



碳纳米管-聚苯胺/聚乙烯醇复合气凝胶的制备及其吸波性能

刘德运, 朱曜峰

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为了获得高性能复合气凝胶吸波材料, 以螺旋碳纳米管 (Helical carbon nanotubes, HCNTs) 和聚苯胺 (Polyaniline, PANI) 为吸波剂, 聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA) 为基体, 采用定向冷冻法和低温原位聚合合法制备了高性能螺旋碳纳米管-聚苯胺/聚乙烯醇复合气凝胶 (HCNTs-PANI/PVA composite aerogels, HPPA)。采用扫描电子显微镜、红外光谱仪、拉曼光谱仪和 X 射线衍射仪对 HPPA 复合气凝胶的形貌与结构进行表征, 并使用矢量网络分析仪测定 HPPA 复合气凝胶的电磁参数和吸波特性。结果表明: 所制备的 HPPA 复合气凝胶具有优异的吸波性能, 最小的反射损耗为 -69.08 dB, 有效吸收带宽为 4.20 GHz; HPPA 复合气凝胶优异的吸波性能主要归因于其定向的多孔结构和非均匀介质界面形成的良好阻抗匹配特性和多重极化协同效应。该文为构建高性能复合气凝胶吸波体系提供了新思路。

关键词: 复合气凝胶; 定向冷冻; 低温原位聚合; 聚苯胺; 吸波性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 03-0153-08

引文格式: 刘德运, 朱曜峰. 碳纳米管-聚苯胺/聚乙烯醇复合气凝胶的制备及其吸波性能[J]. 浙江理工大学学报 (自然科学), 2024, 51(2): 153-160.

Reference Format: LIU Deyun, ZHU Yaofeng. Preparation and microwave absorption properties of carbon nanotube-polyaniline/polyvinyl alcohol composite aerogels[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(2): 153-160.

Preparation and microwave absorption properties of carbon nanotube-polyaniline/polyvinyl alcohol composite aerogels

LIU Deyun, ZHU Yaofeng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To obtain high-performance composite aerogel absorbing materials, high-performance HCNTs-PANI/PVA composite aerogels (HPPA) were prepared by directional freezing and low-temperature in-situ polymerization with helical carbon nanotubes (HCNTs) and polyaniline (PANI) as the absorbing functional agent, and polyvinyl alcohol (PVA) as the matrix. The morphology and structure of the HPPA composite aerogels were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. The electromagnetic parameters and absorbing properties of the HPPA composite aerogels were analyzed by vector network analyzer. The results show that the prepared HPPA composite aerogels exhibit excellent wave absorption performance with a minimum reflection loss of -69.08 dB and effective absorption bandwidth of 4.20 GHz. The good microwave absorption performance of the HPPA composite aerogels is mainly attributed to their directional porous structure and heterogeneous medium interface to form a good impedance matching and multi-polarization synergistic effect. This study provides a new idea for the construction of the high-performance composite aerogel absorbing system.

收稿日期: 2023-03-10 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51503183)

作者简介: 刘德运 (1996—), 男, 山东滕州人, 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

Key words: composite aerogels; directional freezing; low temperature in situ polymerization; PANI; microwave absorption properties

0 引言

通信技术的高速发展在给人们生活带来极大便利的同时也产生了不容忽视的电磁辐射污染问题^[1]。电磁波吸收材料可吸收入射电磁波并且转化成其他形式的能量,从而有效地解决电磁污染问题^[2-4]。然而,传统金属氧化物电磁吸波材料存在密度高和耐腐蚀性差等问题,使其在特定应用场景中受到限制^[5-6]。气凝胶材料因其具备低密度、高孔隙率和大比表面积等优势,使其在吸波材料的广泛应用中展现出了潜力^[7]。Wang等^[8]采用溶剂热和冷冻干燥方法制备了碳@镍钴合金@镍纳米管多组分气凝胶,该材料在13.3 GHz处的最小反射损耗为-57.4 dB,最大有效吸收带宽为6.4 GHz。然而,此类以无机材料为主体的气凝胶材料存在力学性能较差、易碎裂等问题,应用受限^[9]。相比之下,聚合物基复合气凝胶材料具备良好的力学强度和韧性,为气凝胶吸波材料的研究提供了新的思路^[10]。

聚苯胺(Polyaniline, PANI)具有结构可设计、制备工艺简单、密度低和电导率可调等优势,是一类极具潜力的新型吸波材料^[11-12],但PANI的溶解性和机械加工性较差,难以单独形成稳定骨架结构的气凝胶吸波材料。Zhang等^[13]采用原位聚合和冷冻干燥法制备纤维素-壳聚糖/PANI复合气凝胶吸波材料,该材料在X波段的最小反射损耗为-43 dB,有效吸收宽为3 GHz。聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)具有良好的水溶性、低密度和高弹性模量等特点,是良好的气凝胶基体^[14-16]。苯胺单体与聚乙烯醇在液相混合体系下,可通过定向冷冻和低温原位聚合结合一步制备PANI/PVA复合气凝胶吸波材料^[17],但该复合气凝胶吸波材料体系存在电磁波损耗形式单一的缺点,无法满足新型高性能吸波材料的要求。

