

## 超蓬松掺杂石墨烯气凝胶复合材料的制备及其吸波性能

任培永 陈森 赵科 高晓平

### Preparation and microwave absorption properties of ultra-fluffy doped graphene aerogel composites

REN Peiyong, CHEN Miao, ZHAO Ke, GAO Xiaoping

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240024.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能

Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 39–50 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.002>

#### 基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能

Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures

复合材料学报. 2020, 37(9): 2137–2143 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001>

#### 铁氧体及其复合吸波材料的研究进展

Research progress of ferrite and its composite absorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(11): 2684–2699 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002>

#### 空心粉煤灰对铁氧体-炭黑/水泥基复合材料吸波性能的影响

Effects of hollow fly ash on microwave absorbing properties of ferrite-carbon black/cement based composites

复合材料学报. 2017, 34(6): 1381–1387 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170121.002>

#### 增强改性SiO<sub>2</sub>气凝胶复合材料的研究进展

Research progress of reinforced SiO<sub>2</sub> aerogel composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2674–2683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200615.001>

#### FeOOH-Ni(OH)<sub>2</sub>复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)<sub>2</sub> composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1944–1950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

# 超蓬松掺杂石墨烯气凝胶复合材料的制备及其吸波性能



分享本文

任培永, 陈淼, 赵科, 高晓平\*

(内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 呼和浩特 010080)

**摘要:** 伴随着智能通信的迅猛发展, 信息传输带来的电磁辐射问题愈发严峻, 传统吸波材料存在衰减能力差、阻抗匹配难以调节等缺点, 已不能满足实际应用。本文基于电磁损耗理论、多组分协同损耗和三维多孔气凝胶构筑的设计策略, 应用水热合成法制备石墨烯气凝胶 (GA), 在溶剂热反应中添加由  $\text{MnO}_2$  包覆的镍锌铁氧体 ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ ) 微球, 与石墨烯介电材料复合, 制备超蓬松磁掺杂石墨烯基复合气凝胶 ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{GA}$ ) 粉体。实验测试了复合气凝胶的吸波特性, 分析了热处理温度和磁掺杂量对复合气凝胶吸波性能的影响机制及规律。结果可知, 热处理温度为  $300^\circ\text{C}$ 、镍锌铁氧体掺杂量为 15wt% 时, 复合气凝胶吸波效果最优。其匹配厚度为 2.9 mm 时, 在频率为 8.72 GHz 处, 最小反射损耗 ( $\text{RL}_{\min}$ ) 达到了  $-47.27$  dB, 有效吸收带宽 (EAB) 为 3.2 GHz, 覆盖了 X 波段的大部分, 且填料负载率仅为 10wt%。本研究解决了材料阻抗匹配性差的问题, 优化了吸波材料的介电损耗和磁损耗能力, 满足了对吸波材料“薄、轻、宽、强”的应用要求。

**关键词:** 复合材料; 镍锌铁氧体; 石墨烯气凝胶; 核壳结构; 吸波性能

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5375-14

## Preparation and microwave absorption properties of ultra-fluffy doped graphene aerogel composites

REN Peiyong, CHEN Miao, ZHAO Ke, GAO Xiaoping\*

(College of Light Industry and Textiles, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China)

**Abstract:** With the rapid advancement of intelligent communication, the issue of electromagnetic radiation caused by information transmission is becoming increasingly severe. However, traditional microwave absorption materials have limitations such as poor attenuation ability and difficulties in impedance matching, which no longer meet practical applications. In this paper, graphene aerogel (GA) was prepared by hydrothermal synthesis based on the theory of electromagnetic loss, the design strategy of multi-component synergistic loss and the construction of three-dimensional porous aerogel. To enhance its properties, we incorporated  $\text{MnO}_2$ -coated Ni-Zn ferrite ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ ) microspheres with graphene dielectric material to prepare ultra-fluffy magnetically doped graphene-based composite aerogel ( $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@ \text{MnO}_2/\text{GA}$ ) powders. The impact of heat treatment temperature and magnetic doping on the wave absorption capability of the composite aerogel was analyzed. Our results demonstrate that at a heat treatment temperature of  $300^\circ\text{C}$  and a nickel-zinc ferrite doping amount of 15wt%, the composite aerogel exhibits optimal absorption performance. At a matching thickness of 2.9 mm, it achieves a minimum reflection loss ( $\text{RL}_{\min}$ )

收稿日期: 2023-12-04; 修回日期: 2024-01-02; 录用日期: 2024-01-12; 网络首发时间: 2024-01-25 14:17:29

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240024.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (12362012; 51765051); 内蒙古自然科学基金 (2017MS0102); 内蒙古科技计划项目 (2020GG0282); 内蒙古高等学校支持科技领军人才和创新团队建设 (JY20230103)

National Natural Science Foundation of China (12362012; 51765051); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2017MS0102); Inner Mongolia Science and Technology Program Fund (2020GG0282); Institutions of Higher Education of Inner Mongolia (JY20230103)

通信作者: 高晓平, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能纺织品与风电叶片用复合材料 E-mail: [gaoxp@imut.edu.cn](mailto:gaoxp@imut.edu.cn)

引用格式: 任培永, 陈淼, 赵科, 等. 超蓬松掺杂石墨烯气凝胶复合材料的制备及其吸波性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5375-5388.

REN Peiyong, CHEN Miao, ZHAO Ke, et al. Preparation and microwave absorption properties of ultra-fluffy doped graphene aerogel composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5375-5388(in Chinese).

value of  $-47.27$  dB at a frequency of  $8.72$  GHz, providing an effective absorption bandwidth (EAB) spanning  $3.2$  GHz covering most X-band frequencies while maintaining only a packing load rate of  $10\text{wt}\%$ . The problem of poor material impedance matching is solved, the dielectric loss and magnetic loss capacity of the absorbing materials are optimized. The application requirements of the wave absorbing material for "thin, light, wide and strong" are met.

**Keywords:** composites; Ni-Zn ferrite; graphene aerogel; core-shell structure; absorption properties

移动通讯技术的迅猛发展,使得我们生活越来越便利的同时,也造成了空间电磁辐射的大量增加<sup>[1]</sup>。电磁辐射不仅给人的身体健康造成危害,还会影响精密仪器的运行,已经逐渐成为继噪音、大气和水污染之后的第四大污染源,由此对电磁屏蔽材料的性能提出了更高应用要求<sup>[2]</sup>。传统电磁屏蔽材料以导电材料为主,因为阻抗不匹配,容易造成二次污染<sup>[3]</sup>,所以新型电磁屏蔽材料应以吸波为主,彻底解决电磁污染问题。但是传统吸波材料同样存在质量大、阻抗难匹配、稳定性差、吸收宽带窄等问题<sup>[4]</sup>,已无法满足当前的吸波性能需求,开发“薄、轻、宽、强”的新型复合吸波材料已成为当前研究热点<sup>[5]</sup>。因石墨烯具有优异的导电性、高比表面积、良好的力学性能致使其成为电磁波吸收领域的显性材料<sup>[6-7]</sup>。石墨烯特有的二维片层结构,赋予了材料快速传输电子能力,片层之间的互相排列使得应用较少石墨烯就可以起到有效的吸收作用。另外良好的化学稳定性,保证了石墨烯吸波材料在复杂环境下的性能稳定性。特别是石墨烯气凝胶,它是一种三维网络结构的多孔材料,因其具有超低密度、高导电性、大比表面积的优点,可以引发电导损耗、多种极化损耗,在吸波领域具有很大发展潜力<sup>[8-9]</sup>。

国内外学者设计研究了多种石墨烯基复合吸波材料,优化各组分的吸波性能。叶喜葱等<sup>[10]</sup>以聚乳酸(PLA)为基体,FeSiAl、MoS<sub>2</sub>和石墨烯(GN)为填料,通过球磨和熔融挤出两步法制备了FeSiAl-MoS<sub>2</sub>-GN/PLA复合材料。研究表明,当石墨烯含量为 $5\text{wt}\%$ 时,材料的吸波性能最佳,在厚度为 $1.7$  mm时最小反射损耗( $RL_{\min}$ )为 $-27.90$  dB,在厚度为 $1.9$  mm时有效吸收带宽(EAB)为 $4.96$  GHz。赵蓓鸳等<sup>[11]</sup>采用酞菁铁(FePc)粉体和石墨烯(G)共研磨热压法制备了G/FePc复合材料,研究了G对FePc吸波性能的影响。结果表明,当G添加量为 $5\text{wt}\%$ 时,G/FePc复合材料在 $3.5$  mm厚度下 $RL_{\min}$ 达到 $-30.50$  dB,EAB为 $1.38$  GHz,具有较好吸波性能。Li等<sup>[12]</sup>通过冷冻干燥与静电纺丝相配合的技术合成了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene@氧化石墨烯(GO)杂化气凝胶微球。受益于大量Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene与

GO的介电异质界面,有效强化了其界面极化损耗,改善了阻抗匹配。在 $14.2$  GHz,厚度仅为 $1.2$  mm时的反射损耗就达到 $-49.1$  dB。Zhu等<sup>[13]</sup>通过高效液相色谱法制备氧化石墨烯气凝胶,此类气凝胶呈现出面面堆叠的结构,在密度 $\rho=3.7$  mg·cm<sup>-3</sup>、高度 $1$  mm时,电磁屏蔽效能可达到 $64.1$  dB,比电磁屏蔽效能达到 $173\,243$  dB·cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。同时,石墨烯气凝胶具有优异的环境适应性,在机械形变、极端温度和水下等环境中均可保持性能稳定。

