磁功能化石墨烯气凝胶自组装合成及吸波性能

徐东卫, 陈平*, 陈冠震, 闵卫星

大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: pchen@dlut.edu.cn

2021-07-06 收稿, 2021-08-29 修回, 2021-09-27 接受, 2021-09-28 网络版发表

辽宁省兴辽英才项目(XLYC1802085)、国家自然科学基金(51873109)、中央高校基本科研业务费(DUT20TD207)、大连市科技创新基金(2019J11CY007)和教育部重点实验室开放项目(KF2004)资助

摘要 本研究通过化学自组装和原位热解成功构建了锚定超细 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁功能化石墨烯气凝胶复合材料。分别采用X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)表征复合材料的晶体结构及元素组成; 采用红外及拉曼光谱分析表征其化学结构、石墨化程度和结构缺陷; 通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对复合材料的形貌及微观结构进行测试。实验结果表明, 600°C 煅烧温度、填充量仅为5wt%(质量百分比)的复合材料表现出最优异的性能, 最小反射损耗($\text{RL}_{\min}$)和有效吸收带宽(EAB)均优于目前报道的大多数吸波材料。电磁分析结果表明, 优异的微波吸收性能归因于复合材料增强的协同效应和独特的三维结构。

关键词 石墨烯气凝胶, Fe_3O_4 , 自组装, 原位热解, 微波吸收

随着信息技术的快速发展, 电子设备所产生的电磁污染已引起人们的广泛关注。电磁污染不仅影响精密电子仪器的运行, 而且威胁到公众的健康和生活环境^[1,2]。高性能微波吸收材料可以有效消除不必要的电磁波。因此, 合理设计和构建高性能微波吸收材料是目前的研究热点。

微波吸收性能主要受相对介电常数和磁导率、阻抗匹配、衰减特性以及微结构的影响^[3,4]。目前已经报道了多种微波吸收材料, 包括金属粉末、金属合金、导电聚合物以及不同结构的复合材料, 包括中空结构、核壳结构和多孔结构^[5,6]。磁性吸波剂具有磁损耗强、成本低、制备技术门槛低等优势, 在吸波材料领域发挥着十分重要的作用。然而, 在实际应用中发现磁性吸波剂普遍存在密度大、易团聚、易氧化、损耗机制单一等缺点。为此, 研究人员积极尝试将其与其他介电损耗型吸波材料复合, 采用包覆技术构筑核壳型吸波结构, 将磁损耗与介电损耗组分有机结合起来, 使

其吸波性能有了较大提高, 在一定程度上改善了传统磁性吸波剂的不足。Wu等人^[7]合成了椭圆形 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 核壳纳米环, 其最小反射损耗($\text{RL}_{\min}$)为-55.68 dB, 填充量为11.95wt%(质量百分比)。Manna和Srivastava^[8]制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@PAIN$ (聚苯胺)核壳复合材料, $\text{RL}_{\min}$ 可达-33 dB, 填充量为10wt%。Peng等人^[9]报道了夹层状的 Fe_3O_4 -石墨插层杂化物并研究了其微波吸收性能。结果表明, $\text{RL}_{\min}$ 可达-51 dB, 匹配厚度为4.8 mm。近年来, 碳基材料如碳纳米管^[10]、泡沫碳^[11]、碳纤维^[12]、碳球^[13]和石墨烯^[14]引起了学者的广泛研究兴趣。石墨烯气凝胶(graphene aerogels, GAs)作为一种新型的三维多孔网络材料, 因其重量轻、孔隙率高以及优异的力学、电学、热学性能而备受关注^[15]。但单一组分的石墨烯吸波剂不能满足新型吸波材料“宽、薄、轻、强”的吸收特性要求。磁损耗材料($\text{Fe}/\text{Co}/\text{Ni}$ /合金和化合物等)与介电损耗材料($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /石墨烯等)复合可产生协同效应, 有利于提高微波吸收性能。重要的是, 石墨烯气凝

引用格式: 徐东卫, 陈平, 陈冠震, 等. 磁功能化石墨烯气凝胶自组装合成及吸波性能. 科学通报, 2022, 67: 437-446

Xu D W, Chen P, Chen G Z, et al. Self-assembly synthesis and microwave absorption properties of magnetic functionalized graphene aerogels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 437-446, doi: [10.1360/TB-2021-0662](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0662)