本文以聚苯胺为吸波剂第一组分,引入螺旋碳纳米管(Helical carbon nanotubes, HCNTs)作为吸波剂第二组分,并采用定向冷冻和低温原位聚合相结合的方式一步制备HCNTs-PANI/PVA复合气凝胶(HCNTs-PANI/PVA composite aerogels, HPPA)吸波材料,以制备具有优异力学性能和高性能吸波特性的复合气凝胶吸波材料。采用多维度测试方法对HPPA复合气凝胶的微观形貌和结构进

行表征,通过测试复合气凝胶电磁参数计算出试样反射损耗值,探讨复合气凝胶吸波材料结构和吸波剂含量对其吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙烯醇(PVA, Mowiol[®] PVA-124)、过硫酸铵(APS, $\geq 98.0\%$)和苯胺(AN, $\geq 99.5\%$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;螺旋碳纳米管(HCNTs)购于南京先丰纳米科技有限公司;盐酸(HCl, 36%~38%)购于国药化工;去离子水,实验室自制。

1.2 HPPA复合气凝胶的制备

将150 mg HCNTs加入30 mL去离子水中,经超声波处理分散,加入1.5 g PVA,并在85 °C下搅拌溶解形成均匀的悬浮液;在悬浮液中加入186 μL 苯胺单体、456 mg过硫酸铵和85 μL 盐酸,并混合均匀(保持苯胺单体与过硫酸铵摩尔比为1:1)。将上述混合液转移至模具中,采用液氮定向冷冻,再置于-5 °C环境下低温聚合反应72 h。反应结束后,将样品解冻,清洗去除杂质,置于-50 °C下真空冷冻干燥48 h,制得复合气凝胶HPPA。分别将苯胺初始摩尔浓度为0.05、0.10 mol/L和0.20 mol/L所制得的HPPA记为HPPA-1、HPPA-2和HPPA-3。在PAV溶液中未添加其他组分或试剂,保持其他试样制备条件不变,制得纯PVA气凝胶,记为PVA-A。在不添加PVA和HCNTs的情况下进行苯胺和过硫酸铵的低温聚合,保持其他试样制备条件不变,制得PANI试样。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)观察试样微观形貌;采用傅里叶红外光谱仪、拉曼光谱仪和X射线衍射仪对试样进行结构测试;采用矢量网络分析仪(N5222A; Keysight)波导法对长22.86 mm、宽10.16 mm的试样在8.20~12.40 GHz的频率范围内的电磁参数进行测试。

2 结果与讨论

2.1 HPPA复合气凝胶试样的微观形貌分析

图1(a)为PVA-A气凝胶的SEM照片,从SEM照片中可以看出,PVA-A气凝胶在Z轴方向

上具有垂直排列的孔道结构。该结构产生的原因是在定向冷冻过程中冰晶垂直生长,导致 PVA 分子链聚集在相邻冰晶之间,形成平行冰晶的骨架孔道。在 X 轴方向上,孔壁之间相互连接呈现出鱼骨状结构,这种形貌是由冰晶的生长的占位效应导致的。图 1(b)—(d) 为 HPPA 复合气凝胶 SEM 图,由图可知:HPPA 复合气凝胶在 Z 轴方向具有排列规整的垂直孔道骨架结构,且邻近孔道间距约 $30\ \mu\text{m}$;在 X 轴方向上,HPPA 复合气凝胶的垂直孔道之间形成鱼骨状支架,且相邻支架距离约为 $5\ \mu\text{m}$ 。随着苯胺含量的增加,HPPA 复合气凝胶骨架结构更明显,其原因是聚苯胺分子链本身的刚性提高了骨架结构稳定性,使得材料内部骨架结构更完整。上述结果表明,HPPA 复合气凝胶具有定向性多孔结构,且该结构有利于入射电磁波在材料内部的多重反射和散射,并延长电磁波传输路径^[18]。

