

Ni-RGO 纳米吸波材料的制备及其电磁行为研究

徐双双, 陈 功, 张海琴, 陈 元, 肇 研

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用化学镀的方法在还原氧化石墨烯(RGO)表面均匀沉积金属镍纳米颗粒, 通过调节镍前驱体浓度获得三种不同镍含量的 Ni-RGO 新型电磁吸波材料。通过透射电镜和 X 射线衍射分析对 Ni-RGO 的表面形态及晶体结构进行了研究, 电磁参数测试结果显示 Ni-RGO 的介电常数达 8 以上, 比氧化石墨烯提高近三倍; 反射率计算结果表明镍前驱体浓度最低的 Ni-RGO-1 的电磁吸波性能最佳, 当厚度为 2 mm 时, 其最大反射率可达 -24.5 dB。

关 键 词: 石墨烯; 纳米镍; 吸波; 谐振; 德拜弛豫

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Electromagnetic Absorption Performance of Ni-RGO

XU Shuang-Shuang, CHEN Gong, ZHANG Hai-Qin, CHEN Yuan, ZHAO Yan

(Material Science and Engineering Department, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Electroless plating was utilized to deposit nickel nanoparticles on the reduced graphene oxide (RGO). By adjusting the nickel salt precursor concentration, three kinds of Ni-RGO with different nickel contents were synthesized, namely Ni-RGO-1, Ni-RGO-2 and Ni-RGO-5. Transmission electron microscopy and X-ray diffraction were employed to study the surface morphology and crystal structure of as-prepared Ni-RGO. The electromagnetic performance of graphene oxide and Ni-RGO was characterized. The results indicated that the permittivity of Ni-RGO was above 8, almost three times higher than that of pristine graphene oxide. Ni-RGO-1 exhibited the best electromagnetic wave absorption performance, although the concentration of nickel precursor is the lowest one among three samples. The minimal reflection loss was up to -24.5 dB for Ni-RGO-1 with a thickness of 2 mm.

Key words: graphene; nano nickel; wave absorption; resonance; debye relaxation

随着现代通讯设备的发展, 电磁波污染问题日益引起人们的重视, 因此电磁吸波材料的研究显得尤为重要。当前, 电磁吸波材料主要有以炭黑为代表的电阻型吸波材料、以钛酸钡铁电陶瓷为代表的电介质型吸波材料和以铁氧体为代表的磁介质型吸波材料^[1]。

自 2004 年石墨烯被发现以来^[2], 因其低密度、

高比表面积、高电导率^[3]等特性, 在电池^[4-5]、催化^[6-7]等领域的研究成果层出不穷, 其在电磁吸波方面的应用也成为研究热点。Wang 等^[8-9]对还原氧化石墨烯进行了研究, 发现其电磁吸波性能较石墨有很大提高, 当厚度为 2 mm 时其反射率可达 -6.9 dB, 这是由于还原氧化石墨烯表面存在的缺陷和残留的基团提高了极化效果, 从而增大了介电损耗。与碳纳

收稿日期: 2015-10-30; 收到修改稿日期: 2015-12-16

基金项目: 北京市科技计划项目(D141100002414001); 航空科学基金(2013ZF51073)

Beijing Municipal Science & Technology Commission of China (D141100002414001); Aeronautical Science Foundation of China (2013ZF51073)

作者简介: 徐双双(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: qyuanss@126.com

通讯作者: 肇 研, 教授. E-mail: jennyzhaoyan@buaa.edu.cn

米管类似^[10-12], 在还原氧化石墨烯表面沉积铁磁性物质可以进一步提高电磁损耗。Sun 等^[13]采用水热法在 RGO 表面沉积 Fe_3O_4 粒子, 最大反射率上升至 -15 dB , 低于 -10 dB 的频率区间为 2.8 GHz 。Ren 等^[14]通过在 RGO 表面生长 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三维纳米片阵列, 其反射率同样达到 -15.2 dB 。赖雅茹等^[15]采用原位还原法制得石墨烯基 Fe-Ni 合金纳米复合物, 当厚度为 2 mm 时, 其发射率最大可达 -17 dB 。但是, 以上吸波剂均存在反射率较低或高反射率频宽较窄的问题。

为了进一步满足吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求, 本工作采用化学镀的方法将 Pd 纳米粒子沉积在还原氧化石墨烯表面, 借助活性 Pd 粒子的催化作用, 加入镍前驱体, 在还原氧化石墨烯片层上原位生长纳米 Ni 颗粒, 得到 Ni 粒子分布均匀的新型吸波材料 Ni-RGO, 期望通过金属镍和还原氧化石墨烯的电磁耦合作用提高其电磁吸波性能。

1 实验方法

1.1 主要原材料

石墨粉(国药集团化学试剂有限公司, 纯度 99%); 高锰酸钾(北京化工试剂总厂, 分析纯); 硝酸钾(天津津科精细化工研究所, 分析纯); 浓硫酸(北京化工试剂总厂, 98%); 过氧化氢(北京化工试剂总厂, 30%); 浓盐酸(37%, 北京化工试剂总厂, 分析纯); 氯化亚锡(西陇化工有限公司, 分析纯); 氯化钯(西陇化工有限公司, 分析纯); 次亚磷酸钠(西陇化工有限公司, 分析纯); 柠檬酸钠(北京化工试剂总厂, 分析纯); 六水合硫酸镍(西陇化工有限公司, 分析纯); 氨水(北京化工试剂总厂, 分析纯)。