胶具有较高的比表面积,可作为负载纳米粒子的载体,不仅可以有效地解决不同纳米颗粒在基体中的团聚问题,而且可以对其结构和性能进行优化设计,制备出具有特定组成、结构和性能的多功能磁性石墨烯气凝胶复合材料. Hu等人^[16]通过水热接枝法制备了三维(3D) Fe_3O_4 -石墨烯纳米复合材料. 基于单晶 Fe_3O_4 和还原氧化石墨烯独特的3D结构特点, 3D Fe_3O_4 -石墨烯纳米复合材料表现出高性能的微波吸收能力. Zhang等人^[17]在室温环境下合成的3D还原氧化石墨烯和 Fe_3O_4 纳米颗粒(RGO/ Fe_3O_4)复合水凝胶,与之前报道的基于石墨烯和 Fe_3O_4 的纳米复合材料相比,制备的3D RGO/ Fe_3O_4 复合水凝胶具有良好的微波吸收性能. Wang等人^[18]通过简单的溶剂热方法和冻干技术将 CoFe_2O_4 (CFO)纳米颗粒嵌入到N掺杂还原氧化石墨烯(N-rGO)气凝胶中,合成独特的3D多孔结构的CFO/N-rGO气凝胶微波吸收剂,微波吸收性能得以较大提升. 然而,这些吸收剂普遍存在填充量高、低频区吸收差、整体吸收频带窄等缺点,限制了它们的实际应用.

本文基于自组装-冻干-热解技术,选择不溶于水的乙酰丙酮络合物作为铁源,以抗坏血酸作为还原剂和增溶剂,制备了超细 Fe_3O_4 纳米晶修饰的超轻磁功能化石墨烯气凝胶,并系统研究了复合材料的微波吸收性能.

1 实验

(i) 磁功能化石墨烯气凝胶的制备. 本实验采用化学自组装和原位热解法构筑三维磁功能化石墨烯气凝胶复合材料. 首先以鳞片石墨为原料,采用改进的Hummers法合成氧化石墨烯(graphene oxide, GO). 将0.5 g GO粉末和5 mL聚乙烯醇(PVA, 自制)超声分散于20 mL蒸馏水中,0.5 g乙酰丙酮铁(AAF_e)和5.0 g抗坏血酸超声分散到60 mL蒸馏水中,两种溶液混合均匀. 将得到的溶液倒入不锈钢高压釜,在180°C下加热12 h,待反应釜自然冷却至室温,用蒸馏水清洗得到黑色块状物体,并冷冻干燥过夜. 将前述获得的干气凝胶前驱体放置于管式炉中,在惰性气体Ar保护环境下,升温速率为10°C/min,600°C保温处理3 h. 高温煅烧条件下,PVA分解为 H_2O 和 CO_2 ,GO进一步还原成石墨烯,AAFe热解为 Fe_3O_4 和 CO_2 等气体,得到三维磁功能化石墨烯气凝胶复合材料(简称HGAF600,600°C为热解温度).

(ii) 磁功能化石墨烯气凝胶的表征. 采用X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)对其晶体组成和表

面化学成分进行分析;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM/EDX)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品的形貌、元素组成和微观结构进行表征;采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和拉曼光谱对其结构进行表征. 接触角的测量在标准室温压力下用接触角测角仪进行;在室温下,利用振动样品磁强计检测磁滞回线;采用矢量网络分析仪(Agilent 8720ET)通过同轴线法测试1~18 GHz频段内的电磁参数(复相对介电常数和磁导率). 样品填料含量为3wt%、5wt%、7wt%时,分别与石蜡均匀混合,压入圆柱形环形模型(外径 ϕ_{out} =7.00 mm,内径 ϕ_{in} =3.04 mm).

