

聚苯胺纳米纤维/还原氧化石墨烯 复合吸波材料的制备与性能

袁宝国¹,张德宾¹,徐国芬¹,何金迎¹,夏池¹,魏化震¹,范治平²

(1.山东非金属材料研究所特种材料研究室,山东 济南 250031; 2.聊城大学生物制药研究院,山东 聊城 252059)

摘要 通过全程超声波辅助以还原氧化石墨烯(RGO)为基底,以聚苯胺纳米纤维(PANI nanofibers)为附着层制备了聚苯胺纳米纤维/还原氧化石墨烯(PANI nanofibers/RGO)复合吸波材料。发现全程超声波辅助和原料加入次序是制备 PANI nanofibers/RGO 的关键。采用 FTIR、XRD、TEM 和电磁参数分析等方法研究了 PANI nanofibers/RGO 的形貌结构、形成过程与吸波性能。结果表明,在频率为 14.6 GHz 时,PANI nanofibers/RGO 的反射损耗(RL)为-17.1 dB,在-10.0 dB 以下的频率范围为 10.0 GHz-16.4 GHz。此外,相比较于 PANI nanofibers-RGO(PANI nanofibers 与 RGO 的机械混合),和 amorphous PANI/RGO (在 RGO 表面原位生长无定形的 PANI)材料来说,PANI nanofibers/RGO 具有吸波频带宽、RL 高等优点,是一种有潜在应用前景的微波吸收剂。

关键词 还原氧化石墨烯,聚苯胺,纳米纤维,吸波性能

中图分类号 TB333

文献标识码 A



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

Preparation and Properties of PANI Nanofibers/RGO Composite Absorbing Material

YUAN Baoguo¹, ZHANG Debin¹, XU Guofen¹, HE Jinying¹,
XIA Chi¹, WEI Huazhen¹, FAN Zhiping²

(1. Institute of Shandong Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Institute of Biopharmaceutics of Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Polyaniline nanofibers (PANI nanofibers) were grown on the surface of reduced graphene oxide (RGO) by ultrasonic assisted in-situ polymerization to prepare PANI Nanofibers/RGO composite absorbing materials. In situ growth of polyaniline nanofibers on the surface of reduced graphene oxide was realized by controlling the addition order of different raw materials and ultrasonic assistance. The morphology, formation process and microwave absorbing properties of PANI Nanofibers/RGO were studied by FTIR, XRD, TEM and electromagnetic parameter analysis. The results show that when the frequency is 14.6 GHz, the maximum theoretical reflection loss (RL) of PANI Nanofibers/RGO is -17.1 dB, and the frequency range below -10.0 dB is 10.0 GHz-16.4 GHz. In addition, compared with PANI nanofibers-RGO

收稿日期:2021-04-01

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC0810304)资助

通讯作者:夏池,男,汉族,博士,工程师,研究方向:特种材料,E-mail:xiachi515@126.com。

and amorphous PANI/RGO, the PANI Nanofibers/RGO has the advantages of wide microwave absorption band and high RL, which is a potential microwave absorber.

Key words reduced graphene oxide, polyaniline, nanofibers, absorbing properties

0 引言

随着雷达、微波通信技术的快速发展,特别是在千兆赫兹范围内大量用于无线通信工具、局域网、个人数字助理等通信设备,使得电磁干扰和电磁兼容性问题得到日益关注,人们开始寻找具有高吸收能力和宽带吸收的微波吸收材料^[1]。微波吸收材料主要分两种:介电材料和磁性材料。其中,石墨碳粉、碳纤维、碳化硅纤维、碳纳米管和石墨烯等碳质材料都属于介电材料^[2-4]。在碳质介电材料中,石墨烯(Gr)由于其高比表面积、优异的导电性和显著的机械刚度而被认为是一种优良的微波吸收材料^[5,6],然而,与其他碳吸波材料类似,其高导电性是阻抗匹配机制的一个缺点,因此,如何设计石墨烯基的优良吸波材料仍是一个挑战。

