡沫,并在 8.2~59.6 GHz 频段分别测试了石墨烯薄膜和石墨烯泡沫的电磁波屏蔽性能。实验结果表明,虽然石墨烯泡沫具有较低的电导率,但是电磁波屏蔽性能达到-26.3 dB,强于石墨烯薄膜(-20.1 dB)。原因在于微波在石墨烯泡沫内部孔室经过多次反射,能量被削弱,实现电磁波的屏蔽与吸收。

3. 石墨烯复合吸波材料

石墨烯复合材料的合成极大的改善了石墨烯阻抗匹配特性,也使得石墨烯复合材料成为石墨烯研究领域的一个重要方向。目前石墨烯复合吸波材料主要以石墨烯/纳米金属、石墨烯/导电聚合物、石墨烯/纳米金属/导电高聚物三元复合材料以及其它形式的复合材料为主。

3.1. 石墨烯/纳米金属复合吸波材料

在微波作用下,石墨烯表面形成的电偶极子与微波场相互作用引起晶格振动,以发热的形式损耗电磁波[5];纳米金属材料兼具磁损耗和电损耗,是一种良好的吸波剂。将纳米金属涂覆在石墨烯表面,不仅可以提高石墨烯的阻抗匹配,同时降低了吸波剂的密度,可以得到轻质、高效的吸波材料。

Chen [6]等用一种简单、绿色的方法制备了具有铁磁性能的石墨烯/Fe 复合材料。透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)扫描结果显示直径为 10 nm α -Fe 纳米粒子均匀的分散在石墨烯片的表面。实验结果表明:匹配厚度为 2.5 mm 时,在 14.2 GHz 处的最大电磁损耗为-31.5 dB。此外,当匹配厚度为在 2~5 mm 范围内,电磁损耗低于-15 dB 的频带宽为 10.9 GHz。

氧化石墨烯(GO)由于较低的介电损耗很少用作电磁波吸收材料,Cu@Ni 纳米材料兼具 Cu 的介电损耗特性以及 Ni 优良的磁损耗,被视为一种具有应用前景的吸波材料,但是高密度进一步阻碍了 Cu@Ni 纳米材料的应用。Wang [7]等将 GO 和 Cu@Ni 纳米材料结合,合成了 GO/Cu@Ni 复合吸波材料,并分别与 GO 和 Cu@Ni 纳米材料的吸波性能进行了比较。当试样厚度为 2.1 mm,频率为 16.9 GHz 时的最大反射损失达到-42.8 dB。电磁波吸收性能的提高源于良好的阻抗匹配,这是氧化石墨烯低导电性增加所致。该试验提供了一个降低复合材料密度、拓宽频带、调整电磁波吸收性能的新思路。

方建军[8]等用化学还原液相氧化石墨法制得石墨烯后,用化学镀镍法将镍颗粒均匀镀在其表面上。实验结果表明,材料微波吸收峰随样品厚度的增加向低频移动,未镀镍石墨烯的匹配厚度为 1 mm 时,在 7 GHz 时的最大电磁损耗为-6.5 dB;镀镍石墨烯的匹配厚度为 1.5 mm 时,在 12 GHz 时的最大值为-16.5 dB,并且电磁损耗低于-10 dB 的频带宽为 5.1 GHz (9.5~14.6 GHz)。

Zhang [9]等用水热法合成了还原氧化石墨烯/NiO 复合材料,表现出了良好的吸波能力。图 2 为还原氧化石墨烯/NiO 的微观形貌图。在匹配厚度为 3.5 mm、频率为 10.6 GHz 时的最大电磁损耗为-55.5 dB。此外,匹配厚度为 3.0 mm 时,反射损耗低于-10 dB 的频带宽为 6.7 GHz (10.2~16.9 GHz)。因此,实验制备的还原氧化石墨烯/NiO 复合材料是一种很有应用前景的轻质高效吸波材料。

Kong [10]等用溶剂热法合成了 γ -Fe₂O₃/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料,合成示意图如图 3 所示。这种二维复合材料表现出了低的电磁反射系数和较宽有效吸收带宽。 γ -Fe₂O₃ 纳米团簇具有更多的界面,纳米团簇的界面极化和还原氧化石墨烯的传导损耗在吸收电磁波过程中起到了重要的作用。当匹配厚度为 2.5 mm 时,在 10.09 GHz 处的最小反射系数为-59.65 dB, X 波段的有效吸收带宽为 3 GHz。在还原氧化石墨烯片上组装一些金属氧化物的半导体晶体提供了一种有效的途径来设计半导体金属氧化物/碳复合材料。

Liu [11]等通过石墨烯和金属硝酸盐的水热反应合成了还原氧化石墨烯/Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}·Fe₂O₃ (rGO/NZCF)复合材料,图 4 为复合材料合成示意图。TEM 和 SEM 表征结果显示,直径约为 26.6 nm 的