2 结果与讨论

2.1 组成及结构表征

利用红外光谱分析氧化石墨烯和HGAF600纳米复合材料的化学组成和表面官能团. 由图1(a)得知,位于 3414 cm^{-1} 的宽带吸收峰及 1626 cm^{-1} 处吸收峰分别归属于氧化石墨烯中O-H伸缩变形振动峰和弯曲变形振动峰. 位于 1224 、 1054 和 1727 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于-C-OH的伸缩振动峰、环氧官能团中C-O伸缩振动峰及C=O双键的伸缩振动峰^[19]. 2920 和 2948 cm^{-1} 处的吸收峰是由- CH_2 不对称和对称拉伸振动引起的振动峰. 值得注意的是,经过化学还原和煅烧过程后,上述含氧基团明显减弱,甚至消失. 由拉曼谱(图1(b))可以看出,从G到HGAF600复合材料的碳骨架发生明显的架构变化. 碳的有序和无序的晶体结构用 I_D/I_G 比值(面积比)衡量,利用Origin软件的面积分功能得到GO和HGAF600复合材料 I_D/I_G 比值分别为1.38和1.84. I_D/I_G 比值增加,证实了氧化石墨烯还原后会产生更多小尺寸的石墨烯纳米薄片,以及出现大规模的 sp^2 杂化碳原子结构^[20]. 高温煅烧过程增加了复合材料的缺陷,可以增强复合材料的界面极化,增强微波吸收性能. 由图1(c)可知,经过水热还原反应及高温煅烧后,GO的特征衍射峰(11.9° ,层间间距为0.70 nm)消失,XRD谱图(黑色线)中,衍射角为 30.4° 、 35.2° 、 43.5° 、 53.3° 、 57.1° 和 63.3° 的特征衍射峰分别对应 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射晶面,与立方结构的 Fe_3O_4 标准XRD PDF(JCPDS No.19-629)卡片数据一致. 较宽的衍射峰(23.1°)与石墨烯(002)衍射晶面对应^[21].

采用XPS对氧化石墨烯及磁性石墨烯气凝胶复合材料的表面元素进行研究分析. 由图2可以得知,GO和

HGAF600复合材料主要由C、O两种元素组成。值得注意的是, HGAF600复合材料未检测出Fe元素谱峰, 可能是由于Fe元素含量较低, 超出XPS能谱检测线; 并且, XPS能谱是表面元素检测分析手段, 而超精细 Fe_3O_4 纳米粒子镶嵌在石墨烯片层结构中, 因此无法检测出Fe元素特征峰。C 1s分峰谱图分析结果表明, 经过化学还原、水热还原及高温煅烧处理过后, 与GO相比, HGAF600复合材料的C元素含量明显升高、O元素含量急剧下降, 说明大部分的含氧官能团被移除。

图2(b), (c)分别为GO和HGAF600复合材料的C 1s

谱图, 通过Origin软件对其进行分峰拟合。其中, GO处于284.7、286.9和288.6 eV的特征峰分别对应于 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 官能团, 但HGAF600复合材料的含氧官能团强度远小于GO, 进一步表明GO被还原生成石墨烯^[22]。图2(d)为PVA的热失重TG曲线, 当温度 $>480^\circ\text{C}$ 时, PVA的残炭率仅为1.15%。由图2(e)可知, 相比于HGA, Fe_3O_4 和HGAF600复合材料的室温磁滞回线均呈突出S型, 复合材料表现出顺磁性, 有利于提高材料在高频区域的吸收性能; HGAF600复合材料的饱和磁化强度(M_s)小于 Fe_3O_4 , 这主要是由于非磁

图1 (网络版彩色)HGAF600复合材料的红外、拉曼及XRD谱图

Figure 1 (Color online) FTIR, Raman and XRD patterns of HGAF600 composites

图2 (网络版彩色)XPS全光谱(a)、GO C 1s光谱(b)和HGAF600 C 1s频谱(c)。 (d) PVA在惰性气体Ar下的TG曲线; (e) Fe_3O_4 、HGA和HGAF600复合材料的室温磁滞回线。 (f) 前驱体rGO/AAFe/PVA在空气下的TG曲线

Figure 2 (Color online) XPS spectra of XPS full spectrum (a), C 1s spectrum of GO (b) and HGAF600 (c). (d) TG spectrum of PVA under inert gas Ar. (e) Room-temperature hysteresis loops of Fe_3O_4 , HGA and HGAF600 composites. (f) TG spectrum of rGO/AAFe/PVA in air

性石墨烯纳米片的存在. 以 M_s 值估算出HGAF600复合材料中金属粒子含量仅为6.9%. 为了进一步确定复合材料中 Fe_3O_4 的含量, 对其进行空气气氛下的热重分析, 如图2(f)所示, 复合材料中金属氧化物的含量为9.07%, 高于6.9%, 这是由于在空气中高温煅烧致使 Fe_3O_4 部分转变为 Fe_2O_3 .

