



# 导电聚苯胺修饰结构碳材料的制备及吸波性能

杨汶童, 朱曜峰

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 采用水热、刻蚀、高温煅烧以及原位聚合法, 制备了聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 修饰蘑菇菌盖状碳 (Mushroom cap carbon, MRC-C) 的复合吸波材料 (MRC-C@PANI)。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱、X 射线光电子能谱对 MRC-C@PANI 复合材料的形貌与结构进行表征, 采用矢量网络分析仪分析了 PANI 的引入对复合材料吸波性能的影响, 并探讨了 MRC-C@PANI 复合材料的吸波机理。结果表明: 当石蜡介质中 MRC-C@PANI 复合材料的质量分数为 30%, 且厚度仅为 2.40 mm 时, 其最大反射损耗可达  $-43.10$  dB (9.58 GHz), 对应有有效吸波频宽为 2.92 GHz (即反射损耗值低于  $-10.00$  dB)。MRC-C@PANI 复合材料良好的吸波性能主要归因于其阻抗匹配特性、介电损耗和其它协同效应。

**关键词:** 蘑菇菌盖状碳; 聚苯胺; 复合材料; 吸波性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)03-0182-07

## Preparation and microwave absorption properties of structural carbon materials modified by conductive polyaniline

YANG Wentong, ZHU Yaofeng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this work, Mushroom cap carbon@Polyaniline (MRC-C@PANI) composite microwave absorption materials were prepared by hydrothermal, etching, high-temperature calcination and in-situ polymerization. The morphology and structure of MRC-C@PANI composites were characterized by SEM, TEM, FTIR and XPS. The influence of PANI introduction on the microwave absorption properties of composites was analyzed by vector network analyzer, and the microwave absorption mechanism of MRC-C@PANI was discussed. The results show that when the mass fraction of MRC-C@PANI composites in paraffin medium was 30% and the thickness was only 2.40 mm, the maximum reflection loss could reach  $-43.10$  dB (9.58 GHz), and the corresponding effective absorbing bandwidth was 2.92 GHz (the reflection loss value was below  $-10.00$  dB). The good microwave absorption properties of MRC-C@PANI composites are mainly attributed to its impedance matching characteristics, dielectric loss and other synergistic effects.

**Key words:** mushroom cap carbon; polyaniline; composite; microwave absorption properties

收稿日期: 2019-09-17 网络出版日期: 2019-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51503183); 浙江省自然科学基金项目 (LY19E030009); 浙江理工大学科研业务费专项项目 (2019Q009)

作者简介: 杨汶童 (1994-), 男, 福建三明人, 硕士研究生, 主要从事吸波材料方面的研究

通信作者: 朱曜峰, E-mail: yfzhu@zstu.edu.cn

## 0 引言

近年来,随着电子信息技术的不断发展,各类电子设备在给人类生活带来便利的同时,其所带来电磁波污染问题也逐渐受到人们的重视。电磁干扰和污染不仅影响精密电子设备的正常工作,同时也会对人类身体健康构成威胁<sup>[1-2]</sup>。吸波材料的探索研究为解决电磁污染问题提供了可能,该类材料可使电磁波有效地进入材料的内部,并且将其转化成热能或其它形式的能量,进而达到有效吸收的目的<sup>[3-4]</sup>。因此,为保证电子设备的正常运作和人类健康不受影响,探索开发新型高性能吸波材料成为研究热点。

当前,碳材料凭借原料来源广、密度低、热稳定性好以及制备工艺简单等优点,被广泛应用于电磁吸波领域<sup>[5-6]</sup>。然而,单组分碳材料由于具有良好的导电性,易导致电磁波产生反射,进而使得材料产生阻抗失配现象,无法满足当前人们对高性能吸波材料宽频带、强吸收的特点要求。至此,相关学者提出通过引入其它组分与碳材料进行复合,改善其阻抗匹配特性,进而使其吸波性能得到有效提升,拓展了其在吸波领域的应用。Li 等<sup>[7]</sup>通过水热及退火工艺制备了碳空心微球(Porous carbon hollow materials, PCHMs),并通过原位聚合法在其表面生长 ZnO 纳米粒子,制得 PCHMs@ZnO 复合吸波材料,ZnO 的引入能够有效的改善阻抗匹配及增强界面极化损耗能力,当试样厚度为 3.80 mm 时,其有效吸收频宽覆盖整个 X 波段(反射损耗值低于 -10.00 dB)。