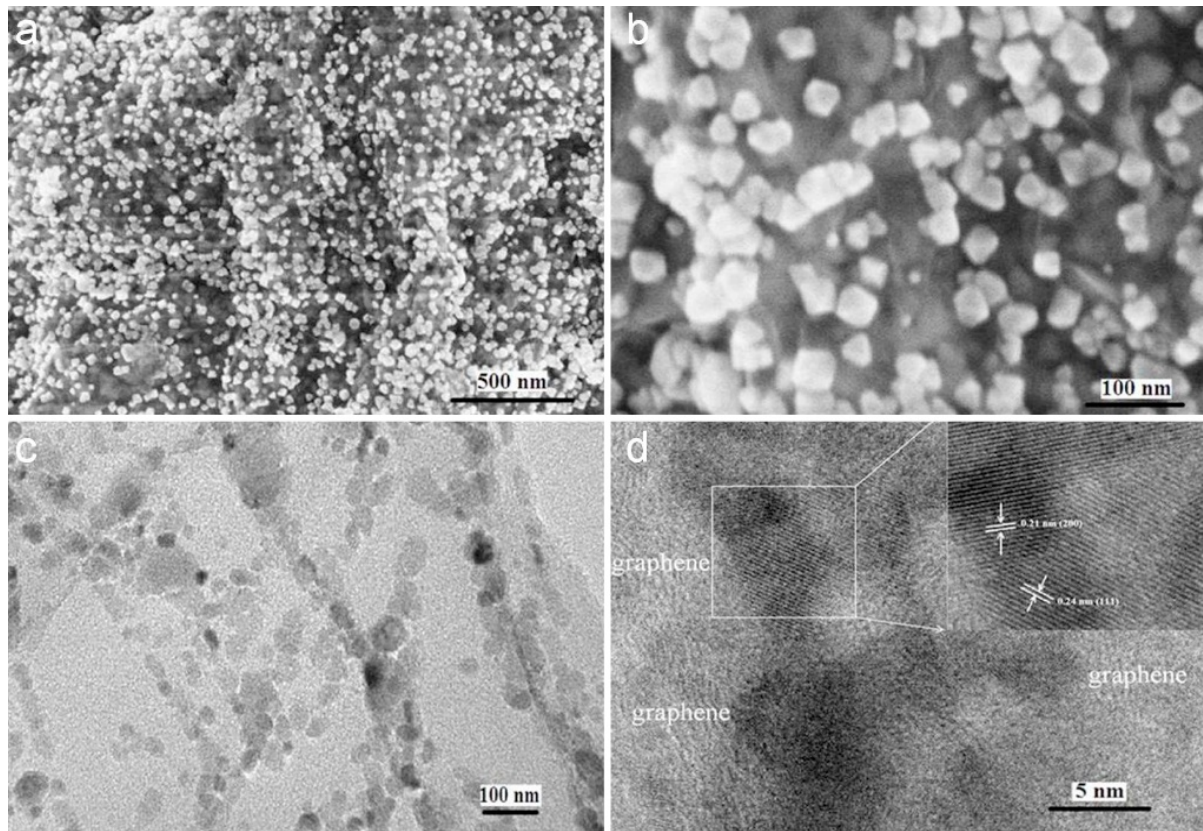


Figure 2. (a) SEM image, (b) magnified SEM image, (c) TEM image, (d) HRTEM image of RGO/NiO composite [9]
图 2. RGO/Ni 复合材料的微观形貌图[9]

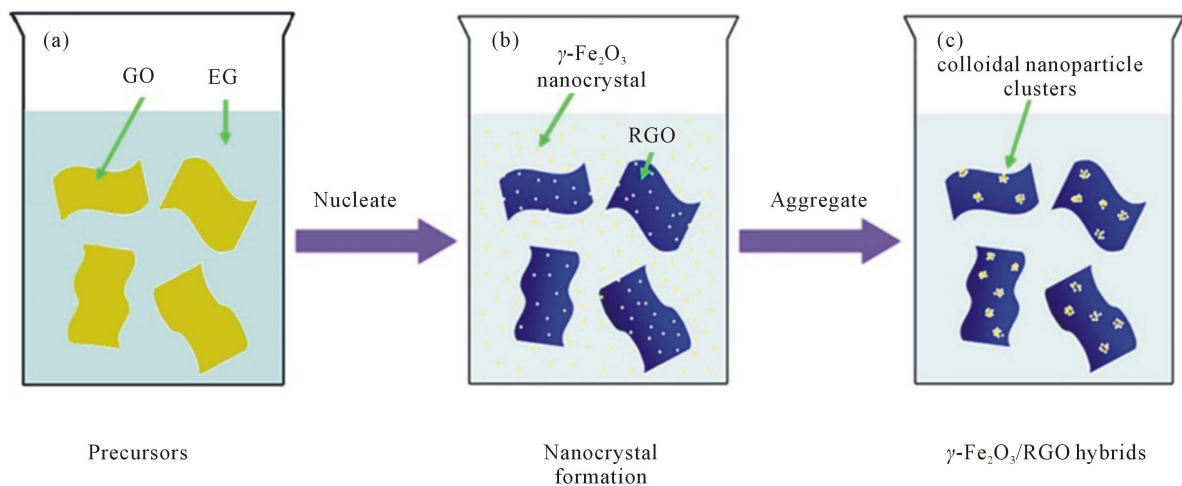


Figure 3. Fabrication process for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ hybrid. (a) Stable suspension of GO, iron ions, and sodium acetate dispersed in a vial; (b) primary nanocrystals nucleate in a supersaturated solution and (c) nanocrystals aggregated into larger colloidal nanocrystal clusters on the RGO surface [10]

图 3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ 复合材料的合成示意图[10]

NZCF 颗粒均匀分布在 rGO 纳米片上。该试验对和 NZCF 不同质量比时的电磁波吸收性能进行了测定，结果表明，当 MrGO:MNZCF = 1:10 时，匹配厚度为 3 mm 的复合材料在 10.1 GHz 处的最大反射损失为

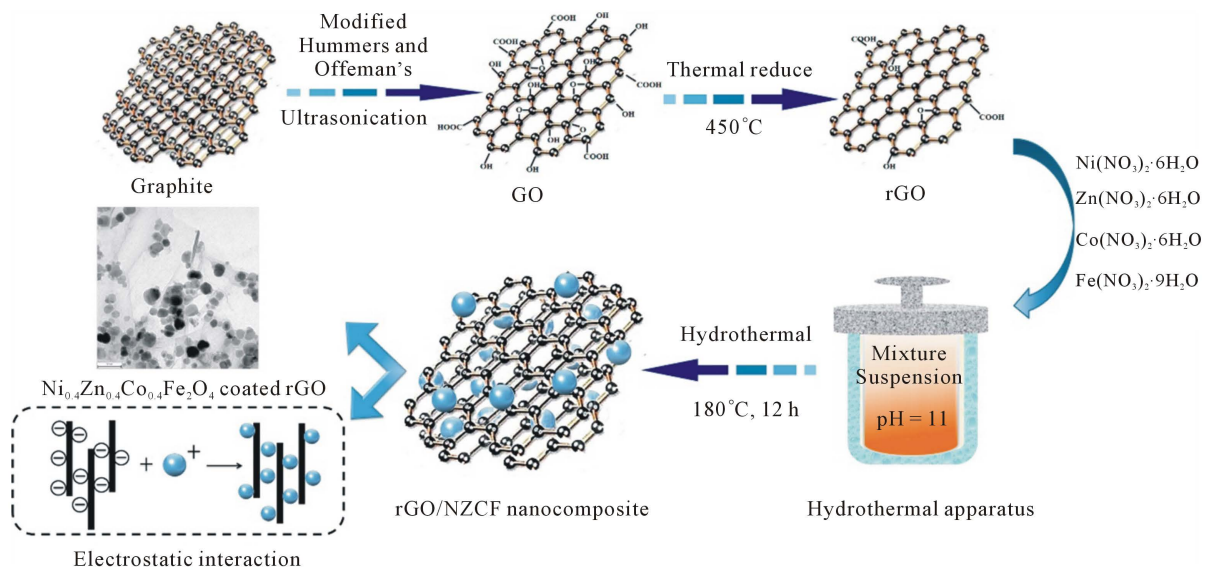


Figure 4. The schematic diagram of nanocomposite preparation process [11]

图 4. 复合材料的制备原理图[11]

-57.6 dB, 反射损失低于-10 dB 的有效吸收频带宽为 4.2 GHz (8.2~12.4 GHz), 几乎覆盖整个 X 波段。因此, rGO/NZCF 纳米复合材料被认为是一种有前景的微波吸收材料。

