

RGO/ANFs 复合气凝胶的制备及电磁屏蔽性能

谢 璠¹, 高 坤¹, 卓龙海¹, 陈珊珊¹,
贾峰峰¹, 陆赵情^{1*}, 刘 成²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西西安 710021; 2. 江苏澳盛复合材料科技有限公司, 江苏 苏州 215200)

摘要: 通过化学水热还原法制备了还原氧化石墨烯(RGO), 将其引入到去质子化法制备的芳纶纳米纤维(ANFs)基体中, 采用冷冻干燥法制备了可压缩回弹、高效电磁屏蔽性能的 RGO/ANFs 复合气凝胶。采用 SEM、TEM、四探针测试仪、伺服材料多功能高低温控制试验机 and 矢量网络分析仪考察了不同 RGO 添加量对 RGO/ANFs 复合气凝胶的微观形貌、导电性能、力学性能和电磁屏蔽性能的影响。结果表明, 当 RGO 添加量为 25% (以 ANFs 质量为基准, 下同) 时, 制备的复合气凝胶的电导率达到 23.62 S/cm, 总电磁屏蔽损耗达到 25.70 dB, 压缩应变变为 0.7 时, 压缩应力可达 100 kPa。RGO/ANFs 复合气凝胶自身的多孔结构与 RGO 良好的导电性能共同赋予其优异的电磁屏蔽性能。

关键词: 还原氧化石墨烯; 芳纶纳米纤维; 气凝胶; 电磁屏蔽; 压缩回弹性; 功能材料

中图分类号: TS71+1; O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0697-09

Preparation of RGO/ANFs composite aerogels and their electromagnetic shielding performance

XIE Fan¹, GAO Kun¹, ZHUO Longhai¹, CHEN Shanshan¹,
JIA Fengfeng¹, LU Zhaoqing^{1*}, LIU Cheng²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Paper-Making Technology and Specialty Paper, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Jiangsu Aosheng Composite Materials Hi-Tech Co., Ltd., Suzhou 215200, Jiangsu, China)

Abstract: RGO/ANFs composite aerogels with compressible resilience and high electromagnetic shielding performance were prepared by freeze-drying method by introducing reduced graphene oxide (RGO) prepared by chemical hydrothermal reduction method into aramid nanofibers (ANFs) prepared by chemical deprotonation method. The effects of different amounts of RGO on the microstructure, electrical conductivity, mechanical properties and electromagnetic shielding performance of RGO/ANFs composite aerogel were investigated by SEM, TEM, four-probe tester, servo material multifunctional high and low temperature control testing machine and vector network analyzer. The results showed that when the additive amount of RGO was 25% (based on the mass of ANFs, the same below), the electrical conductivity and electromagnetic shielding efficiency of the prepared RGO/ANFs composite aerogel were 23.62 S/cm and 25.70 dB, respectively. The compressive stress at 0.7 compression strain could reach 100 kPa. RGO/ANFs composite aerogel had excellent electromagnetic shielding performance due to its porous structure and good electrical conductivity of RGO.

收稿日期: 2021-09-04; 定用日期: 2021-12-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210891

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (52003145); 陕西省教育厅重点科学研究计划 (21JY003); 陕西省重点研发计划 (2021ZDLGY14-05)

作者简介: 谢 璠 (1989—), 女, 副教授, E-mail: xiefan198903@163.com。联系人: 陆赵情 (1979—), 男, 教授, E-mail: luzhaoqing@sust.edu.cn。

Key words: reduced graphene oxide; aramid nanofibers; aerogel; electromagnetic shielding; compression resilience; functional materials

随着电子设备的飞速发展,电磁污染问题日益严峻,影响电子设备的性能,导致设备使用寿命缩短和数据泄露^[1-3],对人体健康和周围环境具有潜在危害^[4]。因此,对电磁辐射进行有效屏蔽意义重大。不同于普通屏蔽领域,在通信、微电子和航天器屏蔽应用中,对电磁屏蔽材料提出了轻质、稳定且高屏蔽效率的要求。然而,传统的金属电磁屏蔽材料耐腐蚀性差、密度高、屏蔽损耗较低等问题难以满足电磁屏蔽领域发展需求^[5-6]。因此,开发设计轻质电磁屏蔽材料尤为迫切。

气凝胶是一类具有超低密度,高孔隙率,高比表面积等特点的多孔材料,可使电磁波在其内部达到多重反射耗散,有效地增强电磁屏蔽性能^[7-9]。芳纶气凝胶是由芳纶纳米纤维(ANFs)制备而来,具有优异力学性能和极强的环境稳定性,是一种性能优异的基体材料^[10],但其本身不导电,电磁屏蔽性能差,因而,如何赋予芳纶气凝胶良好的电磁屏蔽性能具有重要意义。氧化石墨烯(GO)凭借其超薄的二维结构、优异的电学性能广泛用于增强聚合物的电磁屏蔽性能^[11]。WAN等^[12]通过引入GO,采用冷冻干燥和炭化工艺制备了具有优异电磁屏蔽性能的超轻纤维素/还原氧化石墨烯(RGO)复合气凝胶,RGO添加量为50%(以纤维素质量为基准)时,电磁屏蔽性能达47.8 dB,密度为0.283 g/cm³,但由于经过炭化工艺,复合气凝胶压缩应力较低,仅为5 kPa。BURIK等^[13]通过引入GO,利用水热还原法制备了RGO/四氧化三铁/聚吡咯复合气凝胶,极大增强了其电磁屏蔽性能,但气凝胶的密度较大(高达0.4 g/cm³)。SHEN等^[14]引入碳纳米管来增强聚氨酯的电磁屏蔽性能,碳纳米管添加量为50%(以聚氨酯质量为基准),所得碳纳米管/聚氨酯复合气凝胶电磁屏蔽性能最高可达50 dB,密度为0.126 g/cm³。以上研究表明,通过引入导电填料可以显著提高聚合物基体的电磁屏蔽性能,然而其添加量较大,导致气凝胶的力学性能较差,且密度较大。此外,兼具力学性能与电磁屏蔽性能的轻质聚合物基气凝胶复合材料的报道相对较少。

基于此,本研究首先通过化学水热还原法制备了RGO,同时采用去质子化法制备了ANFs,并以ANFs为基体,以较少的RGO添加量(最大为25%),结合ANFs优异的力学性能和RGO优异的电学性能,采用冷冻干燥法成功制备了低RGO添加量的RGO/ANFs复合气凝胶。分别采用SEM、TEM、四探针测试仪、伺服材料多功能高低温控制试验机和