根据国内外学者的研究可知,虽然石墨烯及其衍生产品具有良好的电磁波吸收特性,但结合实际应用还存在以下问题:(1)石墨烯作为吸波材料吸波能力有限、作用频带窄、阻抗匹配难调节,并且石墨烯片层之间极易相互堆叠,造成在基体中团聚的缺点;(2)制备石墨烯气凝胶材料通常为块状固体,直接研磨成粉会破坏气凝胶的空间结构,限制了气凝胶在涂层方面的应用;(3)在掺杂型复合气凝胶的制备中,对磁性掺杂金属未做保护,在复杂的应用环境中磁性金属易发生还原氧化反应而被破坏,降低吸波性能<sup>[14]</sup>。

本文以氧化石墨烯(GO)、超细镍锌铁氧体粉末(NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)为原材料,采用水热法在NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面生长多级纳米结构MnO<sub>2</sub>壳层,制得核壳式NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>复合微球。通过水热自组装、冷冻干燥和高温热处理,使NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>复合微球稳定附着在石墨烯气凝胶上,制备出三维多孔结构且电磁协同、阻抗系数可调控的石墨烯基复合气凝胶(NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA)粉体。将介电材料与磁性材料相结合,制得复合吸波材料,两类材料在性能上取长补短,产生电磁协同效应,既提升了材料的阻抗匹配性,又优化了各组分的吸波效能。所制备的石墨烯基复合气凝胶粉末在保留了气凝胶三维网状结构的同时,大大降低了气凝胶的空间尺寸,赋予材料更多的应用场景,并且解决了石墨烯片层之间易团聚的缺点。实验研究了粉体的微观结构、物相组成、吸波效果,揭示材料电磁损耗机制,实现了低反射、高吸收的目的,从而为制备出轻质高效的吸波复合材料提供理论和实践指导。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 上海卜微应用材料技术有限公司, 粒径 1 μm 左右; GO, 苏州碳丰石墨烯科技有限公司, 分析纯单层 GO, 厚度约 1 nm, 片层直径 0.2~10 μm; KMnO<sub>4</sub>, 德国拜威生物科技有限公司, 纯度 99%; 浓 HCl, 天津市风船化学试剂科技有限公司, 浓度 36%~38%。

1.2 试样制备

采用水热法制备核壳式 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 复合微球, 首先通过搅拌、超声将 150 mg 的 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末均匀分散在 40 mL 的去离子水中; 然后依次加入 300 mg 的 KMnO<sub>4</sub>、0.5 mL 的浓盐酸, 搅拌 30 min, 所得溶液转移至 50 mL 水热反应釜内胆中; 在烘箱内 120℃ 下反应 6 h, 待自然冷却后, 用无水乙醇将残余酸和杂质离心洗涤干净;

最后在 80℃ 下真空干燥 10 h, 通过磁铁收集产物。

通过水热还原组装法和冷冻干燥制备 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 复合气凝胶粉体, 首先通过搅拌、超声使 170 mg 的 GO 均匀分散在 35 mL 的去离子水中, 添加一定量 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球, 机械搅拌 30 min, 使 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球均匀分散在溶液中; 然后将所得溶液转移到 50 mL 水热反应釜内胆中, 在烘箱内 180℃ 下加热 8 h, 得到的石墨烯水凝胶, 经氨水浸泡 12 h, 冷冻 12 h 后, 使用破碎机 (SMF01, 苏泊尔) 将其打碎成冰粉; 再使用冷冻干燥机 (LGJ-2A, 四环福瑞科技发展有限公司) 冷冻干燥 12 h 得到超蓬松 GA 粉体, 最后将所制备的 GA 粉末在管式炉 (SX-G05123K, 天津中环实验电炉有限公司) 内, 真空环境下热还原处理 1 h, 升温速率 5℃/min, 制备过程如图 1 所示。

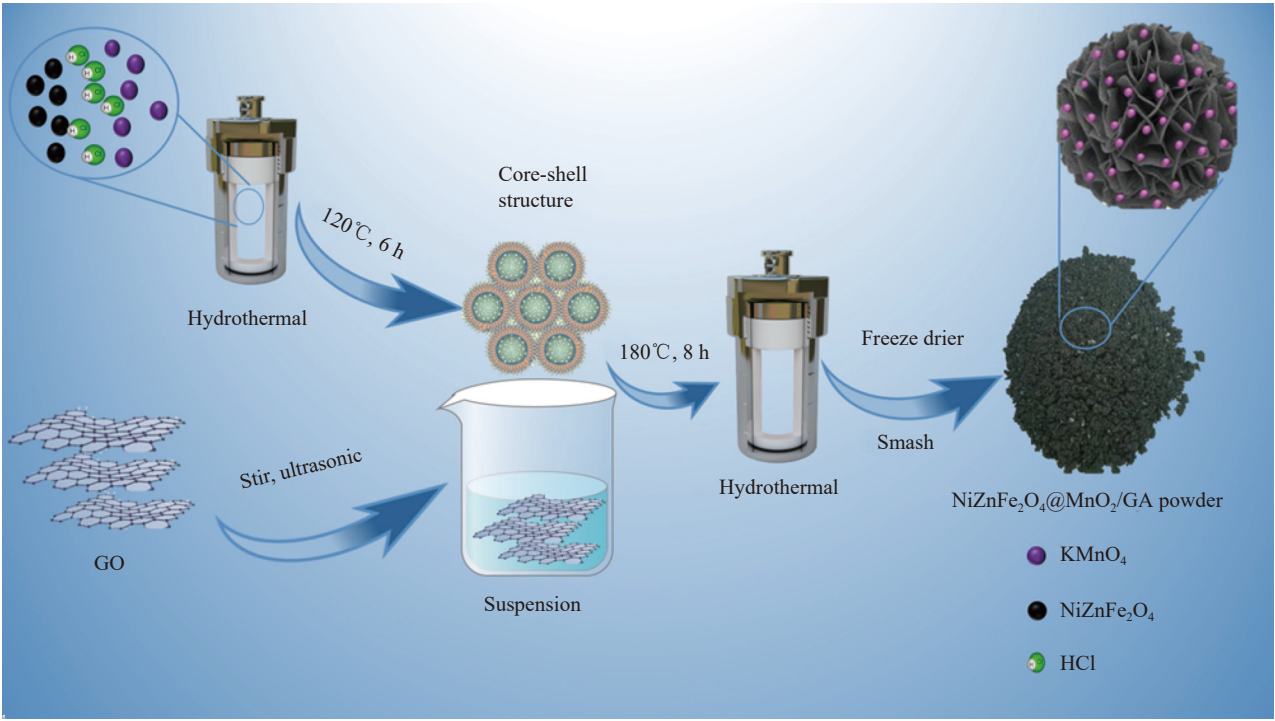


图 1 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/石墨烯气凝胶 (GA) 复合气凝胶粉体制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/graphene aerogel (GA) composite aerogel powder

1.3 测试表征

(1) 微观形貌表征：通过扫描电子显微镜 (SEM, 捷克 TESCAN MIRA LMS), 分析样品表面的形态、结构特征; 应用透射电子显微镜 (TEM, 美国 FEI Talos F200x) 分析粉末材料的形貌结构、颗粒度, 并借助 EDS 能谱仪对样品组成元素定性

分析。

(2) 物相表征：X 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku SmartLab SE), 扫描范围 5°~90°, 扫描速度 5°/min, 通过样品的 X 射线衍射图谱与 PDF 标准卡片对比, 分析样品的物相组成和晶体结构; X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Scientific K-



Alpha), 对材料表面进行定性、定量和结构鉴定; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet iS 10), 根据谱带频率的位置、强度、形状推断材料中存在的基团或化学键, 从而进行分子结构和化学组成分析; 拉曼光谱仪 (Raman, 法国 LabRam HR Evolution, 波长  $\lambda=532\text{ nm}$ ) 对物质进行定性、鉴别晶型, 分析物质的无序性以及缺陷改变。

(3) 吸波性能表征: 将样品与石蜡按照 1:9 的质量比进行混合, 借助模具热压成厚度为 2 mm 左右的圆环, 然后, 将压制好的圆环安装在同轴夹具上, 使用矢量网络分析仪 (VNA, 美国 HP8720ES) 测试样品的复介电常数和复磁导率, 确定材料的吸波性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热还原石墨烯气凝胶的表征

#### 2.1.1 热处理对 GA 空间结构的影响

XPS、红外光谱和拉曼光谱测试表明, 热处理后 GA 分子中含氧官能团被消耗, 缺陷和褶皱被修复, 以  $\text{sp}^2$  杂化碳原子连接的单层二维蜂窝状晶格结构被恢复, 材料的结构变得相对完整和有序。

通过不同温度 (300、400 和 500℃) 热处理 GA 的 XPS 能谱图, 分析热处理后 GA 分子中含氧官能团的变化, 解释 GA 吸波性能改变的原因<sup>[15]</sup>。如图 2(a) 所示, 所有测试样品只含有 C1s (284.8 eV) 和 O1s (532 eV) 对应峰。GO 和不同温度热处理 GA 的碳氧原子分数比分别为 1.91、5.97、8.39、9.47、10.62, 随着热还原温度的增大, C/O 值稳步增加。结果表明在 GA 热还原过程中, 碳网上含氧基团和吸附水脱落挥发, 温度越高 GA 被还原的越彻底。

由 C1s 的精细谱分析, 即图 2(b)~2(f) 可知, GO 的 C1s 峰可以分成 4 个峰, 分别为 C—C (284.8 eV)、C—O (286.7 eV)、C=O (287.5 eV) 和 O=C—O (288.8 eV)<sup>[16-17]</sup>。可通过含氧键 (C—O、C—O—C 和 C=O) 与 C—C 键的峰面积百分比判断 GA 的还原程度。不同温度热处理 GA 的 C—C 键的比例分别为 48.12%、50.47%、53.90% 和 48.62%, 表明 GA 中含氧官能团含量随热处理温度的增加而减少, 但过高的温度会破坏 C—C。GO 中的氧原子会引入大量的缺陷和褶皱, 含氧极性基团破坏了石墨烯层内的大  $\Pi$  键, 削弱了层间较强的范德华力, 从而降低了材料导电性<sup>[18]</sup>。实验表明随着热还原

