

# 钼-钴氧化物中空纳米球/石墨烯复合结构的制备及其电磁性能\*

许璟坤<sup>1)</sup> 卢娜<sup>1)</sup> 袁萌伟<sup>1,2)</sup> 孙根班<sup>1,2)†</sup>

(1)北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京;

(2)北京师范大学珠海校区, 先进材料研究中心, 519087, 广东珠海)

**摘要** 利用溶剂热结合煅烧法合成了空心球状的四氧化三钴和钼酸钴的复合氧化物纳米材料( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ ), 将其作为磁损耗材料, 与石墨烯复合后进行了电磁性能测试, 结果显示: 复合后的材料具有更好的电磁波吸收能力, 在 2 mm 时最小反射损耗值为 -23.45 dB; 吸收带宽为 2.55 GHz; 其有望成为一类具有“薄、强、轻、宽”优异特性的新型吸波材料。

**关键词** 四氧化三钴; 钼酸钴; 石墨烯; 电磁波吸收; 电磁性能

中图分类号 TB34

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022087

## 0 引言

目前全球约有 60 亿台移动设备在被使用, 随着人口的增加, 这一数字预估将急剧增加, 随之带来的电磁辐射已成为一种新的、备受关注的环境污染<sup>[1-3]</sup>。因此, 寻求电磁污染的解决方案已成为人们关注的重要问题<sup>[4-7]</sup>。电磁波吸收材料可以在不借助其他形式能量的情况下, 有效地将电磁波转化为其他形式的能量, 从而实现电磁波吸收耗散的目的<sup>[8-11]</sup>。近年来, 新型高效电磁波材料的研究方面取得了显著成果<sup>[8, 12]</sup>, 已经开发了多种吸收剂。最典型的例子包括以电损耗为主要途径的碳材料和陶瓷材料<sup>[13-16]</sup>, 以磁损耗为主要途径的磁性金属和金属氧化物粉末<sup>[17-18]</sup>, 以及兼具上述 2 种损耗形式的复合吸波材料<sup>[19-20]</sup>。

当前, 构建具有质量轻、厚度薄、吸收频带宽、反射损耗强的高效吸波材料仍然是一项巨大的挑战<sup>[21-23]</sup>。核壳结构材料凭借其密度低, 比表面积大和可调的反射损耗等独特优势成为电磁波吸收剂的热门材料之一<sup>[24]</sup>。迄今, 已开发出多种方法来制备形貌良好的中空结构, 如中空球、中空盒、空心管和中空多面体结构。通常的合成路线包括模板法<sup>[25-26]</sup>、电置换反应<sup>[27-28]</sup>、科肯达尔效应<sup>[29-30]</sup>和奥斯特瓦尔德熟化过程<sup>[31-33]</sup>。Du 等<sup>[34]</sup>通过酚醛树脂在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上原位聚合和高温碳化, 成功地制备了以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球为核的核-壳复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$ 。通过调节碳壳厚度改善复介电常数,

增强材料的多重弛豫过程, 使材料在高频区域具有很强的反射损耗。Liu 等<sup>[35]</sup>通过调控  $\text{SiO}_2$ /空气层、CoNi 层以及  $\text{TiO}_2$  层的厚度, 借助微球之间的磁耦合作用形成磁吸收网络, 使得材料在 2.1 mm 时达到 -58.2 dB 的最小反射损耗值。

由于复合金属氧化物具有机械和化学稳定性好、成本低、易于合成的优点, 近年来构建复合金属氧化物的吸波材料也逐渐涌现<sup>[36-39]</sup>。同时, 多组分的中空结构因其在不同材料之间的特定协同效应, 表现出明显的吸波增强。金属-有机骨架和配位聚合物是用于热分解制备中空结构的常用前驱体, 其在热处理过程中, 会发生再结晶和相变, 使得前驱体进一步转化成具有高孔隙率的中空结构<sup>[40-42]</sup>。Zhao 等<sup>[43]</sup>制备了一系列壳厚度不同的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@C}$  核壳纳米球, 再与石墨烯复合, 利用二者介电性能和磁性能协同作用, 在 2 mm 处实现 -52.5 dB 的最小反射损耗。Wen 等<sup>[44]</sup>通过对 ZIF-67 进行简单的刻蚀和沉积反应, 然后在空气中焙烧, 成功地制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$  核壳结构复合材料。从形貌演化的角度验证了通过简单地控制质子刻蚀和沉积反应, 从而有效地调节  $\text{Co}_3\text{O}_4$  核和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  壳层之间的空腔体积。优化后的  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NiCo}_2\text{O}_4$  薄膜在 2.6 mm 厚度处的有效吸收带宽达到 4.88 GHz, 最小反射损耗值达到 -34.42 dB。钼-钴二元金属氧化物, 特别是钼酸钴 ( $\text{CoMoO}_4$ ) 已被广泛应用于超级电容器和锂离子电池<sup>[45-47]</sup>, 具有一定的磁性和介电性能。然

\* 国家自然科学基金资助项目(21771024); 中国博士后科学基金资助项目(2020M680430)

† 通信作者: 孙根班(1979—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 无机新能源材料及其电、磁等性能。E-mail: gbsun@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-04-15

而,其较差的导电性和小的比表面积阻碍了它们进一步的应用.因此,合成一种新型的多组分中空结构,尤其是三元钼基氧化物,同时调控其导电性,将有望实现良好的电磁波吸收性能.