矢量网络分析仪系统地研究了不同RGO添加量对RGO/ANFs复合气凝胶的微观形貌、导电性能、压缩应力和电磁屏蔽性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对位芳纶纤维(PPTA,长度3~5 mm),河北硅谷有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、氢氧化钾、亚硫酸氢钠,AR,天津市大茂化学试剂有限公司;石墨粉(Graphite,325目,质量分数99.95%),AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;高锰酸钾、硫酸(质量分数95%~98%),AR,洛阳昊华化学试剂有限公司;硝酸钾(质量分数≥99.0%),AR,天津市天力化学试剂有限公司;去离子水(DI),上海砾鼎水处理设备有限公司STAR系列实验室超纯水,自制。

VEGA 3 SBH型扫描电子显微镜(SEM),捷克Tescan公司;VER TEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、D/max2200PC型X射线衍射分析光谱仪(XRD),日本理学株式会社;Tecnai G2 F20 S-TWIN透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司;AXIS SUPRA型X射线光电子能谱仪(XPS),英国Kratos公司;AI-700-NGD型伺服材料多功能高低温控制试验机,高特威尔(东莞)有限公司;ST2263型双电测数字式四探针测试仪,苏州京格电子有限公司;ZNB20矢量网络分析仪,美国Agilent公司。

1.2 方法

1.2.1 去质子化法制备 ANFs

去质子化法制备ANFs的方法与本课题组已报道文献一致^[15]。将10 mL去离子水、1.0 g PPTA和1.5 g KOH加入到490 mL DMSO中,室温下剧烈搅拌4 h,形成ANFs/DMSO分散液(质量浓度2 g/L),静置备用。

1.2.2 化学水热还原法制备 RGO

首先,用改进的Hummers法从石墨粉中制得GO粉末^[16],然后,在超声作用下,将150 mg GO粉末均匀分散在75 mL去离子水中,超声90 min,形成GO分散液。随后,在不断搅拌下加入2.0 g亚硫酸氢钠(NaHSO₃)作为还原剂,并在80 °C加热3 h。所得溶液冷却至室温并反复离心多次,用去离子水不断冲洗,收集底部沉淀物,加入75 mL去离子水超声约20 min,制得RGO分散液,将所得溶液在-30 °C下冷藏待用。

1.2.3 冷冻干燥法制备 RGO/ANFs 复合气凝胶

首先,将100 mL ANFs/DMSO分散液分散在

200 mL 去离子水中, 连续搅拌后转移至筛网中, 反复冲洗以除去残留的 DMSO, 形成湿凝胶。将不同量的 RGO 分散液分散在 ANFs 湿凝胶中, 然后超声处理 30 min 使其混合均匀。分别制备了 RGO 添加量分别为 5%、10%、15%、20%和 25%的 RGO/ANFs 复合凝胶。将所有 RGO/ANFs 复合凝胶转移到提前准备好的模具中, 置于-30 °C 冰箱中预冷冻 8 h。将得到的 RGO/ANFs 复合湿凝胶用冷冻干燥机在 -60 °C、8 Pa 压力下处理 48 h, 得到 RGO/ANFs 复合气凝胶, 其制备流程如图 1 所示。

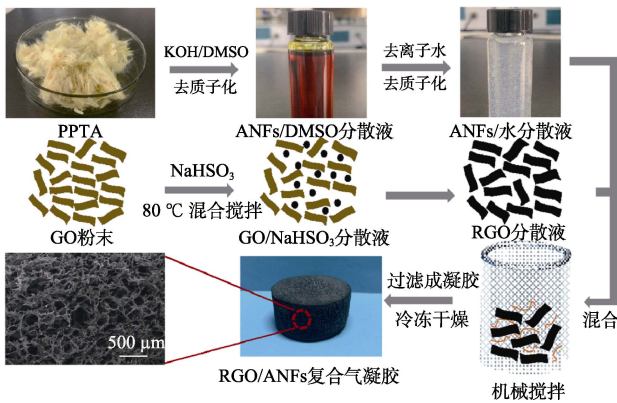


图 1 RGO/ANFs 复合气凝胶制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation of RGO/ANFs composite aerogel

1.3 结构表征与性能测试

采用伺服材料多功能高低温控制试验机对 RGO/ANFs 复合气凝胶的力学性能进行测试, 选用 50 N 传感器, 在 10.0 mm/min 压缩加载速率下, 压缩应变为 20%~70%。采用双电测数字式四探针测试仪室温测量 RGO/ANFs 复合气凝胶电导率, 每组样品测 6 次取平均值, 并使用式 (1) 计算电导率:

$$\sigma = \frac{1}{R_s L} \quad (1)$$

式中: σ (S/cm)、 R_s (Ω)、 L (cm) 分别为试样的电导率、薄层电阻和厚度。

采用矢量网络分析仪测量了 RGO/ANFs 复合气凝胶 8.2~12.4 GHz 范围内的电磁屏蔽性能, 样品厚度 4 mm, 尺寸 22.90 mm × 10.22 mm。利用散射参数 (S_{11} 、

S_{12} 、 S_{21} 和 S_{22}) 计算反射 (R)、透射 (T) 的功率系数。反射功率系数和透射功率系数计算公式为:

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (2)$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (3)$$

$$A + R + T = 1 \quad (4)$$

式中: R 、 T 、 A 分别为反射、透射和吸收的功率系数, 无单位; S_{11} 、 S_{12} 、 S_{21} 和 S_{22} 为散射参数, 其中, S_{11} 和 S_{12} 代表实部, 无单位; S_{21} 和 S_{22} 代表虚部, 无单位。

总电磁屏蔽损耗 (简称总屏蔽损耗) 是表面反射、吸收和内部多重反射之和, 在较高的电磁屏蔽值下, 半波通常被忽略, 故总屏蔽损耗 SE_T 可以写成:

$$SE_T = SE_R + SE_A \quad (5)$$

式中: SE_T 、 SE_R 和 SE_A 分别为电磁波总屏蔽损耗、电磁波的反射损耗和电磁波的吸收损耗, 单位均为 dB。

考虑到屏蔽材料内入射电磁波的功率, SE_R 和 SE_A 可以用反射和有效吸收来表示:

$$SE_R = 10 \lg \left(\frac{1}{1-R} \right) = 10 \lg \left(\frac{1}{1-|S_{11}|^2} \right) \quad (6)$$

$$SE_A = 10 \lg \left(\frac{1-R}{T} \right) = 10 \lg \left(\frac{1-|S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \right) \quad (7)$$