阻抗与自身的磁导率和介电常数有关,如

$$z = z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}, \quad (1)$$

其中 z 和 z_0 分别是材料和自由空间的特征阻抗, μ 和 ϵ 分别是材料的复磁导率和复介电常数。如果 z 等于 z_0 , 就可以实现完美的阻抗匹配^[7]。因为单个材料的阻抗很难与自由空间的特征阻抗精确匹配,为了尽可能地满足要求,必须改变材料的固有阻抗。复合材料的制备是调整微波吸收剂电磁参数的一种方法,近年来,复合吸收剂因其设计和性能控制的灵活性引起了极大的关注^[8-11]。例如,Shi 等^[12]设计了泡沫结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gr}$ 复合吸波材料。 Fe_3O_4 和 Gr 相互重叠均匀依附,形成三维多孔泡沫结构。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gr}$ 复合吸波材料提高了单一材料的阻抗匹配性和磁损耗。当氧化石墨烯(GO)与 Fe_3O_4 的质量比为 1:1 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gr}$ 复合材料具有最佳的吸波性能。Cui 等^[13]灵活设计了一种多元铁钴/聚乙烯吡咯烷酮/石墨烯($\text{FeCo}/\text{PVP}/\text{Gr}$)复合材料,该多元材料在 14.25 GHz 处的强反射损耗为 -40.94 dB,覆盖范围为 10.95 GHz-15.85 GHz,匹配厚度为 2.0 mm。其优异的吸收性能主要归功于非晶态磁性 FeCo 纳米粒子与石墨烯之间的协同作用,这分别导致了磁损耗和介电损耗。同样,导电聚合物的引入有望改变 RGO 的电磁参数,导电聚合物特殊的介电特性能提高复材的阻抗匹配度,有望提高其吸波性能。此外,导电聚合物相比较铁氧体材料来说具有密度低、分子链柔性等优势^[14]。在这类聚合物中,聚苯胺(PANI)的单体衍生物较多,具有很大的调节微波吸收性能的潜力。Yang 等^[15]分别以 PANI 和 Fe_3O_4 为基体,通过层层组装,在碳纳米纤维(CNFs)上包覆,制备了新型电磁功能化 CNFs。并将该新型电磁功能化 CNFs 分散在环氧树脂中,制备了具有吸波功能的复合材料。利用 PANI/ Fe_3O_4 /CNFs 三者之间的组合,改善了阻抗匹配效果,含 15% PANI/ Fe_3O_4 /CNFs 的厚度 2 mm 复合材料的微波吸收带宽为 3.7 GHz(11.9 GHz-15.6 GHz),其最小反射损耗(RL)值为 -23.7 dB。

最近,关于 PANI/Gr 杂化材料在电池、传感器以及吸波剂中应用的报告已陆续发表^[16,17]。根据文献,PANI/RGO 的制备方法有多种,而 PANI/RGO 复合材料的形态与制备方法有关,其微波吸收性能也受制备方法的影响,控制 PANI/RGO 的复合材料形貌是优化其吸波性能的关键。我们通过控制原料的添加顺序,考察聚苯胺纳米纤维/RGO 复合材料在超声波作用下原位聚合过程。制备出 PANI 纳米纤维点缀的 RGO 复合材料,显著提高了单个材料的吸波性能。并简要讨论了该复合材料微波吸收机理。

1 实验部分

天然鳞片石墨购自美国 Alfa Aesar 公司。苯胺单体(AN)和过硫酸铵购自美国 Sigma-Aldrich 公司。其他 H_2SO_4 、 KMnO_4 、 H_2O_2 等所需试剂均购自中国医药集团化学试剂有限公司,所有这些化学物质都是分析级的,没有任何进一步的纯化。

1.1 合成 RGO

仍以改进 Hummer 法获得 GO 粉体^[5]。在 0 °C 下含有石墨、 H_2SO_4 和 NaNO_3 的混合水溶液中加入 KMnO_4 进行氧化,用水稀释并加入 H_2O_2 使出现现金色片状物,产物用 5% 的盐酸洗涤离心并过滤,滤饼在水中超声剥离即得 GO。将水合肼和 GO 在 85 °C 下回流使 GO 还原为 RGO。

1.2 制备 PANI nanofibers/RGO 复合吸波材料

以 RGO 和 ANI 为原料,通过全程超声波辅助制备了 PANI nanofibers/RGO 复合吸波材料。分散液 1 为 RGO(0.3 g)超声分散在 360 mL 去离子水(DI)中,分散液 2 为 ANI(0.73 mL)超声分散在 140 mL 3.57 mol/L 的盐酸水溶液中,分散液 3 为过硫酸铵(APS,2.1 g)超声分散在 500 mL 1 mol/L 盐酸水溶液中。随后,将分散液 2 快速添加到分散液 1 中,并超声处理 1-2 h 以获得苯胺盐酸盐/RGO 的水分散体。随后,将分散液 3 快速倒入该水分散体中以引发聚合,并在室温下连续超声处理 5-6 h 以获得深绿色沉淀。沉淀物用醇类反复洗涤至无色。通过称量前后的质量,可得该复合吸波材料中 PANI 的质量含量约为 20%。