## 1 实验

**1.1 实验药品** 六水合硝酸钴(分析纯),乙酰丙酮钼(97%),异丙醇(分析纯),丙三醇(分析纯),乙醇(分析纯),石墨烯( $0.011\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 1.2 制备化合物

**1.2.1 制备复合纳米结构  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$**  利用溶剂热法,制备目标产物前驱体.向 80 mL 反应釜中加入 0.3 mmol 六水合硝酸钴、0.3 mmol 乙酰丙酮钼、36 mL 异丙醇、6 mL 甘油,放入磁子后置于磁力搅拌器上剧烈搅拌 6 h,使反应物混合均匀,放入烘箱内于  $180\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 12 h,冷却至室温,离心取沉淀物后用无水乙醇清洗 3 次,放置于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h,得到前驱体.将前驱体置于干净的瓷舟中,在马弗炉中以  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 2 h,自然降温后得到产物.

**1.2.2 制备纳米材料  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$**  取 1.2.1 节的产物 60 mg 分散在 50 mL 去离子水中,超声分散 30 min,在磁力搅拌下,向分散液中滴加 8.18 g 石墨烯分散液,超声分散 30 min,冷冻干燥后得到产物.

**1.3 材料表征** 通过场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, SEM, SU-8010)对所制备材料的结构和形貌进行了表征.利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, 加速电压为 200 kV, JEM-2010)表征所合成产物的微观结构.通过 X 射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250Xi)和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)进行表面组成分析和晶体结构表征.

**1.4 电磁性能测试** 采用矢量网络分析测试仪(E5063A, Agilent)作为测量仪器表征所制备的复合材料的电磁参数,并通过相关数据处理进一步评价材料的吸波性能.将待测样品与石蜡以 1:1 的质量比(不干扰待测材料的电磁波吸收性能)混合,利用模具制作了含有上述混合物的同轴环器件作为电磁波吸收装置,该同轴环的外径与内径分别为 7.00、3.04 mm,测试频率是 1.0~18.0 GHz.

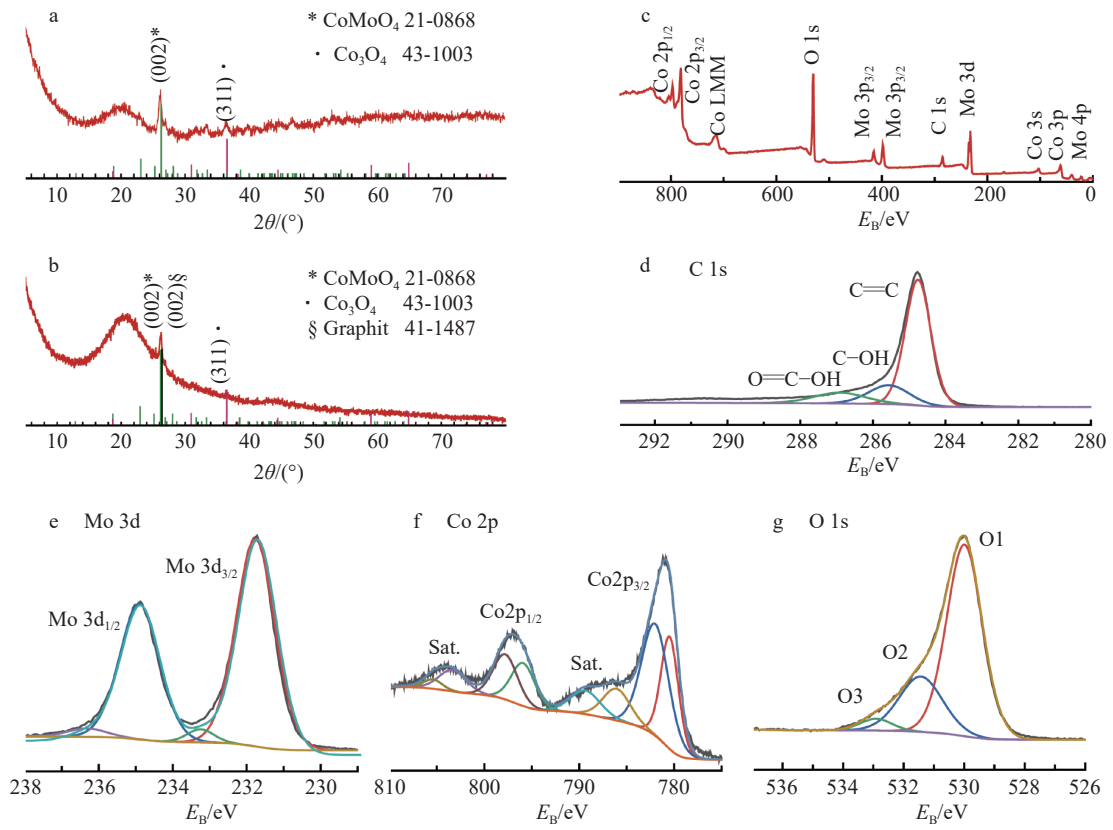
## 2 结果与讨论

**2.1 吸波材料表征** 图 1-a、b 分别为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 XRD 图谱,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的