聚苯胺(polyaniline, PANI)作为一种典型的导电聚合物,具有低密度、导电特性可控、结构可设计和环境稳定性好等特点,已被广泛应用于制备吸波复合材料。聚苯胺因其特殊的导电特性和结构可设计性能有效地改善复合吸波材料的阻抗匹配<sup>[8-9]</sup>。Hu 等<sup>[10]</sup>通过原位聚合法制备 MnO<sub>2</sub>/PANI 复合吸波材料,PANI 的引入能够调节材料的电磁参数,进而有效改善材料的阻抗匹配特性,最终达到提升吸波性能的目的。相比于纯 MnO<sub>2</sub> 试样,MnO<sub>2</sub>/PANI 复合吸波材料的吸波性能得到明显的改善,在频率为 13.56 GHz 处时,其最小反射损耗值为 -21.00 dB,对应有效吸收频宽达到 5.00 GHz。

基于此,本文拟通过水热法、刻蚀及高温煅烧工艺制备蘑菇菌盖状碳(Mushroom cap carbon, MRC-C)材料,并结合原位聚合法制备 PANI 修饰 MRC-C 材料复合吸波材料,以改善材料整体的阻抗

匹配特性,从而提升材料的吸波性能。采用多角度(扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱以及 X 射线光电子能谱)测试表征 MRC-C@PANI 复合材料的微观形貌与结构,并通过矢量网络分析仪对其电磁参数进行测试,探讨 PANI 的引入对复合材料吸波性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器

#### 1.1.1 实验材料

无水乙醇(EtOH),氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 25~28 wt%)和甲醛(HCHO, 37 wt%),分析纯,购于杭州高晶精细化工有限公司;间苯二酚、氢氟酸(HF, 40 wt%)、苯胺(AN)和过硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>),分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;原硅酸四乙酯(TEOS),分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司;高氯酸(HClO<sub>4</sub>, 70~72 wt%),分析纯,购于天津市鑫源化工有限公司;去离子水为实验室自制(电导率为 0.10~1.00 μs/cm)。

#### 1.1.2 实验仪器

电子天平(YP1201 N,上海精密科学仪器有限公司);水浴锅(SHJ-2AB,常州金坛良友仪器有限公司);恒温鼓风干燥箱(9023 A,上海精宏实验设备有限公司);真空冷冻干燥机(美国 Labconco 公司);低温恒温水槽(HH-101B,杭州耀博生物科技有限公司);管式炉(CVD-6-12TFC,XINYOO 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 蘑菇菌盖状碳(Mushroom cap carbon, MRC-C)的制备

将 3.20 mL 氨水(25~28 wt%)加入到混合溶液中(70.00 mL 无水乙醇、10.00 mL 蒸馏水),在 30 °C 下以 800 r/min 的速度搅拌 30 min。接着加入 5.40 mL 的原硅酸四乙酯,持续搅拌 10 min 后加入 0.80 g 的间苯二酚,再持续搅拌 10 min 后,加入 1.12 mL 的甲醛溶液(37 wt%),恒温搅拌 24 h。然后将所得溶液转移至 100.00 mL 不锈钢高压釜中,并在 100 °C 下保持 24 h;所得溶液进行离心分离(水与乙醇各洗 3 次)。将离心产物用氢氟酸溶液进行刻蚀 5 h,再次通过离心分离(水洗 3 次),冷冻干燥。最后,将冷冻干燥产物进行煅烧(800 °C, 4 h)。

#### 1.2.2 MRC-C@聚苯胺(Polyaniline, PANI)复合材料的制备

采用原位聚合法制备 MRC-C@PANI 复合材料。将 0.80 g 的 MRC-C 材料加入 100.00 mL 高

氯酸溶液( $\text{pH}=0$ )中,超声分散至均匀。将混合溶液转移至低温恒温水槽中且持续搅拌( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),再加入  $200.00\ \mu\text{L}$  的苯胺,持续搅拌 1 h 后,加入  $0.30\ \text{g}$  的过硫酸铵,再持续搅拌 4 h,将混合溶液进行离心分离(水与乙醇各洗涤 3 次),将产物放置  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下烘干 12 h,得到 MRC-C@PANI 复合材料。