此外,在无超声波辅助下,采用上述步骤制备了 amorphous PANI/RGO 复合材料。并且,在没有 RGO 的条件下单独合成了 PANI nanofibers,并与 RGO 机械混合制备了 PANI nanofibers-RGO 材料。

1.3 结构表征

制备的样品通过透射电镜(Tecnai G220 S-TWIN TEM)、红外光谱仪(美国 Spectrum400)和 X 射线粉末多晶衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)进行检测,用矢量网络分析仪(美国 HP8722ES)采用同轴线法测试材料的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 结构特征分析

用 TEM 分别研究了 RGO、PANI nanofibers 和 PANI nanofibers/RGO 复合材料的形貌。如图 1 所示,通过改进的 Hummer 法制备的 RGO 呈现出褶皱的薄纱状形态,面尺寸约 3-5 μm 。通过快速混合方法制备的 PANI nanofibers 显示出长度约 400-600 nm、直径约 50-80 nm 的树枝状纤维结构。图 1(c)显示对于全程超声波辅助制备的 PANI nanofibers/RGO 复合材料,树枝状的 PANI nanofibers 网格般地附着在 RGO 基底上,而图 1(d)显示未经超声辅助制备的 PANI/RGO 则是无定形状的 PANI 团聚体不均匀地附着在 RGO 上,没有发现 PANI nanofibers 的形成。两种复合材料形貌的差异说明了超声辅助工艺是其主要影响因素。超声应用于 PANI nanofibers/RGO 复合材料的整个制备过程,超声辅助主要有两个作用,一方面,普通机械搅拌很难制备稳定的高浓度 RGO 分散体,即便是已经超声分散开的 RGO 分散体,因为 RGO 自身的 π - π 作用会导致片层聚集,而整个过程超声可以保证 RGO 的均匀分散性。其次,超声波有助于苯胺单体在 RGO 表面均匀分散,RGO 表面有少量残留的羧酸能电离成羧酸根和氢离子,其离子化程度取决于 pH 值,向 RGO 中直接添加盐酸将导致 RGO 在去离子水(DI)中的分散性差,而向 RGO 的水分散体中添加酸化后的苯胺盐酸盐则可避免此问题,在超声作用下 RGO 的羧酸根与苯胺盐酸盐阳离子相互吸引,使苯胺单体在 RGO 表面均匀分散。由此可见,超声波辅助和原料的加入顺序是制备 PANI nanofibers/RGO 的关键。RGO 的羧酸根为苯胺的氧化聚合提供了一个均匀的成核位置,超声辅助使得 PANI nanofibers 在 RGO 表面均匀分散,附着在 RGO 表面的 PANI nanofibers 进一步降低了 RGO 层之间接触的可能性。

图 2 显示了 PANI nanofibers 和 PANI nanofibers/RGO 复合材料的红外光谱图。在 PANI nanofibers 的光谱中,喹啉环的 C-H 弯曲和 C-C 拉伸分别在 1101 cm^{-1} 和 1551 cm^{-1} 出现峰值,苯环的 C-H 弯曲和 C-C 拉伸分别在 1289 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} 处出现峰值,取代苯环的 C-H 面外弯曲和 C-N 拉伸分别出现在 798 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} 处出现峰值,证实了聚苯胺的生成^[15]。另外,3400 cm^{-1} 处峰值为样品中水的羟基峰。与 PANI nanofibers 相比,PANI nanofibers/RGO 复合材料的光谱特征峰形基本一致,由于氧化还原法制备的 RGO 表面存在大量羟基,导致 3400 cm^{-1} 处的羟基峰增强。值得注意的是,喹啉环的 C-C 拉伸吸收峰在 1562 cm^{-1} 左右,同时苯环的 C-C 拉伸吸收峰在 1482 cm^{-1} 左右,表明了复合材料中 PANI 特性峰的蓝移,一方面可能由于 RGO 的羧酸根与 PANI 阳离子之间存在化学键作用,另一方面 PANI 是一个整体共轭的分子结构,RGO 的大 π 键将影响 PANI 整个链的振动频率,从而导致蓝移。PANI 特征峰的蓝移说明在复合材料的形成过程中,RGO 纳米片与 PANI 之间存在一定的物理化学相互作用。