式中: SE_R 和 SE_A 分别为电磁波的反射耗散和电磁波的吸收耗散, 单位均为 dB; R 、 T 分别为反射、透射的功率系数, 无单位; S_{11} 和 S_{21} 为测试数据中的散射参数, 其中, S_{11} 代表实部, S_{21} 代表虚部, 均无单位。上标“2”均为平方^[10]。

电磁屏蔽效率计算公式如下:

$$\text{屏蔽效率} / \% = 100 - \left(\frac{1}{10^{SE_T/10}} \right) \times 100 \quad (8)$$

式中: SE_T 为电磁波总屏蔽损耗, 单位为 dB。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

本研究中的 ANFs 是在 $H_2O/KOH/DMSO$ 体系中通过去质子化法制备而来, 通过减少聚合物链间的氢键相互作用将 PPTA 裂解成纳米纤维, 图 2 为 ANFs 分散液、GO 分散液、RGO 分散液的 TEM 图。

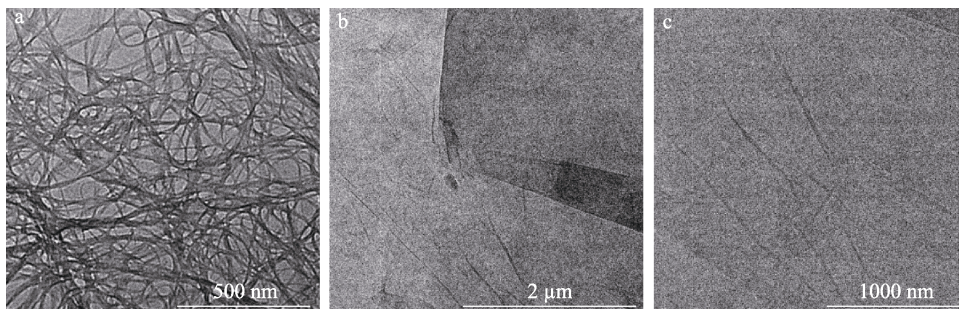


图 2 ANFs (a)、GO (b)、RGO (c) 分散液的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of ANFs (a), GO (b) and RGO (c) dispersion

如图 2a 所示, ANFs 的直径为 41.6~46.5 nm, 长度为 501.6~592.2 nm, 长径比约为 12.4。在 NaHSO₃ 体系中, 采用化学水热还原法制备了 RGO 分散液。如图 2b 所示, GO 的 TEM 图呈现出超薄的大面积片状结构, 与文献报道一致^[17]; 如图 2c 所示, RGO 的 TEM 图中呈现的均一且完整的纳米片结构, 有利于后续电磁屏蔽网络的构建。

2.2 XPS 分析

ANFs 气凝胶、GO、RGO 与 RGO/ANFs 复合气凝胶的 XPS 谱图如图 3 所示, 图 3a 中, RGO 中的 O 1s 相比 GO 的 O 1s 峰强度明显变弱, 表明大部分 GO 被成功还原; RGO/ANFs 复合气凝胶 O 1s 峰和 N 1s 峰的出现证明存在 O 和 N 元素。此外, 对 ANFs、RGO 与 RGO/ANFs 复合气凝胶的 C 1s 进行了分峰拟合(图 3b~d), 与 ANFs C 1s 和 RGO C 1s 相比, 复合气凝胶中出现了 N—C=O 与 C—C/C=C 特征峰, 进一步证明了 RGO 与 ANFs 的成功复合。

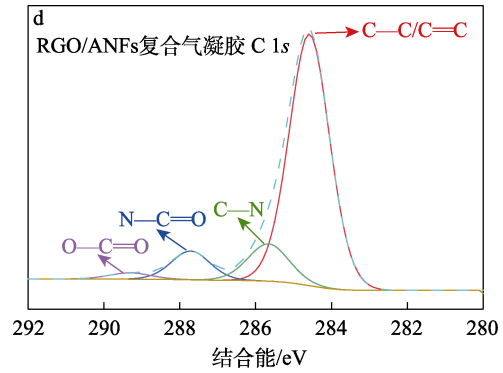
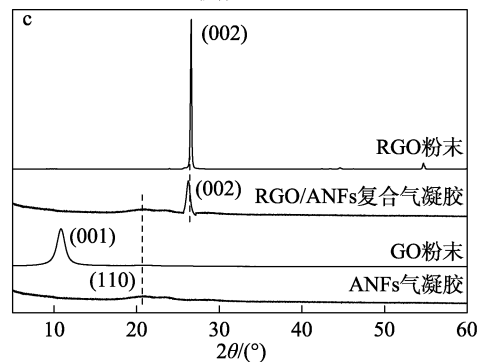
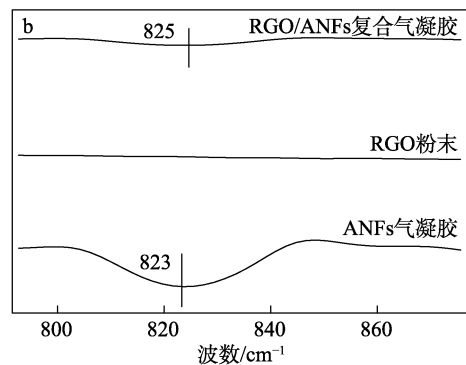
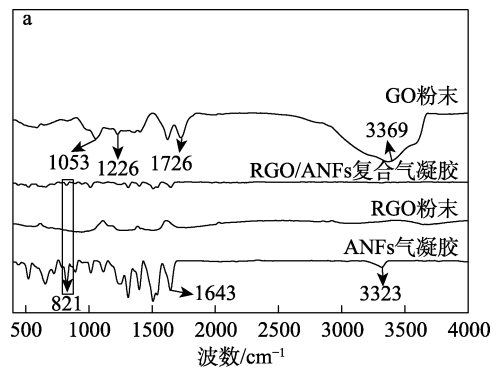
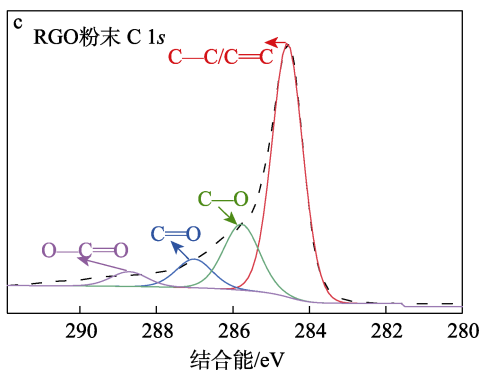
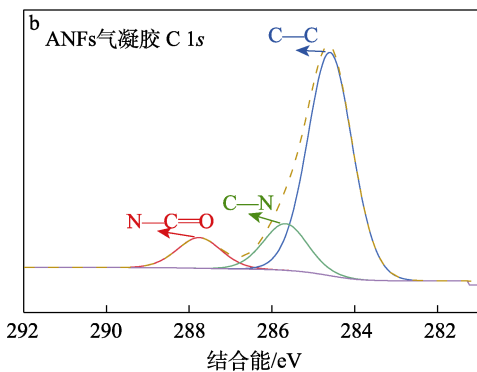
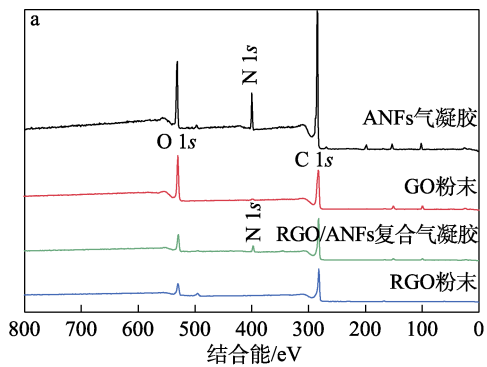