1.2 化学镀法制备 Ni-RGO 纳米材料

化学镀法制备 Ni-RGO 的反应过程如图 1 所示。首先在氧化石墨烯溶液中加入过量的 SnCl_2 , SnCl_2 溶解后产生强还原性 Sn^{2+} , 该离子可对氧化石墨烯进行还原。第二步, 吸附在还原氧化石墨烯表面的 Sn^{2+} 可将溶液中的 Pd^{2+} 还原, 使 Pd 粒子沉积在 RGO 表面, 有利于后续纳米镍粒子的镀覆。第三步, 在 Pd 粒子催化作用下, 还原剂 NaH_2PO_2 与水反应生成原子氢, 使 Ni^{2+} 被还原, Ni 粒子在 RGO 表面原位生长, 得到 Ni-RGO。

1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改良 Hummers 法制备氧化石墨烯^[16]。将 1.5 g 石墨粉和 1.5 g KNO_3 与 69 mL 浓硫酸混合, 在磁力搅拌下进行水浴加热, 当温度达到 40°C 时, 向混合溶液中加入 9.0 g KMnO_4 , 在 40°C 下反应 6 h 后, 向溶液中缓慢加入 120 mL 去离子水, 继续加热; 当温度达到 60°C 时, 加入 300 mL 去离子水, $4\sim 5\text{ min}$ 后, 向混合溶液中滴加 30% 的 H_2O_2 直至溶液成亮黄色。对产物进行离心、洗涤, 即可得到氧化石墨烯。

1.2.2 Pd-RGO 纳米材料的制备

取 200 mg 氧化石墨烯溶解在 100 mL 去离子水中并超声 2 h 。称取 18.8 g SnCl_2 , 将其溶解在 12.5 mL 浓盐酸中, 将 SnCl_2 溶液与氧化石墨烯溶液混合均匀, 加入 100 mL 去离子水, 在 65°C 下超声 1 h 。对反应后的溶液进行抽滤并将产物洗至中性, 将产物溶解在去离子水中。称取 0.075 g PdCl_2 , 将其溶解在 10 mL 盐酸中, 与产物溶液进行混合后在 60°C 下进行超声, 直至溶液不再产生气泡。对溶液进行抽滤、洗涤, 并在 80°C 下干燥 3 h , 即得到 Pd-RGO 纳米材料。

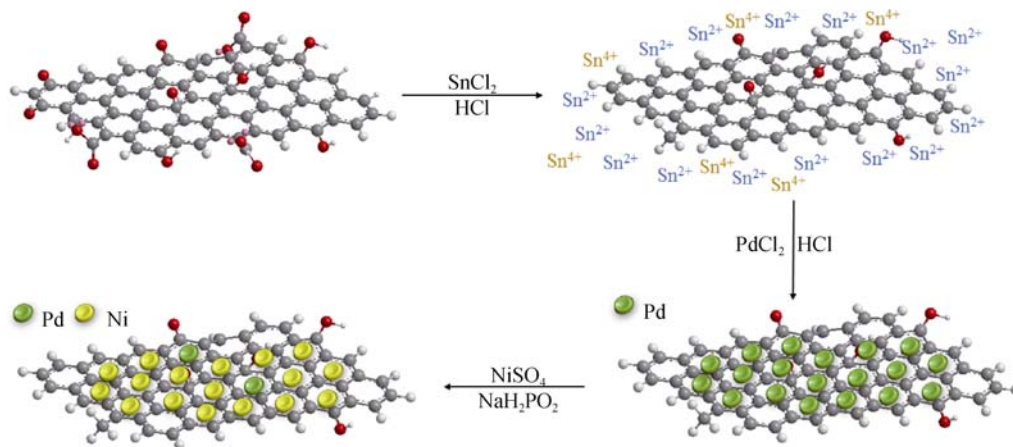


图 1 Ni-RGO 制备过程示意图

Fig. 1 Schematic of synthesis procedure of Ni-RGO

1.2.3 Ni-RGO 纳米材料的制备

将一定量的柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)溶解在 40 mL 去离子水中, 编号溶液 A; 称取一定量 NiSO_4 溶解在 20 mL 去离子水中, 与溶液 A 混合得到溶液 B; 称取一定量的 NaH_2PO_2 溶解在 40 mL 去离子水中, 与溶液 B 混合得到溶液 C。向溶液 C 中滴加氨水使溶液 pH 达到 9~10, 然后加入 100 mg Pd-RGO, 在 60℃ 下超声, 直至溶液不再产生气泡。对溶液进行抽滤、洗涤, 并在 60℃ 下干燥 3 h, 即得到 Ni-RGO 纳米材料。在该步骤中设置三种浓度, 各反应物用量如表 1 所示, 得到产物分别编号 Ni-RGO-1, Ni-RGO-2, Ni-RGO-5。

1.3 表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司, D/max 220PC)测试样品的晶体结构, 以 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.15406 \text{ nm})$ 为射线源, 在室温下扫描, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$, 步进宽度 0.020° , 步进速率 $6^\circ/\text{min}$ 。采用透射电子显微镜(日本 JEOL 公司, JEM 2100)对金属纳米粒子在还原氧化石墨烯上的分布形貌进行观察。参照国家军用标准 GJB2038-94 通过矢量网络分析仪(美国 Agilent 科技公司, HP 8722ES)测试材料的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 Ni-RGO 纳米材料表面形貌