衍射峰结果与文献[48]报道结果一致,且无额外衍射峰的出现,证明无其他杂质相的生成.与石墨烯进行复合后,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  原本的衍射峰保持不变,除石墨烯的衍射峰外,没有额外的衍射峰出现,表明物理复合前后无相的转变,与 TEM 结果一致.利用 XPS 进一步分析复合样品的表面组成和元素价态,结果如图 1-c~g 所示.图 1-c 为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 XPS 全谱图,图 1-d~g 分别为相应元素的精细谱;图 1-d 为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 C 1s 谱,结合能在 284.8、285.6 和 286.9 eV 处的峰分别归属于石墨烯中的 C=C 键、C=O 键和 O=C-OH 键;图 1-e 中结合能在 231.8 和 235.0 eV 处峰分别归属于  $\text{Mo } 3d_{3/2}$  和  $\text{Mo } 3d_{1/2}$ ,为  $\text{Mo}^{6+}$ [49].另一方面,Co 2p 在 782.0 和 780.5 eV 处的峰,分别归属于  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ,这与 XRD 结果分析的复合相一致.此外,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的 O 1s 峰位于 529.9、531.5 和 532.9 eV,分别对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的晶格氧(O1)、氧缺陷(O2)和表面吸附氧(O3).

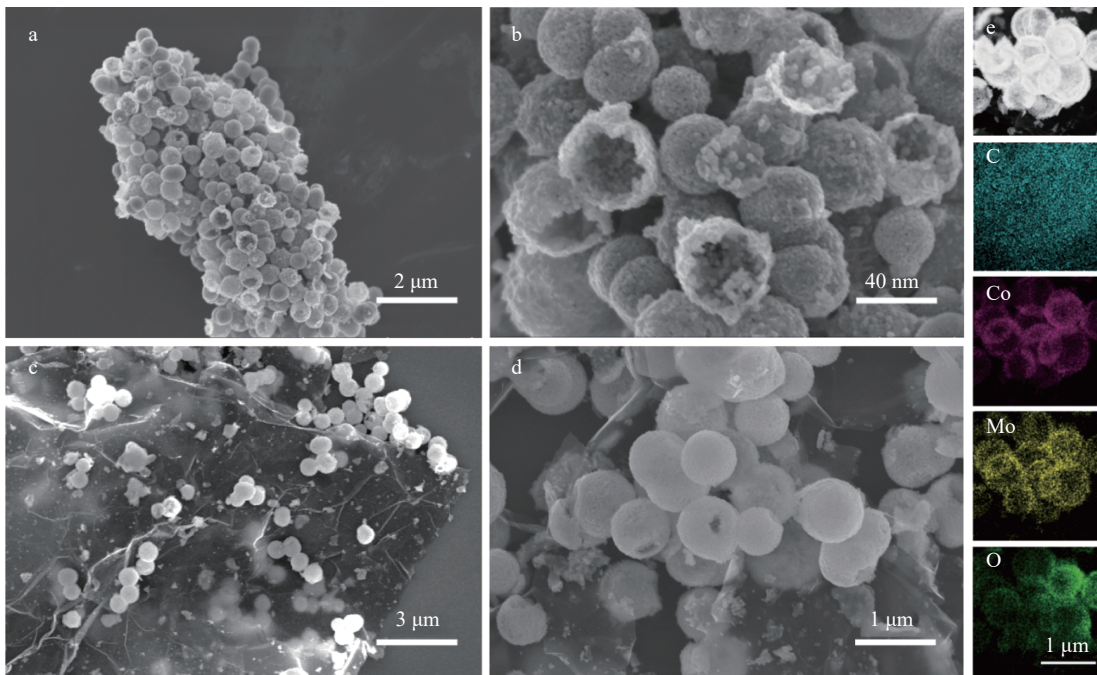
图 2-a~d 分别是所合成的  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  在不同放大倍数下的 SEM 照片.从图 2 可以看出,合成的球形空壳状结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  分散均匀,直径约为 500 nm.球壳是由大量  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  纳米颗粒组成,部分球壳破裂,可以清晰地看到球壳表面存在大量致密细小孔隙,这可以有效地增加电磁波的反射路径,增强反射损耗,提高吸波能力.图 2-c、d 显示  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的微球吸附在石墨烯表面,还有部分被石墨烯褶皱结构包裹,通过石墨烯良好的介电性能和  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的磁性能协同作用,进一步增强吸波能力.图 2-e 为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的元素 mapping,其中  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  由 Co、Mo、O 元素组成,且主要分布在球壳部分,证明空心球状结构的成功制备,C 元素均匀地分布在整个复合材料基底,证实石墨烯与  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  成功地均匀复合.