图 3 ANFs 气凝胶、GO、RGO 和 RGO/ANFs 复合气凝胶的高分辨率 XPS 谱图 (a); ANFs 气凝胶、RGO 和 RGO/ANFs 复合气凝胶高分辨率 C 1s XPS 谱图 (b~d)

Fig. 3 XPS survey spectra of ANFs aerogel, GO, RGO and RGO/ANFs composite aerogel (a); High resolution C 1s XPS spectra of ANFs aerogel, RGO, RGO/ANFs composite aerogel (b~d)

2.3 FTIR、XRD 与 Raman 分析

ANFs 气凝胶、GO 粉末、RGO 粉末和 RGO/ANFs 复合气凝胶的 FTIR 谱图如图 4a、b 所示。



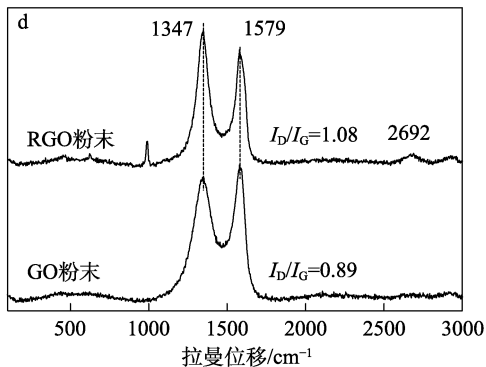


图 4 GO、ANFs 气凝胶、RGO 和 RGO/ANFs 复合气凝胶的 FTIR (a、b) 和 XRD 谱图(c) 及 GO 和 RGO 的 Raman 谱图(d)

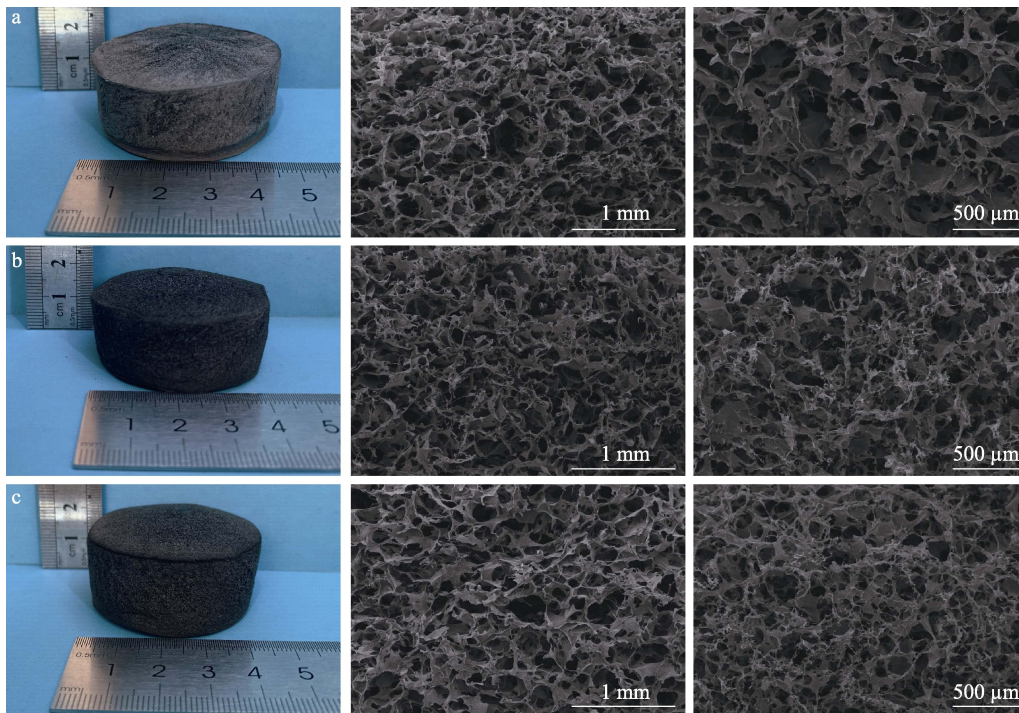
Fig. 4 FTIR spectra (a, b) and XRD patterns (c) of GO, ANFs aerogel, RGO and RGO/ANFs composite aerogel and Raman spectra of GO and RGO (d)

图 4a 中, GO 在 1726、1226 和 1053 cm^{-1} 处的峰分别归属于 GO 的 C=O 和 C—C 伸缩振动吸收峰。纯 ANFs 气凝胶在 3323、1643 和 821 cm^{-1} 处有典型特征吸收峰, 分别对应 N—H、C—H 和 C=O 伸缩振动^[18]。RGO/ANFs 复合气凝胶与纯 ANFs 气凝胶相比, 没有检测到新峰出现, 说明在制备过程中

