

Co₃O₄/Biomass-rGO 异质结构纳米片的微波吸收性能

张德庆¹, 刘婷婷¹, 张慧斌¹, 程俊业², 曹茂盛³

(1.齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2.深圳大学, 广东 深圳 518060;
3.北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 目的 调节 Co₃O₄纳米粒子的电磁匹配, 以实现最佳的电磁波吸收性能, 同时实现对轻质、强吸收、宽频带、小厚度电磁波吸收材料的追求。方法 通过玉米秸秆制备生物质-rGO, 采用水热法将生物质-rGO 引入到 Co₃O₄纳米粒子中制备具有异质结构的 Co₃O₄/biomass-rGO 纳米片。通过 X 射线衍射分析仪、透射电子显微镜、高分辨透射电子显微镜测试, 分别对 Co₃O₄/biomass-rGO 异质结构纳米片的组成、形貌以及结构进行表征, 同时通过矢量网络分析仪测试分析生物质-rGO 的引入对 Co₃O₄/biomass-rGO 异质结构纳米片吸波性能的影响。结果 生物质-rGO 的引入明显提高了 Co₃O₄/biomass-rGO 异质结构纳米片在 2~18 GHz 频率范围的电磁波吸收性能, 不仅降低了有效吸收体厚度, 同时还拓展了有效吸收频带宽度。在厚度为 1.5 mm、频率为 15.8 GHz 时, 达到 -36.1 dB 的最大反射损耗值。有效吸收频带宽度为 15 GHz, 在 S、C、X、Ku 波段均存在有效吸收, 实现了在 1.0~5.5 mm 宽厚度范围内的全部有效吸收。结论 通过引入生物质-rGO 可以有效改善 Co₃O₄的电磁匹配和介电损耗。

关键词: Co₃O₄纳米粒子; 生物质-rGO; 异质结构; 宽频带; 微波吸收

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0056-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.006

Microwave Absorption Properties of Co₃O₄/Biomass-rGO Heterostructure Nanosheets

ZHANG De-qing¹, LIU Ting-ting¹, ZHANG Hui-bin¹, CHENG Jun-ye², CAO Mao-sheng³

(1.Qiqihar University, Qiqihar 161006, China; 2.Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;
3.Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: The paper aims to adjust the electromagnetic matching of Co₃O₄ nanoparticles to achieve the best electromagnetic wave absorption performance, and obtain electromagnetic wave absorbing materials of lightweight, strong absorption, broadband and small thickness. The biomass-rGO was prepared from corn stover, and then the biomass-rGO was introduced into the Co₃O₄ nanoparticles by the hydrothermal method to prepare a Co₃O₄/biomass-rGO nanosheet of heterostructure. The

收稿日期: 2019-08-16; 修订日期: 2019-11-03

Received: 2019-08-16; Revised: 2019-11-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51272110, 51772160); 齐齐哈尔大学研究生创新基金 (YJSCX2018-037X)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51272110, 51772160) and Qiqihar University Graduate Student Innovation Fund (YJSCX2018-037X)

作者简介: 张德庆 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: zhdqing@163.com

Biography: ZHANG De-qing (1963—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: zhdqing@163.com

引文格式: 张德庆, 刘婷婷, 张慧斌, 等. Co₃O₄/Biomass-rGO 异质结构纳米片的微波吸收性能[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 56-60.

ZHANG De-qing, LIU Ting-ting, ZHANG Hui-bin, et al. Microwave absorption properties of Co₃O₄/biomass-rGO heterostructure nanosheets [J]. Surface technology, 2020, 49(2): 56-60.

composition, morphology and structure of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ heterostructure nanosheets were characterized by X-ray diffraction analyzer, transmission electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy. At the same time, the influence of introducing biomass-rGO on the absorbing properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ heterostructure nanosheets was analyzed by a vector network analyzer. The introduction of biomass-rGO significantly improved the electromagnetic wave absorption performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ heterostructure nanosheets in the frequency range of 2~18 GHz, which not only reduced the effective absorber thickness, but also expanded the effective absorption frequency bandwidth. A maximum reflection loss value of -36.1 dB was achieved at a thickness of 1.5 mm and a frequency of 15.8 GHz. The effective absorption frequency bandwidth was 15 GHz, and there was effective absorption in the S, C, X, and Ku bands, and all effective absorption in a wide thickness range of 1.0 to 5.5 mm was achieved. It turns out that the introduction of biomass-rGO can effectively improve the electromagnetic matching and dielectric loss of Co_3O_4 .

