

# 花状 CuS/PANI 复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

郁思冲, 沈勇\*, 沈逸飞, 胡小赛, 吕佳颖, 王珂

(上海工程技术大学服装学院, 上海 201620)

**摘要:**在花状 CuS 微球表面原位聚合生成聚苯胺(PANI), 制备核-壳结构花状 CuS/PANI 复合材料, 并研究了花状 CuS/PANI 的电磁屏蔽效能。XRD、SEM、TEM、TG、FT-IR 和 UV-Vis 等表征结果证明 PANI 原位聚合在六方相花状 CuS 表面及其相互作用的存在。电磁屏蔽效能测试结果表明, CuS/PANI 的屏蔽效能与 CuS 质量分数密切相关。当硫化铜质量分数为 50%, 匹配层厚度 3 mm, CuS/PANI 在 300 kHz~3.0 GHz 频率范围内的屏蔽效能小于 -18 dB, 在 2.78 GHz 左右有最大损耗 -45.2 dB。

**关键词:** CuS/PANI; 电磁屏蔽; 损耗

中图分类号: TQ050.4+21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0110-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.025

## Preparation of flower-like CuS/PANI composites and their performances for shielding electromagnetic interference

YU Si-chong, SHEN Yong\*, SHEN Yi-fei, HU Xiao-sai, LV Jia-ying, WANG Ke

(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The novel flower-like CuS/PANI composites with core-shell structure are prepared through in-situ polymerization of PANI on the surface of flower-like CuS microspheres. The electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE) of the prepared composites are studied. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, UV-Vis optical absorption spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TG) are used to characterize the obtained composites. The results reveal that flower-like CuS is uniformly coated by PANI shell and the interaction between CuS and PANI exists. Most importantly, compared with original CuS and pure PANI, the novel flower-like PANI/CuS composites exhibits remarkably enhanced shielding effectiveness against electromagnetic interference. The shielding effectiveness of PANI/CuS is closely related to the mass fraction of CuS. When the mass fraction of CuS is 50% and the thickness of matching layer is 3 mm, the shielding effectiveness of PANI/CuS is below -18 dB in the frequency range of 300 KHz to 3 GHz and the maximum loss of electromagnetic interference reaches -45.2 dB at around 2.78 GHz.

**Key words:** CuS/PANI; shielding electromagnetic interference; loss

电子工业产生的电磁辐射污染严重影响着人类健康及精密仪器的使用。目前消除电磁危害的主要方法是采用电磁屏蔽材料对其进行屏蔽。当电磁波辐射电磁屏蔽体时,屏蔽体能够有效地反射、吸收电磁波来衰减电磁能量,从而达到电磁屏蔽效果<sup>[1-6]</sup>。在众多电磁屏蔽材料中,导电聚苯胺(PANI)具有质量轻、电导率易调节、易加工、生产效率高优点,不仅能通过反射损耗电磁波,而且吸收损耗更具优势,是目前广泛研究的一类电磁屏蔽材料。俞菁等<sup>[7]</sup>利用分步法制备了铜/聚苯胺/涤纶复合电磁屏蔽织物,结果发现聚苯胺作中间层可使铜层平均粒径明显降低,热稳定性和耐摩擦性等性能有所提高,且复合织物的电磁屏蔽效能最高可达 130 dB。俞丹等<sup>[8]</sup>制备的银/聚苯胺/涤纶复合材料在 30~3 000 MHz 频率范围内电磁屏蔽效能为 60~90 dB,得到的镀银层均

匀致密,具有较大的发展前景。硫化铜作为一类重要的 P 型半导体硫属材料,化学物理稳定性好,在光电转换、光催化、锂电池负极等领域具有广泛的研究前景<sup>[9-11]</sup>。其中,花状硫化铜由于其独特的层级结构,电磁辐射在辐射到其表面会发生多重反射损耗,从而达到衰弱电磁波能量的目的,在电磁屏蔽/吸波材料领域具有较好的研究价值<sup>[12-13]</sup>。