没有发生化学反应。然而, ANFs 气凝胶与 RGO/ANFs 复合气凝胶的 C=O 基团吸收峰的波数存在轻微偏差, 表明 C=O 基团周围的化学环境发生了一定程度的变化。波数变化的原因有很多, 而分子间氢键应是主要原因^[19]。这主要归因于 ANFs 的大比表面积和丰富的羰基为质子受体的存在创造了有利条件。因而, ANFs 的—OH 和 RGO 的 O—C=O 之间形成了新的氢键, 导致明显的蓝移(图 4b)。ANFs、GO、RGO 和 RGO/ANFs 复合气凝胶的 XRD 图谱如图 4c 所示。与 GO 相比, RGO 谱图中特征峰(001)消失, 表明 GO 被成功还原, RGO/ANFs 复合气凝胶的(002)特征峰与 RGO 的(002)特征峰一致。同时, 对 GO 和 RGO 进行了拉曼光谱表征, 如图 4d 所示。在 GO 和 RGO 的拉曼光谱中观察到两个特征峰(D 峰和 G 峰)。以 1579 cm^{-1} 为中心的 G 波段对应 sp^2 碳原子的一阶散射, 1347 cm^{-1} 的 D 波段对称 k 点声子的呼吸模式^[20]。GO 的 D 波段与 G 波段的强度比(I_D/I_G)为 0.89。经过 NaHSO_3 还原后, 生成的 RGO 的 I_D/I_G 提高到 1.08, 表明 sp^2 碳原子更加规整。

2.4 SEM 分析

RGO/ANFs 复合气凝胶的微观形貌如图 5 所示。



a—5%; b—15%; c—25%

图 5 不同 RGO 添加量 RGO/ANFs 复合气凝胶的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of RGO/ANFs composite aerogels with different addition amount of RGO

从图 5 可以看出, RGO 添加量为 5% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶颜色较浅, 多孔结构均一旦完整, 随着 RGO 含量的增加, 复合气凝胶的颜色逐渐加深, 气凝胶的多孔结构也逐渐出现断裂现象。RGO 添加量为 15% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶部分

孔隙由线性 ANFs 组成, 复合气凝胶整体多孔结构较为均一完整, 与 RGO 添加量为 5% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶相比几乎无明显差异。RGO 添加量为 25% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶的孔道均一性进一步下降且断裂现象更为明显, 支撑作用明显下降。在

凝胶冷冻过程中通过液氮预冷冻与冷冻干燥相结合, ANFs 与片状的 RGO 共同形成了均匀的多孔结构, 孔隙变得更致密, 彼此之间的联系更紧密。从 RGO 添加量为 25% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶的表面结构可以看出, ANFs 含量较低时, 不能作为支撑多孔结构的骨架, 其力学性能与 RGO 添加量为 15% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶相比较差, 但是 RGO 添加量为 25% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶直径更小的孔结构, 提供了优异的电磁屏蔽性能, 使得 RGO/ANFs 复合气凝胶电磁屏蔽复合材料具有很大的发展潜力。

气凝胶的内部结构直接决定其力学性能, 优异的抗压强度和较高的抗压回弹率可以在隔声、隔热等领域实现应用价值^[21]。ANFs 气凝胶和不同 RGO/ANFs 复合气凝胶电磁屏蔽材料的压缩应力-应变曲线如图 6 所示。由图 6 可知, RGO 添加量为 5% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶的抗压强度 (图 6b) 基本与

ANFs 气凝胶 (图 6a) 相当, 随着 RGO 添加量的增加, 机械性能呈下降趋势。这是由于分子链之间大量氢键形成定向的三维多孔网络一定程度上受到了 RGO 片层的阻碍。因此, 当 RGO 添加量逐渐增大时, 力学性能整体呈下降趋势。然而, RGO 和 ANFs 之间的有效结合将有助于构建更好的内部结构, 以降低对力学强度的负面影响。从图 6c、d 可以明显看出, RGO 添加量为 10% 和 15% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶之间的压缩强度几乎没有差异。当 RGO 添加量进一步增大时, 如图 6e、f 所示, RGO 添加量为 20% 和 25% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶力学性能呈下降趋势。当 RGO 添加量为 25% 时, 压缩应变为 0.7 时, 压缩应力可达 100 kPa。RGO 添加量为 20% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶在 0.3 的压缩应变测量其压缩回弹性, 在经历反复循环压缩 100 圈后, 几乎可以恢复初始形态, 并且保持较高的力学性能 (图 6g)。