Li [12]等以天然石墨为原料, 采用 Hummers 法制得氧化石墨, 经超声波处理分散于水中, 引入 Fe_3O_4 粒子、还原剂水合肼, 在微波辐照下反应, 得到石墨烯/ Fe_3O_4 复合物。实验结果表明: 单一的 Fe_3O_4 粒子在匹配厚度为 2.0~2.5 mm 时不能实现有效吸收, 与一定量的石墨烯复合后, 反射损耗能够降低到-20 dB 以下。其中以石墨烯/ Fe_3O_4 (比例为 10:1)为吸收剂的材料在匹配厚为 2.0~2.5 mm 时, 有效吸收频带可以覆盖 6.5~8.7 GHz; 以石墨烯/ Fe_3O_4 (比例为 10:2)为吸收剂的材料在厚度为 3.5 mm, 频率为 4.7 GHz 时的最小反射损耗可以达到-49.7 dB。

Zong [13]等用一步水化法合成了还原氧化石墨烯/ NiFe_2O_4 复合材料, 避免了化学还原剂的使用, 氧化石墨烯的还原以及 NiFe_2O_4 的结晶都发生在水化过程中。实验结果表明: 匹配厚度为 3 mm、频率为 12.4 GHz 处的最大反射损耗为-39.7 dB; 匹配厚度为 1.9 mm, 反射损耗低于-10 dB 的频带宽为 5.0 GHz (12.7~17.7 GHz)。

Yang [14]等先用溶胶凝胶法成功合成 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料, 然后将其与氧化石墨烯分散于乙二醇中, 用水热法合成了石墨烯/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 其饱和磁化强度为 50.42 emu/g。如图 5 所示, 相比于 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料, 石墨烯/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料有较高的吸波性能, 当匹配厚度为 3 mm 时, 最小反射损耗达到-32.4 dB。

Wang [15]等通过一步水热法将 MnFe_2O_4 纳米颗粒装饰在还原氧化石墨烯(RGO)表面, 并通过 XRD, TEM, XPS, VSM 和矢量网络分析仪对 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ 复合材料的形态、微观结构以及电磁性质进行了表征。当样品厚度为 3.5 mm, 频率为 8.2 GHz 时的最大反射损失为-32.8 dB, 反射损失低于-10 dB 的吸收带宽为 4.8 GHz (7.2~12 GHz)。结果表明, RGO 的引入极大的提高了 MnFe_2O_4 的微波吸收性能, 这种复合材料在电磁波吸收领域将会有很好的应用前景。

3.2. 石墨烯/聚合物复合吸波材料

导电聚合物是一种电磁损耗型吸波材料, 具有比重小、电磁参数可调、兼容性好、易于加工成型和

实现工业化生产等优点[16]。基于石墨烯良好的导电性,将导电聚合物与石墨烯复合,可以获得优良的电磁吸波材料。

Liu [17]等人通过原位还原法合成石墨烯/聚(环氧乙烯)(PEO)复合吸波材料。结果表明,相比于 PEO,石墨烯/PEO 复合材料具有较好的热稳定性。同时,当石墨烯的质量分数为 1.0%时,石墨烯/PEO 复合材料的最小反射损耗达到-20.0 dB。

Hu [18]等用原位聚合法合成了氧化石墨烯/聚苯乙烯复合材料,然后用水合肼将氧化石墨烯还原,制得石墨烯/聚苯乙烯复合材料,合成步骤如图 6。复合材料的电导率有明显提高,从 1×10^{-10} S/m 升高到了 2.9×10^{-2} S/m。

程祥珍[19]等通过原位氧化聚合法制备了聚苯胺(PANI) - 石墨烯纳米复合材料。利用 XRD、FTIR 以及 SEM 和 TEM 对所制备的纳米复合材料进行表征,利用矢量网络分析仪对电磁性能进行分析。实验结果表明,纯 PANI 和 PANI/石墨烯复合材料随着匹配厚度的增加反射损耗峰值明显向低频方向移动,这与入射波和反射波的相互干涉有关。当匹配厚度为 2 mm 时,纯 PANI 在 16.5 GHz 处存在的最大反射损耗为-15.5 dB,有效吸波频宽达到了 3.6 GHz (14.4~18 GHz)以上。当匹配厚度为 2 mm 时,PANI/石墨烯复合材料在 15.8 GHz 处反射电磁损耗达到-28.6 dB,有效频宽达到 4.3 GHz (13.7~18 GHz)。由此可以证明,石墨烯与 PANI 复合可以有效提高材料的吸波性能。

Kong [20]等通过原位生长法制备了碳纳米管/石墨烯复合材料。碳纳米管通过共价键 C-C 键在石墨烯平面上生长,较好的分散性和较低的界面接触电阻有效地优化了电磁参数。这些可以很好的满足阻抗匹配的要求,提高电磁波吸收能力。作为复合结构,碳纳米管/石墨烯可以很好的分散在聚(二甲基硅氧烷)中。当复合材料的掺量为 5 wt%,匹配厚度为 2.75 mm 时,在 10.1 GHz 处的最小反射系数为-55 dB,有效吸收频带宽为 3.5 GHz。因此,将纳米管与石墨烯复合成三维复合材料,可以作为设计轻型、高效的电磁波吸收材料的有效途径。

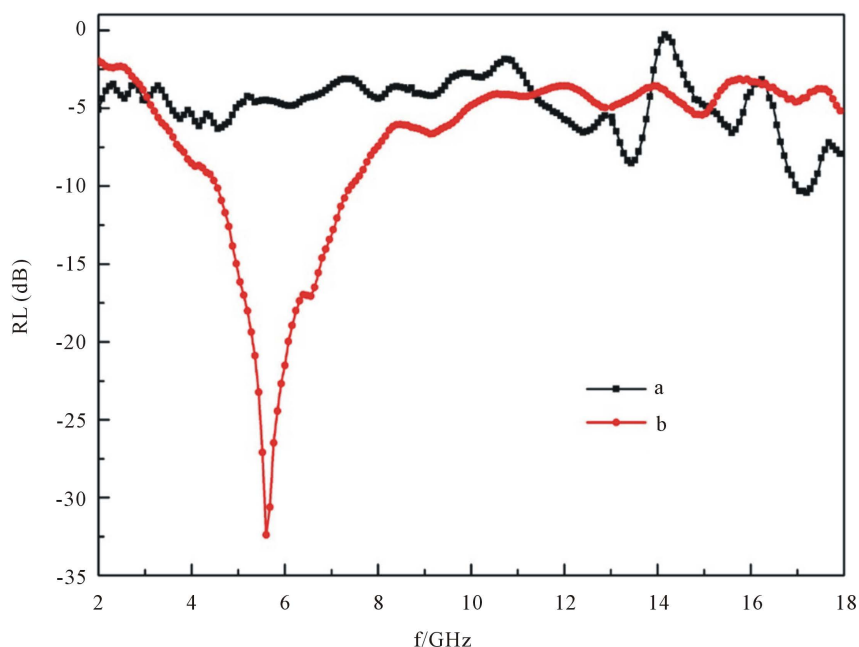


Figure 5. Reflection loss curves of the samples: (a) BaFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ nanocomposite; (b) graphene/BaFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ nanocomposite [14]