通过 XRD 进一步研究了材料的结构,如图 3 所示。在 RGO 样品中观察到以 $2\theta = 23.7^\circ$ 为中心的宽驼峰,这是石墨烯材料的典型特征峰位置与形状^[5]。PANI 的 XRD 图谱显示出多个宽衍射峰,其中 $2\theta =$

14.8°、20.3°和 25.3°分别归因于 PANI 绿宝石盐形态的(011)、(020)和(200)晶面^[8,15]。此外, $2\theta = 20.3^\circ$ 和 25.3° 的峰值强烈,表明 PANI nanofibers 具有较高的结晶度。PANI nanofibers/RGO 的 XRD 图谱与 RGO 类似,只有一个宽峰,范围为 $2\theta = 20^\circ$ - 25° 。但受 PANI 的影响,宽反射峰的中心位置略微右移,并出现弱肩峰。

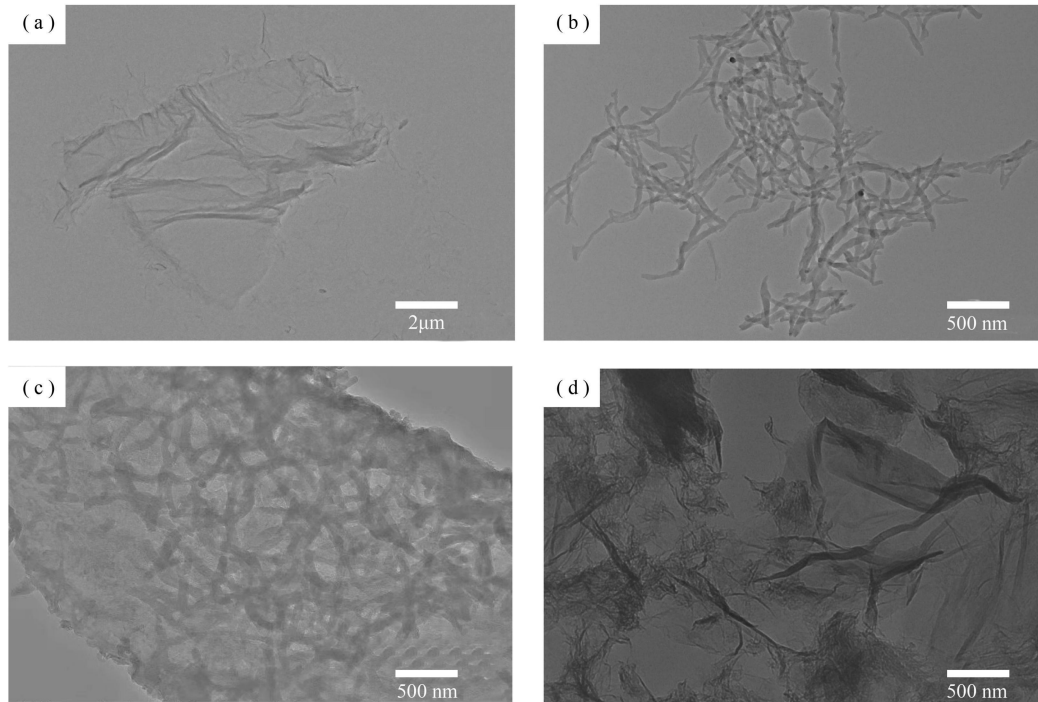


图 1 (a)RGO; (b)PANI nanofibers; (c)PANI nanofibers/RGO 和(d)amorphous PANI/RGO 的透射电镜图