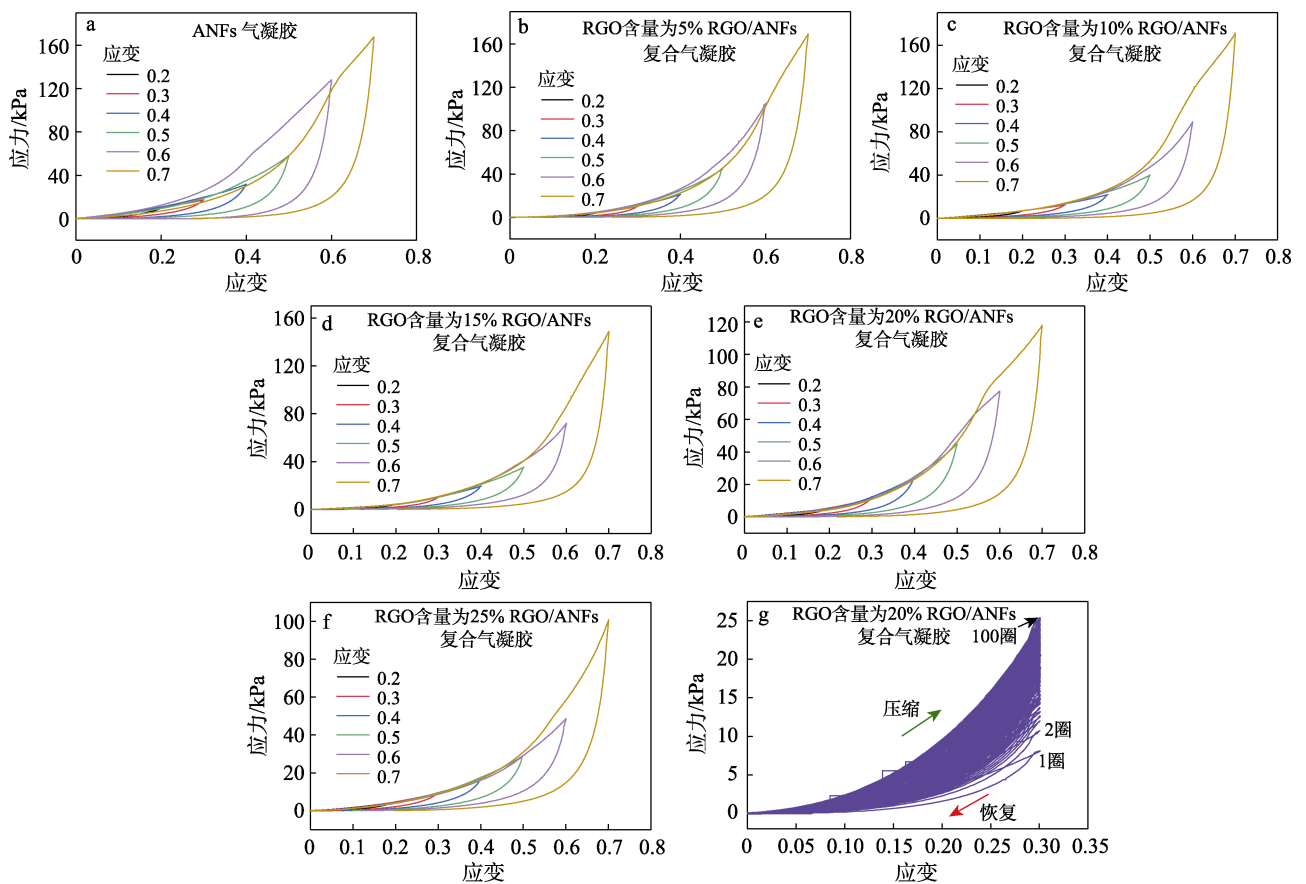


图 6 ANFs 气凝胶 (a) 和不同 RGO 添加量 RGO/ANFs 复合气凝胶压缩应力-应变曲线 (b~g)

Fig. 6 Compression stress-strain curves of ANFs aerogels (a) and RGO/ANFs composite aerogels with different addition amount of RGO (b~g)

2.5 电磁屏蔽性能分析

影响电磁屏蔽性能的指标很多, 电导率是影响电磁屏蔽材料的关键指标之一, 在一定程度上可以反映材料的电磁屏蔽损耗 (SE)。不同 RGO 添加量对复合气凝胶电导率的影响如图 7a 所示。由图 7a

可知, 随着 RGO 添加量的增加, RGO/ANFs 复合气凝胶的电导率显著提高。当 RGO 添加量为 25% 时, 复合气凝胶的电导率达到 23.62 S/cm。不同 RGO 添加量的复合气凝胶电磁屏蔽损耗见图 7b, 随着 RGO 添加量的增加, RGO/ANFs 复合气凝胶电磁屏蔽效

果显著增强。当 RGO 添加量为 25% 时, 总电磁屏蔽损耗达到 25.70 dB。

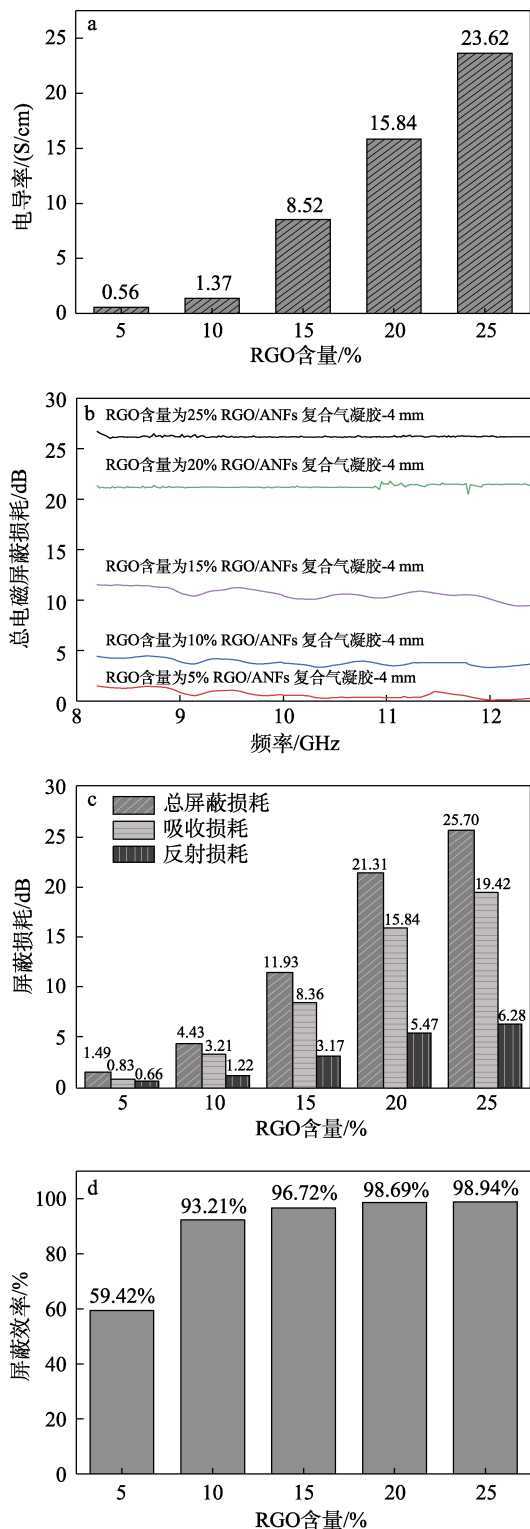


图 7 RGO/ANFs 复合气凝胶的电导率 (a)、电磁屏蔽损耗 (b), 总屏蔽损耗、反射损耗和吸收损耗 (c) 及其在 8.2~12.4 GHz 时的屏蔽效率 (d)

Fig. 7 Electrical conductivity (a), electromagnetic interference shielding loss (b), total shielding loss, reflection loss and adsorption loss (c) and shielding efficiency at 8.2~12.4 GHz of RGO/ANFs composite aerogels (d)

通常, 电磁屏蔽的主要机制是通过电磁辐射的反射或吸收 (或两者结合) 来实现。为了揭示 RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁屏蔽效果, 图 7c 绘制了不同 RGO 添加量复合气凝胶的吸收损耗 (SE_A) 和反射损耗 (SE_R) 屏蔽性能。由图 7c 可以看出, 随着 RGO 添加量的增加, RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁吸收能力远远超过电磁反射能力。此外, 随着 RGO 的加入, RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁反射性能和吸收性能有了不同程度的增强, 并且 RGO 添加量由 15% 增加到 20% 时, 电磁反射性能和吸收性能增加较多。分析认为 RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁屏蔽性能源于两个主要部分: 电子传输的衰减和极化引起的弛豫。当 RGO 添加量为 20% 时, 电子衰减和极化引起的弛豫现象更为明显。不同 RGO 添加量的复合气凝胶屏蔽效率见图 7d。随着 RGO 添加量的增加, RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁屏蔽效率显著提高, 当 RGO 添加量为 25% 时, 屏蔽效率为 98.94%, 可以满足大多数电磁屏蔽应用领域的要求。