为了观察 Pd 和 Ni 粒子在还原氧化石墨烯表面分布形貌, 对 Pd-RGO 和 Ni-RGO 进行了透射电镜表征, 结果如图 2 所示。由图 2(a)和(c)可以看到, Pd 粒子在石墨烯片层上均匀分布, 无粒子聚集现象, 粒径分布比较均匀, 平均粒子直径在 10 nm 左右。Ni-RGO-1 产物形貌如图 2(b)和(d)所示。Ni 粒子在石墨烯片层上分布较均匀, 基本无聚集, 粒子直径分布在 5~15 nm 范围内。当镍盐等反应物浓度提高到 2 倍和 5 倍时, 如图 3 所示, Ni 粒子直径较大, 达到 50 nm 左右, 团聚现象比较明显。

2.2 Ni-RGO 纳米材料的晶体结构

为了研究 Pd-RGO 和三种 Ni-RGO 的晶体结构, 测试了其 X 射线衍射图谱, 结果如图 4 所示。通过

布拉格方程进行计算, Pd-RGO 在 $2\theta=40.06^\circ$ 、 46.66° 、 68.08° 处三个衍射峰分别对应 Pd 的(111)、(200)、(220)晶面, 证明金属 Pd 已成功沉积到还原氧化石墨烯片层上。在 Ni-RGO 的 XRD 图谱中, 在 Pd 的特征衍射峰基础上又增加了 Ni 的衍射峰。随着镍前驱体等反应物浓度的增加, 金属 Pd 的特征衍射峰强度逐渐减弱, Ni 的衍射峰逐渐增强, 说明 Ni 粒子在还原氧化石墨烯表面沉积量逐渐增多, 直至将 Pd 粒子几乎完全包覆。

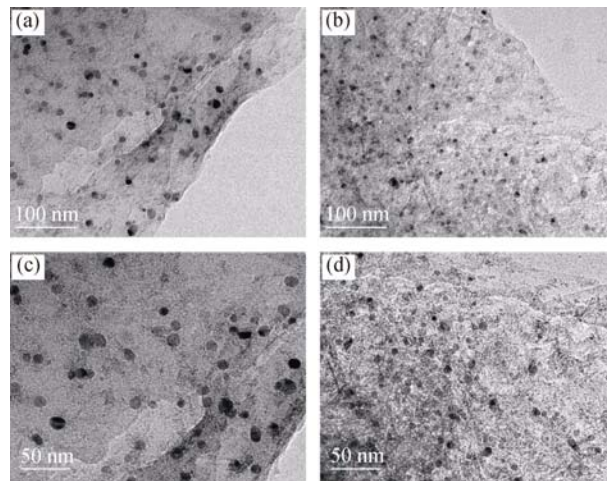


图 2 Pd-RGO(a, c)及 Ni-RGO-1(b, d)样品的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of Pd-RGO (a, c) and Ni-RGO-1 (b, d)

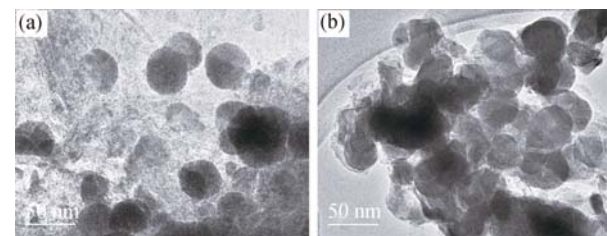


图 3 Ni-RGO-2(a)及 Ni-RGO-5(b)样品的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of Ni-RGO-2 (a) and Ni-RGO-5 (b)

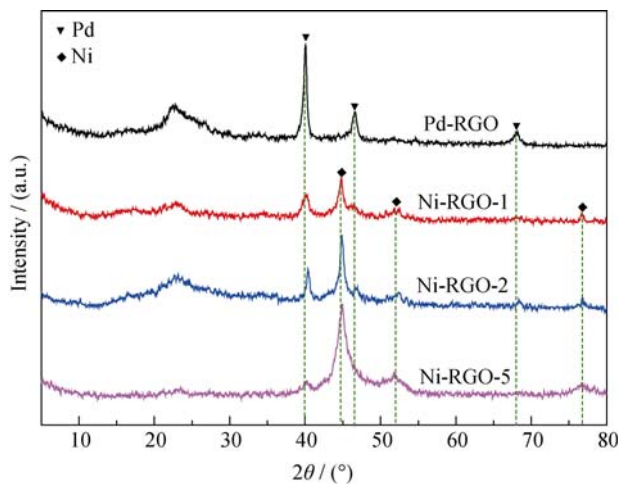


图 4 Pd-RGO 和 Ni-RGO 样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Pd-RGO and Ni-RGOs

表 1 Ni-RGO 制备过程各反应物浓度

Table 1 Concentration of reactant for Ni-RGO synthesis

No	NiSO_4	NaH_2PO_2	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
1	0.1 mol/L	0.1 mol/L	0.17 mol/L
2	0.2 mol/L	0.2 mol/L	0.17 mol/L
3	0.5 mol/L	0.5 mol/L	0.17 mol/L