温度增大, 含氧基团随之不断减少,  $\text{sp}^2$  杂化碳原子的百分比随之变大, 石墨烯片层中部分大  $\Pi$  键得到恢复, 载流子浓度变大, 材料的电导损耗能力得到提升。由此可知, 随着热还原温度的增大, GA 吸波性能得到一定程度改善。

GO 和不同热还原温度下 GA 的红外图谱如图 3(a) 所示, 由图可知, GO 在  $3\ 380\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 230\text{ cm}^{-1}$  处分别为 OH 的伸缩振动峰和 C—OH 的弯曲振动吸收峰;  $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 730\text{ cm}^{-1}$  处分别对应 GO 中类苯环结构上的 C=C 的伸缩振动峰和 C=O 伸缩振动特征峰;  $1\ 050\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O—C 的振动吸收峰<sup>[19-20]</sup>。从图 3(a) 可以观察到 GA 经热处理后, OH 的伸缩振动峰基本消失, 同样的 C=O、C—OH 的峰强度都有明显减弱, 这意味着在热还原处理之后含氧键的含量明显减小。另外与 GO 位于  $1\ 620\text{ cm}^{-1}$  处 C=C 的伸缩振动峰相比, 热还原后 GA 的振动峰发生了蓝移 ( $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ ), 这是由张力效应引起的。经热还原处理后, 碳网上的含氧基团被消耗, 类苯环结构得到恢复, 碳环环内双键削弱, 伸缩振动频率降低, 发生蓝移。

图 3(b) 是 GO 和不同热还原温度下 GA 的拉曼光谱图, 基于石墨烯中缺陷密度判断 GA 空间结构的变化, 分析热处理对 GA 吸波性能的影响。G 峰和 D 峰出现在  $1\ 580\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 350\text{ cm}^{-1}$  处, D 峰是石墨烯材料的无序振动峰, 用于表征石墨烯材料中的结构缺陷或边缘缺陷<sup>[21-22]</sup>。可以通过 D 峰与 G 峰的面积比 ( $I_D/I_G$ ) 判断碳材料的缺陷和有序程度,  $I_D/I_G$  值越低, 说明碳材料的结构相对完整和有序, 石墨化程度越高, 其导电性越好<sup>[23]</sup>。从图 3(b) 可以看出, GO 和不同温度热处理后 GA 的  $I_D/I_G$  值, 呈现出明显的随热还原温度的增大而减小的趋势。这一结果表明, 热还原处理可以使 GA 片层上结构缺陷减少, 增大氧化还原石墨烯的石墨化程度, 从而提高其导电性能, 另外结构缺陷的减少同样也会减弱 GA 的极化弛豫。拉曼光谱的测试结果与上文讨论的 XPS、红外光谱测试结果一致。

#### 2.1.2 热处理对 GA 吸波性能的影响

通过测试热处理前后 GA 的反射损耗, 反映出热处理对 GA 吸波性能的影响。与未经热还原处理的 GA 相比, GA-300℃ 和 GA-400℃ 的吸波性能得到了大幅度改善, 但 GA-500℃ 吸波性能明显下降。随着热还原温度的增大, GA 吸波性能出

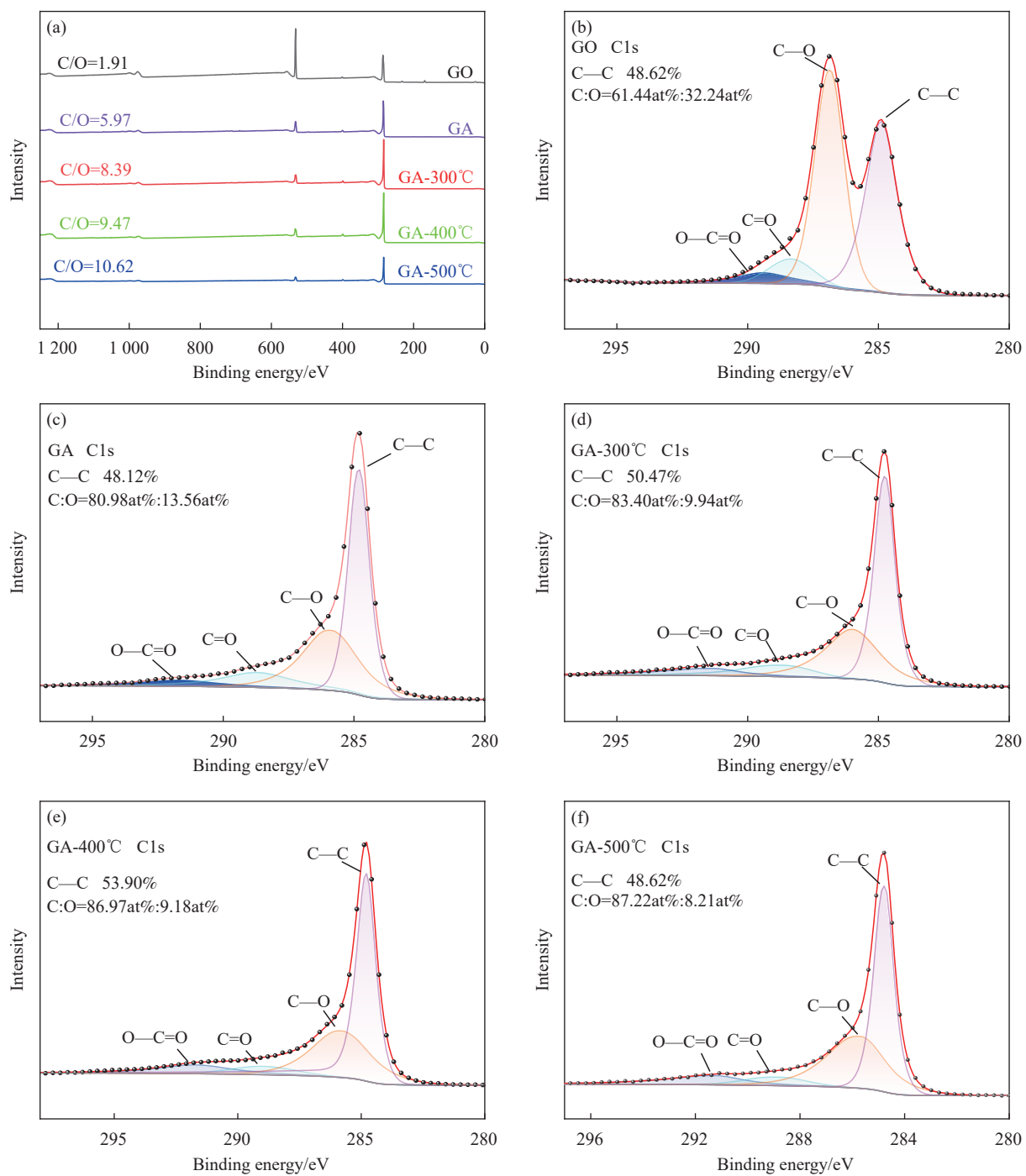


图2 (a) XPS全谱图; GO (b)、GA (c)、GA-300℃ (d)、GA-400℃ (e)、GA-500℃ (f)的C1s图谱

Fig. 2 (a) XPS full spectra; XPS survey curves of C1s of GO (b), GA (c), GA-300℃ (d), GA-400℃ (e), and GA-500℃ (f)

现先增加后降低的趋势，如图4所示。

热还原反应可以减少氧化石墨烯极性含氧基团，促进石墨结构的重新构造，使原本扭曲的结构变得平整，增加了石墨烯的共轭，提升电子离域程度，最终提高材料电导损耗，因此在热还原初期GA的吸波性能有所提升。但随着温度的提高，GA的导电性能进一步提升，介电参数增大，

破坏了GA的阻抗匹配；另外随着温度的提高，GA中极性官能团和缺陷大大减少，直接影响了电偶极子的产生，影响了偶极极化和缺陷诱导极化的产生，降低了材料的极化弛豫损耗<sup>[24]</sup>，因此GA的吸波性能开始降低。通过对GA热还原温度的探索发现，在温度为400℃时，GA的吸波性能相对良好，在热处理之后未出现坍塌、强度明显

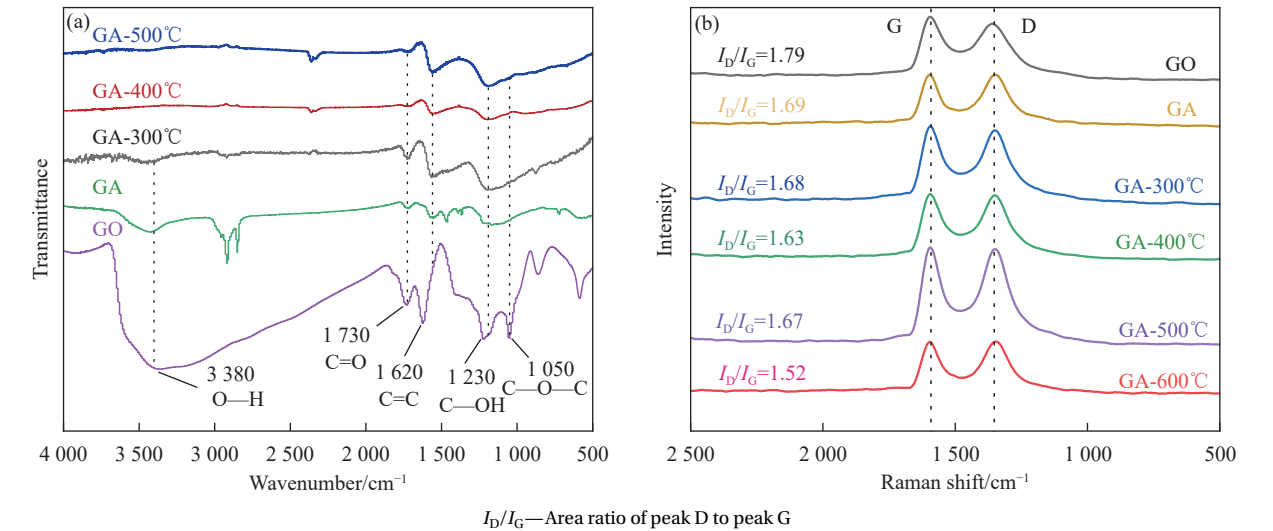


图 3 GO 与不同热还原温度下 GA 的红外图谱 (a) 和拉曼图谱 (b)