### 1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)与透射电子显微镜(JEOL JEM-2100F)对(MRC-C和 MRC-C@PANI)的微观形貌进行观察;采用傅里叶红外光谱对 MRC-C 和 MRC-C@PANI 复合材料(KBr 压片法)进行结构测试;采用 X 射线光电子能谱对材料表面元素组成以及键合状态进行分析;采用矢量网络分析仪(N5224 A, Agilent)对试样在  $2.00\sim 18.00\ \text{GHz}$  的频率范围内的电磁参数进行测试,测试方法为同轴法(以石蜡作为介质,与所制备的吸波材料进行混匀后,通过模具制成内径

$3.04\ \text{mm}$ ,外径  $7.00\ \text{mm}$  的同轴环),研究并分析材料的吸波性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MRC-C 和 MRC-C@PANI 复合材料的微观形貌分析

图 1 分别为纯 MRC-C 和 MRC-C@PANI 复合材料的 SEM 与 TEM 图。由图 1(a)可见,MRC-C 材料具有特殊的类蘑菇菌盖形态,且表面光滑,尺寸结构均一。从图 1(d)中可以看出,MRC-C 材料保持原有结构特征,且有大量 PANI 纳米阵列均匀生长于 MRC-C 材料表面,这一结构特征能够扩充电磁波的传播路径,进而能够提升电磁波的能量损耗。图 1(b)–(c)的透射电镜结果可以发现,MRC-C 内部存在空腔以及大量孔隙,其中部分孔隙相互连接形成自由通道。图 1(e)–(f)的 TEM 进一步证实了纳米阵列的均匀生长,这使得材料拥有更大比表面积,该结果有利于改善材料整体的阻抗匹配并带来更多的极化损失<sup>[11]</sup>。

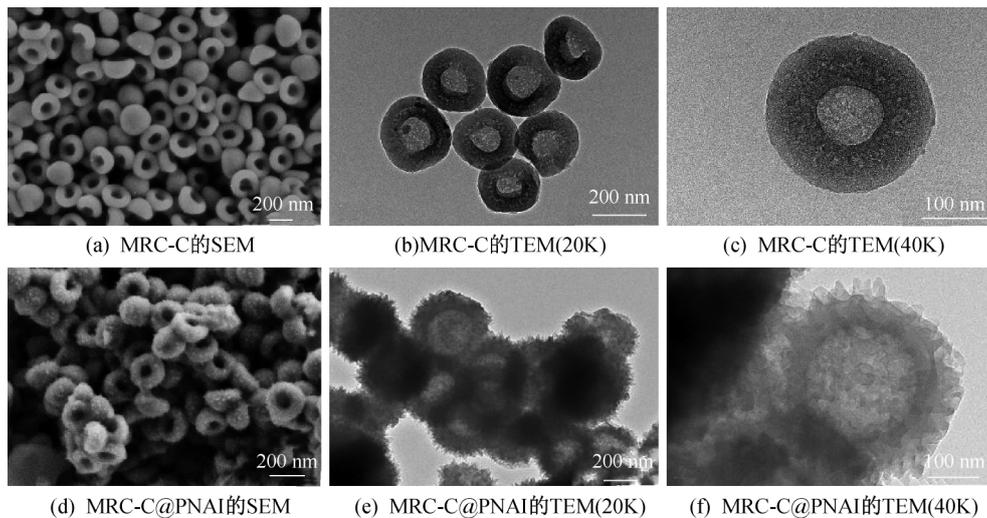


图 1 MRC-C 和 MRC-C@PANI 的 SEM 图与 TEM 图

### 2.2 MRC-C@PANI 复合材料的红外光谱分析

图 2 为 MRC-C、纯 PANI 以及 MRC-C@PANI 复合材料的红外光谱图。如图 2 中所示,MRC-C 材料在  $3441\ \text{cm}^{-1}$  和  $1610\ \text{cm}^{-1}$  处所显示的吸收峰归因于 O—H 与 C=O 的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>;其在  $1250\ \text{cm}^{-1}$  之间存在明显的吸收峰,这归因于 C—O—C 的伸缩振动峰<sup>[13]</sup>。PANI 试样在  $3430\ \text{cm}^{-1}$  处所显示的峰归因于 N—H 键的伸缩振动<sup>[14]</sup>;在  $1571\ \text{cm}^{-1}$  和  $1487\ \text{cm}^{-1}$  所显示的吸收峰归因于醌与苯环结构中 C=C 键的伸缩振动<sup>[15]</sup>;在  $1297\ \text{cm}^{-1}$  与  $1247\ \text{cm}^{-1}$  处所显示的吸收峰分别来自于芳香胺中 C—N 以及芳香环中 C—N<sup>+</sup> 键的伸缩