KEY WORDS: Co_3O_4 nanoparticles; biomass-rGO; heterostructure; broadband; microwave absorption

随着现代高新科技的发展,许多电子产品进入到人们的生活之中。这些产品为人们的生活提供了极大的便利,与此同时也给带来了很多问题^[1-7]。它们不仅干扰正常通信^[8],而且还影响电子设备的正常使用,甚至会对人体的健康产生严重的危害^[9-11]。因此,探索高效电磁波吸收材料,防止电磁辐射污染,保护环境和人体健康,已成为当今社会亟待解决的问题。

理想的电磁波吸收材料应该是轻质的,具有强吸收、宽吸收频带和低的加工成本。在传统吸波材料中,钴作为一种重要的铁磁材料,具有较高的饱和磁化强度,而它的氧化物是具有相对较高介电性能的半导体材料,已广泛应用于电子和传感器等领域,此外在EM波吸收材料方面也具有一定的应用前景。良好的电磁波吸收材料需要达到电磁匹配,过渡金属氧化物具有相对优异的磁损耗特性,但在介电损耗方面仍然存在很大的缺陷。因此通过引入第二相介电损耗材料来达到调节电磁匹配,以实现最佳电磁波吸收的目的。

在过去几年中,碳材料^[12-14](包括石墨^[15]、碳纳米管^[16]和碳泡沫)已被广泛研究并在电磁波吸收材料方面有所应用。作为二维材料的代表物——还原氧化石墨烯^[17-18],由于其轻质、高比表面积和良好的介电性能,在电磁波吸收材料方面更是展现出了巨大的应用潜力。目前大多数的还原氧化石墨烯(rGO)依然是由膨胀石墨经过改进的Hummers法制备GO^[19],然后将得到的产物还原制得。这样的生产工艺存在成本高、工艺复杂等缺点。最近,生物质还原氧化石墨烯由于低成本、绿色无污染等优点,走进人们的视线,受到了学者们的广泛研究。根据以前的报道表明,rGO与 Fe_3O_4 纳米粒子的结合可以增强其微波吸收性能^[20],所以笔者认为通过向纳米粒子中引入生物质-rGO开发复合吸收材料,是制备轻质和高效EM波吸收材料的优良解决方案。

通过采用玉米秸秆为原料,制备生物质还原氧化石墨烯,这种制备方法不仅可以降低还原氧化石墨烯的制备成本,还可以减少玉米秸秆焚烧造成的污染。

本文将制备的生物质还原氧化石墨烯与 Co_3O_4 纳米粒子通过简单的水热法进行复合,得到具有异质结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{生物质还原氧化石墨烯杂化材料}$,并对其电磁波吸收性能与损耗机理进行了深入研究。

1 实验

1.1 Co_3O_4 的制备

将4.98 g乙酸钴加入到41 mL去离子水中,混合搅拌1 h后,转移到聚亚苯基(PPL)高压釜(100 mL)中,将其加热至180 °C,保持3 h。随后将其自然冷却至室温,通过离心从溶液中提取黑色沉淀,用去离子水洗涤数次。最后在60 °C下真空干燥12 h,得到 Co_3O_4 纳米微粒。

1.2 生物质还原氧化石墨烯的制备

首先收集玉米秸秆用作生物质来源。将玉米芯切成小块,水浴10 h,然后将玉米芯在100 °C烘箱中烘干,并将干燥的材料在190 °C下反应8 h。使用研钵将其研磨成粉末,并将粉末与 FeCl_3 均匀混合,在60 °C、氮气氛围下搅拌20 h。此后,在氮气保护下,在管式加热炉中将该粉末碳化条件为:速率为5 °C/min,1~750 °C,3 h。将得到的产物烘干后,加入到浓硫酸中,在水浴条件下搅拌,然后加入 KMnO_4 反应一段时间,用去离子水稀释反应液,之后用5%的盐酸和去离子水洗涤。最后,将烘干的粉末加入去离子水中进行超声处理,超声处理结束后,加入水合肼和氨水,于95 °C下反应3 h。将得到的分散液进行抽滤,用去离子水洗涤至中性后,于45 °C下真空干燥,得到最终产物生物质还原氧化石墨烯。