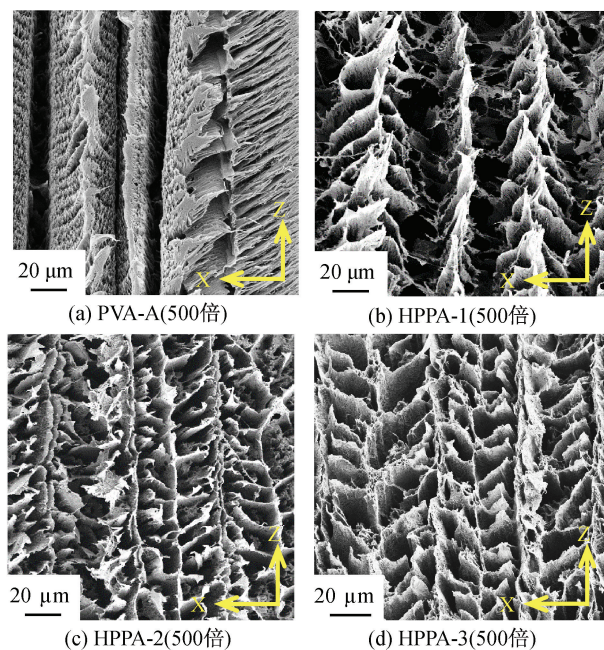


图 1 PVA-A 和 HPPA 复合气凝胶试样的 SEM 照片

注:图中坐标轴 X 轴方向为垂直冰晶生长方向,

Z 轴方向为平行冰晶生长方向。

2.2 HPPA 复合气凝胶试样的红外光谱分析

图 2 为 PVA-A、PANI、HCNTs 和 HPPA 复合气凝胶的红外光谱图。由图 2 可知:PVA-A 试样在 3253 、 $2906\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1051\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,分别归因于聚乙烯醇分子链中 O—H 伸缩振动、 C—H 伸缩振动和 C—O 伸缩振动^[19];PANI 试样在 1294 、 $1491\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1572\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,分别归因于聚苯胺分子链中 C—N 伸缩振动、醌环和苯

环结构振动的特征峰,在 $1122\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰为质子化 $-\text{NH}^+$ 的特征吸收峰,表明所合成的聚苯胺为掺杂态^[20];单一的 HCNTs 试样并未出现明显的红外吸收峰;HPPA 复合气凝胶同时出现了聚乙烯醇和聚苯胺的红外特征吸收峰,且未出现新的红外吸收峰。HPPA 试样中 O—H 伸缩振动 ($3224\ \text{cm}^{-1}$)、 C—N 伸缩振动 ($1296\ \text{cm}^{-1}$) 以及质子化 $-\text{NH}^+$ 伸缩振动 ($1122\ \text{cm}^{-1}$) 的吸收峰均出现红移现象,这是由于聚乙烯醇和聚苯胺分子链之间形成的氢键作用^[17] 以及聚苯胺分子链和螺旋碳纳米管之间存在的相互作用所形成的 π - π 共轭效应^[21]。不同 HPPA 复合气凝胶试样的红外吸收峰位置基本相同,但在 $1491\ \text{cm}^{-1}$ (醌环结构) 和 $1572\ \text{cm}^{-1}$ (苯环结构) 处的聚苯胺特征吸收峰的强度不同,表明 HPPA 复合气凝胶中聚苯胺的形成且含量不同。

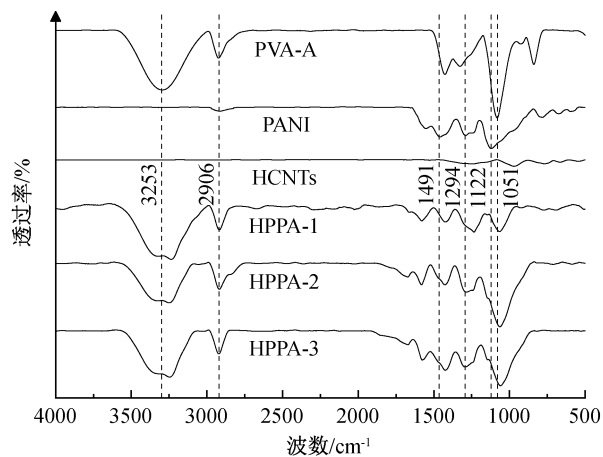


图 2 PVA-A、PANI、HCNTs 和 HPPA 复合气凝胶试样红外光谱图

2.3 HPPA 复合气凝胶试样的拉曼光谱分析

图 3 为 PVA-A、PANI、HCNTs 和 HPPA 复合气凝胶试样的拉曼光谱图。由图 3 可知:PVA-A 无明显的拉曼光谱特征峰,HCNTs 试样在 $1346\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1590\ \text{cm}^{-1}$ 处呈现特征峰,分别对应碳材料的 D 带和 G 带。PANI 和 HPPA 复合气凝胶均呈现典型的聚苯胺拉曼光谱特征峰。其中,在 1163 、 $1486\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1590\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应聚苯胺分子链中醌环的 C—H 弯曲振动、 C—N^+ 基团和 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动峰^[22];在 $1223\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1620\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应聚苯胺分子链中苯二胺的 C—N 和苯环的 C—C 伸缩振动峰^[23];在 $1223\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—N 伸缩振动峰与 $1486\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—N^+ 伸缩振动峰,证明样品中聚苯胺分子链为质子掺杂状态;随着苯胺单体含量升高,3 种 HPPA

复合气凝胶位于 1486 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}^+$ 伸缩振动峰因共轭效应增强及电荷离域增大,致使该峰强度逐渐降低^[24]。