图 5. 复合材料的反射率曲线[14]

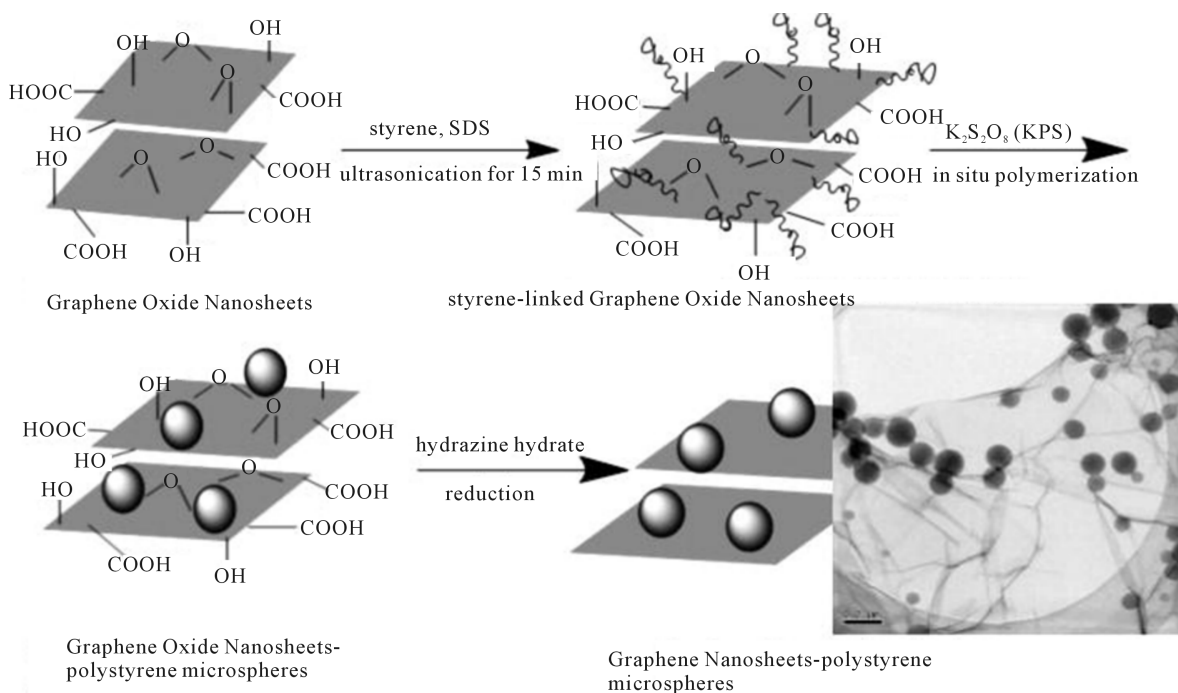


Figure 6. Schematic of the formation procedure of GNS-PS nanocomposites [18]

图 6. 氧化石墨烯/聚苯乙烯复合材料形成过程简图[18]

Bai [21]等用溶液共混法合成了石墨烯/聚(环氧乙烷)(PEO)复合材料。首先用 Hummers 法制备氧化石墨,并进一步将氧化石墨分散在水中形成氧化石墨烯(GO),然后将 GO 与 PEO 混合,用 L-抗坏血酸原位还原合成 CR-G/PEO 复合材料。实验结果表明,当 CR-G/PEO 复合材料的体积分数为 2.6%时,最大反射损失为-38.8 dB,并对复合材料的电磁波吸收机理做了说明,示意图如图 7 所示。

Zhang [22]等以石墨烯片(GNs)和聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT)为原材料,通过原位聚合法合成了 GNs-PEDOT 复合材料。与纯石墨烯和 PEDOT 相比,GNs-PEDOT 的电磁波吸收能力明显提高。当样品厚度为 2 mm,频率为 10.5 GHz 时的最大反射损失为-48.1 dB,同时匹配厚度为 1.5~3 mm 时,反射损失低于-10 dB 的频带宽为 9.4 GHz (5.8~12.3, 12.9~15.8 GHz)。复合材料吸波性能的增强得益于 PEDOT 的修饰以及纳米纤维独特的结构:一方面, PEDOT 纳米纤维在石墨烯片表面的沉积降低了石墨烯的电导率,提高阻抗匹配;另一方面, PEDOT 纳米片独特的结构形成了较大的比表面积区域,可以提供更多的活性位点来反射和散射电磁波。因此,聚合物通过非共价键在石墨烯表面沉积是一个制备强电磁波吸收剂的有效途径。

3.3. 石墨烯三元复合吸波材料

石墨烯/纳米金属/导电高聚物三元复合材料不仅改善了单一吸波剂吸收带宽窄、吸波性弱的不足,同时通过介电损耗和磁损耗的协同效应来提高电磁波吸收性能。

Wang [23]等用水热法和化学氧化法合成了石墨烯@ Fe_3O_4 @ WO_3 @PANI 三明治结构复合材料,并对样品的微观结构、化学成分以及形态进行了研究,平均直径分别为 300~500 nm、50~150 nm 的 Fe_3O_4 、 WO_3 球形纳米颗粒均匀分散在石墨烯@PANI 表面,合成示意图如图 8 所示。实验用矢量网络分析仪测量了样品 2~18 GHz 的电磁参数,实验结果表明,石墨烯@ Fe_3O_4 @ WO_3 @PANI 复合材料的吸波性能优于石墨烯@ Fe_3O_4 、石墨烯@ Fe_3O_4 @PANI。当匹配厚度为 4 mm,最大电磁损耗为-46.7 dB;匹配厚度仅为

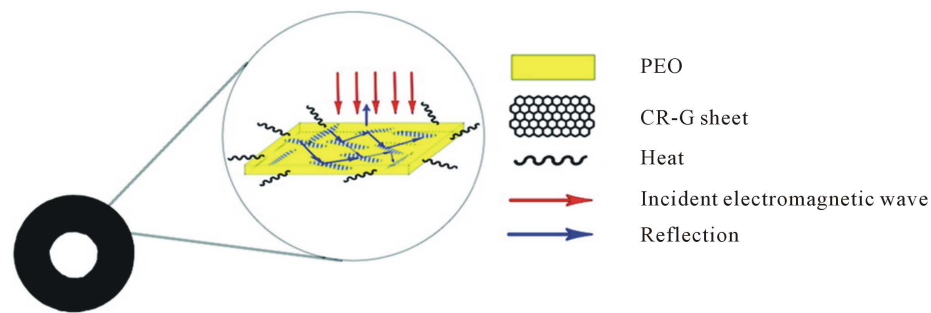


Figure 7. A schematic representation for the possible dissipation route of electromagnetic wave in the CR-G/PEO composites [21]