图 3-a、b 为不同放大倍数下  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的 TEM 照片,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  呈现明显的空心球状结构,球壳为大量  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  纳米小颗粒组成,与 SEM 照片一致;图 3-c 为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的 HRTEM 图片,图中呈现明显的晶格条纹,晶格条纹间距分别为 0.244 和 0.349 nm,分别对应  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 (311) 晶面和  $\text{CoMoO}_4$  的 (201) 晶面(JCPDS No. 43-1003 和 JCPDS No. 21-0868);图 3-d、e 为不同放大倍数下  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 TEM 照片,图 3-d 中箭头所指示的区域为石墨烯基底,石墨烯表面的小颗粒为超声分散之后破碎的部分球壳,这与 SEM 结果基本一致;图 3-f 为  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 HRTEM 图片,图中呈现明显的晶格条纹,晶格条纹间距分别为 0.287 和 0.350 nm,分别对应  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的



a、b. XRD 图谱; c. XPS 全谱; d. C 1s; e. Mo 3d; f. Co 2p; g. O 1s 的高分辨谱.

图 1 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub> 及 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>/GN 图谱



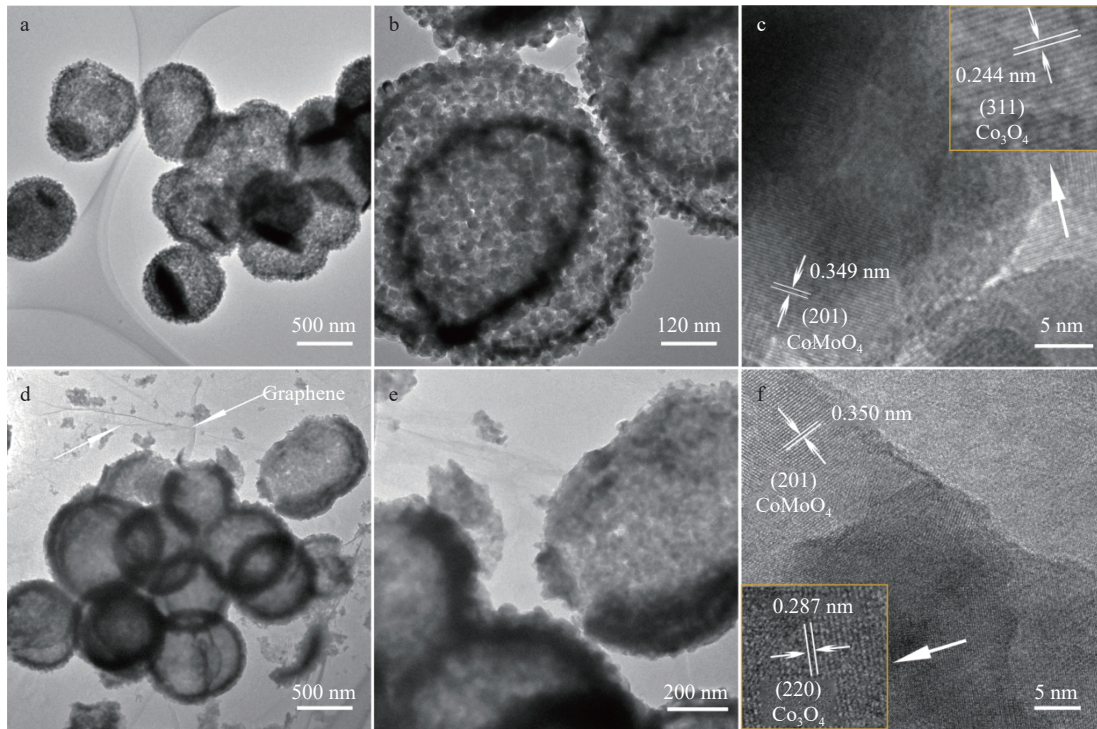
a、b. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>; c、d. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>/GN 的 SEM 照片; e. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>/GN 的元素 mapping.

图 2 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>/GN 的 SEM 照片及元素 mapping

(220)晶面和 CoMoO<sub>4</sub> 的 (201)晶面, 证明复合材料的成功制备.

2.2 吸波材料电磁波吸收性能测试 为了进一步验

证其构效关系, 我们对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub>/GN 进行电磁性能表征以评价材料的吸波性能. 根据传输线理论可知, 评价电磁波吸收性能的物理量为反射损耗



a、b.  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的 TEM 照片；c. 高分辨透射电镜(HRTEM)照片；d、e.  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  的 TEM 照片；f. HRTEM 照片。

图 3  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  的 TEM 照片

(reflection loss, RL), 可通过以下式计算:

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh(j(2\pi fd/c) \sqrt{\mu_r/\epsilon_r}), \quad (1)$$

$$L_r = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right|, \quad (2)$$

式中:  $Z_{\text{in}}$  为入射电磁波的输入阻抗;  $Z_0$  为自由空间阻抗;  $f$  表示电磁波频率;  $d$  为电磁波吸收剂厚度;  $c$  代表电磁波在真空中的传输速度;  $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  分别是相对复介电常数和复磁导率;  $L_r$  为反射损耗, 单位为 dB. 要想材料具备实际应用的可能, 需要将 90% 以上的电磁波耗散掉, 达到  $L_r \leq -10$  dB 这一标准<sup>[8, 17, 43]</sup>. 图 4-a、c 和 f 是  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  及  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  电磁波反射损耗值与样品厚度及频率的关系谱. 从图 4-a 和 b 可以看出, 复合样品对电磁波的吸收频率范围主要在 10 GHz 的中低频区域. 当  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  单独作为电磁波吸收材料时, 无论如何改变厚度,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  电磁波反射损耗值都没有达到 -10 dB. 在相同测试条件下,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  厚度为 2 mm 时, 最小反射损耗值为 -23.45 dB, 有效带宽为 2.55 GHz (9.84~12.39 GHz); 厚度为 3 mm 时, 材料具有最小反射损耗值, 在 7.29 GHz 处反射损耗值可达到 -31.79 dB, 有效带宽为 1.36 GHz (6.61~7.97 GHz); 4、5 mm 的最小反射损耗也可以达到 -16 dB 以下, 而且随着材料厚度的

增加, 最小反射损耗值所处的频率值会向低频区移动, 并出现更多的吸收峰, 这与许多已报道的工作一致.

我们通过对复合材料的电磁参数进行分析, 探究了复合材料的电磁波吸收性能增强机制. 根据电磁波吸收原理, 影响电磁波吸收性能的参数为复介电常数 ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ) 和复磁导率 ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ), 其中实部 ( $\epsilon'$  和  $\mu'$ ) 表示对电磁波的存储能力, 虚部 ( $\epsilon''$  和  $\mu''$ ) 体现对能量衰减的能力<sup>[50-51]</sup>. 由图 4-i 可知, 材料的介电常数实部和虚部都随着频率的增加而逐渐增加, 由 12.36 和 0.41 分别增加至 20.91 和 11.58, 这是由于添加石墨烯增强了材料整体的导电性, 改善了  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  介电损耗能力过低的情况. 同时石墨烯的添加进一步丰富了石墨烯与  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$  之间的界面, 带来丰富的界面极化. 2 方面因素协同作用增强了材料对电磁波的吸收能力. 为了进一步探究复合材料中的界面极化情况, 我们研究了  $\epsilon' - \epsilon''$  之间的关系, 二者所得的半圆称之为 cole-cole 半圆, 每个半圆对应一个 Debye 弛豫过程<sup>[52]</sup>, 图 4-h 出现了多个连续的半圆, 证明复合材料拥有更丰富的界面极化, 是提高介电损耗能力的关键.

图 4-j 为复合材料的复磁导率的实部和虚部, 在测试范围内, 复合材料的实部从 1.07 减小至 0.44, 而复磁导率的虚部则在 3.38~15.46 GHz 处呈现一个宽峰, 峰值约为 0.22. 一般地,  $\mu'' < 0$  被认为是由于涡流