Fig. 3 IR spectra (a) and Raman spectra (b) of GO and GA at different thermal reduction temperatures

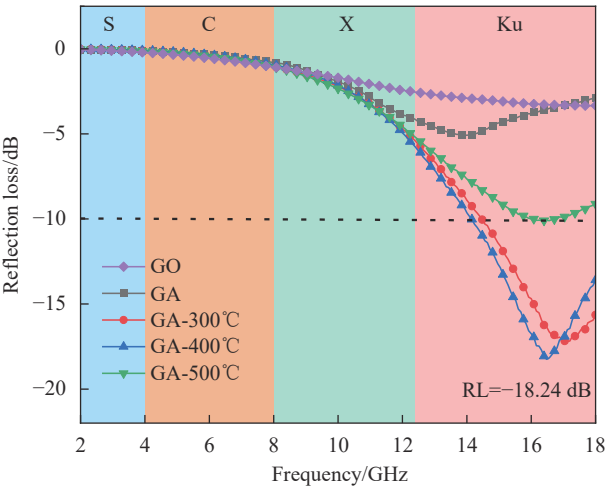


图 4 GO 与不同热还原温度下 GA 的最优反射损耗 (RL)

Fig. 4 Optimal reflection loss (RL) of GO and GA at different thermal reduction temperatures

变低的现象。

2.2 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料的吸波性能

2.2.1 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 的微观形貌表征

通过扫描电子显微镜，得到 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 表面形态和结构特征，分析镍锌铁氧体微球与气凝胶的结合和分布情况，据此来确定较为合适的镍锌铁氧体微球掺杂浓度，结果如图 5 所示。

从图 5(a) 和图 5(b) 可以看出，在 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的掺杂浓度较低时，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球依附在石墨烯片层上且微球之间相互独立。从图 5(c) 和图 5(d) 可以看出，当 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的掺杂浓度增加到 25wt% 时，气凝胶的褶皱处包附较多 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球且

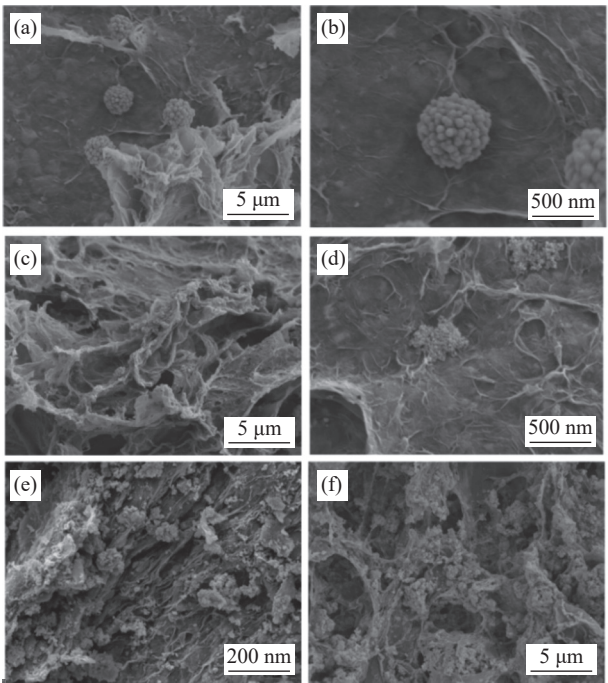


图 5 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合气凝胶 SEM 图像: ((a), (b)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-15wt%; ((c), (d)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-25wt%; (e) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-35wt%; (f) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-45wt%

Fig. 5 SEM images of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA composite aerogel: ((a), (b)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-15wt%; ((c), (d)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-25wt%; (e) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-35wt%; (f) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA-45wt%

NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球出现团聚现象。如图 5(e) 所示，当 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的掺杂浓度增加到 35wt% 时，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球大量团聚在气凝胶层与层之间的褶皱处。如图 5(f) 所示，当 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的浓度增加到 45wt% 时，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球充斥在整个气凝胶结构内，破坏了气凝胶结构，气凝胶力学性能

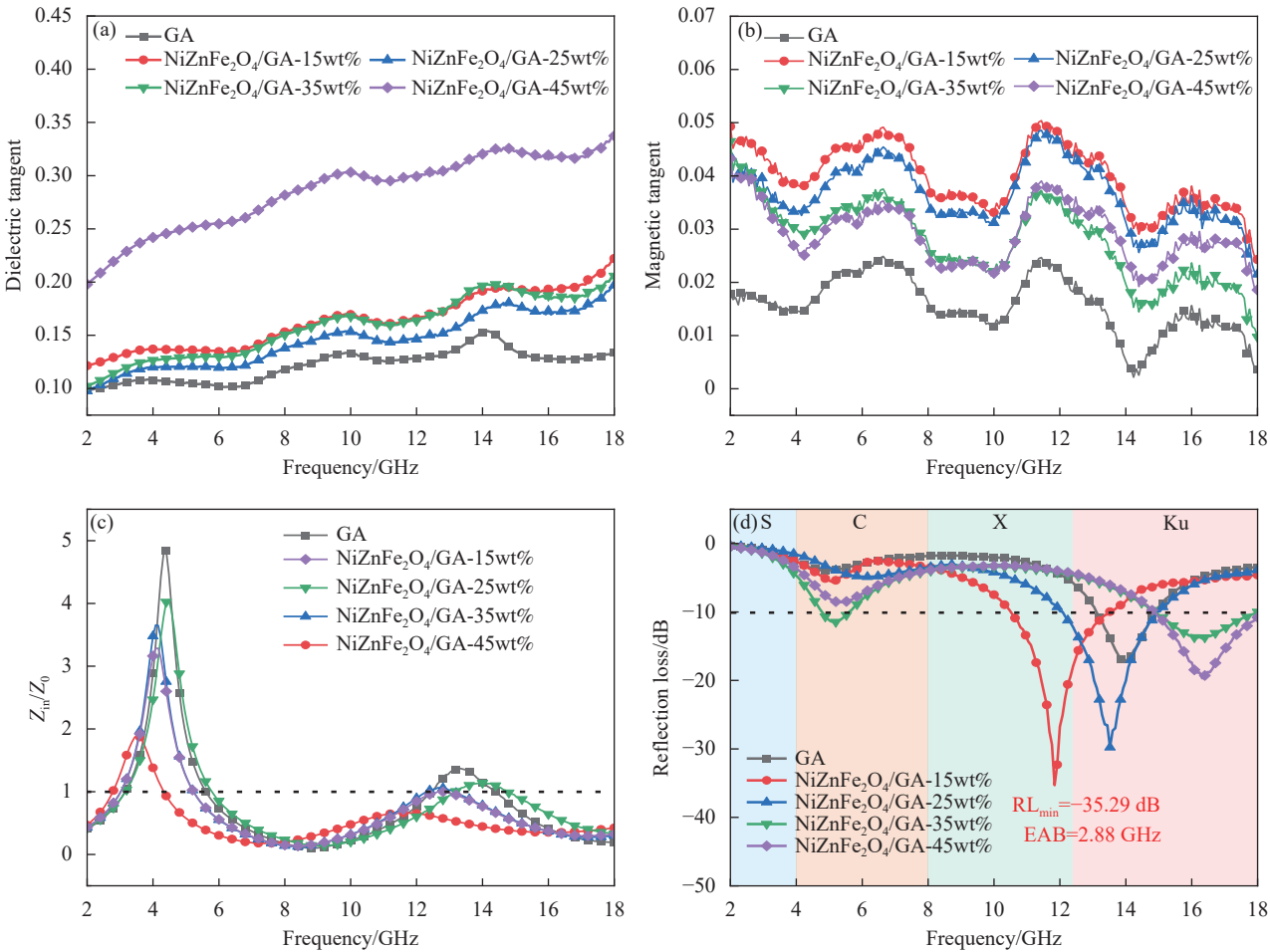
大大降低，变得松散易碎。

2.2.2 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 吸波性能

镍锌铁氧体掺杂量的改变影响材料的电磁参数，从而影响复合气凝胶的吸波性能。表征材料吸波性能的参数主要有：复介电常数  $\epsilon_r$ 、复磁导率  $\mu_r$ 、介电损耗角正切  $\tan\delta_\epsilon$  和磁损耗角正切  $\tan\delta_\mu$ 。介电损耗角正切  $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$  ( $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  分别是介电常数的实部和虚部)，可以用来表征材料电损耗的能力， $\tan\delta_\epsilon$  越大，介电损耗能力越强。磁损耗角正切  $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$  ( $\mu'$ 、 $\mu''$  分别是磁导率的实部和虚部)，可以用来表征材料磁损耗的能力， $\tan\delta_\mu$  越大，磁损耗能力越强<sup>[25]</sup>。吸波材料与空间的阻抗匹配性可由  $Z$  表示： $Z = Z_{in}/Z_0$ ，当  $Z=1$  时，代表吸波材料的阻抗  $Z_{in}$  与自由空间的阻抗  $Z_0$  接近，此时材料的阻抗匹配性达到最优<sup>[26]</sup>。图 6 为不同掺杂比复合气凝胶的电磁参数、阻抗系数、