图 7. CR-G/PEO 复合材料中电磁波吸收原理示意图[21]

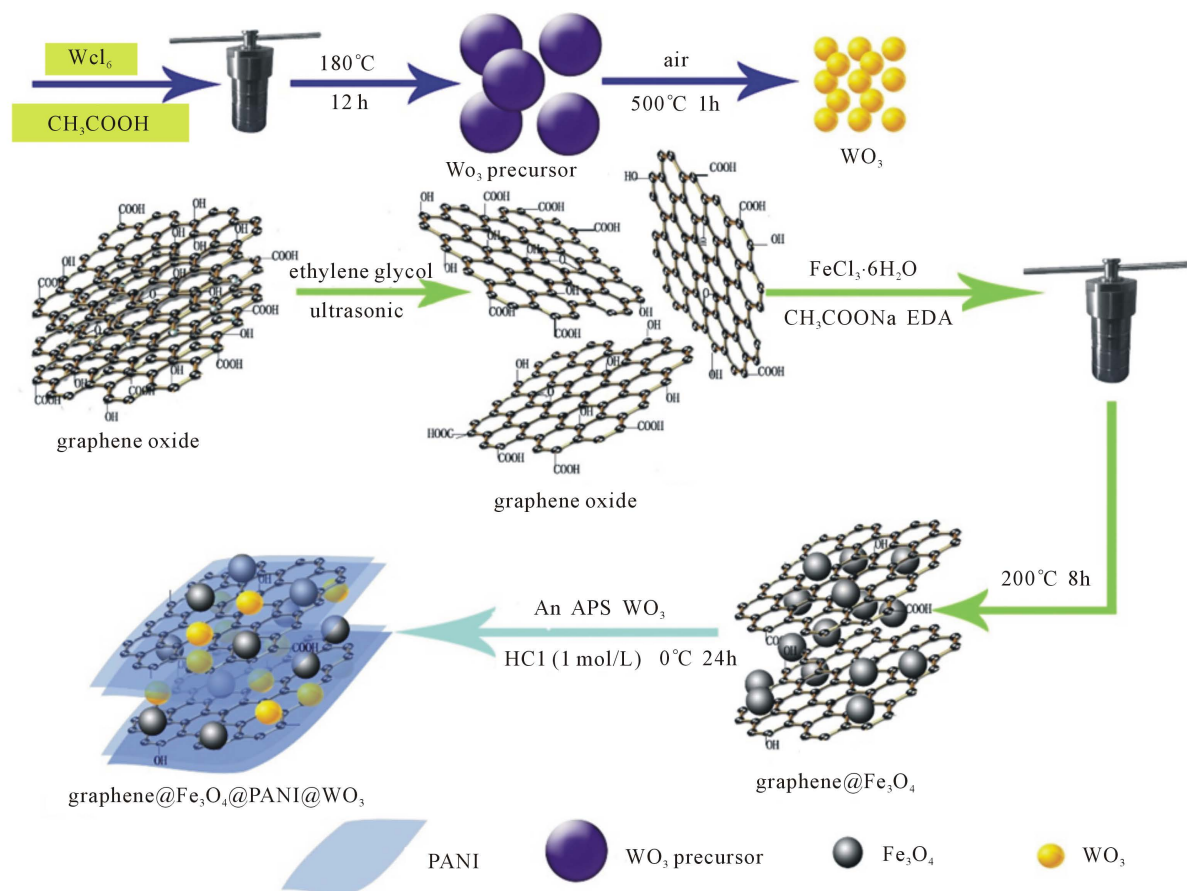


Figure 8. Schematic illustration of the fabrication procedure of graphene @ Fe₃O₄ @ WO₃@PANI [23]

图 8. 石墨烯@Fe₃O₄@WO₃@PANI 制备工艺简图[23]

1.5 mm 时, 电磁损耗低于-10 dB 的频带宽为 1.8 GHz (12.4~14.2)。结果表明, 具有改善微波吸收性能的三明治结构复合材料可作为减弱电磁波辐射的一种有效的吸收体。

Jia [24] 等用原位氧化聚合法合成了 TiO₂/聚苯胺/石墨烯三元复合材料, 并用 FTIR、XRD、拉曼光谱、TEM 和 SEM 对复合材料的化学组成和形态进行了表征。表征结果显示, TiO₂ 纳米颗粒表面涂覆了一层聚苯胺, 并被氧化石墨烯包裹形成一种新型花瓣状结构。复合材料的电磁波吸收性能通过矢量网络分析

仪进行测定。结果表明,匹配厚度为 3.12 mm 时,频率为 9.67 GHz 时的最大反射损失为-51.74 dB,反射损失低于-10 dB 的频带宽为 3.91 GHz (7.97~11.88 GHz);匹配厚度为 2.5 mm,反射损失低于-10 dB 的最大带宽为 4.76 GHz (10.52~5.28 GHz)。

Wang [25]等用 CoFe_2O_4 纳米颗粒装饰的中空聚丙烯腈(PANS)作为轻质磁性材料,用共沉淀法合成了 RGO-PANS@ CoFe_2O_4 复合材料。与纯 PANS@CF 和还原氧化石墨烯(RGO)比较, RGO-PANS@ CoFe_2O_4 复合材料的最小反射系数和反射系数低于-10 dB 的频带宽都有所提高。匹配厚度为 2 mm 时,复合材料的反射系数小于-10 dB 的频带宽接近 3.6 GHz (12~15.6 GHz)。同时也对复合材料的吸波机理进行了阐述:介电材料与磁性微球的结合增强了阻抗匹配特性,同时电磁波在复合材料内部多次反射增加了传播路径,两者的共同影响提高了电磁损耗性能。

Liu [26]等用 Hummers 法制备氧化石墨烯,再经过两步得到了一种新型的三元 GN/PEDOT/ CoFe_2O_4 复合材料,并用 XRD,TEM,XPS,TG 和 VSM 进行了表征。实验结果表明,GN/PEDOT/ CoFe_2O_4 复合材料的吸波性能优于 GN/PEDOT 和 GN/ CoFe_2O_4 。当涂层厚度为 2.4 mm,频率为 9.4 GHz 时的最大反射损失为-43.2 dB,低于-10 dB 的频带宽为 3.1GHz。