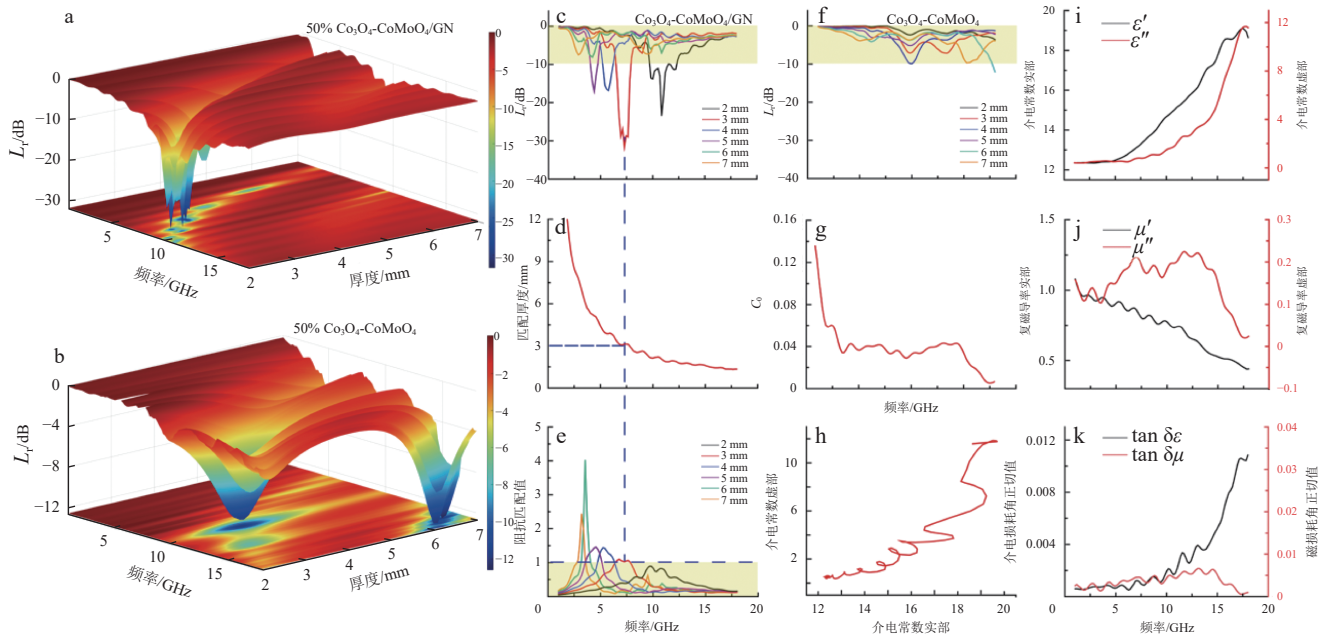


图4 a、b、c、f电磁波反射损耗值与样品厚度、频率的关系谱；d在 $\lambda/4$ 模型下模拟复合材料的 $t_m$ 与频率之间的关系；e不同厚度下复合材料阻抗匹配性能；g复合材料 $C_0$ 随频率的变化关系；h复合材料的Cole-Cole；i复合材料的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ ；j $\mu'$ 和 $\mu''$ ；k $\tan \delta\epsilon$ 和 $\tan \delta\mu$

损耗导致材料本身产生磁能,与外加磁场方向相反,从吸波剂向外辐射,而 $\mu'' > 0$ 则表示入射电磁能被吸波剂吸收,在此频率范围内发生磁损耗.在微波频段,磁损耗与涡流效应和自然共振有关.根据 $C_0 = \mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 可以判断在固定频率范围内影响材料磁损耗的因素<sup>[53]</sup>.如果材料的 $C_0$ 随频率变化不恒定,则吸波材料的磁损耗是由自然共振引起的,反之,则是由涡流效应引起的.如图4-g所示, $C_0$ 处于3~15 GHz几乎不变,说明在此频率范围内涡流效应为主;<3 GHz、>15 GHz自然共振为主.通过计算介电损耗角和磁损耗角的正切,进一步探究哪种损耗占据电磁波吸收的主导地位.如图4-k所示,0~10 GHz磁损耗与介电损耗占比接近,可能是2种机制共同作用;>10 GHz,介电损耗为电磁波吸收起主要影响作用.此外,阻抗匹配和匹配厚度也是评价材料电磁吸收性能的关键因素.当 $Z_{in}/Z_0 = 1$ 时,意味着电磁波在材料表面被全部吸收而没有发生反射,即为最优阻抗匹配<sup>[54]</sup>.如图4-e所示,厚度为3 mm时, $Z$ 最接近1,其次是2 mm,所对应的电磁波吸收能力也更为优异;厚度为4、5 mm时, $Z$ 在1左右变化,与它们出现最小反射损耗值的位置吻合;为6、7 mm时, $Z$ 远远偏离虚线所代表的1,进一步佐证了 $L_r$ 的测试结果.电磁波的衰减除了吸收机制外,还有干涉机制,即通过反射回原介质的电磁波相位与入射波的相位恰好相反,实现完全抵消.而产生这种现象就要求介质本身的厚度应等于波长的1/4,即 $\lambda/4$ 模型,计算式为

$$t_m = n\lambda/4 = nc/4f_m \sqrt{|\epsilon_r||\mu_r|} \quad (n = 1, 3, 5), \quad (3)$$

式中: $t_m$ 是匹配厚度; $f_m$ 为频率.如图4-d所示,当厚度为3 mm时,符合 $\lambda/4$ 模型,与出现最小反射损耗值所对应的材料厚度一致,证明 $L_r$ 测试结果的可靠性.

我们对 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$ 可能具有的电磁波吸收机制进行了推测,一方面由于石墨烯的引入,调节了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ 较低的介电损耗值,增强了材料的导电性,使得复合材料更容易实现阻抗匹配,并且拥有较薄的匹配厚度.其次由 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ 纳米颗粒堆砌形成的空心球状结构为复合材料提供了丰富的界面极化,且球形的空腔有利于电磁波在球壳内部的多次反射损耗.再者石墨烯表面与 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ 接触的部分具有极化中心的作用,产生空间电荷极化,提升吸波性能.同时复合结构中, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ 的空腔结构得到较好的保持,与石墨烯的堆叠包覆后二者的结构协同作用进一步增加了电磁波的反射路径. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$ 材料在改善了阻抗匹配之后实现了对电磁波的吸收能力的提高,通过对材料厚度的调整,实现在较宽频率范围上对电磁波的有效吸收,该材料有望成为一类具有“薄、强、轻、宽”优异特性的新型吸波材料.

### 3 结论

本工作通过溶剂热法结合煅烧的方法成功制备了空心球状 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4$ 纳米结构,并通过冷冻干燥法实现了与石墨烯复合,作为一种纳米复合材料可应

用在电磁波吸收领域. 性能测试表明,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  在 2 mm 厚度下, 最小反射损耗值为  $-23.45$  dB, 吸收带宽为 2.55 GHz; 3 mm 厚度下, 可达到  $-31.79$  dB. 机制研究表明:  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoMoO}_4/\text{GN}$  凭借丰富的界面极化, 优异的阻抗匹配, 大大提高了材料的吸波性能; 结构本身提供了优异的反射损耗, 进一步加强了吸波性能, 使其可以在较薄的厚度下达到应用的标准. 这一结果为高性能电磁波吸收材料的制备与合成提供了全新的视角.