2.3 Ni-RGO 纳米材料的电磁性能

氧化石墨烯和 Ni-RGO 的电磁参数测试结果如图 5 所示。由图 5 可知, 氧化石墨烯的介电常数实部在 3 左右, 介电常数虚部在 0.1 左右, 说明其介电损耗性能较差。磁导率实部在 1 上下轻微波动, 磁导率虚部在 0~0.1 之间变化, 说明氧化石墨烯基本无磁性。由于氧化石墨烯极化作用较弱, 其电磁吸波性能较差。

从图 5(a)中可以看出, 三种 Ni-RGO 的介电常数实部均有大幅提高, 均在 8 以上。其中 Ni-RGO-1 的介电常数实部最大, 在 1~18 GHz 范围内均达到 15 以上, 14~16 GHz 为下降区间; 由图 5(b)可知, Ni-RGO-1 的介电常数虚部最高, 在 6~14 之间变化, 在 12~15 GHz 有明显上升, 这是由于频率较高时, 电介质的极化速度落后于电场变化速度, 使极化强度滞后于外加电场强度, 导致介电常数实部下降^[17], 产生较强的介电损耗。Ni-RGO-1 的介电常数实部和虚部随频率变化曲线体现了其谐振吸波的机制, 这是导电性良好的材料常具有的吸波机制^[18], 说明氧化石墨烯经过还原后, 石墨烯的 sp^2 共轭结构部分

恢复, 加之表面沉积的金属, 在 Ni-RGO-1 内部形成了较完整的导电网络。由图 5(c)和(d)可知, Ni-RGO-1 的磁导率实部在 0.88~1.17 之间变化, 在 14~17 GHz 尖锐上升; 磁导率虚部在 0~0.3 之间变化, 其中在 12~16 GHz 上升幅度较大。这是因为在高频条件下, 磁矩的响应落后于磁场的变化速度, 加之金属镍粒子的纳米尺寸效应, 产生较强的磁损耗。

Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 的介电常数实部随频率变化不明显, 分别稳定在 11 和 8 左右。二者的介电常数虚部均比氧化石墨烯略高, 最大可达到 2。Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 的磁导率实部在 0.9~1.1 范围内变化。Ni-RGO-2 的磁导率虚部与氧化石墨烯相近, Ni-RGO-5 的磁导率虚部在 0~18 GHz 均高于氧化石墨烯, 这主要与其表面大量沉积的铁磁性金属镍粒子有关。综上, 与氧化石墨烯相比, Ni-RGO 的电磁性能大大提高。

为了进一步表征 Ni-RGO 的电磁损耗性能, 分别计算其介电损耗角正切 $\tan \delta_e$ 及磁损耗角正切 $\tan \delta_m$, 计算公式如下。