1.3 生物质还原氧化石墨烯/ Co_3O_4 的制备

称取4.98 g乙酸钴、0.17 g生物质-rGO加入到41 mL去离子水中,后续处理与1.1节完全相同,得到具有异质结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 杂化纳米片。

1.4 表征

通过透射电子显微镜(TEM, Hitachi, H-7650)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI, Tecnai F30)表征合成后产物的形貌。使用具有Cu-K α 辐射(0.1541 nm)的德国Bruker-AXS D8 X射线衍射仪测定XRD图谱。使用矢量网络分析仪(VNA, MS4644A Anritsu),通过同轴方法在2~18 GHz频率范围内确定样品的电磁吸收特性。通常制备15%的Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片+85%蜡(均为质量分数)的混合物,并使用模具将其压缩成内径3 mm、外径7 mm、厚2 mm的同轴圆心环,进行电磁波吸收特性测试。

2 结果与讨论

2.1 形态和晶体结构

图1a为Co₃O₄/biomass-rGO异质结构的XRD图像,可很好地观察到还原氧化石墨烯的(002)晶面与属于Co₃O₄的特征晶面(111)、(220)、(400)、(511)、(440)、(531)、(620)和(622)峰,反映了Co₃O₄相(PDF#42-1467)与生物质rGO共同存在^[21-22]。图1b显示了生物质还原氧化石墨烯在2θ为26.2°、42.2°、54.5°出现特征峰,分别对应(002)、(100)、(004)晶面,与标准卡片(PDF#41-1487)相符合,证明以玉米秸秆为原料制备出的产物为生物质-rGO。图1结果表明,通过简单的水热法成功将生物质-rGO引入到了Co₃O₄纳米粒子中。

所制备的Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片的典型TEM图像如图2所示。对比图2a和2b可知,

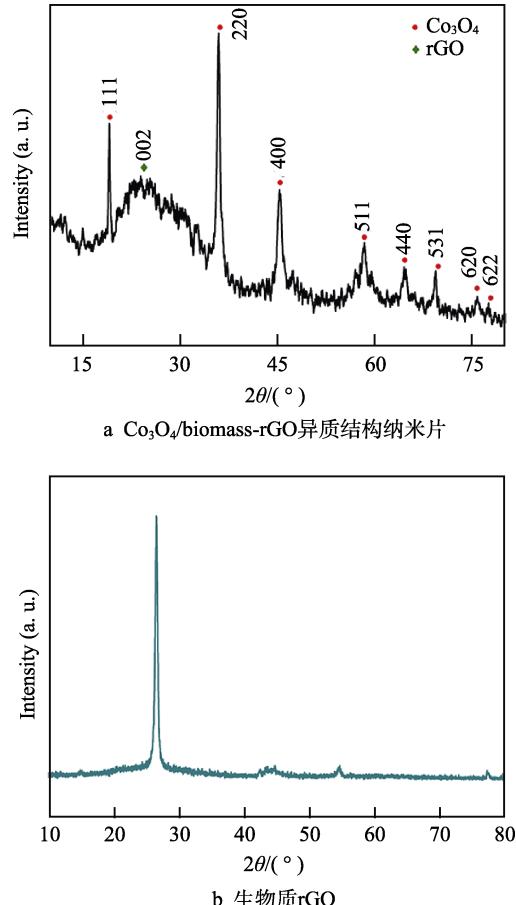


图1 Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片和生物质rGO的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of Co₃O₄/biomass-rGO heterostructure nanosheets (a) and biomass-rGO (b)