2.2 微观结构

利用SEM和TEM图表征HGAF600复合材料的形貌及微观结构. 由图3(a)~(c)可知, 复合材料中石墨烯片大量褶皱、弯曲、折叠堆积成多孔的三维网状结构. 超精细球形 Fe_3O_4 纳米晶均匀地负载于石墨烯片层的内外两侧或者被石墨烯片层包裹, 石墨烯片层未显示明显的空白区域且纳米粒子无明显的团聚. 复合材料这种良好的分散效果, 有利于形成多重界面效应, 增强微波吸收性能. 典型的TEM图(图3(d))进一步证实了 Fe_3O_4 纳米粒子的分布均匀性, 且由图可知复合材料由透明褶皱的石墨烯片层和超精细的金属纳米粒子构成, 粒子尺寸约为10 nm. 图3(f)为单个 Fe_3O_4 纳米粒子的晶格图像, 其晶格间距为0.47 nm, 与 Fe_3O_4 纳米粒子的(111)晶格平面相吻合.

2.3 微波吸收性能

微波吸收材料的最小反射损耗($\text{RL}_{\min}$)和有效吸收带宽(EAB)是吸波性能的两个重要指标. 根据传输线理论, 微波吸收材料的反射损耗(RL)可由式(1)计算得到^[23]:

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \right]}, \quad (1)$$

$$\text{RL(dB)} = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right|, \quad (2)$$

其中, Z_{in} 、 Z_0 、 f 、 d 、 c 分别代表吸波剂的输入阻抗、自由空间阻抗、电磁波频率、吸波剂厚度、光速, μ_r 和 ϵ_r 分别代表吸波材料的相对磁导率常数和相对介电常数. 根据传输线理论, 利用同轴法将待测试样与石蜡加热熔融混合均匀(质量百分比分别为3%、5%和7%)测试不同试样的电磁参数, 通过Matlab软件模拟其反射损耗. 图4(a), (b)分别为 Fe_3O_4 和HGA反射损耗值曲线, 从图中可知, 纯金属粒子与单纯石墨烯气凝胶表现出较差的电磁波吸收性能, 在模拟厚度范围内(1.5~5.0 mm)均未出现小于-10 dB的有效吸收频带. 图5分别显示了600°C煅烧温度HGAF600复合材料在不同匹配厚度、不同石蜡填充量比例下复合材料微波吸收性能的反射损耗图. 由图5可知, 随着石蜡中HGAF600复合材料添加量的升高, 复合材料的微波吸收性能先增强后减弱, 存在最佳石蜡配比含量, 与煅烧温度600°C相比, 石蜡基同轴含量为5%的复合材料微波吸收性能最佳. 当匹配厚度为2.5 mm时, 有效吸收频带宽达6.6 GHz, 且随着匹配厚度的增大, 最小反射损耗值出峰位置向低频移动. 当匹配厚度在1.5~5.0 mm范围变化时, 添加5wt% HGAF600复合材料的有效吸收带宽可以达到13.2 GHz(4.8~18 GHz). 通过对比可知, 5% HGAF600填充量的石蜡基复合材料的最小反射损耗值和有效吸收频带均优于其他比例的复合材料, 具有最优异的微

图3 HGAF600复合材料在不同倍数下SEM图(a~c)和HGAF600复合材料在不同倍数下TEM图(d~f)
Figure 3 SEM (a~c) and TEM (d~f) images of HGAF600 composites at different magnifications

图 4 Fe_3O_4 (a)和HGA(b)反射损耗值曲线

Figure 4 Reflection loss values of Fe_3O_4 (a) and HGA (b)

图 5 二维及三维反射损耗图像. (a, d) 600-3%; (b, e) 600-5%; (c, f) 600-7%

Figure 5 The representation of two dimensional and three dimensional RL values for (a, d) 600-3%; (b, e) 600-5%; (c, f) 600-7%

波吸收性能, 因此可以简单地通过控制HGAF600填充
量比例来调控复合材料的微波吸收性能.