振动,该结果表明所合成的 PANI 为掺杂态结构<sup>[16]</sup>;在  $1126\ \text{cm}^{-1}$  与  $801\ \text{cm}^{-1}$  处所显示的吸收峰为 C—H 键在平面内与平面外的弯曲振动<sup>[17]</sup>。对于 MRC-C@PANI 复合材料而言,其拥有 MRC-C、PANI 相同的特征峰,其中,MRC-C 在  $1250\ \text{cm}^{-1}$  和  $3441\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由于重叠被其它特征峰覆盖。其中,位于  $1626\ \text{cm}^{-1}$  处的衍射峰产生偏移现象,该结果是由于 MRC-C 与 PANI 之间的化学键存在相互作用所引起的。

### 2.3 MRC-C@PANI 复合材料的化学组成

图 3(a)所示为 MRC-C 与 MRC-C@PANI 复合材料的 XPS 宽扫描谱图,从图中可得,MRC-C 与

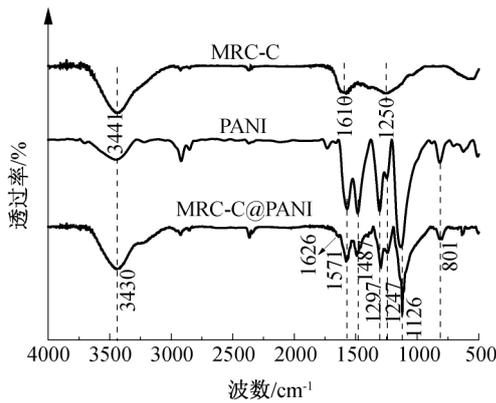


图 2 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 的红外光谱图

MRC-C@PANI 复合材料中皆存在 C、N 和 O 元素,但是 MRC-C@PANI 复合材料中的 N 元素含量

有了明显提高,其主要归因于复合材料中的 PANI 组分。图 3(b)和图 3(d)为 MRC-C 与 MRC-C@PANI 复合材料的 C 元素分峰拟合谱图,其中 283.8、284.4、285.7 eV 以及 288.4 eV 处所出现的峰分别与 C=C 峰、C—N 峰、C—O 以及 C=O 峰相对应<sup>[18]</sup>。图 3(c)和图 3(e)分别为 MRC-C 与 MRC-C@PANI 复合材料的 N 元素分峰拟合谱图,对于 MRC-C 材料而言,其仅在 399.2 eV 处出现一个吡咯型 N 峰,这对于 MRC-C 材料中的电子传输能力起到促进作用<sup>[19]</sup>。相比于与 MRC-C 材料,MRC-C@PANI 复合材料在 398.9、399.7 eV 以及 400.9 eV 处分别存在—N=、—NH—以及—N<sup>+</sup>—<sup>[20]</sup>,这进一步证明 PANI 在复合材料中处于掺杂状态,该结果与之前 FTIR 所表征的结果一致。