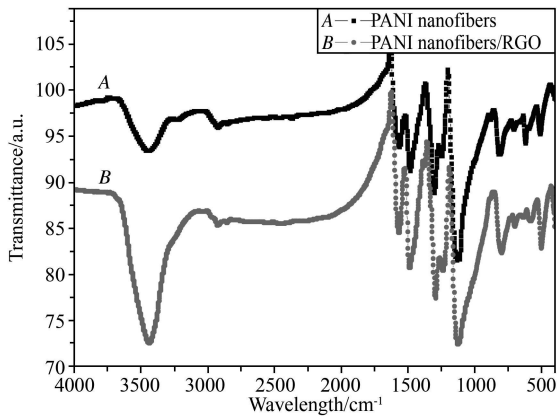


图 2 PANI nanofibers 和 PANI nanofibers/RGO 复合材料的红外光谱图

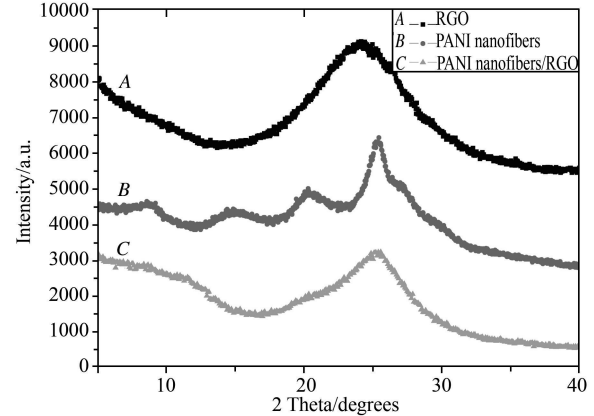


图 3 RGO、PANI nanofibers 和 PANI nanofibers/RGO 的 X 射线衍射图

2.2 电磁性能分析

图 4(a)显示了在 2 GHz-18 GHz 频率范围内测量 RGO 和 PANI nanofibers/RGO 的复介电常数的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')。RGO 的 ϵ' 和 ϵ'' 值分别在 19.8-12.0 和 42.0-10.0 范围内,并随着频率从 2 GHz 增加到 18 GHz 而急剧减小。在 2 GHz-12.6 GHz 范围内, ϵ'' 值明显大于 ϵ' 值,其介电损耗角正切($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$)大于 1.0,如图 4(b)所示。一般来说,介质损耗越高,微波吸收性能越高,然而,RGO 的高介电损耗也会导致阻抗匹配度低的副作用,因此纯 RGO 的微波吸收性能较差。PANI nanofibers/RGO 的复介电常数的 ϵ' 和 ϵ'' 均低于 RGO,如图 4(a)所示。PANI nanofibers 的引入降低了 RGO 的电磁参数,提高了电磁匹配程度,因而提高了吸波性能。图 4(b)显示了 RGO 和 PANI nanofibers/RGO 在 2 GHz-18 GHz 频率范围内的介电损耗。在 2 GHz-8.5 GHz 频率范围内,RGO 的介电损耗高于 PANI nanofibers/RGO,而在 8.5 GHz-18 GHz 频率范围内,RGO 的介电损耗低于 PANI nanofibers/RGO。

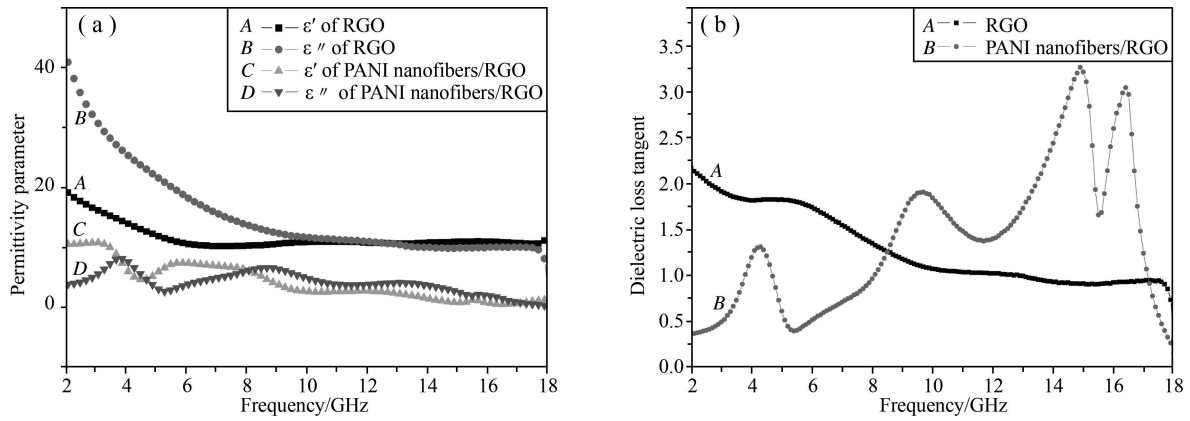


图 4 RGO 和 PANI nanofibers/RGO 的(a)复介电常数实部虚部和(b)正切损耗变化

为了阐明电磁吸收特性,反射损耗(RL)根据公式(2)和公式(3)计算

$$z_{in} = z_0 \left(\frac{\mu}{\epsilon} \right)^{1/2} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) (\mu\epsilon)^{1/2} \right], \quad (2)$$

$$RL \text{ (dB)} = 20 \log_{10} \left| \frac{z_{in} - 1}{z_{in} + 1} \right|, \quad (3)$$