反射损耗曲线图，由此可确定最为合理的镍锌铁氧体掺杂比。

由图 6(a)、图 6(b) 可知，未经掺杂的 GA 的  $\tan\delta_\epsilon$  值和  $\tan\delta_\mu$  值最低，说明掺杂 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后，复合气凝胶的介电损耗能力和磁损耗能力都得到了一定程度的提升，有效提高了气凝胶的综合损耗能力，对改善材料吸波性能是有利的。这是由于镍锌铁氧体的大量加入破坏了石墨烯气凝胶的基本结构，引起缺陷种类大量增加，电偶极子含量增加，引起偶极极化增强。另外镍锌铁氧体微球与石墨烯存在较大电导率差异，两者结合的非均质界面会产生大量界面极化，从而获得较强介电损耗能力。2~18 GHz 频率范围内的磁损耗机制主要为涡流损耗和共振损耗。如果材料的磁损耗由涡流损耗引起的，则频率越高，材料电阻越小，涡流损耗越大<sup>[27]</sup>。图 6(b) 中， $\tan\delta_\mu$  值在低



EAB—Effective absorption bandwidth;  $RL_{min}$ —Minimum reflection loss

图 6 GA 及 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合气凝胶的吸波性能: (a) 介电损耗因子  $\tan\delta_\epsilon$ ; (b) 磁损耗因子  $\tan\delta_\mu$ ; (c) 阻抗匹配系数  $Z_{in}/Z_0$ ; (d) 反射损耗

Fig. 6 Absorption properties of GA and NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA: (a) Dielectric loss factor  $\tan\delta_\epsilon$ ; (b) Magnetic loss factor  $\tan\delta_\mu$ ; (c) Impedance matching coefficient  $Z_{in}/Z_0$ ; (d) Reflection loss



频区和高频都出现了明显的上下波动，说明材料的磁损耗由涡流损耗、共振损耗共同影响。另外在整个频率范围内，样品的  $\tan\delta_\epsilon$  值明显大于  $\tan\delta_\mu$  值，这说明复合材料主要以介电损耗为主，磁损耗为辅。

考虑到涂层材料的实际应用问题，本文截取匹配厚度为 2 mm 时，复合气凝胶的阻抗匹配系数和反射损耗效果来进行吸波性能的评价。如图 6(c) 所示，未经掺杂的 GA 的阻抗匹配系数出现了较大的波动，且经  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  掺杂后的复合气凝胶的阻抗匹配系数在整个测试频率区间都更加贴近于 1。说明经  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  掺杂后的复合气凝胶阻抗匹配有所改善，电磁波更易进入材料内部，有利于吸波性能的提升。由图 6(d) 可知，当  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  掺杂浓度为 15wt% 时，材料阻抗匹配与电磁损耗能力达到均衡，取得相对较为优异的吸波效果。综合电镜结果和吸波性能来看，当  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  的掺杂比为 15wt% 时，复合气凝胶取得较为良好的综合性能。

2.3  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2/\text{GA}$  复合材料吸波性能

2.3.1  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2/\text{GA}$  的热还原分析

考虑到镍锌铁氧体为金属氧化物而碳具有较强还原性，在复合气凝胶的热还原过程中，碳与镍锌铁氧体会发生氧化还原反应，生成 Ni、Zn、Fe 金属单质和  $\text{CO}_2$  气体。从而破坏气凝胶中的磁性成分，破坏复合材料热稳定性、磁损耗能力和阻抗匹配，进而影响材料的吸波性能。本文采用在镍锌铁氧体微粒外包覆一层  $\text{MnO}_2$  的方法，制备  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2$  核壳结构，在热还原过程中

保护  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  不反应。通过 XRD 测试评价核壳结构的保护作用，结果如图 7 所示。

通过对其物相分析得出， $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  出现了 6 个衍射峰，分别位于  $30.1^\circ$ 、 $35.5^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $53.5^\circ$ 、 $57.1^\circ$  和  $62.7^\circ$ ，对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面的布拉格衍射，与标准卡片 PDF#18-8043 相匹配，表明尖晶石铁氧体相的存在。GA 在衍射角  $26^\circ$  左右有一个明显的宽衍射峰，对应石墨烯的 (111) 晶面，其他峰受  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  影响不容易被观察到，与石墨烯标准卡片 PDF#05-3780 相匹配。图 7(b) 为  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2/\text{GA}$  材料在不同温度下处理的 XRD 谱图。从中可以检测到  $\text{MnO}_2$  的存在，并且与  $\text{MnO}_2$  标准卡片 PDF#07-6430 相匹配，表明了水钠锰矿型  $\text{MnO}_2$  的形成。

从图 7(a) 中可以看出，XRD 图谱中出现了对应于金属 Fe 的衍射峰 ( $35.5^\circ$ )，并且其峰强随着热处理温度的增加而变强 (峰强由 359 变为 396，再到 525)。表明未经过包覆的  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  微球在热处理的过程中会被还原，并且温度越高还原程度越高。而图 7(b) 中所对应的衍射峰的强度未发生明显变化 (保持在 250 左右)，说明经  $\text{MnO}_2$  包覆的  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  微球在热处理过程中状态比较稳定，未与碳发生热还原反应，因此将  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  微球进行包覆处理是很有必要的。

2.3.2  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2$  的微观表征

应用透射电子显微镜和 EDS 能谱仪表征  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2$  复合微球的形貌、颗粒度，对元素组成进行定性分析，结果如图 8 所示。

图 8(a) 和图 8(b) 为  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2$  复合微

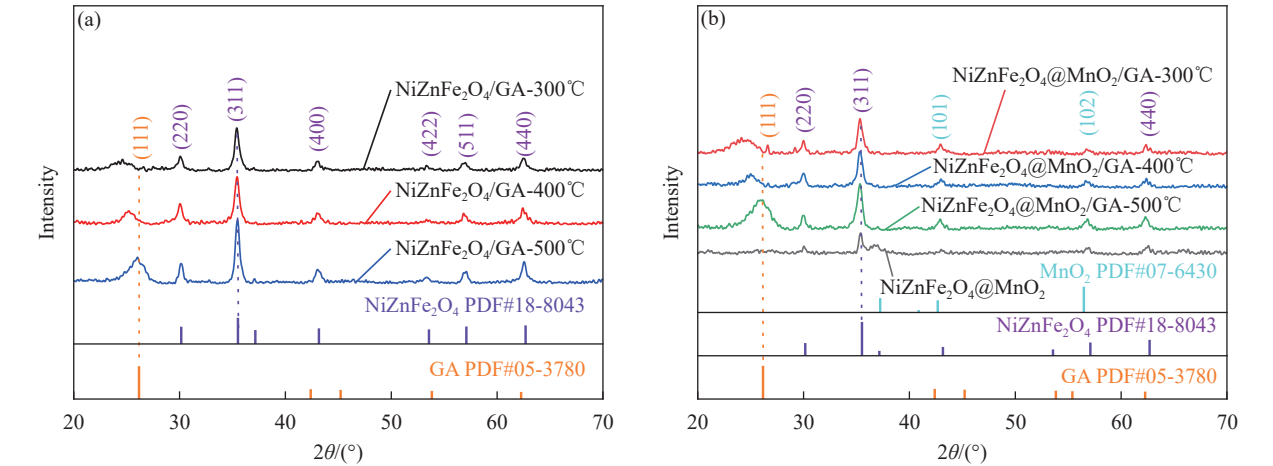


图 7 不同掺杂石墨烯气凝胶热处理的 XRD 图谱: (a)  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{GA}$ ; (b)  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2/\text{GA}$

Fig. 7 XRD patterns of different doped graphene aerogel heat treated: (a)  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4/\text{GA}$ ; (b)  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4\text{@MnO}_2/\text{GA}$

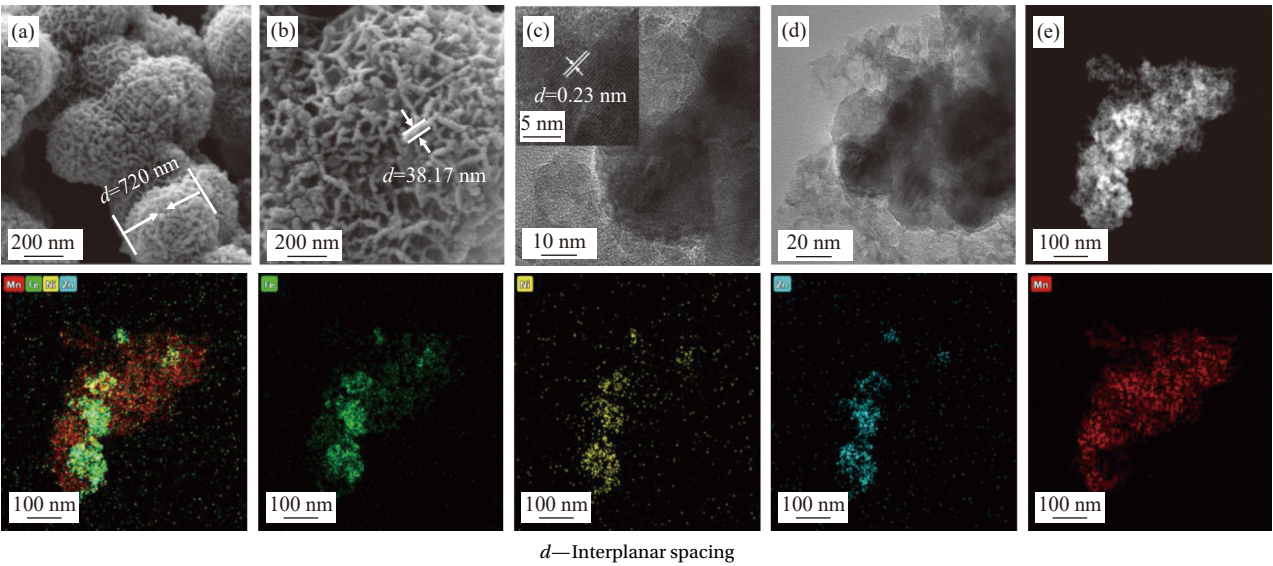


图 8 ((a), (b)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球的 SEM 图像; ((c), (d)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球的 TEM 图像; (e) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球的 EDS mapping 图  
Fig. 8 ((a), (b)) SEM images of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> microspheres; ((c), (d)) TEM images of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> microspheres; (e) EDS mapping analysis of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> microspheres