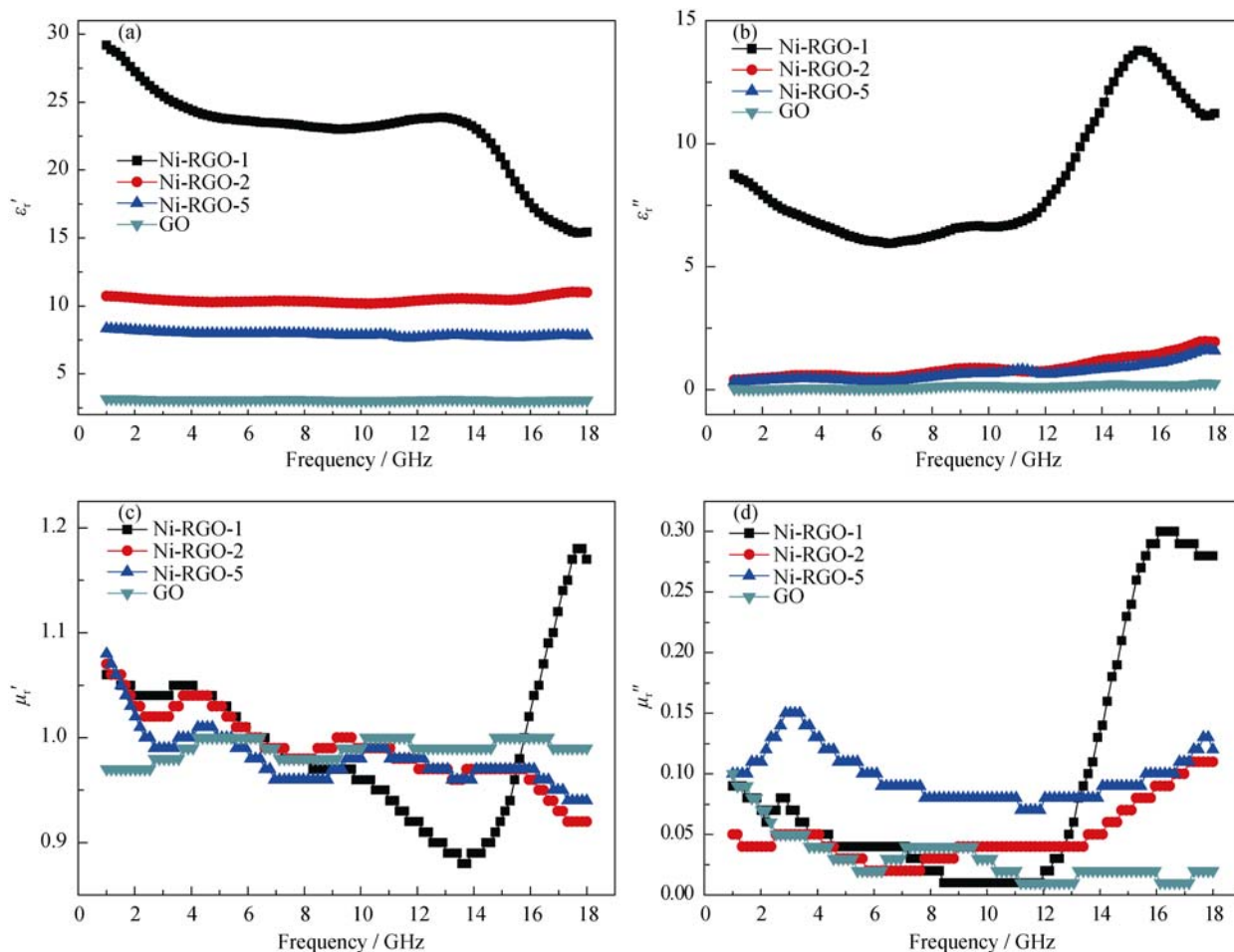


图 5 1~18 GHz 范围 Ni-RGO 纳米材料及氧化石墨烯的介电常数及磁导率

Fig. 5 Permittivity and permeability of Ni-RGOs and GO in the frequency range of 1–18 GHz

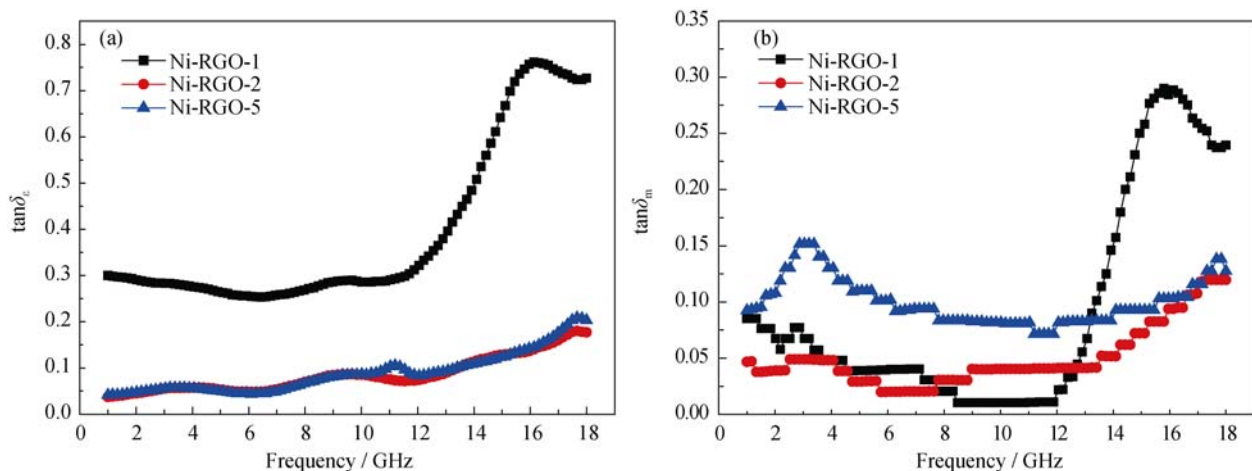


图6 1~18 GHz 范围 Ni-RGO 介电损耗角及磁损耗角正切

Fig. 6 Dielectric and magnetic loss factor of Ni-RGOs in the frequency range of 1–18 GHz

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1)$$

$$\tan \delta_m = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (2)$$

损耗角正切值体现了材料将电磁能转化为热能消耗的能力^[19]。由图6可知, Ni-RGO-1 的介电损耗角正切在 0.3~0.8 之间变化, 磁损耗角正切在 0~0.3 之间变化, 二者在 12~16 GHz 范围有较为明显地上升。与 Ni-RGO-1 相比, Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 介电损耗角正切值较低, 在 0.05~0.2 之间变化。Ni-RGO-5 的磁损耗角正切略大于 Ni-RGO-2, 这可能是由 Ni-RGO-5 中存在的大尺寸金属 Ni 与电磁场作用引起的。

由电磁参数计算三种 Ni-RGO 吸波材料的反射率 R , 计算公式如下^[20-23]。

$$R(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (3)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \right) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f d \right] \quad (4)$$

其中, Z_{in} 为标准输入阻抗, c 为电磁波在自由空间中的速度, f 为电磁波频率, d 为吸波体的厚度。

三种 Ni-RGO 的反射率随频率变化如图7所示。由图可知, Ni-RGO-1 的反射率在 8 GHz 时可达 -24.5 dB, 在 6.5~9.8 GHz 频率范围内均大于 -5 dB。Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 的反射率较小, Ni-RGO-2 在 12 GHz 时的反射率最大, 达到 -6 dB; Ni-RGO-5 的最大反射率在 14 GHz 处, 达到 -8.7 dB。可见, Ni-RGO-1 的反射率最佳。