2.6 电磁屏蔽机理探究

近年来, 一些材料如纤维素/还原氧化石墨烯/四氧化三铁^[22]、石墨气凝胶^[23]也得到研究。然而, 具有轻质、较高力学性能的电磁屏蔽材料报道较少。本研究与其他电磁屏蔽材料的力学性能、密度和电磁屏蔽损耗间的关系如图 8a, b 所示。本文制得不同 RGO 添加量的复合气凝胶具有较高的力学性能, 同时具有一定的电磁屏蔽性能, 其综合性能处于中等偏上水平。并且, RGO/ANFs 复合气凝胶具有超低密度, RGO 添加量为 5%、10%、15%、20% 和 25% 的 RGO/ANFs 复合气凝胶密度分别为 0.0083、0.0091、0.0098、0.0105 和 0.0112 g/cm³, 平均密度为 0.0098 g/cm³, 远低于同类型其他复合气凝胶。当 RGO 添加量为 25% 时, 总电磁屏蔽损耗高达 25.70 dB, 且其密度仅为 0.0112 g/cm³。RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁屏蔽机理如图 8c 所示。当电磁波入射到屏蔽材料上时, 入射波分为反射波、吸收波和透射波^[24]。总电磁屏蔽损耗是所有电磁衰减效果的效能之和, 包括电磁屏蔽中的吸收损耗、反射损耗和多重反射损耗。电磁波耗散能力的增强可归因于不同夹层介质引起的能量耗散, 与 RGO/ANFs 复合气凝胶的多层结构和 RGO 固有特性密切相关。其中, 电磁波的能量被耗尽并转化为电子传输产生的热能^[25-27]。此外, 电磁波能被界面极化、偶极极化、电子迁移和跳跃引起的强介电损耗以及自然共振和交换共振引起的磁损耗转化为热能损耗^[28-30]。更具体地说, 缺陷和电负性基团 (如—O) 导致电子云和极化的不均匀分布, 从而导致电磁波的弛豫损失^[31]。

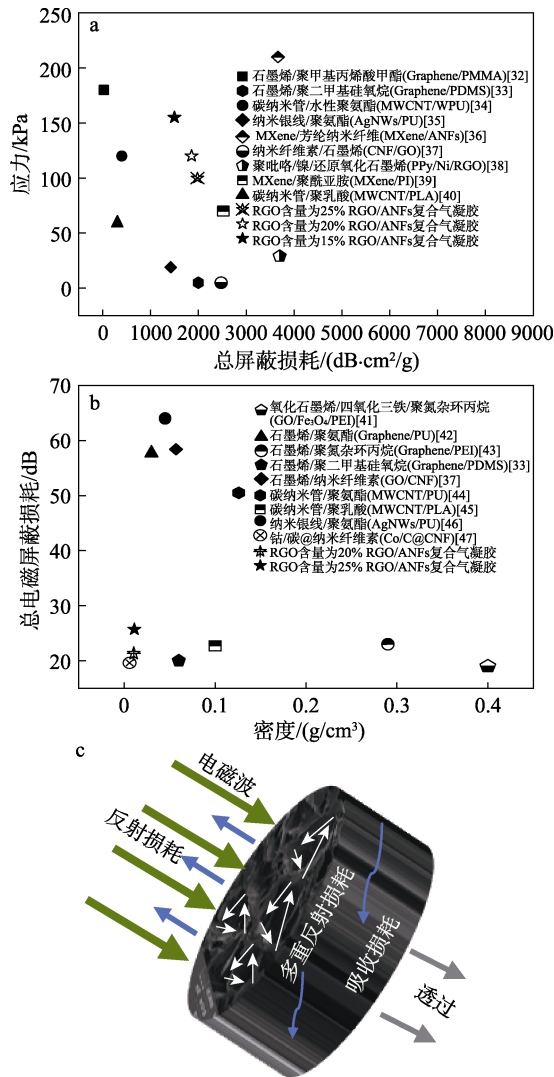


图 8 RGO/ANFs 复合气凝胶与部分复合材料的机械强度与电磁屏蔽损耗(a)、密度与电磁屏蔽损耗(b)的关系及 RGO/ANFs 复合气凝胶的电磁屏蔽机理(c)
 Fig. 8 Relationships between mechanical strength and electromagnetic shielding loss (a) and density and electromagnetic shielding loss (b) of RGO/ANFs composite aerogels and other composites, as well as electromagnetic shielding mechanism of RGO/ANFs composite aerogel (c)

3 结论

通过化学水热还原法得到了 RGO，采用去质子化法制备了 ANFs，并以具有较高力学性能的 ANFs 为基体，引入电学性能较强的 RGO，通过冷冻干燥法成功地制备了一种具有较高电磁屏蔽性能、较高压缩应力的超轻 RGO/ANFs 复合气凝胶。研究表明，随着 RGO 添加量的增加，复合气凝胶电导率与电磁屏蔽性能显著增强。当 RGO 添加量为 25% 时，复合气凝胶电导率高达 23.62 S/cm，在 X 波段（8.2~12.4 GHz）总电磁屏蔽损耗达到 25.70 dB，复合气凝胶压缩应变为 0.7 时，压缩应力可达 100 kPa 且密