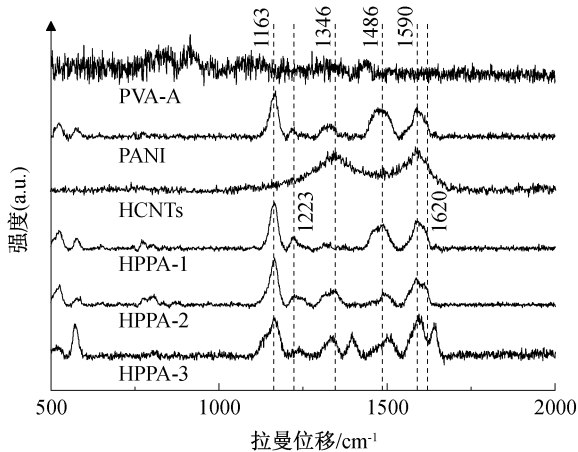


图3 PVA-A、PANI、HCNtS 和 HPPA 复合气凝胶试样的拉曼光谱图

2.4 HPPA 复合气凝胶试样的 XRD 分析

为进一步分析材料结构,采用 XRD 对材料晶态结构进行分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知: PVA-A 试样在 2θ 为 20° 和 40° 处出现衍射峰分别为聚乙烯醇(101)和(102)晶面的特征衍射峰^[17]; PANI 在 2θ 为 20° 和 25° 处出现衍射峰,分别为聚苯胺主链平行的(100)面和主链周期垂直正交的(110)面特征衍射峰,同时峰强度越强表明聚苯胺的结晶性越高^[21]; HPPA 复合气凝胶试样同时具有聚乙烯醇、聚苯胺和螺旋碳纳米管的特征衍射峰,且未发现新的衍射峰,表明 HPPA 复合气凝胶没有形成新结晶相;随着在制备过程中苯胺单体含量的增加, HPPA 复合气凝胶试样在 $2\theta=25^\circ$ 处的衍射峰强度逐渐增强,表明复合气凝胶中聚苯胺组分含量的增加。

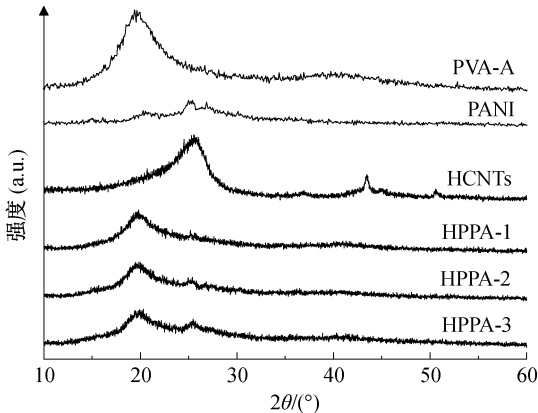


图4 PVA-A、PANI、HCNtS 和 HPPA 复合气凝胶试样的 XRD 曲线

2.5 HPPA 复合气凝胶的吸波性能分析

基于传输线理论,试样的反射损耗(R_L)可通过式(1)—(2)计算^[25-26]:

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

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

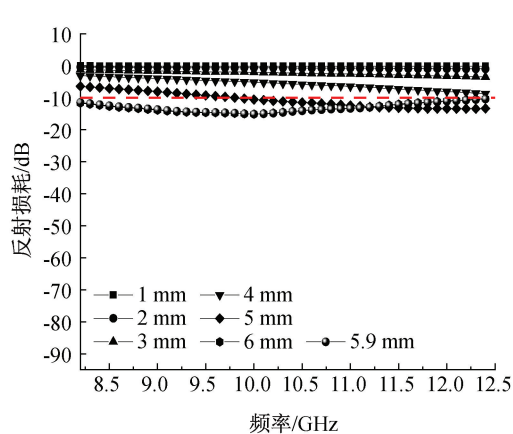
其中: Z_0 是自由空间的特征阻抗, Ω ; ϵ_r 与 μ_r 分别是复介电常数和复磁导率; f 为微波频率,Hz; d 是吸波材料的厚度,m; c 是自由空间中的光速,m/s。

图 5 为 HPPA 复合气凝胶的反射损耗图。由图 5 可知,HPPA-2 复合气凝胶展现出最优异的吸波性能,当厚度为 5.21 mm,频率在 9.29 GHz 处, HPPA-2 复合气凝胶最小反射损耗达 -69.08 dB ,有效吸收频宽为 4.20 GHz (反射损耗小于 -10.00 dB),主要归因于气凝胶的多孔结构改善了材料阻抗匹配特性,使电磁波可以有效地进入材料内部,并通过材料内部各个组分之间的多重极化效应的协同作用,将电磁波能量转化为其他能量耗散^[27],实现高效电磁波吸收。