采用德拜弛豫模型对三种 Ni-RGO 的电磁吸波性能进行解释。在德拜弛豫模型中, ε' 和 ε'' 之间的关系可用下式来表示^[24]。

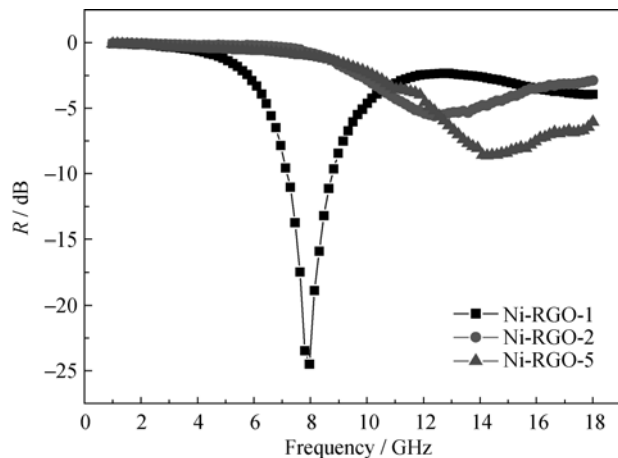


图7 在 2.0 mm 厚时, Ni-RGO 的反射率-频率曲线

Fig. 7 Reflection loss of Ni-RGOs with thickness of 2.00 mm

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (5)$$

ε_s 和 ε_∞ 分别为静态介电常数和光频介电常数。由上式可知, 对于完美的德拜弛豫模型, ε' 和 ε'' 的曲线应为一个半圆, 被称为 Cole-Cole 半圆^[25]。每个半圆对应一种德拜弛豫机制。三种 Ni-RGO 的 ε' - ε'' 曲线如图8所示。在 Ni-RGO-1 的 ε' - ε'' 曲线中有一个较大的半圆, 说明其存在一种德拜弛豫机制; Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 中有一大一小两个半圆片断, 说明其存在多重德拜弛豫机制。介电弛豫主要是由于极化过程落后于电场的变化速度引起的。在 Ni-RGO-1 中, 除石墨烯自身的介电极化外, 由于镍纳米颗粒在石墨烯表面分布较均匀, 其可以产生较强的界面极化。随着镍浓度的提高, 镍纳米颗粒在石墨烯片层上发生团聚, 由于其结构的复杂性引起多种介电极化, 如石墨烯-镍界面极化、镍-镍界面极化、石墨烯-石墨烯界面极化以及自身的介电极化等, 因此表

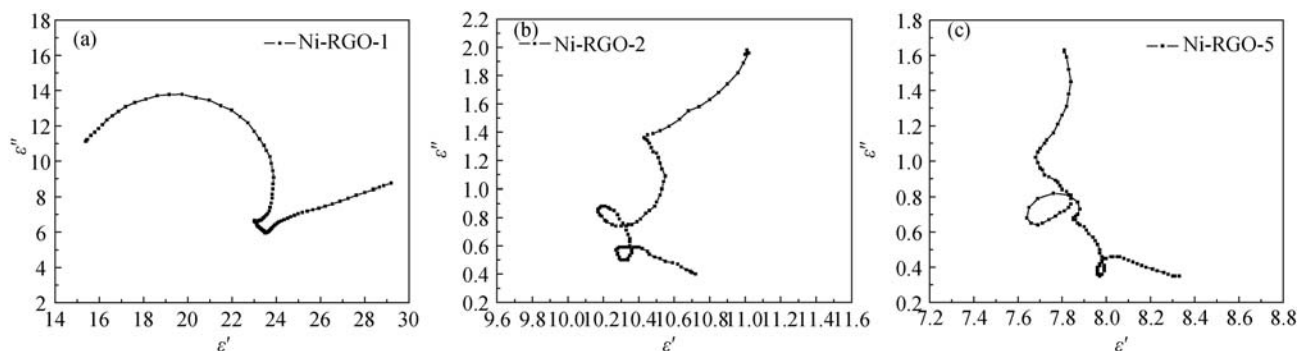


图 8 Ni-RGO 的德拜弛豫模型曲线
Fig. 8 Debye relaxation curves of Ni-RGOs

现为多重德拜弛豫机制。一般来说, 德拜弛豫机制数目越多, 吸波材料在宽频条件下的吸波表现更佳, 由图 7 可知 Ni-RGO-2 和 Ni-RGO-5 在宽频条件下的吸波性能更好。

为了研究厚度对吸波剂 Ni-RGO-1 吸波效果的影响, 制备了三种不同厚度的 Ni-RGO-1 试样并对其进行电磁参数测试, 其反射率随频率变化曲线如图 9 所示。随着厚度的增加, Ni-RGO-1 最大反射率对应频率由 10.8 GHz 向 5.1 GHz 变化, 逐渐向低频率方向移动。三种不同厚度的 Ni-RGO-1 的最大反射率均大于 -22 dB。反射率低于 -10 dB 的频率范围由 1.5 mm 的 2 GHz 逐渐下降到 3.0 mm 的 1 GHz, 即高反射率区域频宽随厚度增加逐渐下降。