球的 SEM 图像。由图可知，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 复合微球平均直径约为 720 nm，颗粒比较均匀。微球表面粗糙，布满了短链状纳米晶颗粒。微球的外壳是由 MnO<sub>2</sub> 纳米棒自组装形成，且 MnO<sub>2</sub> 纳米棒的厚度约为 38.17 nm。图 8(c) 和图 8(d) 为 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 复合微球的 TEM 图像，可知，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 复合微球具有明显的核壳结构，图 8(c) 中晶面间距 0.23 nm，对应 MnO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面。图 8(e) 为 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 复合微球的 Mapping 图，可知，微球中 Ni、Zn、Fe 元素主要分布在微球核上，Mn 元素分布在壳层上，表明该核壳结构成型良好。

2.3.3 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 的吸波性能

(1) 电磁参数分析

通过测试 MnO<sub>2</sub> 包覆前后不同温度热处理复合气凝胶的电磁性能，得到 MnO<sub>2</sub> 包覆对复合气凝胶介电损耗和磁损耗的影响，如图 9 所示。

从图 9(a) 可知，在经过相同温度热处理后 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 的  $\epsilon'$  值大于 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 的  $\epsilon'$  值，源于未经 MnO<sub>2</sub> 包覆的 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，与碳发生热还原反应后生成的镍、锌、铁均为良导体，为 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 复合材料提供了大量自由电子，使得经同温度热处理后 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GA 的  $\epsilon'$  值略有增大，材料对电能存储能力增强。由图 9(a)、图 9(b) 可知，随着电磁频率增加，合成产物  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均呈现出下降趋势，表现出典型频率色散行为<sup>[28]</sup>，表

明材料的损耗能力主要与极化弛豫有关。GA 纳米片表面丰富的缺陷和残留的含氧基团加强了极化弛豫现象。根据  $\epsilon'' \approx 1/\pi\epsilon_0\rho f$  (其中， $\epsilon_0$  为静介电常数， $\rho$  为材料电阻率， $f$  为频率)， $\epsilon''$  越大，材料电阻越小<sup>[29]</sup>，表明核壳微球的加入增强了材料的导电性。MnO<sub>2</sub> 是性能良好的介电材料，受电磁波影响产生大量微电流，增强材料的电导损耗。还有在 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 核和 MnO<sub>2</sub> 壳的界面处，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 微球与 GA 片层之间由于介电性质不同界面的接触，导致界面极化的加强。复介电常数虚部  $\epsilon''$  代表了材料对电能的损耗效果，与介电损耗角正切值  $\tan\delta_\epsilon$  呈正相关。由图 9(c) 可知，受多种介电损耗机制影响，除 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-500℃ 外，各种处理后的材料介电损耗能力相差不多。NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-500℃ 之所以具有较强介电损耗能力，是因为高温处理带来良好的电导损耗和核壳结构带来良好的界面极化损耗的一个叠加效应。

从图 9(d)~9(f) 中可知，经 MnO<sub>2</sub> 包覆后 3 个试样的电磁性能变化规律基本重合，而未经 MnO<sub>2</sub> 包覆的 3 个的电磁性能变化规律差异较大。说明 MnO<sub>2</sub> 对 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 起到了很好的保护作用，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在不同温度热处理下都保持了稳定的磁性。磁损耗的损耗机制主要有涡流损耗、磁滞损耗和共振损耗<sup>[30]</sup>。同时，磁滞损耗在 2~18 GHz 微波范围内可忽略不计。如果材料的磁损耗由涡

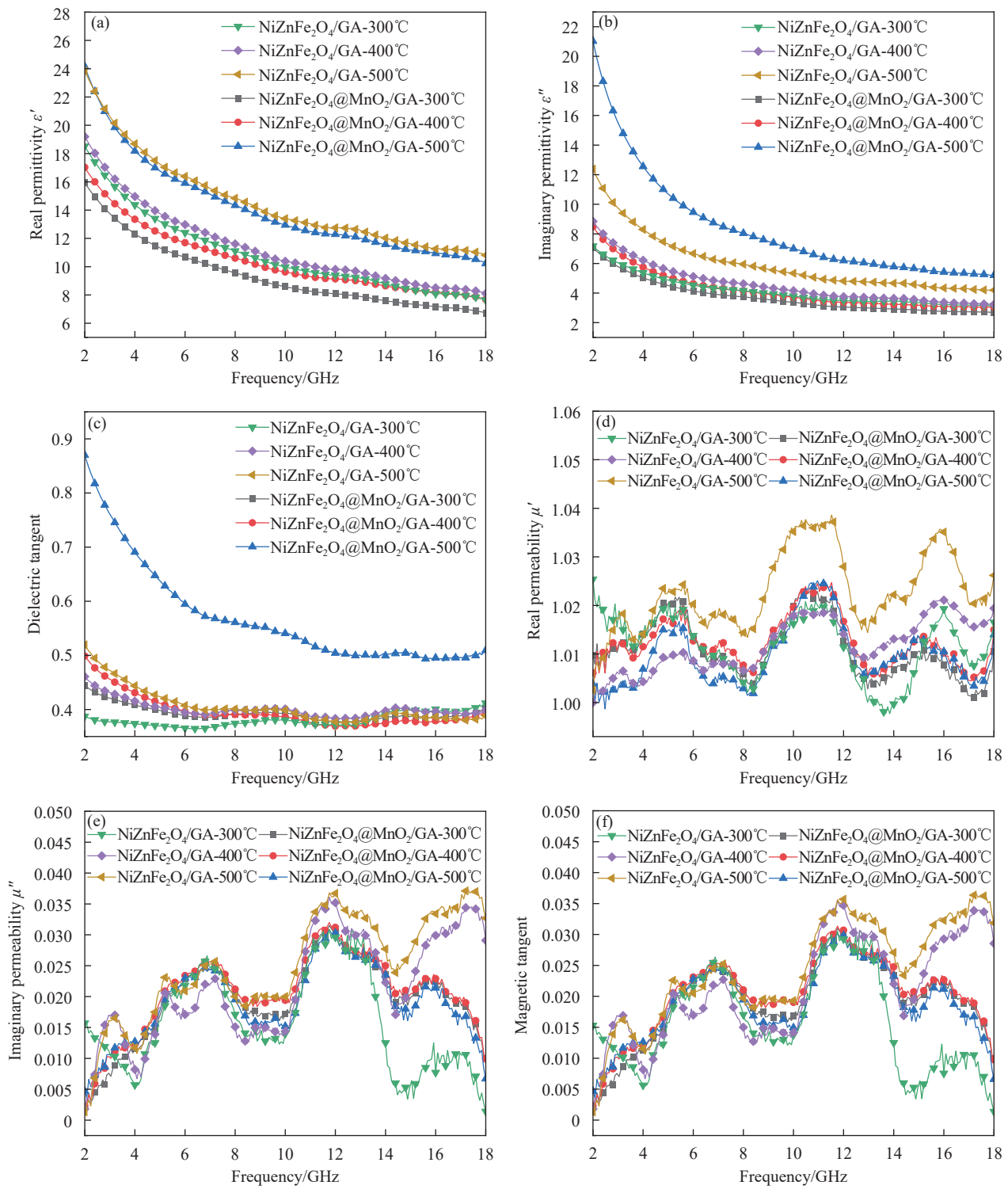


图9 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 复合材料电磁参数: (a) 介电常数实部; (b) 介电常数虚部; (c) 介电损耗角正切; (d) 磁导率实部; (e) 磁导率虚部; (f) 磁损耗角正切

Fig.9 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA composite electromagnetic parameters: (a) Real part of the permittivity; (b) Imaginary part of the permittivity; (c) Tangent of the dielectric loss angle; (d) Real part of the permeability; (e) Imaginary part of the permeability; (f) Tangent of the magnetic loss angle

流损耗引起, 则频率越高, 材料电阻越小, 涡流损耗越大。图 9(e) 中, 虚部 $\mu''$ 在低频区和高频区都出现了明显的上下波动, 说明材料的磁损耗主

要由涡流损耗、共振损耗共同影响。另外在整个测量频率范围内, 样品的  $\tan\delta_\epsilon$  值明显大于  $\tan\delta_\mu$  值, 这说明少量磁性组分的添加在优化复合气凝



胶的综合损耗能力，调控阻抗匹配性同时不会改变材料介电损耗主体性位置。

(2) 吸波效能分析

图 10 为复合气凝胶在 0~5.0 mm 的厚度范围和 2.0~18.0 GHz 的频率范围内的反射损耗曲线图。由图可知，当热处理温度为 300℃ 时，复合气凝胶的吸波性能最好。随着热处理温度的增加材料