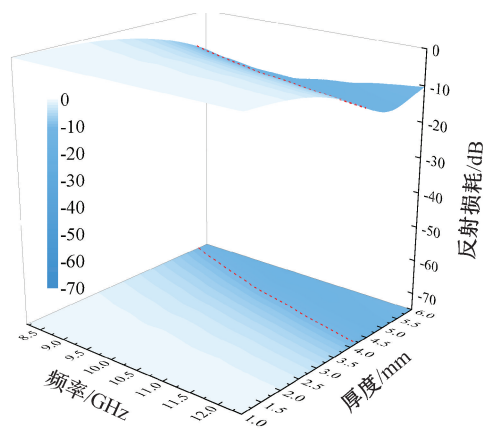
2.6 HPPA 复合气凝胶的电磁参数分析

为分析 HPPA 复合气凝胶对电磁波损耗机制,对试样复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)进行分析。复介电常数中实部 ϵ' 代表材料的介电储存能力,虚部 ϵ'' 代表材料的介电损耗能力^[11]。图 6 为 HPPA 复合气凝胶在 8.20~12.40 GHz 频率范围内的电磁参数。随着频率的增加,各试样的 ϵ' 和 ϵ'' 值呈现下降趋势,这主要是由电磁波频率散射效应所引起^[28]。同时, ϵ' 和 ϵ'' 值随聚苯胺含量的增加而增加(图 6(a)—(b)),表明其介电储存与损耗能力增加。图 6(c)为 HPPA 复合气凝胶的介电损耗曲线, HPPA-3 复合气凝胶的介电损耗值最大,且出现多个共振峰,归因于材料内部的多重极化损耗^[29]。

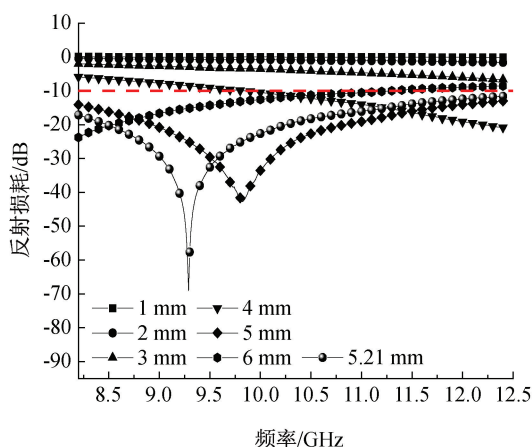
HPPA 复合气凝胶的极化损耗机制可以通过 Cole-Cole 曲线分析,结果如图 7 所示。图 7 显示:不同含量的 HPPA 复合气凝胶均呈现多个类半圆形状,是由试样的多组分异质界面之间的电荷分布不均匀导致的界面极化效应^[30];对比 3 个样品曲线图发现,HPPA-1 与 HPPA-2 复合气凝胶 Cole-Cole 曲线末端呈现拖尾直线,表明 HPPA-1 和 HPPA-2 试样电磁波损耗主要以导电损耗为主; HPPA-3 复合气凝胶 Cole-Cole 曲线中出现多个严重畸形的半圆形状,表明其在电磁场作用下存在多个极化损耗过程,具有较强的极化损耗能力。