度仅为 0.0112 g/cm³。为制备兼具力学性能与电磁屏蔽性能的超轻复合材料提供了一种简单可行的思路。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, *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.
- [2] CHEN Z P, XU C, MA C Q, *et al.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [3] YOUSEFI N, SUN X, LIN X, *et al.* Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5480-5487.
- [4] FREY A H. Headaches from cellular telephones: Are they real and what are the implications[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1998, 106(3): 101-107.
- [5] ZHANG H B, YAN Q, ZHENG W G, *et al.* Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 918-924.
- [6] ZENG Z, JIN H, CHEN M, *et al.* Microstructure design of lightweight, flexible, and high electromagnetic shielding porous multiwalled carbon nanotube/polymer composites[J]. *Small*, 2017, 9: 1388-1398.
- [7] YANG M, CAO K, SUI L, *et al.* Dispersions of aramid nanofibers: A new nanoscale building block[J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 6945-6954.
- [8] MOHANTY A K, GHOSH A, SAWAI P, *et al.* Electromagnetic interference shielding effectiveness of MWCNT filled poly(ether sulfone) and poly(ether imide) nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54(11): 2560-2570.
- [9] YIN Y, LIU X, WEI X, *et al.* Porous CNT/Co composite derived from zeolitic imidazolate framework: A lightweight, ultrathin, and highly efficient electromagnetic wave absorber[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(50): 34686-34698.
- [10] XIE F, JIA F F, ZHUO L H. Ultrathin MXene/aramid nanofiber composite paper with excellent mechanical properties for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 23382-23391.
- [11] LEE C, WEI X, KYSTAR J W, *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [12] WAN Y J, ZHU P L, YU S H, *et al.* Ultralight, super-elastic and volume-preserving cellulose fiber/graphene aerogel for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2017, 115: 629-639.
- [13] BURIK J M, TORO C. Layer-by-layer growth of graphene oxide-based films for electronics applications in 1999: Early leaders[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(1): 1-2.
- [14] SHEN B, LI Y, ZHAI W, *et al.* Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8050-8057.
- [15] YANG B, WANG L, ZHANG M Y. High-efficiency approaches to fabricate aramid nanofibers (ANFs)[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7886-7897.
- [16] ZHU Y, STOLLER M D, CAI W, *et al.* Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 1227-1236.
- [17] PATEL A, LOUFAKIS D, FLOUDA P, *et al.* Carbon nanotube/reduced graphene oxide/aramid nanofiber structural supercapacitors[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 11763-11771.
- [18] GAO Z, WANG Z, CHANG J, *et al.* Micelles directed preparation of

- ternary cobalt hydroxide carbonate-nickel hydroxide-reduced graphene oxide composite porous nanowire arrays with superior faradic capacitance performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 563-573.
- [19] LUCIUS R, LOOS R, MAYR H. Kinetic studies of carbocation-carbanion combinations: Key to a general concept of polar organic reactivity[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 41(1): 91-95.
- [20] HE L, TONG S C. Aqueous graphene oxide-dispersed carbon nanotubes as inks for the scalable production of all-carbon transparent conductive films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(29): 7043-7051.
- [21] AMELI A, JUNG U P, PARK B C. Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams[J]. *Carbon*, 2013, 60(7): 379-391.
- [22] LYU T(吕通), ZHANG E S(张恩爽), YUAN Y(原因), *et al.* Preparation of large monolayer MXene with low defect and its electromagnetic shielding properties[J]. *Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2019, 40(10): 2059-2066.
- [23] CHEN Z, XU C, MA C, *et al.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [24] SONG W L, CAO M S, WEN B, *et al.* Synthesis of zinc oxide particles coated multiwalled carbon nanotubes: Dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave absorption[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(7): 1747-1754.
- [25] HE P, WANG X X, CAI Y Z, *et al.* Tailoring $Ti_3C_2T_x$ nanosheets to tune local conductive network as an environmentally friendly material for highly efficient electromagnetic interference shielding (ESI)[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 6080-6088.
- [26] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, *et al.* Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3118-3127.
- [27] KIM T, BAE J Y, LEE N, *et al.* Metamaterials: Hierarchical metamaterials for multispectral camouflage of infrared and microwaves[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(10): 1970060-1970072.
- [28] CAO W Q, WANG X X, YUAN J, *et al.* Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites[J]. *Materials Chemistry C*, 2015, 3: 10017-10022.
- [29] YANG H, CAO M, LI Y, *et al.* Silicon carbide: Enhanced dielectric properties and excellent microwave absorption of SiC powders driven with NiO nanorings[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(3): 213-219.
- [30] CHEN Y, PTSCHKE P, PIONTECK J, *et al.* Multifunctional cellulose/RGO/Fe₃O₄ composite aerogels for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(19): 22088-22098.
- [31] XI J, LI Y, ZHOU E, *et al.* Graphene aerogel films with expansion enhancement effect of high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2018, 135: 41-51.
- [32] PAVLOU C, CARBONE M, MANIKAS A C, *et al.* Effective EMI shielding behaviour of thin graphene/PMMA nanolaminates in the THz range[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4655-4663.
- [33] CHEN Z, XU C, MA C, *et al.* Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced materials*, 2013, 25(9):1296-1300.
- [34] ZENG Z, CHEN M, JIN H, *et al.* Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2016, 96(14):768-777.
- [35] JIA L C, YAN D X, LIU X F, *et al.* Highly efficient and reliable transparent electromagnetic interference shielding film[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14):11941-11949.
- [36] LU Z, JIA F, ZHUO L, *et al.* Micro-porous MXene/aramid nanofibers hybrid aerogel with reversible compression and efficient EMI shielding performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 217:108853-108864.
- [37] WAN C, LI J. Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150(16):172-179.
- [38] HAN S, WANG S, LI W, *et al.* Synthesis of PPy/Ni/RGO and enhancement on its electromagnetic wave absorption performance[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(9):10352-10361.
- [39] SANG M, LIU G, LIU S, *et al.* Flexible PTFE/MXene/PI soft electrothermal actuator with electromagnetic-interference shielding property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414(15): 128883-128896.
- [40] KUANG T, CHANG L, CHEN F, *et al.* Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2016, 105(8):305-313.
- [41] TAO L, LI H, DAI H X, *et al.* Facile synthesis of Ag-reduced graphene oxide hybrids and their application in electromagnetic interference shielding[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2014, 116(1):25-32.
- [42] LING J, ZHAI W, FENG W, *et al.* Facile preparation of lightweight microcellular polyetherimide/graphene composite foams for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(7):2677-2684.
- [43] SHEN B, LI Y, ZHAI W, *et al.* Compressible graphene-coated polymer foams with ultralow density for adjustable electromagnetic interference (EMI) shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12):8050-8057.
- [44] ZENG Z, JIN H, CHEN M, *et al.* Lightweight and anisotropic porous MWCNT/WPU composites for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(2):303-310.
- [45] CUI C H, YAN D X, PANG H, *et al.* A high heat-resistance bioplastic foam with efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323(1):29-36.
- [46] ZENG Z, CHEN M, PEI Y, *et al.* Ultralight and flexible polyurethane/silver nanowire nanocomposites with unidirectional pores for highly effective electromagnetic shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37):32211-32219.
- [47] FEI Y, LIANG M, YAN L, *et al.* Co/C@cellulose nanofiber aerogel derived from metal-organic frameworks for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392(15):124815-124846.