## 4 参考文献

- [1] SIVANI S, SUDARSANAM D. Impacts of radio-frequency electromagnetic field from cell phone towers and wireless devices on biosystem and ecosystem: a review[J]. *Biology and Medicine*, 2012, 4(4): 202
- [2] ERCAN E M. Global Warming potential of a smartphone: using life cycle assessment methodology [D]. Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2013
- [3] WARNKE U. Bees, birds and mankind[M]. Kempten: Humanity, Environment and Democracy, 2007
- [4] WANG Z Y, FU X Y, ZHANG Z D, et al. Paper-based metasurface: turning waste-paper into a solution for electromagnetic pollution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 234: 588
- [5] JOSEPH N, VARGHESE J, SEBASTIAN M T. Graphite reinforced polyvinylidene fluoride composites an efficient and sustainable solution for electromagnetic pollution[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 123: 271
- [6] IORIATTI L, MARTINELLI M, VIANI F, et al. Real-time distributed monitoring of electromagnetic pollution in urban environments[C]//International Geoscience and Remote Sensing Symposium, July 12-17, 2009. Cape Town, South Africa: IEEE, 2009
- [7] CUIÑAS I, ALEJOS A V, SÁNCHEZ M G. Vegetal barriers for minimising electromagnetic pollution at cellular phone bands[J]. *Electronics Letters*, 2005, 41(6): 340
- [8] ZHAO Y, HAO L L, ZHANG X D, et al. A novel strategy in electromagnetic wave absorbing and shielding materials design: multi-responsive field effect[J]. *Small Science*, 2022, 2(2): 2100077
- [9] LOU Z C, WANG Q Y, ZHOU X D, et al. An angle-insensitive electromagnetic absorber enabling a wideband absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 113: 33
- [10] SUN X X, LI Y B, HUANG Y X, et al. Achieving super broadband electromagnetic absorption by optimizing impedance match of rGO sponge metamaterials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(5): 2107508
- [11] ZHANG H B, CHENG J Y, WANG H H, et al. Initiating VB-group laminated  $\text{NbS}_2$  electromagnetic wave absorber toward superior absorption bandwidth as large as 6.48 GHz through phase engineering modulation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6): 2108194
- [12] ZHANG S J, CHENG B, GAO Z G, et al. Two-dimensional nanomaterials for high-efficiency electromagnetic wave absorption: an overview of recent advances and prospects[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162343
- [13] BI Y X, MA M L, LIAO Z J, et al. One-dimensional  $\text{Ni@Co/C@PPy}$  composites for superior electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 483
- [14] LIU Y, LIU X H, E X Y, et al. Synthesis of  $\text{Mn}_2\text{O}_7@\text{C}$  hybrid composites for optimal electromagnetic wave absorption capacity and wideband absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 103: 157
- [15] YANG K, CUI Y H, WAN L Y, et al. Preparation of three-dimensional  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{NC}@\text{MXene}$  and its efficient electromagnetic absorption properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 7109
- [16] CAI Z, SU L, WANG H, et al. Hierarchically assembled carbon microtube@SiC nanowire/Ni nanoparticle aerogel for highly efficient electromagnetic wave absorption and multifunction[J]. *Carbon*, 2022, 191: 227
- [17] ZHANG S Y, ZHAO Z H, GAO Z G, et al. A hollow  $\text{CuS@Mn(OH)}_2$  particle with double-shell structure for ultra-wide band electromagnetic absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 60
- [18] MA M L, LIAO Z J, SU X W, et al. Magnetic CoNi alloy particles embedded N-doped carbon fibers with polypyrrole for excellent electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2203
- [19] ZHU H H, JIAO Q Z, FU R R, et al.  $\text{Cu}/\text{NC}@\text{Co}/\text{NC}$  composites derived from core-shell Cu-MOF@Co-MOF and their electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 182
- [20] YE Z W, WANG K J, LI X Q, et al. Preparation and characterization of ferrite/carbon aerogel composites for electromagnetic wave absorbing materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 893: 162396
- [21] CHAI L, WANG Y Q, JIA Z R, et al. Tunable defects and interfaces of hierarchical dandelion-like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  via Ostwald ripening process for high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132547
- [22] ZHOU J J, WANG X Y, GE K Y, et al. Core-shell structured nanocomposites formed by silicon coated carbon