2.4 电磁吸波机理

对于吸波材料, 影响其微波吸收性能的电磁参数
主要包括相对复介电常数(ϵ' 、 ϵ'')和相对复磁导率(μ' 、 μ''). 其中, 复介电常数及复磁导率实部(ϵ' 和 μ')分别代表
电场能和磁场能的储存能力, 虚部(ϵ'' 和 μ'')与材料对电
场能及磁场能衰减损耗能力有关. 图6所示为不同填充

量HGAF600复合材料的相对复介电常数及相对复磁导
率随频率变化的曲线图. 由图6(a), (b)可知, 不同填充量
HGAF600复合材料的复介电常数的实部和虚部表现出
明显的频率依赖性, 随着频率的增加呈现下降的趋势;
在高频区域, HGAF600复合材料 ϵ'' 存在多个介电共振
峰, 其原因可归结于多孔/异质结构材料存在多级界面
引起极化弛豫, 主要包括界面极化、缺陷/偶极极化、
空间电荷极化^[24].

图6(c), (d)所示为不同填充量比例HGAF600复合

图6 (网络版彩色)不同填充量下复合材料的介电常数的 ϵ' (a)、 ϵ'' (b)及磁导率的 μ' (c)、 μ'' (d)

Figure 6 (Color online) The relative complex permittivity ((a) ϵ' , (b) ϵ'') and the relative complex permeability ((c) μ' , (d) μ'') at different filling contents

材料的复磁导率随频率的变化图。由图可知,不同填充量比例的HGAF600复合材料相对磁导率实部及虚部差别不大。值得注意的是, HGAF600复合材料的相对磁导率虚部在高频区出现负值。此现象与材料内部存在的电子极化松弛、界面极化弛豫及材料导电性有关。石墨烯材料具有良好的导电性,且石墨烯片层与磁性纳米粒子间形成导电网络导致导电电子的运动,而导电电子在交变电场下的运动可以产生感应的交流电场。根据麦克斯韦方程,感应的交流电场产生磁场,感应磁场使得磁场能量辐射,致使HGAF600复合材料的 μ'' 出现负值^[18]。

电磁波吸收材料的介电损耗及磁损耗是评价材料损耗能力强弱的重要参数。图7(a), (b)所示为不同填充量比例HGAF600复合材料的介电损耗因子、磁损耗因子随频率的变化曲线图。复合材料磁损耗正切($\tan\delta_\mu$)存在多处共振峰,其中处于低频2~10 GHz范围的共振峰来自自然共振,而位于高频区的共振峰由交换共振引起。另外, HGAF600复合材料在整个频率范围内的介电损耗因子远远大于磁损耗因子,说明介电损耗而非

磁损耗是其主要损耗机理。

根据德拜松弛理论,材料的相对介电常数实部(ϵ')与虚部(ϵ'')之间的关系如下^[25]:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2. \quad (3)$$

因此,对复介电常数的实部与虚部作图会形成1个半圆,称作Cole-Cole半圆,每一个Cole-Cole半圆代表一次极化松弛过程。图8(a)~(c)为不同填充量比例HGAF600复合材料的Cole-Cole环,由图可知, HGAF600复合材料存在多个Cole-Cole半圆环,预示着复合材料存在多个松弛过程,这有利于材料提高其微波吸收性能。更重要的是,这些Cole-Cole半圆环并不是规整的,有些变形、扭曲,说明在复合材料中还存在其他的损耗机制,如Maxwell-Wagner松弛、电子极化、界面极化、偶极极化等。

依据趋肤效应,涡流损耗表达式为^[26]

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0\sigma d^2/3, \quad (4)$$

其中, μ_0 、 σ 、 d 分别是真空磁导率、电导率和吸波剂厚

度。由式(4)可知,若磁损耗仅与涡流损耗有关,则涡流损耗因子 C_0 应保持常数,不随频率的变化而变化。图8(d)为不同填充量比例HGAF600复合材料的涡流损耗随频率变化的曲线图。由图可知,不同填充量比例HGAF600复合材料的 C_0 在1~8 GHz内存在波动,而在8~18 GHz内近乎保持恒定(几乎为0),说明涡流损耗在高频区发挥作用。