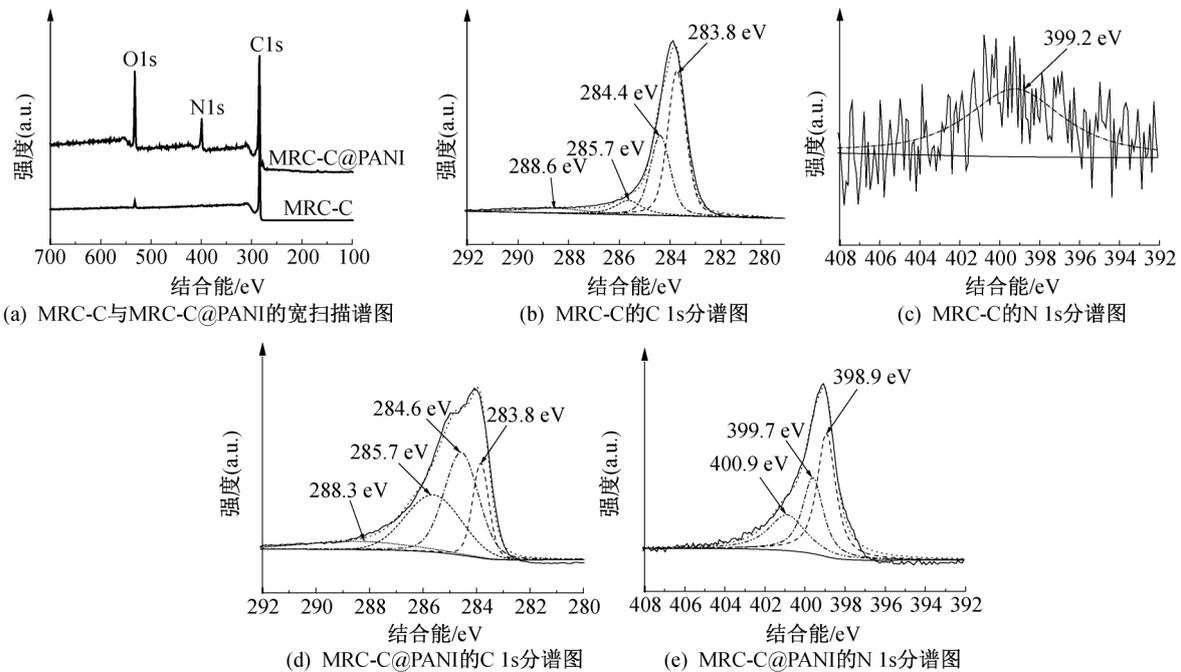


图 3 MRC-C 与 MRC-C@PANI 的 XPS 谱图

### 2.4 MRC-C@PANI 复合材料的吸波性能分析

基于传输线理论,样品的反射损耗特性(RL)可通过的以下理论公式来计算:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

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

其中: $Z_0$  是自由空间的特征阻抗; $\epsilon_r$  与  $\mu_r$  分别指的是复介电常数和磁导率; $f$  为微波频率,Hz; $d$  是吸波材料的厚度,m; $c$  是自由空间中的光速,m/s。通过式(1)和式(2)可计算样品的反射损耗。

图 4 显示了 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 复合材料在 2.00~18.00 GHz 范围内的反射

损耗图。如图所示,相比于 MRC-C 与 PANI,MRC-C@PANI 复合材料表现出优异的吸波性能。在厚度仅为 2.40 mm,频率为 9.58 GHz 处,MRC-C@PANI 复合材料最大反射损耗可达 -43.10 dB,对应的有效吸收频宽为 2.92 GHz(反射损耗小于 -10.00 dB)。

### 2.5 MRC-C@PANI 复合材料的电磁参数分析

基于传输线理论,衰减因子  $\alpha$  与材料的综合吸波性能有关,计算公式如下:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c}$$

图 4 显示了 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 复合材料在 2.00~18.00 GHz 范围内的反射损耗图。如图所示,相比于 MRC-C 与 PANI,MRC-C@PANI 复合材料表现出优异的吸波性能。在厚度仅为 2.40 mm,频率为 9.58 GHz 处,MRC-C@PANI 复合材料最大反射损耗可达 -43.10 dB,对应的有效吸收频宽为 2.92 GHz(反射损耗小于 -10.00 dB)。

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \pi f}{c} \sqrt{(\mu_r'' - \mu_r'')^2 + (\mu_r' - \mu_r')^2 + (\epsilon_r'' - \epsilon_r'')^2 + (\epsilon_r' - \epsilon_r')^2} \quad (3)$$

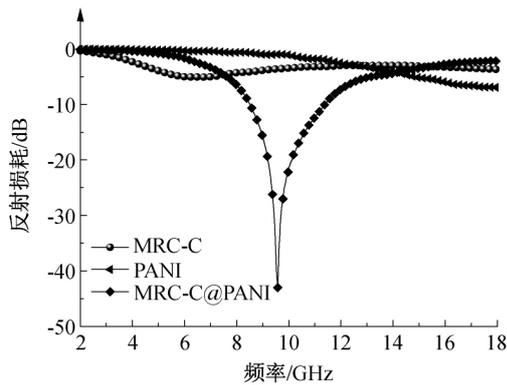


图4 MRC-C、PANI以及MRC-C@PANI在厚度为2.40 mm下的反射损耗图

图5显示了所有试样在2.00~18.00 GHz频率范围内的相关电磁参数。如图5(a)~(b)所示,MRC-C材料拥有最大的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值,而PANI的最小。同时,随着频率的增加,所有试样的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值逐渐下降,这可能是由于不同的电子和极化子与所处外加电磁场的变化不同步所造成的<sup>[21]</sup>。相比于MRC-C材料,MRC-C@PANI复合材料的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值大幅度降低,这是由于PANI的引入阻碍MRC-C材料结构中的电子跃迁,破坏其原有的导电网络,致使其电导率下降。图5(c)和图5(d)为样品在2.00~18.00 GHz频率范围内的介电损耗曲线及衰减因子曲线。由图可知,MRC-C材料的介电损耗值与损耗因子值都远大于PANI以及MRC-C@PANI复合材料相对应的值,这表明MRC-C材料拥有着相对较高的电磁波损耗能力。另外,MRC-C@PANI复合材料的介电损耗曲线中出现共振峰,这归因于材料的自然共振以及交换共振<sup>[22]</sup>。