式中 Z_{in} 是输入阻抗, c 是速度, f 是频率, d 是层厚度。

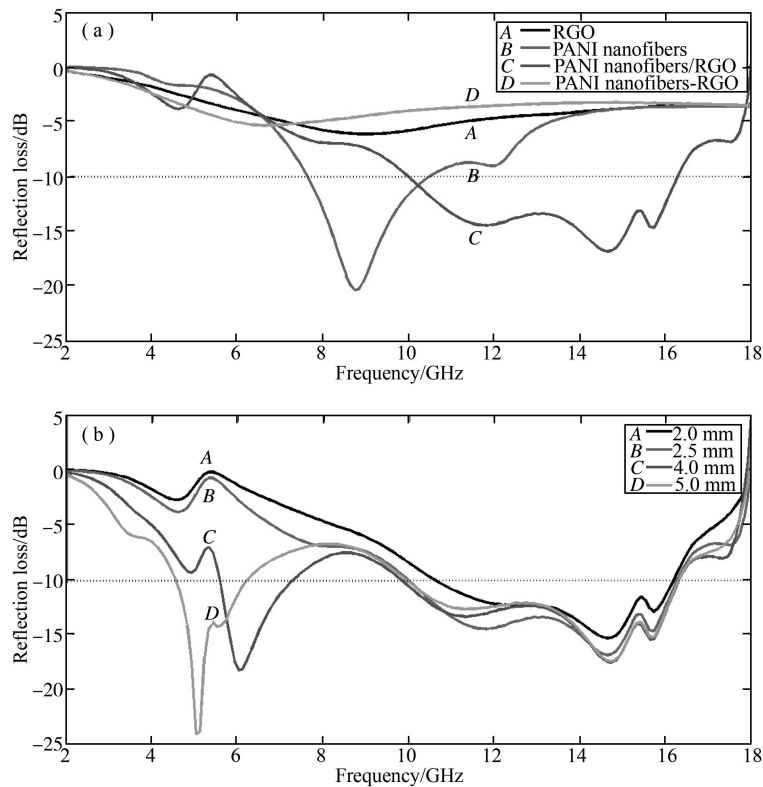


图 5 (a)RGO, PANI nanofibers, PANI nanofibers/RGO 和机械混合物 PANI nanofibers-RGO 在 2.5 mm 厚度下的反射损耗图和(b)不同厚度 PANI nanofibers/RGO 的反射损耗与频率的关系曲线

图 5 是 RGO, PANI nanofibers, PANI nanofibers/RGO 和机械混合物 PANI nanofibers-RGO 的反射损耗图。RGO 自身具有较好的吸波性能,在 9.4 GHz 时的最大 RL 为 -6.6 dB。这是由于化学法制备的 RGO 表面存在许多缺陷,提高了阻抗匹配度。但化学法制备的 RGO 仍不能满足 RL 大于 -10 dB 的需求。PANI nanofibers 在 8.7 GHz 时的最大 RL 为 -21.5 dB。但低于 -10 dB 的 RL 带宽较窄,仅在 7.5 GHz-10.5 GHz 的频率范围内。我们制备的 PANI nanofibers/RGO 相比而言具有更好的吸波性能,不仅可以提高 RGO 的吸波强度,而且提高了 PANI nanofibers 的带宽。该复合材料在 14.6 GHz 时的最大 RL 为 -17.1 dB,在 10.0 GHz-16.4 GHz 频率范围内的反射损耗在 -10.0 dB 以下,并且随着匹配厚度的增加,在 5.1 GHz

和 14.6 GHz 处逐渐出现双峰,见图 5(b)。这可能是由于吸波材料不同厚度切面反射的电磁波发生干涉共振引起的,通常情况下,当吸波材料厚度等于电磁波波长的 $n/4$ 的奇数倍时,材料上、下表面反射的电磁波将发生干涉,削弱反射的电磁波能量。

为进一步研究形貌对吸波性能的影响,我们以未经超声辅助制备的 amorphous PANI/RGO 材料进行比较,图 6 是 PANI nanofibers/RGO 和 amorphous PANI/RGO 的反射损耗图。结果表明,与 amorphous PANI/RGO 相比, PANI nanofibers/RGO 复合材料同样具有更好的吸波强度的和 RL 带宽。