电磁波在传播过程中入射到任何介质时,在介质材料的入射面均会发生反射和透射现象。因此,吸波材料要实现优异吸波性能取决于两个基本条件:一是阻抗匹配条件,即减少电磁波在介质表面的反射,最大限度地入射到介质材料的内部(前提),这就要求原传播介质的波阻抗与吸收材料的波阻抗相匹配,使电磁波以最大效率射入介质内部;二是衰减特性,即入射到介质

图7 (网络版彩色)介电损耗正切($\tan\delta_e$)(a)和磁损耗正切($\tan\delta_\mu$)(b)
Figure 7 (Color online) The dielectric loss tangent ($\tan\delta_e$) (a) and magnetic loss tangent ($\tan\delta_\mu$) (b)

图8 (网络版彩色)Cole-Cole半圆(a~c)和1~18 GHz频率范围内的 C_0 值变化(d)
Figure 8 (Color online) Cole-Cole semicircles (a~c) and C_0 versus f in the range of 1~18 GHz (d)

图9 (网络版彩色)不同填充量下复合材料的衰减系数(a)和阻抗匹配系数变化(b)

Figure 9 (Color online) The attenuation constant (a) and impedance matching ratio (b) of HGAF600 composites at different filling contents

内部的电磁波能够快速有效地进行衰减、吸收、损耗,减少二次反射。吸波材料的匹配系数(Z)和衰减系数(α)分别可以由式(5)和(6)计算得到^[27]:

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} = \sqrt{\frac{\mu' - j\mu''}{\epsilon' - j\epsilon''}}, \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\epsilon''\mu' - \epsilon'\mu'') + \sqrt{(\epsilon''\mu' - \epsilon'\mu'')^2 + (\epsilon'\mu'' + \epsilon''\mu')^2}}, \quad (6)$$

其中, f 是电磁波频率, c 是光速, ϵ' 、 ϵ'' 、 μ' 和 μ'' 分别是材料相对介电常数的实部、虚部、磁导率的实部和虚部。不同填充量比例HGAF600复合材料的 Z 和 α 如图9所示。由图可知,7%填充量的HGAF600复合材料具有最低的匹配系数,表明电磁波在其表面大部分被反射而无法进入材料内部。相比而言,5%填充量的HGAF600复合材料拥有较优异的匹配特性和衰减特性,因此具有较

优异的电磁波吸收性能,吸收强度显著增强,有效吸收频带明显变宽。

3 结论

本文采用化学自组装和原位热解相结合的方法,成功合成磁性3D石墨烯气凝胶纳米复合材料。研究表明,所制备的磁性石墨烯气凝胶由于其独特的3D多孔结构和不同组分间的协同效应,具有优异的微波吸收能力。HGAF600在填充量仅为5wt%时, $RL_{\min}$ 为-51.7 dB,有效吸收带宽达到3.1 GHz;当匹配厚度为2.5 mm时,有效吸收频带宽达6.6 GHz。由吸波机理分析结果可知,优异的微波吸收能力主要得益于独特的3D多孔结构、介电损耗(界面极化、偶极极化)和磁损耗(自然共振、交换共振)及不同损耗机制之间的协同效应。

参考文献

- Huang W, Zhang X, Zhao Y, et al. Hollow N-doped carbon polyhedra embedded Co and Mo₂C nanoparticles for high-efficiency and wideband microwave absorption. *Curr Alzheimer Reson*, 2020, 167: 19–30
- Liu P, Gao S, Chen C, et al. Vacancies-engineered and heteroatoms-regulated N-doped porous carbon aerogel for ultrahigh microwave absorption. *Curr Alzheimer Reson*, 2020, 169: 276–287
- Wang Y, Peng Z, Jiang W. Size-controllable synthesis of Fe₃O₄ nanospheres decorated graphene for electromagnetic wave absorber. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2016, 27: 6010–6019
- Fu M, Jiao Q, Zhao Y, et al. Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 735–744
- Xu W, Wang G S, Yin P G. Designed fabrication of reduced graphene oxides/Ni hybrids for effective electromagnetic absorption and shielding. *Curr Alzheimer Reson*, 2018, 139: 759–767
- Liu P, Huang Y, Yan J, et al. Magnetic graphene@PANI@porous TiO₂ ternary composites for high-performance electromagnetic wave absorption. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 6362–6370