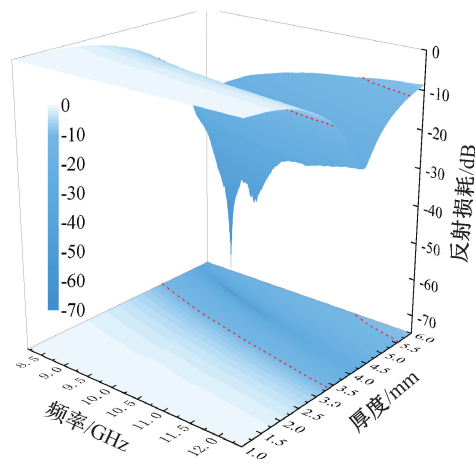
(a) HPPA-1 不同厚度反射损耗图



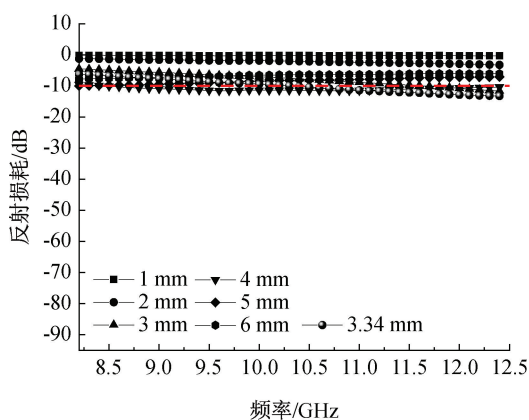
(b) HPPA-1 3D 反射损耗图



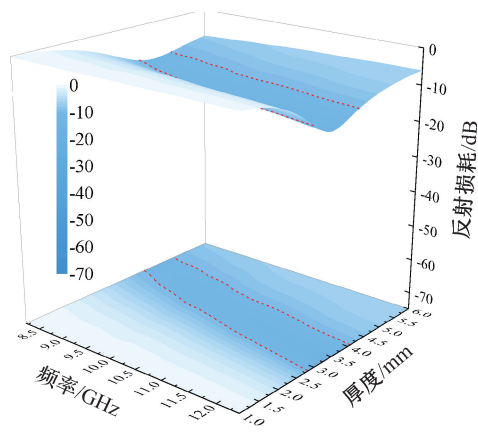
(c) HPPA-2 不同厚度反射损耗图



(d) HPPA-2 3D 反射损耗图



(e) HPPA-3 不同厚度反射损耗图



(f) HPPA-3 3D 反射损耗图

图 5 HPPA 复合气凝胶试样的反射损耗图

基于传输线理论,衰减常数(α)可用于表征材料对电磁波的损耗能力,如式(3):

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

$$\sqrt{(\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu') + \sqrt{(\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu')^2 + (\epsilon''\mu' - \epsilon'\mu'')^2}} \quad (3)$$

通常, α 值越大,代表试样对电磁波损耗能力越

强。图 8 为试样在 8.20~12.40 GHz 频率范围内的衰减常数曲线。在 X 波段范围内,HPPA 复合气凝胶材料的衰减常数值随着聚苯胺的含量增加而升高,其中 HPPA-3 的衰减常数最大可达 180 以上(图 8),表明该材料具有优异的电磁波损耗能力。