根据电磁学理论, PANI nanofibers/RGO 复合材料的介电损耗可归因于自然共振、德拜偶极弛豫和电子极化弛豫^[12,15]。

Cole-Cole 圆弧(ϵ' 与 ϵ'' 的弧线图)被用来描述德拜弛豫过程,每个圆弧对应一个德拜弛豫过程。如图 7 所示, RGO 没有明显的半圆, RGO 的高介电损耗与电子极化过程有关,而 RGO 的高载流子迁移率伴随着低阻抗匹配度的副作用,导致其吸波性能较差。 PANI nanofibers/RGO 复合材料显示了三个 Cole-Cole 圆弧,对应于三个德拜弛豫过程。 PANI nanofibers 的引入将 RGO 的电子极化过程转变为复合材料的德拜弛豫过程。红外光谱表明, PANI nanofibers/RGO 蓝移的行为可能与 RGO 与 PANI nanofibers 界面的电荷转移过程有关。当电磁波辐照 PANI nanofibers/RGO 时, PANI nanofibers 中的极化电子会通过隧道效应转移到 RGO 上。因此,其电磁吸收机制发生了改变。

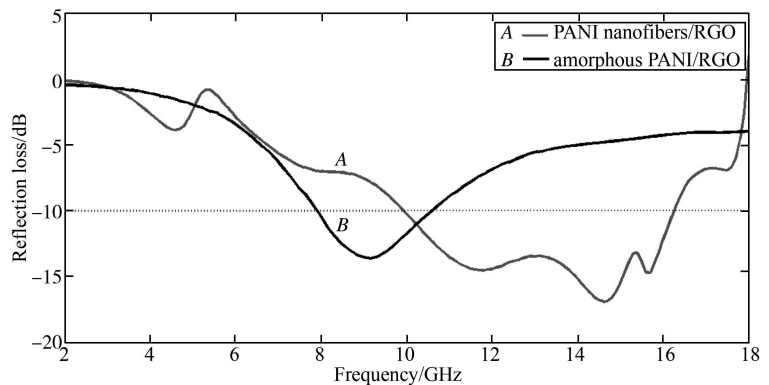


图 6 PANI nanofibers/RGO 和 amorphous PANI/RGO 的反射损耗与频率的关系曲线

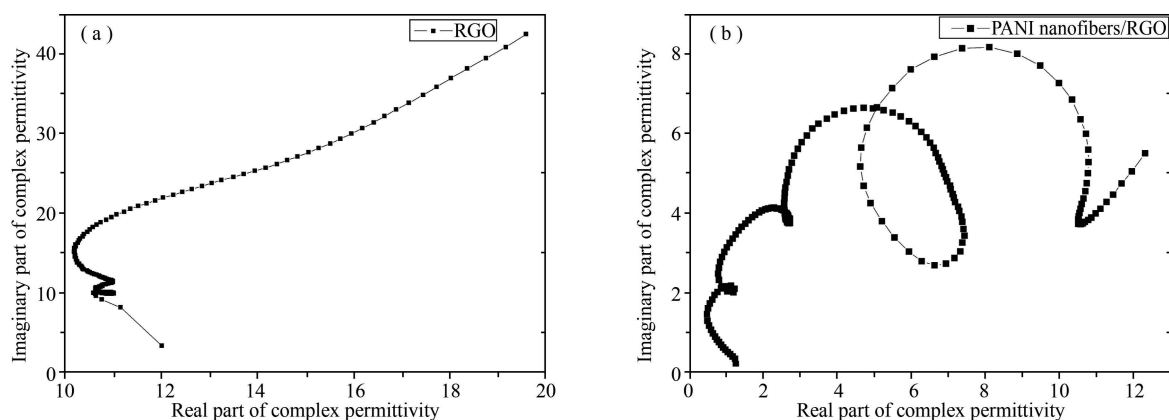


图 7 (a)RGO 和(b)PANI nanofibers/RGO 复合材料的 Cole-Cole 半圆

3 结论

控制不同原料的添加顺序以及辅助超声手段,制备了 PANI nanofibers/RGO 复合吸波材料。一维 PANI nanofibers 均匀地附着在二维 RGO 的表面呈现网格状形貌。 PANI nanofibers 的引入降低了 RGO 的介电常数高的缺陷,改变了 RGO 的微波损耗机制,提高了 RGO 的电磁匹配度和吸波性能。 PANI nanofibers/RGO 在 14.6 GHz 时的最大 RL 为 -17.1 dB,在 10.0 GHz-16.4 GHz 频率范围内能吸收 90% 以上的电磁波,并且随着匹配厚度的增加,在 5.1 GHz 和 14.6 GHz 处逐渐出现双峰。这些结果表明,相比较与 RGO、 PANI nanofibers、机械混合物 PANI nanofibers-RGO 和未经超声辅助制备的 amorphous PANI/RGO 来说, PANI nanofibers/RGO 具有微波吸收频带宽、RL 高等优点,是一种很好的吸波材料,这也为在 RGO 表面沉积其他吸波材料提供了一种策略。

参 考 文 献

- [1] WANG J, JIAO J, SUN G, et al. Preparation and microwave absorption performance of a flexible Fe_3O_4 /nanocarbon hybrid buckypaper and its application in composite materials[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9 (65):37870-37881.
- [2] LIU Y, HE D, DUBRUNFAUT O, et al. GO-CNTs hybrids reinforced epoxy composites with porous structure as microwave absorbers [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 200:108450-108458.
- [3] BHATTACHARYA P, DHIBAR S, KUNDU MK, et al. Graphene and MWCNT based bi-functional polymer nanocomposites with enhanced microwave absorption and supercapacitor property[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 66:200-212.
- [4] ZHANG K, YE M, HAN A, et al. Preparation, characterization and microwave absorbing properties of MoS_2 and MoS_2 -reduced graphene oxide (RGO) composites[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277:68-76.
- [5] BHATTACHARYYA R, SINGH VK, BHATTACHARYYA S, et al. Defect reconstructions in graphene for excellent broadband absorption properties with enhanced bandwidth[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537:147840-147849.
- [6] QUAN L, QIN FX, ESTEVEZ D, et al. The role of graphene oxide precursor morphology in magnetic and microwave absorption properties of nitrogen-doped graphene[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2019, 52 (30) :305001-305009.