Wang [27]等通过两步法合成了 Ni/聚苯胺(PANI)/还原氧化石墨烯(RGO)三元复合材料,并通过 XRD,TEM 和 XPS 对 Ni/PANI/RGO 复合材料进行了表征。结果显示直径约 20~30 nm 的镍纳米颗粒生长在 RGO 表面,聚苯胺涂层覆盖在 Ni/RGO 的表面。由于介电损耗、磁损耗和界面效应的协同作用,所制备的 Ni/PANI/RGO 复合材料比 Ni/RGO 表现出更强的电磁吸收性能。当样品厚度为 3.5 mm,频率为 4.9 GHz 的最大反射损失为-51.3 dB,电磁损耗低于-10 dB 的带宽为 3.1 GHz (3.3~6.4 GHz)。厚度约为 3~5 mm 时的最大反射损失低于-20 dB。因此, Ni/PANI/RGO 复合材料可以作为一种新型的微波吸收材料。

Wang [28]等利用三步法合成了 $\text{FeCo}@RGO@PPy$ 三明治结构复合材料,并通过 XRD, FTIR, XPS, TEM 和 FESEM 对样品结构和形态进行了表征。TEM 和 FESEM 图像显示,直径约为 20~40 nm 的 FeCo 纳米颗粒生长在 RGO@PPy 表面;VSM 结果显示 $\text{FeCo}@RGO@PPy$ 复合材料具有铁磁性,并测试了其在 2~18 GHz 频率范围内的电磁波吸收性能。从图 9 可以看出,当样品厚度为 2.5 mm,频率为 4.5 GHz 时的最大反射损失达到-40.7 dB,反射损失低于-10 dB 的带宽为 5.7 GHz (12.8~15.6 GHz)。

Zhang [29]等提出了一种简单的制备轻质复合材料的方法,通过将轻型 PANS@SMF 和导电还原氧化石墨烯(RGO)结合,制备出了轻质 PANS@SMF-RGO 复合材料,并通过 XRD,SEM,XPS,VSM 和 VNA 进行表征。相比于 PANS@SMF 和 RGO, PANS@SMF-RGO 复合材料具有较高的复介电常数。当匹配厚度为 2.5 mm, PANS@SMF 和 RGO 的掺量分别为 5 wt% 和 1 wt% 时,复合材料的电磁损耗值低于-10 dB 的频带宽为 4.5 GHz (10~14.5 GHz)。实验测得,复合材料的密度在 0.25~0.34 g/cm^3 范围内,是一种轻质高效的复合吸波材料。

3.4. 石墨烯/其它复合吸波材料

Zhang [30]等以多壁碳纳米管、石墨烯等为原材料,先将多壁碳纳米管用浓硫酸和浓硝酸进行预处理,加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将混合熔液搅拌 2 h 后加 25%氨水调节 PH 为 12,在 180℃下养护 12 h。然后采用 Hummers 法制得氧化石墨烯,用超声振荡法将石墨烯溶解在 50 ml 乙醇溶液中。将先后制得两种溶液进行混合,超声振荡 2 h,升温至 80℃蒸发乙醇溶液至 25 ml。待温度降低,将事先准备好的浓度为 10 mg/ml 的沥青煤油溶液混合,室温下机械搅拌 4 h,升温至 60℃蒸发煤油溶液。最后经过干燥处理,得到沥青碳包覆石墨烯/磁性 NiFe_2O_4 多壁碳纳米管复合材料,原理图如图 10 所示。实验结果表明:匹配厚度为 3.2 mm、频率为 4.6 GHz 处的最大反射损耗为-45.9 dB。当匹配厚度在 1.2~4 mm 范围内,反射损耗值低于-10 dB 的频带宽为 14 GHz (4 GHz~18 GHz),复合材料表现出优良的吸波性能。

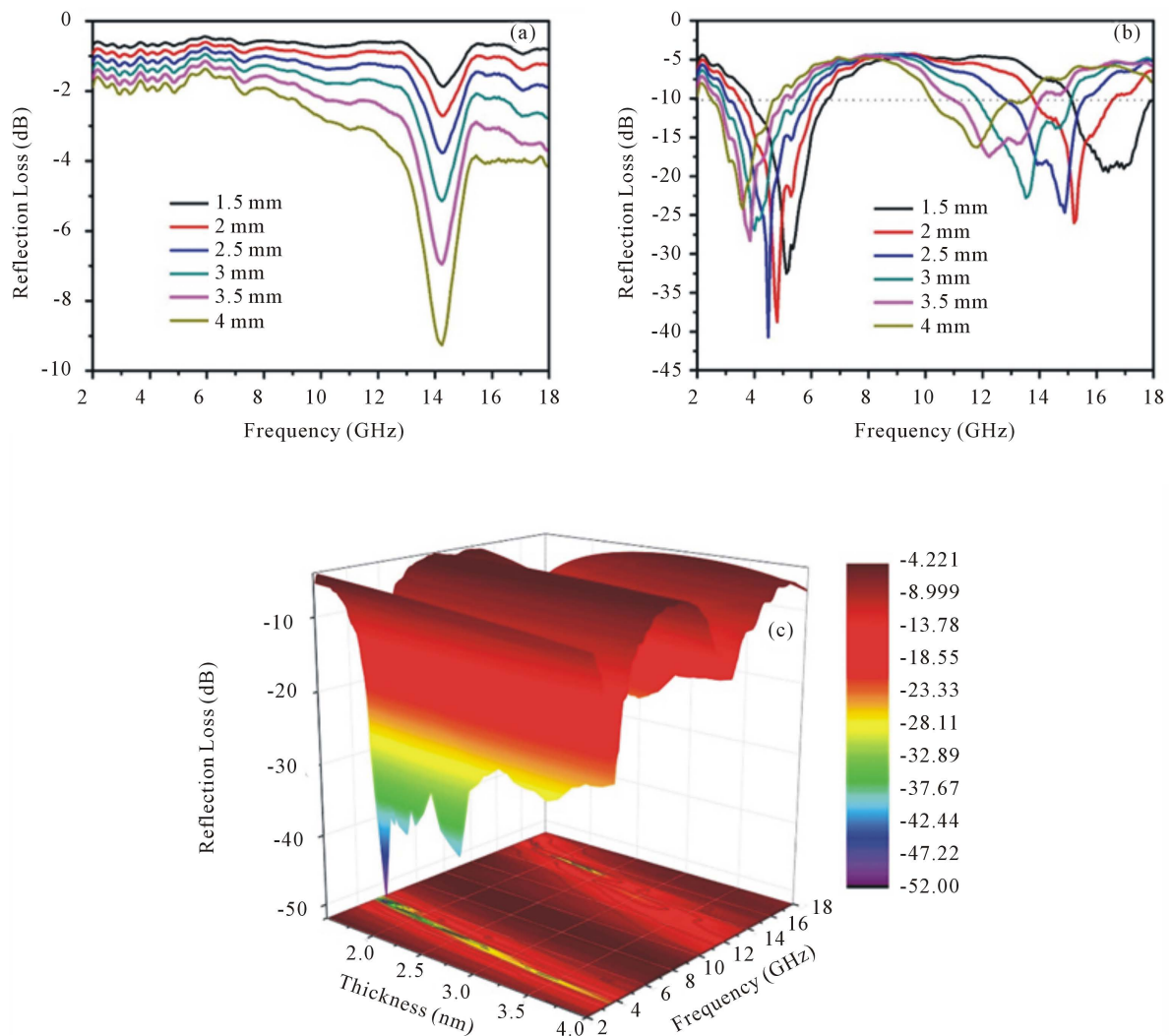


Figure 9. Reflection loss curves of FeCo (a) and FeCo@RGO@PPy (b), three-dimensional presentation of the reflection loss of FeCo@RGO@PPy (c) [28].