基于电磁理论可知,材料所拥有的电磁波损耗能力主要来自于各类极化、共振以及弛豫现象等。其中,对于介电损耗而言,德拜弛豫起着至关重要的作用<sup>[23]</sup>。关于德拜弛豫,可以通过以下公式表示:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j2\pi f\tau} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (4)$$

其中: $\epsilon_r$ 、 $\epsilon_s$ 、 $\epsilon_\infty$ 、 $f$ 、 $\tau$ 、 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 分别为复介电常数、静态介电常数、高频极限下的相对介电常数、频率(Hz)、极化弛豫时间以及复介电常数实部与虚部。 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 可以表示为:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (5)$$

$$\epsilon'' = \frac{2\pi f\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (6)$$

按照式(5)~(6),可以推导出 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 有着如下关系:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (7)$$

由 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 所组成的曲线若出现半圆,被描述为Cole-Cole半圆,每个Cole-Cole半圆对应于一个德拜弛豫过程,其中,将不完整的半圆所代表的弛豫过程称之为类德拜弛豫过程。

图6为MRC-C、PANI以及MRC-C@PANI复合材料的Cole-Cole曲线。从图6中可知,MRC-C与PANI中能观察到含有少数弱的半圆,这分别归因于MRC-C与石蜡以及PANI与石蜡之间的界面极化弛豫。然而在MRC-C@PANI复合材料中至少可以观察到五个扭曲程度高的半圆,这表明MRC-C与PANI的复合引起类德拜弛豫过程的增加并能够带来更多的介电损耗机制,其中包括MRC-C@PANI与石蜡、PANI与石蜡以及MRC-C与PANI之间的界面极化弛豫等。另外,MRC-C与PANI中所存在的几个类半圆形,是由其它类型的极化弛豫所产生,例如Maxwell-Wagner和电子极化<sup>[24]</sup>。因此,Cole-Cole曲线能够阐述MRC-C@PANI复合材料拥有良好吸波性能的原因。

此外,复合材料的阻抗匹配特性在很大程度上能够决定其吸波性能。吸波体与所处自由空间的阻抗比值( $|Z_{in}/Z_0|$ )为1,表明此时的电磁波能够有效地进入吸波体的内部,进而能够更有效地衰减入射电磁波的能量<sup>[23]</sup>。图7为在2.00~18.00 GHz频率范围内的MRC-C、PANI以及MRC-C@PANI复合材料的阻抗匹配特性曲线。从图7中可以看出,MRC-C与PANI的整体阻抗匹配值偏离1较远,表明MRC-C材料的拥有着较差的阻抗匹配,这导致电磁波无法有效地进入材料内部,进而吸波性能较差。与MRC-C和纯PANI相比,MRC-C@PANI复合材料的阻抗匹配率整体更靠近1,这表明MRC-C@PANI复合材料拥有更好的阻抗匹配特性,进而能够使电磁波有效地进入吸波体内部,最终通过相应的损耗机制被转换成为热能以及其他形式的能量。

### 3 结论

通过水热法、刻蚀、高温煅烧工艺以及原位聚合法制备了具有类蘑菇菌盖状的MRC-C@PANI复合材料。研究表明:通过引入PANI能有效地改善材料的阻抗匹配,进而极大地提升了材料整体的吸波性能。当石蜡介质中MRC-C@PANI复合材料的含量为30 wt%,且厚度仅为2.40 mm时,该复合材料在频率为9.58 GHz处的最大反射损耗可达