优异的吸波性能不仅要求材料本身具有较强的损耗能力,还要求其具备良好的阻抗匹配特性^[31]。

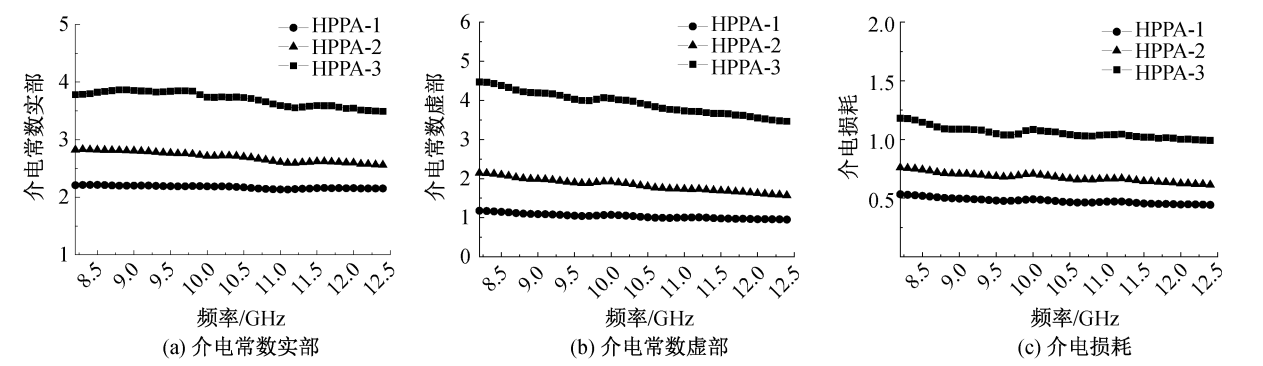


图 6 HPPA 复合气凝胶试样的电磁参数图

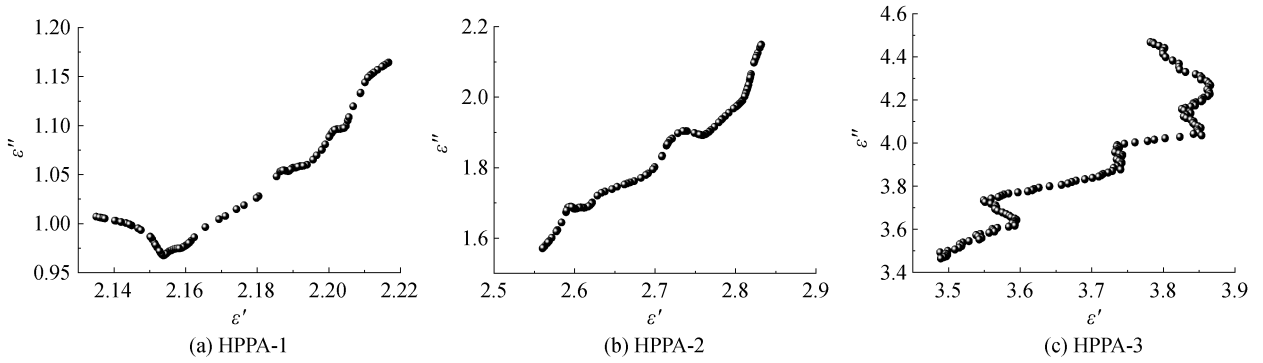


图 7 HPPA 复合气凝胶试样的 Cole-Cole 曲线

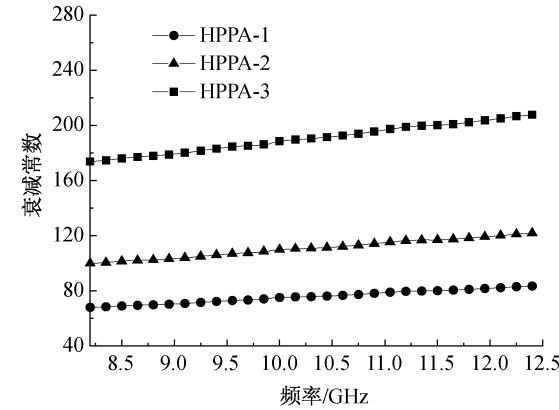


图 8 HPPA 复合气凝胶试样的衰减常数图

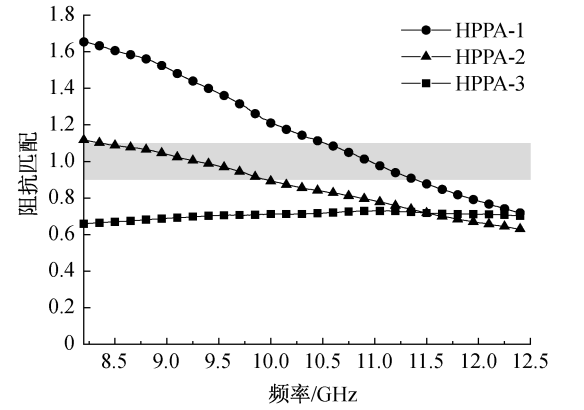


图 9 HPPA 复合气凝胶的阻抗匹配曲线

当吸波材料的输入阻抗与自由空间阻抗比值($|Z_{in}/Z_0|$)为 1 时,允许电磁波尽可能多地进入吸收材料内部,实现电磁波能量的损耗。图 9 为 8.20~12.40 GHz 频率范围内 HPPA 复合气凝胶的阻抗匹配特性曲线。由图 9 中可得,HPPA-1 与 HPPA-3 的整体阻抗匹配值与 1 相差较远,表明该材料的阻抗匹配特性较差;HPPA-2 复合气凝胶的阻抗匹配值更接近于 1,说明 HPPA-2 复合材料具有良好的阻抗匹配特性,电磁波能有效地进入吸波体内部,从而实现对电磁波能量的损耗。

3 结 论

为制备高性能复合气凝胶吸波材料,本文以

PVA 为三维骨架基体,以 HCNTs 和 PANI 为吸波剂,通过定向冷冻和原位聚合法制备了具有定向三维多孔结构的 HPPA 复合气凝胶,并分析了复合气凝胶吸波材料结构和吸波剂对体系吸波性能的影响,主要结论如下:

a)通过定向冷冻和低温原位聚合制备的 HPPA 复合气凝胶在平行于冰晶生长方向上具有排列规整的垂直孔道骨架结构;在垂直于冰晶生长方向上,HPPA 复合气凝胶的垂直孔道之间形成鱼骨状支架,掺杂态 PANI 在材料内部聚合形成,且未发生新的化学反应。

b)在 HCNTs 质量浓度为 5 g/L,苯胺浓度为 0.10 mol/L 的条件下制备的 HPPA 复合气凝胶试

样显示出最优异的吸波性能,当厚度为 5.21 mm,频率为 9.29 GHz 处,最小反射损耗达 -69.08 dB,有效吸波频宽为 4.20 GHz;

c)HPPA 复合气凝胶优异的吸波性能主要归因于其定向的多孔结构和非均匀介质界面形成的良好阻抗匹配特性和多重极化协同效应。

本结果为开发高性能复合气凝胶吸波材料提供了参考。

参考文献:

- [1] Wang C X, Liu Y, Jia Z R, et al. Multicomponent nanoparticles synergistic one-dimensional nanofibers as heterostructure absorbers for tunable and efficient microwave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 13.
- [2] 杨汶童,朱曜峰. 导电聚苯胺修饰结构碳材料的制备及吸波性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(2): 182-188.
- [3] Liu Y, Zhou X F, Jia Z R, et al. Oxygen vacancy-induced dielectric polarization prevails in the electromagnetic wave-absorbing mechanism for Mn-based MOFs-derived composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(34): 2204499.
- [4] Wen C Y, Zhao B, Liu Y H, et al. Flexible MXene-based composite films for multi-spectra defense in radar, infrared and visible light bands[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(20): 2214223.
- [5] Liang L Y, Li Q M, Yan X, et al. Multifunctional magnetic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/graphene aerogel with superior electromagnetic wave absorption performance [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6622-6632.
- [6] Li Y, Liu X F, Nie X Y, et al. Multifunctional organic-inorganic hybrid aerogel for self-cleaning, heat-insulating, and highly efficient microwave absorbing material[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(10): 1807624.
- [7] Li D W, Bu X C, Xu Z P, et al. Bioinspired multifunctional cellular plastics with a negative Poisson's ratio for high energy dissipation [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(33): 2001222.
- [8] Wang Y, Di X C, Chen J, et al. Multi-dimensional C@NiCo-LDHs@Ni aerogel: structural and component engineering towards efficient microwave absorption, anti-corrosion and thermal-insulation[J]. *Carbon*, 2022, 191: 625-635.
- [9] Lv H L, Yang Z H, Pan H G, et al. Electromagnetic absorption materials: current progress and new frontiers [J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 127: 100946.
- [10] 肖维新,袁静,严开祺,等. 生物聚合物气凝胶的制备与应用研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(20): 243-252.
- [11] Li X, Zhu L T, Kasuga T, et al. Chitin-derived-carbon nanofibrous aerogel with anisotropic porous channels and defective carbon structures for strong microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137943.
- [12] Li X, Yu L M, Zhao W K, et al. Prism-shaped hollow carbon decorated with polyaniline for microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122393.
- [13] Zhang Z, Tan J W, Gu W H, et al. Cellulose-chitosan framework/polyaniline hybrid aerogel toward thermal insulation and microwave absorbing application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125190.
- [14] 魏冀璇,赵春霞,王智萱,等. 聚乙烯醇气凝胶研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(1): 248-251.
- [15] He D X, Yang X J, Huang D S, et al. Palladium-MXenes aerogel decorated by alkyne functionalized polyvinyl alcohol (PVA) as a highly efficient catalyst for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 805: 139942.
- [16] Liu S D, Li D S, Chen X M, et al. Biomimetic cuttlebone polyvinyl alcohol/carbon nanotubes/hydroxyapatite aerogel scaffolds enhanced bone regeneration [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, 210: 112221.
- [17] Li L, Zhang Y, Lu H Y, et al. Cryopolymerization enables anisotropic polyaniline hybrid hydrogels with superelasticity and highly deformation-tolerant electrochemical energy storage[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 62.
- [18] Jiang Y, Chen Y, Liu Y J, et al. Lightweight spongy bone-like graphene@SiC aerogel composites for high-performance microwave absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 522-531.
- [19] 张灿英,张丽,赵辰,等. 太阳能水蒸发 PVA/炭黑/聚氨酯复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(8): 111-116.
- [20] Wang H G, Meng F B, Huang F, et al. Interface modulating CNTs @ PANi hybrids by controlled unzipping of the walls of CNTs to achieve tunable high-performance microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 12142-12153.
- [21] Ben J W, Song Z Y, Liu X K, et al. Fabrication and electrochemical performance of PVA/CNT/PANI flexible films as electrodes for supercapacitors [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2020, 15(1): 151.

[22] Zhang L, Zhang Z L, Lv Y Y, et al. Reduced graphene oxide aerogels with uniformly self-assembled polyaniline nanosheets for electromagnetic absorption [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(6): 5978-5986.

[23] Yang W T, Sun J W, Liu D Y, et al. Rational design of hierarchical structure of carbon @ polyaniline composite with enhanced microwave absorption properties [J]. Carbon, 2022, 194: 114-126.

[24] Li P P, Jin Z Y, Peng L L, et al. Stretchable all-gel-state fiber-shaped supercapacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene/nanostructured conductive polymer hydrogels [J]. Advanced Materials, 2018, 30 (18): e1800124.

[25] 孙佳文, 朱曜峰. 多相碳粒硅橡胶柔性吸波膜的制备及其性能 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(4): 533-541.

[26] 杨期鑫, 俞璐军, 董余兵, 等. 磁功能化多孔生物质炭复合材料的制备及吸波性能 [J]. 新型炭材料, 2019, 34(5): 455-463.

[27] Liu Q H, Cao Q , Bi H , et al. CoNi@SiO₂@TiO₂ and CoNi @ Air @ TiO₂ microspheres with strong wideband microwave absorption [J]. Advanced Materials, 2016, 28(3): 486-490.

[28] Abdalla I, Elhassan A, Yu J Y, et al. A hybrid comprised of porous carbon nanofibers and rGO for efficient electromagnetic wave absorption [J]. Carbon, 2020, 157: 703-713.

[29] Hou T. Q, Wang B. B, Ma M. L, et al. Preparation of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x) and NiCo₂O₄ composites to achieve excellent microwave absorption properties [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 180: 107577.

[30] Li Y, Meng F B, Mei Y, et al. Electrospun generation of Ti₃C₂T_x MXene @ graphene oxide hybrid aerogel microspheres for tunable high-performance microwave absorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123512.

[31] Wang T, Chen G, Zhu J H, et al. Deep understanding of impedance matching and quarter wavelength theory in electromagnetic wave absorption [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 595: 1-5.

(责任编辑:张会巍)