吸波性能出现了不同程度的下降。

如图 10(d)~10(f) 所示，当厚度为 2.9 mm 时，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 在频率为 8.72 GHz 处体现出了最强的损耗能力，RL<sub>min</sub> 达到了 -47.27 dB，EAB 为 3.2 GHz (7.36~10.56 GHz) 覆盖了 X 波段的大部分。在厚度为 2.0 mm 时，材料最宽的 EAB 为 5.6 GHz (11.68~17.28 GHz) 几乎完全覆盖 Ku 波

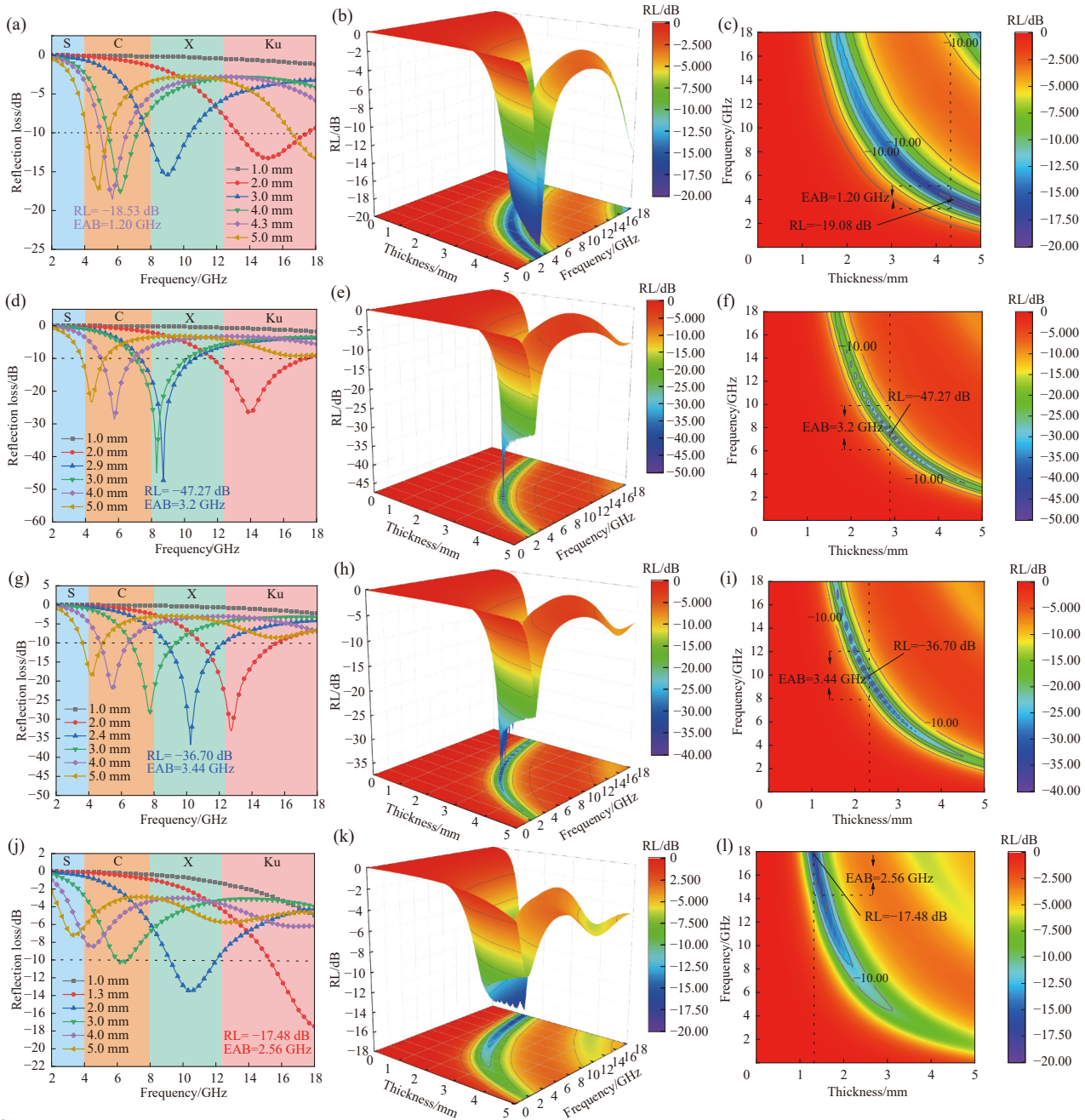


图 10 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 复合气凝胶的反射损耗曲线、三维反射损耗图和相应的等高线图：((a)~(c)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-200℃；((d)~(f)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃；((g)~(i)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-400℃；((j)~(l)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-500℃

Fig. 10 Reflection loss curves, 3D reflection loss plot and corresponding contour plot of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA: ((a)~(c)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-200℃；((d)~(f)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃；((g)~(i)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-400℃；((j)~(l)) NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-500℃



段。另外，材料的匹配厚度在 1.5~5.0 mm 之间时，对电磁波均表现出不错的吸收效果， $RL_{min}$  均达到

了 -10 dB 以下。不同温度热处理复合气凝胶的吸波性能对比如表 1 所示。

表 1 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA 复合气凝胶的吸波性能对比

Table 1 Comparison of wave absorption properties of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA composite aerogel

Sample	Thickness/mm	Frequency/GHz	RL <sub>min</sub> /dB	EAB/GHz
NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @MnO <sub>2</sub> /GA-200℃	4.3	5.68	-18.53	1.2
NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @MnO <sub>2</sub> /GA-300℃	2.9	8.72	-47.27	3.2
NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @MnO <sub>2</sub> /GA-400℃	2.4	10.24	-36.70	3.44
NiZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @MnO <sub>2</sub> /GA-500℃	1.3	18.00	-17.48	2.56

经过对不同温度热处理的掺杂石墨烯气凝胶的吸波性能分析，可以看出不同温度处理、不同匹配厚度，对不同波段的电磁波吸收效果不同。这为以后材料在不同环境、针对不同波段电磁波的实际应用做出了理论指导。

从图 10 中可以看出，随着吸波涂层厚度的增加，复合气凝胶的  $RL_{min}$  峰值均由高频区向低频区移动，该现象可由 1/4 波长理论来解释<sup>[31]</sup>。频率与涂层厚度之间的对应关系如下式所示：

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\epsilon_r| |\mu_r|}} \quad (n = 1, 3, 5 \cdots) \tag{1}$$

式中： $t_m$  为匹配涂层厚度； $f_m$  为匹配频率； $c$  为光速； $\lambda$  为波长； $\epsilon_r$  为复介电常数； $\mu_r$  为复磁导

率。可见，匹配频率与匹配涂层厚度成反比关系。

如图 11(a) 所示，NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃ 复合材料的  $RL_{min}$  峰值所对应的厚度与 1/4 波长模型所对应的  $t_m$  一一对应，这说明该复合材料的电磁波吸收符合 1/4 波长模型，涂层厚度与电磁波频率相匹配时，会发生电磁波的干涉相消。这一效应为该复合材料在涂层上的实际应用提供了指导。

除复合材料对电磁波的损耗能力外，阻抗匹配也是影响电磁波吸收的关键因素， $Z$  值越接 1，阻抗匹配越好，越有利于电磁波顺利进入吸波材料，促进材料吸收性能的提高。从图 11(b) 可以看出，不同厚度的  $RL_{min}$  峰值，全部出现在  $Z$  值等于 1 的附近，这是 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃ 之所以具有良好吸波性能的很好说明。

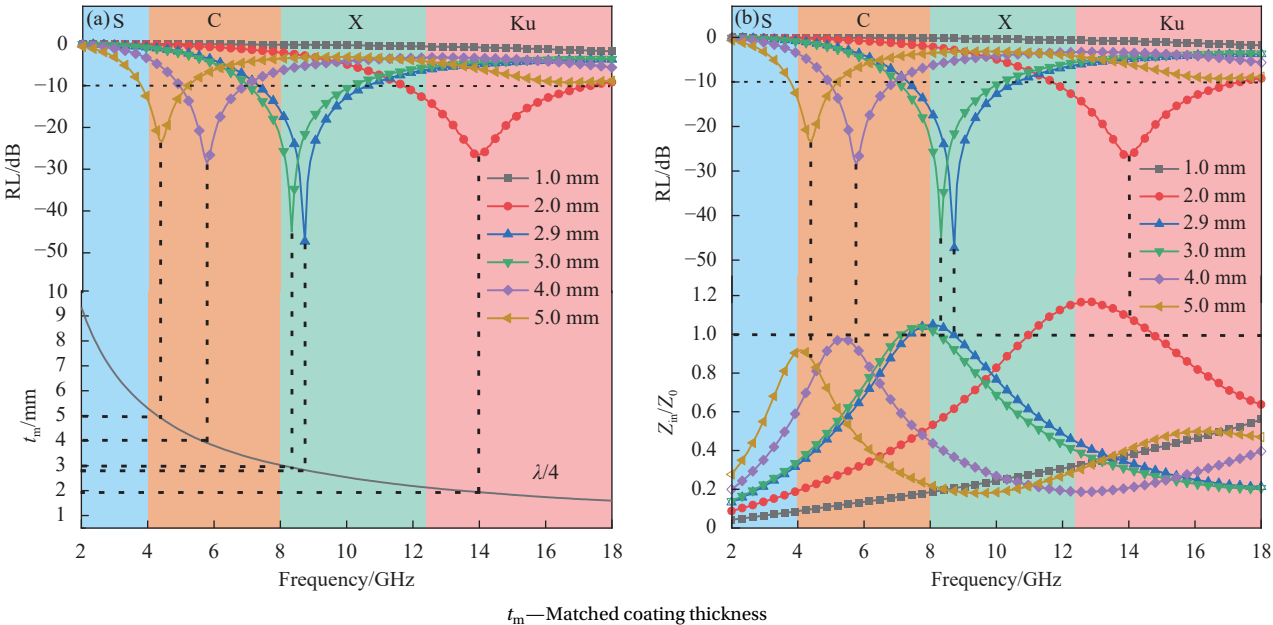


图 11 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃ 的 RL 值与 1/4 波长  $\lambda$  (a)、RL 值与阻抗系数  $Z$  值的关系 (b) of NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/GA-300℃