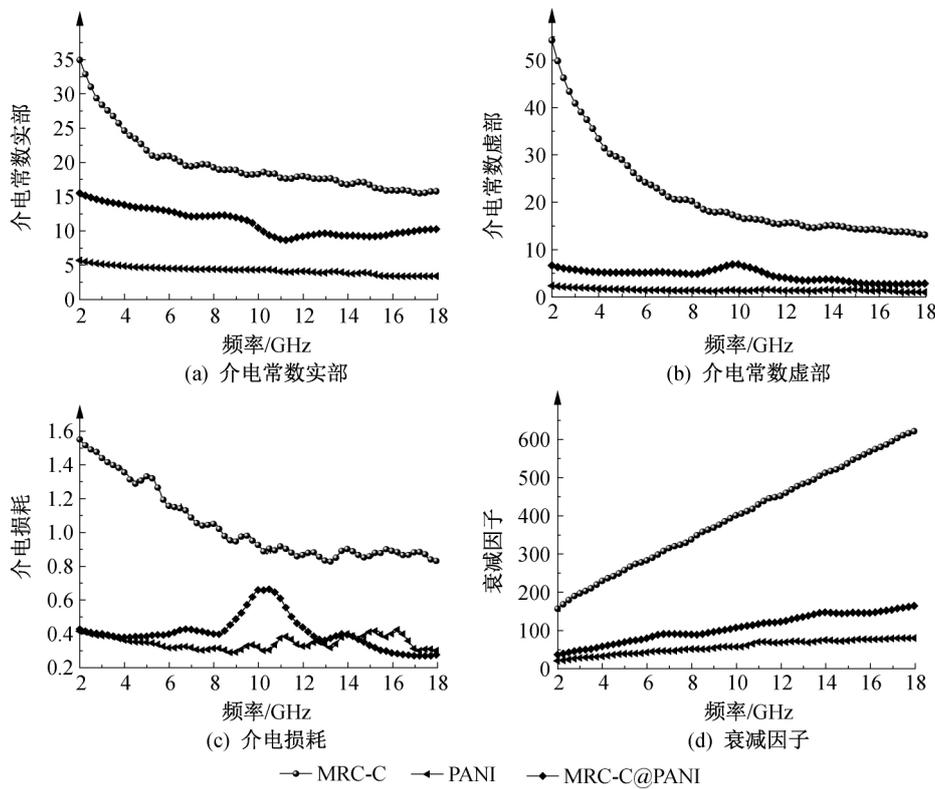


图 5 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 的电磁参数

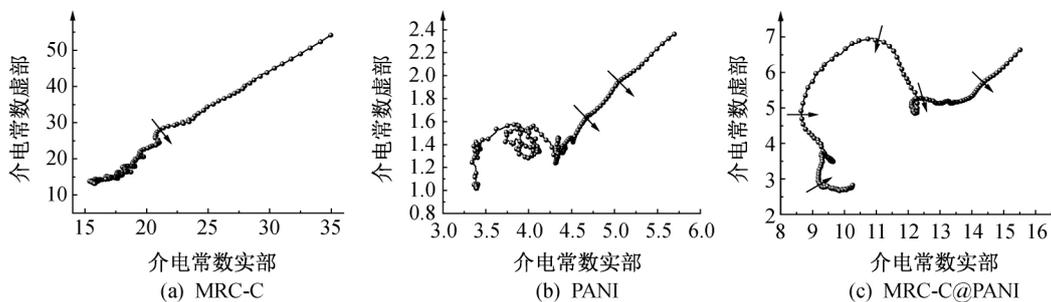


图 6 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 的 Cole-Cole 曲线

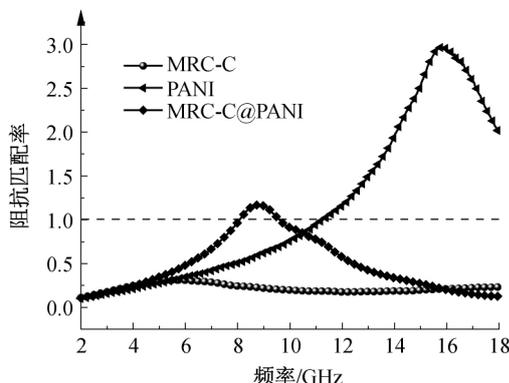


图 7 MRC-C、PANI 以及 MRC-C@PANI 的阻抗匹配率

—43.1 dB, 对应吸波频宽为 2.92 GHz。通过分析, MRC-C@PANI 复合材料所拥有的良好吸波性能主要归结于以下原因: a) 材料整体拥有良好的阻抗匹配特性, 有利于电磁波能够有效地进入材料内部;

b) 材料的各个组分之间存在多种极化效应(偶极极化、电子极化以及界面极化); c) 表面 PANI 之间、特殊的类蘑菇菌盖状结构之间以及材料内部孔隙有利于电磁波的多重反射。