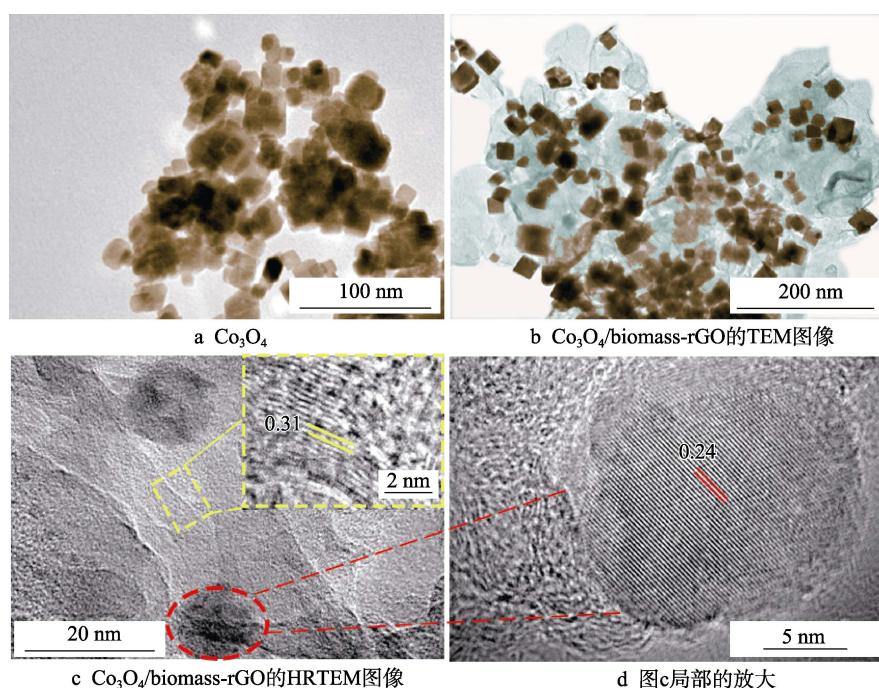


图2 Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片的典型TEM图像

Fig.2 Typical TEM images of Co₃O₄/biomass-rGO heterostructure nanosheet: a) Co₃O₄; b) Co₃O₄/biomass-rGO; c) HRTEM image of Co₃O₄/biomass-rGO; d) partial enlarged detail of fig. c

生物质还原氧化石墨烯与 Co_3O_4 均匀地负载一起。通过图 2b 可知, Co_3O_4 纳米粒子的尺寸很小, 最大的粒径也不超过 30 nm。通过 HRTEM 图像(见图 2c)再次证明生物质 rGO 和 Co_3O_4 纳米粒子很好地复合在一起。通过图 2d 和图 2c 插图可以观察到, 图 2d 中出现的 0.24 nm 以及图 c 插图中出现的 0.31 nm 的层间距^[23]可分别指向 Co_3O_4 和 rGO 的特征晶格条纹。这进一步证实了 Co_3O_4 和生物质-rGO 共同存在于杂化材料中。

2.2 微波吸收性能

为了研究所制备的 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 异质结构纳米片的介电特性, 在 Anritsu MS4644A 矢量网络分析仪上通过同轴方法在 2~18 GHz 的频率范围内测量了介电频谱。 Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 异质结构纳米片的介电常数如图 3 所示。

对比图 3a、b 可知, 单独 Co_3O_4 的介电实部为 6~9, 介电虚部为 1~2。引入生物质-rGO 后, 介电实部为 10~19, 介电虚部为 5~11。证实生物质-rGO 的引入有效地提高了复合材料的介电性能。一般来说, ϵ' 代表材料对电能的存储能力, 而 ϵ'' 代表材料的介电损耗能力。 ϵ'' 的增加是由于各种极化反应的增加, 包括电子、

离子、偶极和界面极化。电子和离子的极化通常发生在紫外和红外区域, 因此 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 异质结构纳米片的介电损耗来自于界面与偶极极化。这种多极化更有利于材料达到电磁匹配, 从而提升电磁波吸收性能^[24-25]。因此通过引入生物质-rGO 会对 Co_3O_4 纳米粒子的电磁波吸收特性具有明显的增强作用。

通过图 3c、d 可以看出, 生物质-rGO 的引入对提升 Co_3O_4 的电磁波吸收性能的确是必不可少的, 向 Co_3O_4 纳米粒子中引入生物质-rGO 会增强介电性能, 使材料更容易达到电磁匹配, 得到优异的电磁衰减性能。同时, 与传统的磁损耗材料相比, 添加介电损耗材料可以拓宽复合材料的有效吸收频带。通过图 3c、d 的对比可知, 生物质-rGO 的引入使吸收频带整体向低频移动, 单独 Co_3O_4 纳米粒子的吸收频带为 5~18 GHz, 有效吸收频带为 15~18 GHz, 而 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 异质结构纳米片的吸收频带为 3~18 GHz, 且全部为有效吸收。这可归因于生物质-rGO 具有高比表面积, 会增加粒子之间的接触机会, 使更多界面极化的发生成为可能, 还可以形成有利的多散射、多反射以及更有利于电子跳跃的完整导电网络。同时, 由于生物质-rGO 与 Co_3O_4 纳米粒子具有不同的电导率, 导致其相互接触的界面会形成一种类电容