- 7 Wu T, Liu Y, Zeng X, et al. Facile hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell nanorings for efficient low-frequency microwave absorption. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7370–7380
- 8 Manna K, Srivastava S K. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}/\text{polyaniline}$ trilaminar core-shell composites as superior microwave absorber in shielding of electromagnetic pollution. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10710–10721
- 9 Peng F, Meng F, Guo Y, et al. Intercalating hybrids of sandwich-like Fe_3O_4 -graphite: Synthesis and their synergistic enhancement of microwave absorption. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 16744–16753
- 10 Zhu Y E, Yang L, Sheng J, et al. Fast sodium storage in $\text{TiO}_2/\text{CNT}/\text{C}$ nanorods for high-performance Na-ion capacitors. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701222
- 11 Zhao H B, Fu Z B, Chen H B, et al. Excellent electromagnetic absorption capability of Ni/carbon based conductive and magnetic foams synthesized via a green one pot route. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 1468–1477
- 12 Zhai T, Zheng Q, Cai Z, et al. Synthesis of polyvinyl alcohol/cellulose nanofibril hybrid aerogel microspheres and their use as oil/solvent superabsorbents. *Carbohydr Polym*, 2016, 148: 300–308
- 13 Xu H, Yin X, Zhu M, et al. Carbon hollow microspheres with a designable mesoporous shell for high-performance electromagnetic wave absorption. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 6332–6341
- 14 Zhao X, Yao W, Gao W, et al. Wet-spun superelastic graphene aerogel millispheres with group effect. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701482
- 15 Zhang X, Zhang T, Wang Z, et al. Ultralight, superelastic, and fatigue-resistant graphene aerogel templated by graphene oxide liquid crystal stabilized air bubbles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 1303–1310
- 16 Hu C, Mou Z, Lu G, et al. 3D grapheme- Fe_3O_4 nanocomposites with high-performance microwave absorption. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 13038–13043
- 17 Zhang H, Xie A, Wang C, et al. Room temperature fabrication of an RGO- Fe_3O_4 composite hydrogel and its excellent wave absorption properties. *RSC Adv*, 2014, 4: 14441–14446
- 18 Wang X, Lu Y, Zhu T, et al. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{N}$ -doped reduced graphene oxide aerogels for high-performance microwave absorption. *Chem Eng J*, 2020, 388: 124317
- 19 Wang L, Zhu J, Yang H, et al. Fabrication of hierarchical $\text{graphene}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{polyaniline}$ quaternary composite and its improved electrochemical performance. *J Alloys Compd*, 2015, 634: 232–238
- 20 Chen J P, Jia H, Liu Z, et al. Construction of C-Si heterojunction interface in SiC whisker/reduced graphene oxide aerogels for improving microwave absorption. *Curr Alzheimer Reson*, 2020, 164: 59–68
- 21 Wang Y, Gao X, Fu Y, et al. Enhanced microwave absorption performances of polyaniline/graphene aerogel by covalent bonding. *Compos Part B-Eng*, 2019, 169: 221–228
- 22 Qi X, Ding Q, Zhong W, et al. Controllable synthesis and purification of carbon nanofibers and nanocoils over water-soluble NaNO_3 . *Curr Alzheimer Reson*, 2013, 56: 383–385
- 23 Jian X, Wu B, Wei Y, et al. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCs}$ composites and their enhanced microwave absorption properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 6101–6109
- 24 Shu R, Wan Z, Zhang J, et al. Facile design of three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube composite foams as lightweight and highly efficient microwave absorbers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 4689–4698
- 25 Meng F, Wang H, Wei H, et al. Generation of graphene-based aerogel microspheres for broadband and tunable high-performance microwave absorption by electrospinning-freeze drying process. *Nano Res*, 2018, 11: 2847–2861
- 26 Tang J, Liang N, Wang L, et al. Three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel decorated with Ni nanoparticles with tunable and unique microwave absorption. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 152: 575–586
- 27 Zhao H B, Cheng J B, Zhu J Y, et al. Ultralight CoNi/rGO aerogels toward excellent microwave absorption at ultrathin thickness. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 441–448

Summary for “磁功能化石墨烯气凝胶自组装合成及吸波性能”

Self-assembly synthesis and microwave absorption properties of magnetic functionalized graphene aerogels

Dongwei Xu, Ping Chen^{*}, Guanzhen Chen & Weixing Min

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^{*} Corresponding author, E-mail: pchen@dlut.edu.cn