图 9. (a) FeCo、(b) FeCo@RGO@PPy 的反射率曲线和(c)FeCo@RGO@PPy 复合材料反射率的三维图像

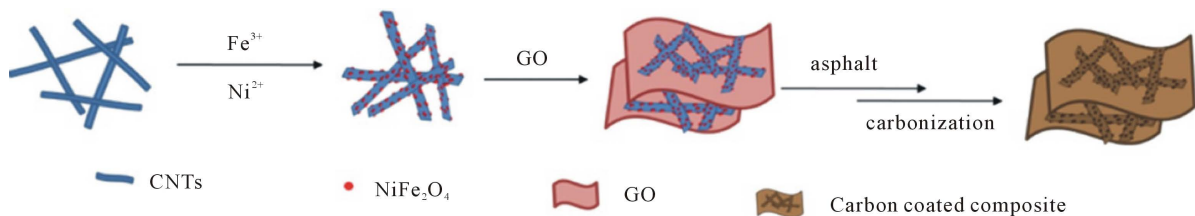


Figure 10. Schematic illustration of asphalt carbon coated graphene/magnetic NiFe_2O_4 modified multi-wall carbon nanotube composites [30]

图 10. 沥青碳包覆石墨烯/磁性 NiFe_2O_4 改性多壁碳纳米管复合材料原理图[30]

Wang [31]等根据 Zhao [32]等人提出的方法利用石墨片制备出了石墨烯,并在氧化石墨烯存在的条件下,通过 FeCl_3 和 DEG 的还原反应得到石墨烯@ Fe_3O_4 。以葡萄糖为碳源,用水热法合成石墨烯@ Fe_3O_4 @C,通过重氮反应合成苯胺功能化石墨烯@ Fe_3O_4 @C。最后,利用原位聚合法合成石墨烯@ Fe_3O_4 @C@PANI

复合材料。实验结果表明:当复合材料的匹配厚度为 3 mm 时,在 11.4 GHz 处的最大反射损失为-44.2 dB,反射损失低于-10 dB 的频带宽为 6.8 GHz (9.7~15.5 GHz)。

Pallab Bhattacharya [33]等利用石墨烯、多壁碳纳米管、Ti、Fe₃O₄ 以及聚苯胺为原材料合成了石墨烯/Ti@CNT/Fe₃O₄/PANI 复合材料。实验结果表明:匹配厚度 2.5 mm,在 9.96 GHz 处的最大反射损失为-51.87 dB,电磁反射率低于-10 dB 的带宽为 8.2~12.4 GHz。

Wang [34]等经多步反应首次成功制备了一种新型的石墨烯@Fe₃O₄@碳@MnO₂ 复合材料。石墨烯@Fe₃O₄ 纳米团@碳@MnO₂ 纳米片复合材料作为吸波材料时,表现出了优良的吸波能力。当样品的厚度仅为 1.8 mm 时,在 15 GHz 时的最大反射损失为-38.8 dB,反射损失值低于-10 dB 的带宽为 12.3~17.7 GHz。因此,这种分层结构在吸波领域会有更广泛的应用。

Liu [35]等合成了聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/还原氧化石墨烯/Co₃O₄ (PEDOT-RGO-Co₃O₄)三元复合材料,并对其吸波性能进行了研究。通过 FTIR、XRD、拉曼光谱法、TEM、XPS 等对复合材料结构进行表征,电磁参数结果显示复合材料电磁波吸收特性的提高归因于良好的阻抗匹配。实验结果表明当样品厚度为 2.0 mm,频率为 10.7 GHz 时的最大反射损失为-51.1 dB,反射损失超过-10 dB 的带宽为 3.1 GHz。因此, PEDOT/RGO/Co₃O₄ 复合材料具有优良的电磁吸收性能和较宽的吸收带宽,可作为一种新型的微波吸收材料。

4. 结语

随着社会的日益发展,人们对吸波材料的要求也逐渐向“薄、宽、轻、强”的方向发展。石墨烯作为一种二维结构,具有质量轻、导电性好、比表面积大等特点,但是由于其较高的介电常数使其很难与其它基材阻抗匹配。研究发现,通过将其与金属纳米材料、导电聚合物等复合可以获得优良的电磁波吸收性能。目前对石墨烯复合吸波材料的研究仅局限于增强石墨烯的吸波性能,对于石墨烯与纳米粒子协同作用机理的研究较少。因此,实现对石墨烯复合材料性能的精确控制可以更有效的进行复合材料的性能设计,也是今后石墨烯复合材料发展的一大趋势。

参考文献

- [1] 李庆, 陈志萍, 杨晓峰, 等. 基于石墨烯吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 28-35.
- [2] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Moerov, S.V., et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [3] Wang, C., Han, X.J., Xu, P., et al. (2011) The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material. *Applied Physics Letters*, **98**, 975-980. <https://doi.org/10.1063/1.3555436>
- [4] Shen, B., Li, Y., Yi, D., et al. (2016) Microcellular Graphene Foam for Improved Broadband Electromagnetic Interference Shielding. *Carbon*, **102**, 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.040>
- [5] 胡小赛, 沈勇, 王黎明, 等. 石墨烯基吸波材料研究新进展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(6): 1-7.
- [6] Chen, Y.J., Lei, Z.Y., Wu, H.Y., et al. (2013) Electromagnetic Absorption Properties of Graphene/Fe Nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, **48**, 3362-3366. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.020>
- [7] Wang, X.X., Zhang, B.Q., Zhang, W., et al. (2017) Super-Light Cu@Ni Nanowires/Graphene Oxide Composites for Significantly Enhanced Microwave Absorption Performance. *Scientific Reports*, **7**, 1-13.
- [8] 方建军, 李素芳, 查文珂, 等. 镀镍石墨烯的微波吸收性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(5): 467-471.
- [9] Zhang, H., Tian, X.Y., Wang, C.P., et al. (2014) Facial Synthesis of RGO/NiO Composites and Their Excellent Electromagnetic Wave Absorption Properties. *Applied Surface Science*, **314**, 228-232. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.172>
- [10] Luo, K., Yin, X.W., Zhang, Y.J., et al. (2013) Electromagnetic Wave Absorption Properties of Reduced Graphene Oxide Modified by Maghemite Colloidal Nanoparticle Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 12197-19701. <https://doi.org/10.1021/jp4058498>
- [11] Liu, P., Yao, Z. and Zhou, J. (2016) Fabrication and Microwave Absorption of Reduced Graphene Oxide/