参考文献:

[1] 刘顺华, 郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3):213-217.  
 [2] Zhang Y, Huang Y, Zhang T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2049-2053.  
 [3] Ye F, Song Q, Zhang Z C, et al. Direct growth of edgerich graphene with tunable dielectric properties in porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic for broadband high-performance microwave absorption [J]. Advanced Functional

- Materials, 2018, 28(17): 1707205.
- [4] Liu Q H, Cao Q, Bi H, et al. CoNi@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> and CoNi@Air@TiO<sub>2</sub> microspheres with strong wideband microwave absorption[J]. Advanced Materials, 2016, 28(3): 486-490.
- [5] Zhou C, Geng S, Xu X W, et al. Lightweight hollow carbon nanospheres with tunable sizes towards enhancement in microwave absorption [J]. Carbon, 2016, 108: 234-241.
- [6] Zhang K L, Zhang J Y, Hou Z L, et al. Multifunctional broadband microwave absorption of flexible graphene composites[J]. Carbon, 2019, 141: 608-617.
- [7] Li M H, Yin X W, Xu H L, et al. Interface evolution of a C/ZnO absorption agent annealed at elevated temperature for tunable electromagnetic properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(9): 5305-5315.
- [8] Tian C H, Du Y C, Xu P, et al. Constructing uniform core-shell PPy@PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(36): 20090-20099.
- [9] 毛卫民, 方鲲, 吴其晔, 等. 导电聚苯胺/羰基铁粉复合吸波材料[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 11-14.
- [10] Hu J J, Duan Y P, Zhang J, et al.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/polyaniline composites: Preparation, characterization, and applications in microwave absorption[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(10): 1950-1955.
- [11] Wang Y, Wu X M, Zhang W Z, et al. Fabrication of flower-like Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>(OH)<sub>2</sub>@PANI and its enhanced microwave absorption performances [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 98: 59-63.
- [12] Xu H L, Yin X W, Li M H, et al. Mesoporous carbon hollow microspheres with red blood cell like morphology for efficient microwave absorption at elevated temperature[J]. Carbon, 2018, 132: 343-351.
- [13] Xie P T, Li H Y, He B, et al. Bio-gel derived nickel/carbon nanocomposites with enhanced microwave absorption [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(32): 8812-8822.
- [14] 刘平安, 王鹏, 叶升, 等. 碳纳米管/聚苯胺复合物的制备及其吸波性能的研究[J]. 功能材料, 2015, 46(18): 18088-18091.
- [15] Yang Y Y, Hao Y F, Yuan J H, et al. In situ preparation of caterpillar-like polyaniline/carbon nanotube hybrids with core shell structure for high performance supercapacitors [J]. Carbon, 2014, 78: 279-287.
- [16] 张涛, 王文强, 王庚超. 基于活化多孔碳负载聚苯胺正极和活化多孔碳负极的有机非对称超级电容器[J]. 功能高分子学报, 2016, 29(3): 296-304.
- [17] Luan Y T, Wang L, Guo S E, et al. A hierarchical porous carbon material from a loofah sponge network for high performance supercapacitors [J]. RSC Advances, 2015, 5(53): 42430-42437.
- [18] Tong Z Q, Yang Y N, Wang J Y, et al. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(13): 4642-4651.
- [19] 廖金龙, 朱曜峰. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NaTaO<sub>3</sub> 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 浙江理工大学学报, 2019, 41(3): 319-326.
- [20] Li X, Yu L J, Yu L M, et al. Chiral polyaniline with superhelical structures for enhancement in microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 745-755.
- [21] Tian C H, Du Y C, Xu P, et al. Constructing uniform core-shell PPy@PANI composites with tunable shell thickness toward enhancement in microwave absorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(36): 20090-20099.
- [22] Qing Y C, Min D D, Zhou Y Y, et al. Graphene nanosheet and flake carbonyl iron particle-filled epoxy-silicone composites as thin-thickness and wide-bandwidth microwave absorber[J]. Carbon, 2015, 86: 98-107.
- [23] 杨期鑫, 取向聚苯胺/磁功能化生物质炭复合材料的制备及吸波性能[D], 杭州: 浙江理工大学, 2019: 32-39.
- [24] Yu L J, Zhu Y F, Fu Y Q. Waxberry-like carbon@polyaniline microspheres with high-performance microwave absorption [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 451-457.

(责任编辑:刘国金)