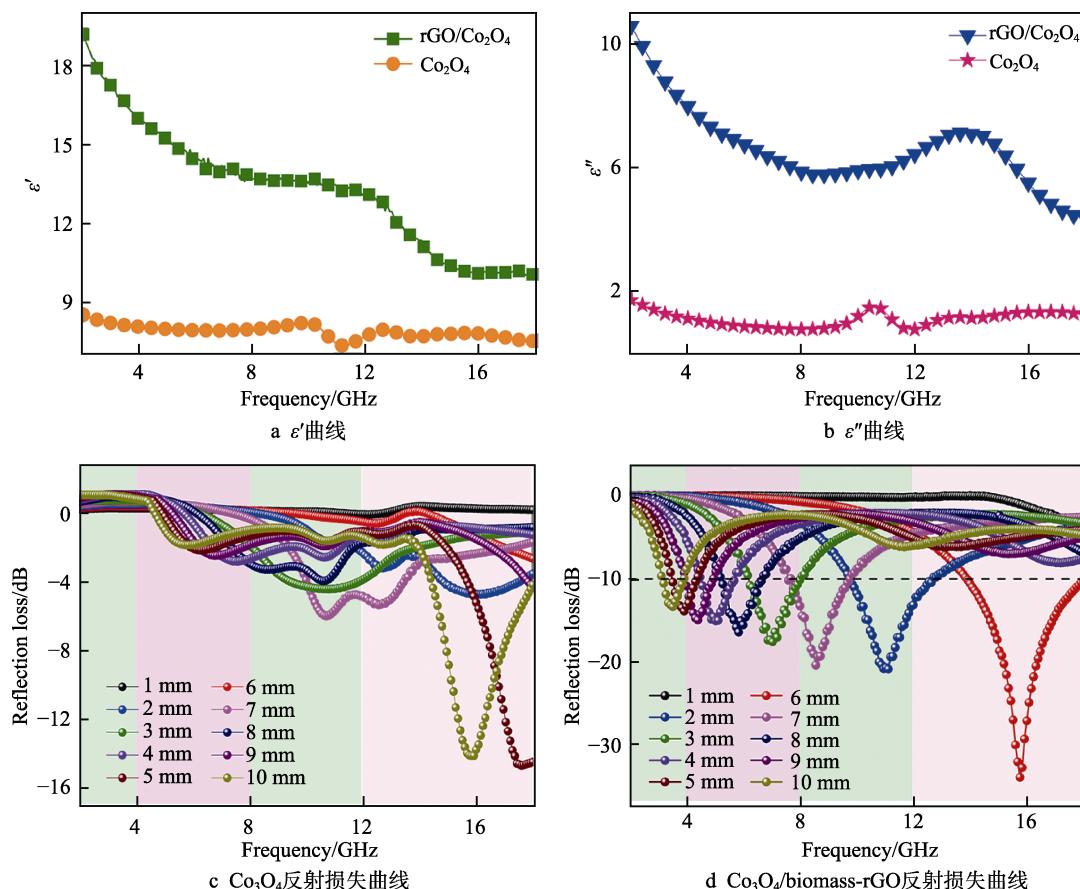


图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ 和 Co_3O_4 的 ϵ' 、 ϵ'' 曲线和反射损失曲线

Fig.3 ϵ' 、 ϵ'' curves and reflection loss curves of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$ and Co_3O_4 : a) ϵ' curve; b) ϵ'' curve; c) reflection loss curve of Co_3O_4 ; d) reflection loss curve of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{biomass-rGO}$

器结构，从而对电磁波产生衰减^[19]。由于生物质-rGO引入的缺陷会产生大量偶极子，发生偶极极化。这些都会使Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片表现出增强的电磁波吸收特性。

进一步分析图3c、d可知，通过引入生物质-rGO，复合材料的电磁吸波性能由单独Co₃O₄在厚度为5.0 mm、频率为17.8 GHz时的最大反射损耗值-15.2 dB上升至在厚度为1.5 mm、频率为15.8 GHz时的最大反射损耗值-36.1 dB。同时，单独Co₃O₄仅仅在Ku波段当厚度为5.0~5.5 mm时才有微弱的电磁波吸收性能，但引入生物质-rGO后，Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片在S、C、X、Ku波段均存在有效吸收，实现了在1.0~5.5 mm宽厚度范围内的全部有效吸收。生物质还原氧化石墨烯将废弃生物质成功转化为有用的电磁波吸收材料，不仅可以减少秸秆焚烧造成的环境污染，还可以将废物转化为宝藏，促进电磁波吸收材料的发展。因此可以认定，低成本生物质-rGO的引入，不仅增强了Co₃O₄的电磁波吸收特性，还使有效吸收向低频移动，且有效吸收频带变宽，基本达到了对轻质、宽频、强吸收、低成本的电磁波吸收材料的追求，所以Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片在未来吸波材料的应用与发展中具有潜在的应用前景。