3 结论

本文以氧化石墨烯、镍锌铁氧体、高锰酸钾

为主要原料，采用水热法制备了由 NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> 核壳结构掺杂的石墨烯气凝胶粉末。研究了石墨

烯气凝胶 (GA) 热处理温度和  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  掺杂比对 GA 吸波性能影响规律和损耗机制, 得到了如下结论:

(1) 经热处理后 GA 分子中含氧官能团被消耗, 缺陷和褶皱被修复, 材料的结构变得相对完整和有序, 材料电导损耗提升, 极化弛豫损耗降低。掺杂  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  后, 复合气凝胶的介电损耗能力和磁损耗能力都得到了提升, 有效提高了气凝胶的综合损耗能力。当复合气凝胶的热处理温度为  $300^\circ\text{C}$ 、 $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$  复合微球的掺杂比为 15wt% 时,  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2/\text{GA}$  表现出最优异的吸波性能, 在频率为 8.72 GHz 处体现出了最强的损耗能力,  $\text{RL}_{\min}$  达到了  $-47.27\text{ dB}$ , EAB 为 3.2 GHz。

(2) 石墨烯气凝胶的三维多孔结构促使电磁波发生多次反射和散射, 同时也诱发了界面极化, 提高材料的电磁波吸收能力; 适当温度的热还原处理, 可以在提高气凝胶电导损耗的同时, 维持住原有的极化弛豫损耗, 提升综合损耗能力; 在 GA 基体中引入磁性核壳微球, 解决了 GA 阻抗难以匹配的问题, 增强了界面极化, 增加了材料内部的缺陷, 产生了更强烈的极化弛豫效应, 大大增强了复合材料的电磁损耗能力; 同时具有良好介电性能的  $\text{MnO}_2$  壳层, 增强了复合微球的电导损耗, 激发了核与壳之间的界面极化, 另外核壳结构对磁性金属起到了很好的保护作用, 保证了复合材料在复杂工况下的稳定性。综上所述,  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2/\text{GA}$  复合材料设计合理, 吸波性能良好, 极具发展潜力。

参考文献:

[1] LIU L, DENG H, TANG X, et al. Specific electromagnetic radiation in the wireless signal range increases wakefulness in mice[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(31): 2105838118.

[2] 苏婧, 兰春桃, 王静, 等. 纺织基电磁屏蔽材料的发展与应用[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(6): 219-230.

SU Jing, LAN Chuntao, WANG Jing, et al. Development and application of textile-based electromagnetic shielding materials[J]. *Modern Textile Technology*, 2022, 30(6): 219-230(in Chinese).

[3] 王玉. 织物基电磁屏蔽复合材料的设计及构效关系研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.

WANG Yu. Research on design and structure-activity relationship of fabric-based electromagnetic interference shielding composites[D]. Shanghai: Donghua University,

2022(in Chinese).

[4] 马家鑫. 基于铁系元素制备复合吸波材料及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.

MA Jiaxin. Preparation and performance characterization of composite microwave absorption materials based on iron group elements[D]. Shanghai: Donghua University, 2022(in Chinese).

[5] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.

[6] 许红. 空心碳微球基复合材料的制备及其吸波性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

XU Hong. Preparation of hollow carbon microsphere-based composites and research on its microwave absorbing properties[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021(in Chinese).

[7] 纪涵显. 介电/磁损耗介质掺杂石墨烯复合气凝胶的制备及其吸波性能研究[D]. 郑州: 郑州航空工业管理学院, 2022.

Ji Hanyu. Preparation and absorption properties of graphene composite aerogel doped with dielectric/magnetic loss media[D]. Zhengzhou: Zhengzhou Aeronautical Industry Management Institute, 2022(in Chinese).

[8] 杜宗波, 时双强, 陈宇滨, 等. 介电型石墨烯吸波复合材料研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(4): 74-84.

DU Zongbo, SHI Shuangqiang, CHEN Yubin, et al. Research progress in dielectric graphene microwave absorbing composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(4): 74-84(in Chinese).

[9] 乔明涛, 齐靖泊, 王佳妮, 等. 3D 石墨烯气凝胶复合吸波材料的研究现状[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(2): 550-562.

QIAO Mingtao, QI Jingbo, WANG Jiani, et al. Recent progress on 3D graphene aerogel based microwave absorbing materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 550-562(in Chinese).

[10] 叶喜葱, 杨超, 欧阳宾, 等. 石墨烯增强  $\text{FeSiAl-MoS}_2/\text{PLA}$  复合材料吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(2): 911-928.

YE Xicong, YANG Chao, OUYANG Bin, et al. Graphene-enhanced electromagnetic wave absorbing properties of  $\text{FeSiAl-MoS}_2/\text{PLA}$  composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(2): 911-928(in Chinese).

[11] 赵蓓鹭, 王帆, 朱亚平, 等. 石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(1): 39-50.

ZHAO Beiyuan, WANG Fan, ZHU Yaping, et al. Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1): 39-50(in Chinese).

[12] LI Y, MENG F, MEI Y, et al. Electrospun generation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/graphene oxide hybrid aerogel microspheres for tunable high-performance microwave absorp-

- tion[J]. Chemical Engineering Journal. 2020, 391: 123512.
- [13] ZHU E H, PANG K, CHEN Y R, et al. Ultra-stable graphene aerogels for electromagnetic interference shielding[J]. Science China Materials, 2022, 66(3): 1106-1113.
- [14] MENG F, WANG H, CHEN Z J, et al. Generation of graphene-based aerogel microspheres for broadband and tunable high-performance microwave absorption by electrospinning-freeze drying process[J]. Nano Research, 2018, 11(5): 2847-2861.
- [15] 李颖. 基于冰模板结晶行为调控制备石墨烯气凝胶及其功能机制研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2020.  
LI Ying. Structural regulation of graphene aerogel by regulating the crystallization behavior of ice template and exploration of its functional performance[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020(in Chinese).
- [16] TORRISI L, SILIPIGNI L, CUTRONEO M, et al. Graphene oxide as a radiation sensitive material for XPS dosimetry[J]. Vacuum, 2020, 173: 109175.
- [17] FILIPPO D G, LISCIO A, RUOCCO A. The evolution of hydrogen induced defects and the restoration of  $\pi$ -plasmon as a monitor of the thermal reduction of graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145605.
- [18] GONÇALVES P A D, PERES N M R. An introduction to graphene plasmonics[J]. Contemporary Physics, 2017, 58(2): 199-200.
- [19] 何阳, 李思盈, 李传强, 等. 热还原氧化石墨烯/环氧树脂复合涂层的防腐性能 [J]. 化工进展, 2023, 42(4): 1983-1994.  
HE Yang, LI Siying, LI Chuanqiang, et al. Anticorrosion performance of thermal reduction graphene oxide/epoxy resin composite coating[J]. Chemical Industry Progress, 2023, 42(4): 1983-1994(in Chinese).
- [20] 龚水水, 光善仪, 柯福佑, 等. 红外光谱法氧化石墨烯羧基官能团含量的测定 [J]. 中国测试, 2016, 42(4): 38-44.  
GONG Shuishui, GUANG Shanyi, KE Fuyou, et al. Determination of the content of carboxyl functional groups of graphene oxide by infrared spectroscopy[J]. China Testing, 2016, 42(4): 38-44(in Chinese).
- [21] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用 [J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.  
WU Juanxia, XU Hua, ZHANG Jin. Application of Raman spectroscopy of graphene[J]. Acta Chemica Sinica, 2014, 72(3): 301-318(in Chinese).
- [22] PIMENTA M A, DRESSELHAUS D, DRESSELHAUS M S, et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(11): 1276-1290.
- [23] AMMAR M R, GALY N, ROUZAUD J N, et al. Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing[J]. Carbon, 2015, 95: 364-373.
- [24] SHIJIE Z, YAXING P, ZHIWEI Z, et al. Simultaneous manipulation of polarization relaxation and conductivity toward self-repairing reduced graphene oxide based ternary hybrids for efficient electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 630: 453-464.
- [25] ZHOU Y K, HE P, MA W J, et al. The developed wave cancellation theory contributing to understand wave absorption mechanism of ZIF derivatives with controllable electromagnetic parameters[J]. Small, 2024, 20(2): 2305277.
- [26] WU N N, ZHAO B B, LIU J Y, et al. MOF-derived porous hollow Ni/C composites with optimized impedance matching as lightweight microwave absorption materials[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(3): 1-9.
- [27] YAN S J, XU C Y, JIANG J T, et al. Strong dual-frequency electromagnetic absorption in Ku-band of C@FeNi<sub>3</sub> core/shell structured microchains with negative permeability[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 349: 159-164.
- [28] 徐攀. 碳基电磁波吸收材料的设计与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.  
XU Pan. The design and performance investigation of carbon-based electromagnetic wave absorbers[D]. Changchun: Jilin University, 2023(in Chinese).
- [29] 乔明涛. 核壳式电磁复合纳米材料的构筑与吸波性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2019.  
QIAO Mingtao. Core-shell electromagnetic nanocomposites: Synthesis and microwave absorbing properties[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2019(in Chinese).
- [30] 代竟雄. 磁性介质/碳复合材料微波损耗机制的调控与吸波性能研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2023.  
DAI Jingxiong. A dissertation submitted to southwest university of science and technology for the degree of master[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2023(in Chinese).
- [31] SUN H, CHE R H, YOU X, et al. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities[J]. Advanced Materials, 2014, 26(48): 8120-8125.