- $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocomposites. *Ceramics International*, **42**, 9241-9249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.026>
- [12] Li, G., Wang, T., Xue, H., *et al.* (2011) Synthesis of Graphene/ Fe_3O_4 Composites Materials and Their Electromagnetic Wave Absorption Properties. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, **32**, 1732-1739.
- [13] Meng, Z., Ying, H., Xiao, D., *et al.* (2014) One-Step Hydrothermal Synthesis and Microwave Electromagnetic Properties of RGO/ NiFe_2O_4 Composites. *Ceramics International*, **40**, 6821-6828. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.145>
- [14] Yang, H., Ye, T., Ying, L., *et al.* (2015) Preparation and Microwave Absorption Property of Graphene/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Nanocomposite. *Applied Surface Science*, **357**, 1289-1293. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.147>
- [15] Yan, W., Wu, X., Zhang, W., *et al.* (2017) One-Pot Synthesis of MnFe_2O_4 Nanoparticles-Decorated Reduced Graphene Oxide for Enhanced Microwave Absorption Properties. *Materials Technology: Advanced Performance Material*, **32**, 32-37. <https://doi.org/10.1080/10667857.2015.1113364>
- [16] Liu, Y., Li, C., Guan, S., *et al.* (2014) Application of Conductive Polymers in Microwave Absorbing Materials. *Polymer Bulletin*, No. 12, 1-7. (In Chinese)
- [17] Liu, H., Yang, W., He, F., *et al.* (2014) Graphene-Based Composite with Microwave Absorption Property Prepared by *in Situ* Reduction. *Polymer Composites*, **35**, 461-467. <https://doi.org/10.1002/pc.22682>
- [18] Hu, H., Wang, X., Wang, J., *et al.* (2010) Preparation and Properties of Graphene Nanosheets Polystyrene Nanocomposites via *in Situ* Emulsion Polymerization. *Chemical Physics Letters*, **484**, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.11.024>
- [19] Cheng, X., Liu, J. and Duan, Y. (2017) Absorbing Properties of PANI-G Composites. *Safety & EMC*, No. 3, 59-66. (In Chinese)
- [20] Kong, L., Yin, X., Yuan, X., *et al.* (2014) Electromagnetic Wave Absorption Properties of Graphene Modified with Carbon Nanotube/Poly (dimethyl siloxane) Composites. *Carbon*, **7**, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.054>
- [21] Xin, B., Zhai, Y. and Yong, Z. (2011) Green Approach to Prepare Graphene-Based Composites with High Microwave Absorption Capacity. *The Journal of Physical Chemistry*, **115**, 11167-11673.
- [22] Xiang, Z., Ying, H. and Liu, P. (2016) Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofiber-Decorated Graphene Sheets by Non-Covalent Interactions. *Nano-Micro Letters*, **8**, 131-136. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0067-z>
- [23] Yan, W., Wu, X., Zhang, W., *et al.* (2017) 3D Heterostructure of graphene@ Fe_3O_4 @ WO_3 @PANI: Preparation and Excellent Microwave Absorption Performance. *Synthetic Metals*, **231**, 7-14. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.06.013>
- [24] Qi, J., Wang, W., Jing, Z., *et al.* (2017) Synthesis and Characterization of TiO_2 /Polyaniline/Graphene Oxide Bouquet-Like Composites for Enhanced Microwave Absorption Performance. *Journal of Alloys and Composites*, **443**, 717-724.
- [25] Bin, Z., Jun, W., Wang, J., *et al.* (2017) Coprecipitation Synthesis of Hollow Poly (Acrylonitrile) Microspheres @ CoFe_2O_4 with Graphene as Lightweight Microwave Absorber. *Journal of Materials Science: Materials in Electro*, **28**, 3337-3348. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5927-x>
- [26] Liu, P., Ying, H. and Xiang, Z. (2015) Preparation and Excellent Microwave Absorption Properties of Ferromagnetic Graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ CoFe_2O_4 Nanocomposites. *Powder Technology*, **357**, 112-117.
- [27] Yan, W., Wu, X., Zhang, W., *et al.* (2015) Facile Synthesis of Ni/PANI/RGO Composites and Their Excellent Electromagnetic Wave Absorption Properties. *Synthetic Metals*, **210**, 165-170. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.09.022>
- [28] Yan, Z., Wu, X., Zhang, W., *et al.* (2017) Synthesis of Ferromagnetic Sandwich FeCo @graphene@PPy and Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **443**, 358-365. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.063>
- [29] Zhang, B., Wang, J., Peng, W., *et al.* (2016) Microwave Absorption Properties of Lightweight Absorber Based on $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ -Coated Poly(acrylonitrile)microspheres and Reduced Graphene Oxide Composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **413**, 81-88.
- [30] Zhang, K., Gao, X., Qian, Z., *et al.* (2017) Synthesis Characterization and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Asphalt Carbon Coated Graphene/Magnetic NiFe_2O_4 Modified Multi-Wall Carbon Nanotube Composites. *Journal of Alloys and Compounds*, **721**, 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.013>
- [31] Wang, L., Huang, Y., Li, C., *et al.* (2015) Hierarchical Composites of Polyaniline Nanorod Arrays Covalently-Grafted

- on the Surfaces of Graphene@Fe₃O₄@C with High Microwave Absorption Performance. *Composites Science and Technology*, **108**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.12.011>
- [32] Zhao, J., Pei, S., Gao, L., *et al.* (2010) Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*, **4**, 5245-5252. <https://doi.org/10.1021/nn1015506>
- [33] Bhattacharya, P., Dhibar, S., Kundu, M.K., *et al.* (2015) Graphene and MWCNT Based Bi-Functional Polymer Nanocomposites with Enhanced Microwave Absorption and Super Capacitor Property. *Materials Research Bulletin*, **66**, 200-212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.040>
- [34] Wang, L., Huang, Y., Li, C., *et al.* (2015) Hierarchical Graphene@Fe₃O₄ Nanocluster@Carbon@MnO₂ Nanosheet Array Composites: Synthesis and Microwave Absorption Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, **17**, 5878-5886. <https://doi.org/10.1039/C4CP05556J>
- [35] Liu, P., Huang, Y. and Sun, X. (2013) Excellent Electromagnetic Absorption Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Reduced Graphene Oxide-Co₃O₄ Composites Prepared by a Hydrothermal Method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 11236-12355. <https://doi.org/10.1021/am404561c>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org