3 结论

通过简单的一步水热法直接合成Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片，并研究它们的微波吸收性能。Co₃O₄/biomass-rGO在厚度为1.5 mm、频率为15.8 GHz时表现出优异的吸波性能，反射损耗值为-36.1 dB，在3~18 GHz的范围内均实现了电磁波的有效吸收。特别地，生物质还原氧化石墨烯的价格低廉，同时减少了秸秆燃烧带来的污染。综合表明，Co₃O₄/biomass-rGO异质结构纳米片在绿色电磁波吸收材料方面具有巨大的研究价值与应用潜力。

参考文献：

- [1] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. Carbon, 2010, 48(3): 788-796.
- [2] LV H, YANG Z, ONG S J H, et al. A flexible microwave shield with tunable frequency-transmission and electromagnetic compatibility[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(14): 1900163-1-8.
- [3] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrid: Excellent electromagnetic properties for electromagnetic wave absorbing and shielding[J]. Journal of materials chemistry C, 2018, 6(17): 4586-4602.
- [4] ZHENG X F, QIN F X, WANG H, et al. Microwave absorbing properties of composites containing ultra-low loading of optimized microwires[J]. Composites science and technology, 2017, 151(20): 62-70.
- [5] YU H, WANG T, WEN B, et al. Graphene/polyaniline nanorod arrays: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(40): 21679-21685.
- [6] CHAO W, HAN X, PING X, et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material[J]. Applied physics letters, 2011, 98(7): 217.
- [7] DING J, WANG L, ZHAO Y, et al. Boosted interfacial polarization from multishell TiO₂@Fe₃O₄@ppy heterojunction for enhanced microwave absorption[J]. Small, 2019, 15(36): 1902885.
- [8] ROHITH V K, SARAVANAN P, SURESH K T R, et al. Enhanced shielding effectiveness in nanohybrids of graphene derivatives with Fe₃O₄ and ε-Fe₃N in the X-band microwave region[J]. Nanoscale, 2018, 10(3): 12018-12034.
- [9] ZHANG Z L, WANG Z L, HENG L Y, et al. Improving the electromagnetic wave absorption properties of the layered MoS₂ by cladding with Ni nanoparticles[J]. Journal of the physical society of Japan, 2018, 87(5): 054402.
- [10] LIU D, DU Y, XU P, et al. Waxberry-like hierarchical Ni@C microspheres with high-performance microwave absorption[J]. Journal of materials chemistry C, 2019, 7(17): 5037-5046.
- [11] ZHANG D Q, JIA Y X, CHENG J Y, et al. High-performance microwave absorption materials based on MoS₂-graphene isomorphic hetero-structures[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 758: 62-71.
- [12] LI Y, QIN F, QUAN L, et al. Vertical interphase enabled tunable microwave dielectric response in carbon nanocomposites[J]. Carbon, 2019, 153: 447-457.
- [13] YOUNG M J, WU H C, LIN W H, et al. A carbonyl iron/carbon fiber material for electromagnetic wave absorption[J]. J nanosci nanotechnol, 2011, 11(3): 2315-2320.
- [14] QIN F X, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles[J]. Applied physics reviews, 2012, 111(6): 4.
- [15] QIU J, GUAN B, DING D, et al. Electromagnetic wave absorption performance of the cement-based composites with graphite[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2015(3): 107-111.
- [16] KARPOVICH V, RODIONOVA V, RAKOV A. Electromagnetic wave absorption and reflection by carbon nanotube composites[C]// 2007 International Kharkov Symposium Physics and Engineering of Millimeter and Sub-Millimeter Waves. Kharkov, Ukraine: IEEE, 2007.