Graphene aerogels anchored ultra-fine Fe_3O_4 nanoparticles with multifunctional electromagnetic and interfacial properties were successfully constructed via chemically self-assembly and *in situ* pyrolysis. The well-established structure and ultra-fine nanoparticles are vital for high-performance microwave absorption materials. The hybrids with only 5% filling contents exhibited excellent microwave absorption performance (MAP) in terms of both minimum reflection loss ($\text{RL}_{\min}$) and effective absorption bandwidth (EAB), outperforming the most reported microwave absorbers. Importantly, experimental results and theoretical calculations indicate that superior MAP can be carried out by reasonably regulating the electromagnetic parameters. Considering the excellent electromagnetic and interfacial properties, our strategy opened a novel way for anchoring ultra-small nanoparticles on graphene sheets as highly effective synergistic microwave absorbers at low filling contents.

With the quick development of information technology, electromagnetic pollution originating from extensive use of the associated electronic devices has raised serious concerns, which not only impacts the operation of precision electronic instruments but also threatens public health and people's living environment. The development of high-performance microwave absorption materials (MAMs) is one of the most straightforward ways to eliminate unwanted electromagnetic waves. As a consequence, the rational design and construction of MAMs that are capable of efficiently enhancing microwave absorption capacities are under highly active research.

The microwave absorption performances are mainly affected by the relative complex permittivity and permeability, impedance matching, the attenuation characteristics as well as the microstructures. Currently, various MAMs have been reported, including metal powder, metal alloy as well as conductive polymer and different structure composites including hollow structure, core-shell structure and porous structure. Among these, the most promising materials are Fe_3O_4 -based composites, which have also been widely explored as MAMs in electromagnetic shielding and microwave absorption. Recently, carbon-based materials, such as carbon nanotubes (CNTs), carbon foams (CFs), carbon fibers (CNFs), carbon spheres (CSs) and graphene, have drawn considerable research interest. Graphene aerogels (GAs) acting as a new kind of three-dimensional (3D) porous networks have attracted tremendous attention due to their superior characteristics including light weight, high porosity and excellent mechanical, electronic, thermal properties. Yet, many researchers have proved that absorbers with only one single composition are unable to satisfy the requirements of new absorbing materials, which generally pursue thin thickness, light weight, wide absorption range and strong absorption characteristics at low filling content (< 5wt%). Coupling of magnetic loss materials (Fe/Co/Ni/alloys and compounds, etc.) and dielectric loss materials ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /graphene, etc.) generates synergistic effects, which are beneficial to microwave absorption performances. Interestingly, graphene aerogels show a high specific surface area, which can be used as carriers to load nanoparticles. They can not only effectively solve the agglomeration of different nanoparticles and the uniform dispersion in the matrix, but also can optimize the structure on the nanoscale. As a consequence, the specific composition, structure, and properties of multifunctional graphene aerogels composites were prepared.

Magnetic nanoparticles (MNPs) have many applications because of excellent magnetic properties. Among them, Fe_3O_4 MNPs have attracted great attention due to their good biocompatibility, low-cost preparation and low toxicity. The introduction of Fe_3O_4 functionalized graphene contributes to the high complex permeability and significantly enhances the microwave absorption properties. Based on the self-assembly-lyophilization-pyrolysis techniques, by creatively selecting water-insoluble acetylacetone complex as the iron source, and ascorbic acid as the reducing agent and solubilizer for the first time, the ultralight and super-hydrophobic graphene aerogels decorated with ultra-fine Fe_3O_4 nanocrystals (HGAFX, X stands for the pyrolysis temperature) were synthesized in an aqueous solvent. Graphene nanosheets function as a protective coating to effectively prevent Fe_3O_4 nanocrystals from aggregation, while the special porous structure provides numerous channels for reflection and scattering of the electromagnetic wave. Interestingly, the filling volumes have a significant effect on the electromagnetic properties. Therefore, the electromagnetic parameters of magnetic graphene aerogels can be regulated by changing filling volumes and excellent microwave absorption performance can be achieved at a low filling level.

graphene aerogels, Fe_3O_4 , self-assembly, *in situ* pyrolysis, microwave absorptiondoi: [10.1360/TB-2021-0662](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0662)