- [7] YANG Y, XIA L, ZHANG X, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe_3O_4 @lithium aluminum silicate glass ceramic/reduced graphene oxide composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36 (11):2651-2664.
- [8] SALIMBEYGI G, NASOURI K, SHOUSHARI AM, et al. Microwave absorption properties of polyaniline/poly(vinyl alcohol)/multi-walled carbon nanotube composites in thin film and nanofiber layer structures[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23 (8):741-748.
- [9] DU Z, CHEN X, ZHANG Y, et al. One-pot hydrothermal preparation of Fe_3O_4 decorated graphene for microwave absorption[J]. *Materials*, 2020, 13 (14) :3065-3077.
- [10] ZONG M, HUANG Y, WU H, et al. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/ CoFe_2O_4 composite and its excellent microwave absorption properties[J]. *Materials Letters*, 2014, 114:52-55.
- [11] PEYMANFAR R, AHMADI M, JAVANSHIR S. Tailoring $\text{GO}/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ternary nanocomposite and investigation of its microwave characteristics[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (8) :1-33.
- [12] SHI Y, GAO X, QIU J. Synthesis and strengthened microwave absorption properties of three-dimensional porous Fe_3O_4 /graphene composite foam[J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (3):3126-3132.
- [13] CUI E, PAN F, XIANG Z, et al. Engineering dielectric loss of $\text{FeCo}/\text{polyvinylpyrrolidone}$ core-shell nanochains@graphene oxide composites with excellent microwave absorbing properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23:827-835.
- [14] YANG H, DAI J, LIN Y, et al. Synthesis and microwave absorption property of ternary composites; polyaniline/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2017, 28 (15):10853-10861.
- [15] YANG L, CAI H, ZHANG B, et al. Enhanced microwave absorption property of epoxy nanocomposites based on $\text{PANI}@ \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CNFs}$ nanoparticles with three-phase heterostructure[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5 (2) :1-25.
- [16] LIU J, DUAN Y, SONG L, et al. Heterogeneous nucleation promoting formation and enhancing microwave absorption properties in hierarchical sandwich-like polyaniline/graphene oxide induced by mechanical agitation[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107780-107788.
- [17] HAZARIKA A, DEKA BK, KONG K, et al. Microwave absorption and mechanical performance of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructures grown on woven Kevlar fiber/reduced graphene oxide-polyaniline nanofiber array-reinforced polyester resin composites[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2018, 140:123-132.