(下转第74页)

- [13] WANG Hu-an, WU Li-na, JIAO Jin-fu, et al. Covalent interaction enhanced electromagnetic wave absorption in SiC/Co hybrid nanowires[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3: 6517-6525.
- [14] 李雨, 杨晨, 刘定富. 络合剂对化学镀镍-磷合金的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(2): 33-36.
LI Yu, YANG Chen, LIU Ding-fu. The impact of complexing agents on electroless Ni-P alloy plating[J]. *Plating & finishing*, 2015, 37(2): 33-36.
- [15] XU H, KANG Y Q, ZHANG L, et al. Deposition behavior and mechanism of Ni nanoparticles on surface of SiC particles in solution systems[J]. *Chinese physics letters*, 2010, 27: 058103.
- [16] 杨会静. 典型电介质材料的微波介电及吸波性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
YANG Hui-jing. Dielectric properties and microwave absorption of dielectric materials at elevated temperature[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [17] 汪冬梅, 张学斌, 刘丽华, 等. 凹凸棒石的化学镀镍[J]. 材料工程, 2011(8): 58-61, 67.
WANG Dong-mei, ZHANG Xue-bin, LIU Li-hua, et al. Electroless nickel plating of nano-attapulgite[J]. *Journal of materials and engineering*, 2011(8): 58-61, 67.
- [18] YANG H J, CAO M S, LI Y, et al. Enhanced dielectric properties and excellent microwave absorption of SiC powders driven with NiO nanorings[J]. *Advanced optical materials*, 2014, 2(3): 214-219.
- [19] WEN B, WANG X X, CAO W Q, et al. Reduced graphene oxides: the thinnest and most lightweight materials with highly efficient microwave attenuation performances of the carbon world[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 5754.
- [20] CHARTIER T, LAURENT J M, SMITH D S, et al. Oxidation resistance and electrical properties of silicon carbide added with Al₂O₃, AlN, Y₂O₃ and NiO[J]. *Journal of materials science*, 2001, 36: 3793-3800.
- [21] YANG H J, CAO W Q, ZHANG D Q, et al. NiO hierarchical nanorings on SiC: Enhancing relaxation to tune microwave absorption at elevated temperature[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 2(3): 7073-7077.
- [22] WU P, LIGATCHEV V, YU Z G, et al. Defects in Co doped NiO with gigantic dielectric response[J]. *Physical review B*, 2009, 79: 235122.
- [23] DENG L J, ZHOU P H, XIE J L, et al. Characterization and microwave resonance in nanocrystalline FeCoNi flake composite[J]. *Journal of applied physics*, 2007, 101: 103916.
- [24] ZHANG Q, LI C, CHEN Y, et al. Effect of metal grain size on multiple microwave resonances of Fe/TiO₂ metal-semiconductor composite[J]. *Applied physics letters*, 2010, 97: 133115.
- [25] ZHAO J H, LIU L, JIANG R L, et al. Dielectric relaxation and magnetic resonance in microwave absorption performance of Co_xFe_{3-x}O₄ (0≤x≤1) nanocrystals[J]. *Ceramics international*, 2019, 45: 18347.

(上接第 60 页)

- [17] WANG C, HAN X J, XU P, et al. Response to comment on the electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material[J]. *Applied physics letters*, 2012, 100(4): 046101.
- [18] QUAN L, QIN F X, ESTEVEZ D, et al. Magnetic graphene for microwave absorbing application: towards the lightest graphene-based absorber[J]. *Carbon*, 2017, 125: 630-639.
- [19] CHEN B, QIAN H, XU J, et al. Study on SnO₂/graphene composites with superior electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(24): 9345-9352.
- [20] SUN D, ZOU Q, QIAN G, et al. Controlled synthesis of porous Fe₃O₄-decorated graphene with extraordinary electromagnetic wave absorption properties[J]. *Acta materialia*, 2013, 61(15): 5829-5834.

- [21] ABDALLA I, SHEN J, YU J, et al. Co₃O₄/carbon composite nanofibrous membrane enabled high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. *Scientific reports*, 2018, 8(1): 12402.
- [22] KIM H, SEO D H, KIM S W, et al. Highly reversible Co₃O₄ /graphene hybrid anode for lithium rechargeable batteries[J]. *Carbon*, 2011, 49(1): 326-332.
- [23] ZHANG D Q, LIU T T, CHENG J Y, et al. Lightweight and high-performance microwave absorber based on 2D WS₂-RGO heterostructures[J]. *Nano-micro letters*, 2019, 11(1): 38.
- [24] QUAN L, QIN F X, 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.
- [25] QUAN L, QIN F X, LI Y H, et al. Magnetic graphene enabled tunable microwave absorber via thermal control[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(24): 245706.