- nanotubes with anti-oxidation and electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 881
- [23] JIAN H, DU Q R, MEN Q Q, et al. Structure-dependent electromagnetic wave absorbing properties of bowl-like and honeycomb TiO<sub>2</sub>/CNT composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109: 105
- [24] WU X J, XU D S. Soft template synthesis of yolk/silica shell particles[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(13): 1516
- [25] DONG Z H, LAI X Y, HALPERT J E, et al. Accurate control of multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8): 1046
- [26] ZHANG G Q, LOU X W. General synthesis of multi-shelled mixed metal oxide hollow spheres with superior lithium storage properties[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(34): 9187
- [27] WANG J Y, YANG N L, TANG H J, et al. Accurate control of multishelled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(25): 6545
- [28] GORIS B, POLAVARAPU L, BALS S, et al. Monitoring galvanic replacement through three-dimensional morphological and chemical mapping[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3220
- [29] WANG W S, DAHL M, YIN Y D. Hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(8): 1179
- [30] YU Y H, YIN X, KVIK A, et al. Evolution of hollow TiO<sub>2</sub> nanostructures via the kirkendall effect driven by cation exchange with enhanced photoelectrochemical performance[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2528
- [31] LIU Y, LI Q, GAO S A, et al. Fluorine-free synthesis of well-dispersed hollow TiO<sub>2</sub> spheres via Ostwald ripening: process, mechanism, and photocatalytic performance[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(5): 1421
- [32] KANDAMBETH S, VENKATESH V, SHINDE D B, et al. Self-templated chemically stable hollow spherical covalent organic framework[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1
- [33] CAO L, CHEN D H, CARUSO R A. Surface-metastable phase-initiated seeding and Ostwald ripening: a facile fluorine-free process towards spherical fluffy core/shell, yolk/shell, and hollow anatase nanostructures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(42): 10986
- [34] DU Y C, LIU W W, QIANG R, et al. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12997
- [35] 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
- [36] MALAIE K, GANJALI M R. Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102097
- [37] DUTTA V, SHARMA S, RAIZADA P, et al. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(8): 1119
- [38] CHAIBAKHSH N, MORADI-SHOEILI Z. Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a review of synthesis, mechanism and potential applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 99: 1424
- [39] SUN L B, ZHAN L X, SHI Y C, et al. Microemulsion synthesis and electromagnetic wave absorption properties of monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline core-shell nanocomposites[J]. *Synthetic Metals*, 2014, 187: 102
- [40] ZHANG L, WU H B, MADHAVI S, et al. Formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17388
- [41] WANG L L, HU Z Y, ZHAO K N, et al. Hollow spherical LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> built from polyhedra with high-rate performance via carbon nanotube modification[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(2): 95
- [42] ZHOU L, ZHAO D Y, LOU W X. Double-shelled CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(6): 745
- [43] ZHAO X X, HUANG Y, LIU X D, et al. Core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles coupled with rGO for strong wideband microwave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 192
- [44] WEN J W, LI X X, CHEN G, et al. Controllable adjustment of cavity of core-shelled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites via facile etching and deposition for electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 424
- [45] MAI L Q, YANG F, ZHAO Y L, et al. Hierarchical MnMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance[J]. *Nature communications*, 2011, 2(1): 1

- [46] YAO J Y, GONG Y J, YANG S B, et al. CoMoO<sub>4</sub> nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanocomposites as anodes for long-life lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 20414
- [47] LU J, CHEN Z W, PAN F, et al. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1(1): 35
- [48] YANG Y, WANG S T, JIANG C H, et al. Controlled synthesis of hollow Co-Mo mixed oxide nanostructures and their electrocatalytic and lithium storage properties[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7): 2417
- [49] VEERASUBRAMANI G K, KRISHNAMOORTHY K, RADHAKRISHNAN S, et al. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of CoMoO<sub>4</sub> nanostructures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 5186
- [50] LI T, ZHI D D, GUO Z H, et al. 3D porous biomass-derived carbon materials: biomass sources, controllable transformation and microwave absorption application[J]. Green Chemistry, 2022, 24(2): 647
- [51] LI B, WANG F L, WANG K J, et al. Metal sulfides based composites as promising efficient microwave absorption materials: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 104: 244
- [52] WANG Y Q, ZHAO H B, CHENG J B, et al. Hierarchical Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>@ZnO hollow spheres with excellent microwave absorption inspired by the visual phenomenon of eyeless urchins[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 1
- [53] LIU J K, JIA Z R, ZHOU W H, et al. Self-assembled MoS<sub>2</sub>/magnetic ferrite CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for high-efficiency microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132253
- [54] LIAO Z J, MA M L, BI Y X, et al. MoS<sub>2</sub> decorated on one-dimensional MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgO/C composites for high-performance microwave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 709

## Mo-Co oxide hollow nanospheres/graphene composites with enhanced electromagnetic performance

XU Jingshen<sup>1)</sup> LU Na<sup>1)</sup> YUAN Mengwei<sup>1, 2)</sup> SUN Genban<sup>1, 2)</sup>

(1) College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2) Center for Advanced Materials Research, Beijing Normal University, 519087, Zhuhai, Guangdong, China)

**Abstract** Graphene has excellent electrical, optical and mechanical properties. Nano-structured materials composed of Mo-Co composite metal oxides could potentially be applied in electromagnetic wave absorption due to their excellent physical properties. In this paper hollow spherical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub> composite oxide nanomaterial was synthesized by the solvothermal combined calcination method. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoMoO<sub>4</sub> as magnetic loss material was combined with graphene for electromagnetic wave absorption test. The composite material was found to have better electromagnetic wave absorption at 2 mm, with minimum reflection loss at -23.45 dB, at an absorption bandwidth of 2.55 GHz. This would be a new type of absorbing material with excellent properties.

**Keywords** Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; CoMoO<sub>4</sub>; graphene; electromagnetic wave absorption; electromagnetic properties

【责任编辑: 陆有忠】