根据谐振吸波理论, 每一束到达吸波剂表面的电磁波都可分为两部分: 直接在吸波剂表面反射的电磁波和进入吸波剂而被反射的电磁波。当吸波剂的厚度满足以下条件时, 两部分波发生相互干涉而抵消, 从而达到吸波的效果^[26]。

$$d = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (6)$$

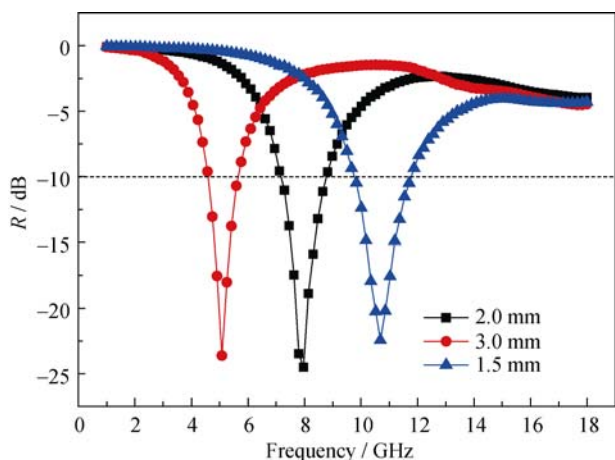


图 9 不同厚度 Ni-RGO-1 的反射率-频率曲线
Fig. 9 Reflecton loss of Ni-RGO-1 with different thicknesses

其中, d 为谐振厚度, λ_0 为该电磁波在真空中的波长。 ϵ_r 和 μ_r 分别为吸波剂的复介电常数和复磁导率的模, 可由以下公式计算得出。

$$\epsilon_r = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (7)$$

$$\mu_r = \sqrt{\mu'^2 + \mu''^2} \quad (8)$$

经计算, Ni-RGO-1 的谐振厚度与频率的关系如图 10 所示。在谐振厚度-频率曲线中, 当厚度为 3.03、1.98 和 1.51 mm 时, 对应频率分别为 4.91、7.80 和 10.35 GHz, 分别与图 9 中最大反射率峰值对应, 考虑到电磁参数测试过程中可能存在的误差, 可以认为反射率实验结果与谐振厚度计算结果高度一致。因此, 在实际应用中, 可通过该模型指导吸波体厚度设计, 以达到吸收特定频率电磁波的目的。

在 1~18 GHz 范围内, 当电磁波到达吸波材料时, 若吸波材料的阻抗 Z 与自由空间的阻抗 Z_0 相等^[27-28], 其中自由空间的阻抗可视为 1, 电磁波可以全部进入到吸波材料内部而不在表面发生反射, 这有利于吸波剂对电磁波的吸收。阻抗 Z 的计算公式如下:

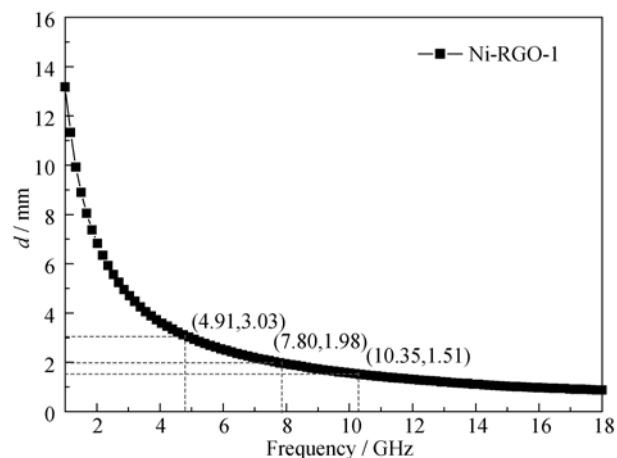


图 10 Ni-RGO-1 的谐振厚度-频率曲线
Fig. 10 Syntonic-thickness curves of Ni-RGO-1

$$\frac{Z}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(\gamma d) \approx \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (9)$$

对三种 Ni-RGO 的阻抗进行计算, 得到阻抗-频率曲线如图 11 所示。Ni-RGO-1 的阻抗最小, 在 14 GHz 处有明显上升; Ni-RGO-5 的阻抗最大, 在 0.34~0.36 之间变化, 且阻抗随频率波动不大。因此, Ni-RGO-5 的阻抗匹配性最好, 电磁波进入吸波剂的比例最大, 这是由于随着 Ni 含量的增加, 磁导率逐渐上升, 由公式可知其阻抗将增大。综合考虑其电磁吸波性能, Ni-RGO-5 有望应用在多层吸波体中的第一层, 以达到促进电磁波进入吸波体的目的。

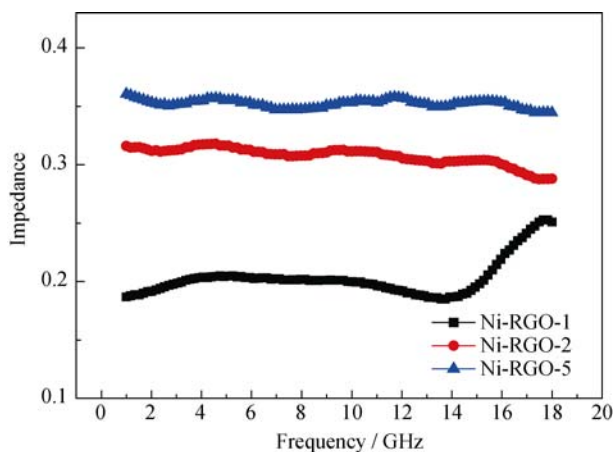


图 11 Ni-RGO 的阻抗-频率 SS 曲线

Fig. 11 Impedance of Ni-RGOs

3 结论

1) 采用化学镀工艺在石墨烯表面均匀沉积 Ni 纳米粒子, 其尺寸约为 10 nm;

2) 电磁参数测试结果显示 Ni-RGO 的电磁性能明显优于氧化石墨烯, 其介电常数实部均超过 8;

3) 反射率计算结果显示 Ni-RGO-1 的电磁吸波性能最好, 当厚度为 2.00 mm 时, 最大反射率可达 -25 dB。随着其厚度增加, 最大吸波频率向低频移动, 高反射率频宽逐渐减小;

4) Ni-RGO 优异的电磁性能主要源自石墨烯与铁磁性金属 Ni 的电磁耦合作用, 以及纳米尺寸效应导致的多次散射与反射。

参考文献:

[1] 刘顺华, 刘军民, 董星龙. 电磁波屏蔽及吸波材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 211-251.
[2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric

field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.

- [3] DU X, SKACHKO I, BARKER A, *et al.* Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*, 2008, **3**(8): 491-495.
[4] WEI D, ASTLEY M R, HARRIS N, *et al.* Graphene nanoarchitecture in batteries. *Nanoscale*, 2014, **6**(16): 9536-9540.
[5] DAVID L, BHANDAVAT R, SINGH G. MoS₂/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes. *ACS Nano*, 2014, **8**(2): 1759-1770.
[6] MAO S, WEN Z, CI S, *et al.* Hydrogen evolution: perpendicularly oriented MoSe₂/graphene nanosheets as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution. *Small*, 2015, **11**(4): 508.
[7] WANG Y, YU J, XIAO W, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au-TiO₂ photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(11): 3847-3855.
[8] WANG C, HAN X, XU P, *et al.* The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(7): 072906.
[9] WEN B, CAO M, LU M, *et al.* Reduced graphene oxides: light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures. *Advanced Materials*, 2014, **26**(21): 3484-3489.
[10] MELVIN G J H, NI Q Q, NATSUKI T, *et al.* Ag/CNT nanocomposites and their single-and double-layer electromagnetic wave absorption properties. *Synthetic Metals*, 2015, **209**: 383-388.
[11] ZHAO D L, ZHANG J M, LI X, *et al.* Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co-filled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **505**(2): 712-716.
[12] SU Q, ZHONG G, LI J, *et al.* Fabrication of Fe/Fe₃C-functionalized carbon nanotubes and their electromagnetic and microwave absorbing properties. *Applied Physics A*, 2012, **106**(1): 59-65.
[13] SUN X, HE J, LI G, *et al.* Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, **1**(4): 765-777.
[14] REN Y, ZHU C, QI L, *et al.* Growth of γ-Fe₂O₃ nanosheet arrays on graphene for electromagnetic absorption applications. *RSC Advances*, 2014, **4**(41): 21510-21516.
[15] LAI Y R, SHI C, WANG Y, *et al.* Preparation and study on microwave absorption properties of Fe-Ni/RGO nanocomposites. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2015, **46**(2): 14-20.
[16] WANG Y, ZHAO Y, HE W, *et al.* Palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide: facile synthesis and highly efficient electrocatalytic performance for methanol oxidation. *Thin Solid Films*, 2013, **544**: 88-92.
[17] PANWAR V, MEHRA R M. Analysis of electrical, dielectric, and

- electromagnetic interference shielding behavior of graphite filled high density polyethylene composites. *Polymer Engineering & Science*, 2008, **48(11)**: 2178–2187.
- [18] CHE R, PENG L M, DUAN X F, *et al.* Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2004, **16(5)**: 401–405.
- [19] SINGH V K, SHUKLA A, PATRA M K, *et al.* Microwave absorbing properties of a thermally reduced graphene oxide/nitrile butadiene rubber composite. *Carbon*, 2012, **50(6)**: 2202–2208.
- [20] XU H L, BI H, YANG R B. Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe_3O_4 hollow spheres/reduced graphene oxide composites. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111(7)**: 07A522.
- [21] SUMFLETH J, PREHN K, WICHMANN M H G, *et al.* A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD-and arc-grown multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2010, **70(1)**: 173–180.
- [22] XU P, HAN X J, LIU X R, *et al.* A study of the magnetic and electromagnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and Fe/ Fe_3C -MWCNT composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114(2)**: 556–560.
- [23] CHE R, PENG L M, DUAN X F, *et al.* Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2004, **16(5)**: 401–405.
- [24] KONG L, YIN X, YUAN X, *et al.* Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites. *Carbon*, 2014, **73**: 185–193.
- [25] DONG X L, ZHANG X F, HUANG H, *et al.* Enhanced microwave absorption in Ni/polyaniline nanocomposites by dual dielectric relaxations. *Applied Physics Letters*, 2008, **92(1)**: 3127.
- [26] ZHAO Y, DUAN Y, LI W, *et al.* Radar absorbing property in eight millimetre wave of MWCNTs/GF/epoxy composites. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2007, **24(3)**: 23–27.
- [27] TIANJIAO B, YAN Z, XIAOFENG S, *et al.* A study of the electromagnetic properties of cobalt-multiwalled carbon nanotubes (Co-MWCNTs) composites. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, **176(12)**: 906–912.
- [28] XU P, HAN X, WANG C, *et al.* Synthesis of electromagnetic functionalized nickel/polypyrrole core/shell composites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112(34)**: 10443–10448.