尽管目前聚苯胺复合材料用于电磁屏蔽的研究较多,但尚未有聚苯胺/硫化铜复合材料在电磁屏蔽领域的研究报道。笔者采用溶剂热法和原位聚合法制备了花状 CuS/PANI 复合材料,利用 XRD、SEM、TEM、TG、FT-IR、UV-Vis 等手段对产物的形貌、结构和光学性能进行了表征和分析,并通过矢量网络分析仪采用同轴法研究了花状 CuS/PANI 在 300 kHz~3 GHz 的电磁屏蔽效能。

收稿日期: 2017-05-09

基金项目: 上海市教委科研创新(重点)项目(12zz180)

作者简介: 郁思冲(1997-),男,本科在读,从事电磁屏蔽及吸波材料的研究,2351747094@qq.com;沈勇(1959-),博士,教授,研究方向为纺织品生态加工及功能纺织材料研究,通讯联系人,shenyong@sues.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}, \text{Tu}]$ 、1,2-丙二醇(1,2-PG)、苯胺、过硫酸铵(ASS)、盐酸(HCl)、酒石酸钠,均为分析纯,上海国药试剂集团生产。

### 1.2 花状 CuS 的制备

将 1.7 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 110 mL PG 加入 250 mL 三口烧瓶中。边搅拌边加热至  $120^\circ\text{C}$ , 保温 15 min 得绿色溶液, 然后将 3.04 g 硫脲缓慢加入上述绿色溶液。滴加完毕, 保温 30 min 得到淡黄色透明溶液。再将混合液转移到 250 mL 聚四氟乙烯水热反应釜中, 密封后放入恒温烘箱中于  $170^\circ\text{C}$  加热 5 h。反应结束自然冷却, 产物用去离子水与无水乙醇洗涤数次。于恒温真空干燥箱中  $50^\circ\text{C}$  干燥 10 h, 研磨得到黑色粉末硫化铜样品。

### 1.3 花状 CuS/PANI 的制备

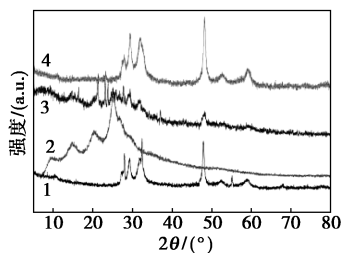
将适量花状 CuS、酒石酸钠和 1 mL 苯胺加入 100 mL 盐酸溶液(1 mol/L), 超声分散 30 min。之后移入冰浴机械搅拌 20 min, 接着将 20 mL 过硫酸铵溶液缓慢加入上述溶液, 冰浴反应 6 h。产物用乙醇和丙酮洗涤, 于  $50^\circ\text{C}$  恒温真空干燥箱干燥 10 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品的 XRD 分析

CuS、PANI 及 CuS/PANI 的 XRD 谱图(由 XRD, Siemens D-5000 进行分析)如图 1 所示。由图 1 可以看出, 所制备花状硫化铜粉体的衍射峰与六角相 CuS 的标准谱图(JCPDS No. 06-0464)的衍射峰吻合, 没有杂相存在。 $2\theta = 27.6^\circ$ 、 $28.1^\circ$ 、 $29.3^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $33.2^\circ$ 、 $48.9^\circ$ 、 $53.1^\circ$  和  $59.5^\circ$  处的衍射峰对应于晶面指数(100)、(101)、(102)、(103)、(006)、(110)、(108)及(116)。此外, CuS 的衍射峰峰值高且尖锐, 说明其结晶度高。图 1 中曲线 2 在  $2\theta = 10.1^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $22.8^\circ$  及  $27.1^\circ$  处出现的衍射峰为聚苯胺的特征峰<sup>[14-15]</sup>。其中,  $2\theta = 27.1^\circ$  的峰为聚苯胺的非晶衍射峰。由图 1 中谱线 3 可以看出, 除了聚苯胺的特征衍射峰外, 复合物中还出现 CuS 的特征峰( $2\theta = 27.6^\circ$ 、 $28.1^\circ$ 、 $29.3^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $33.2^\circ$ 、 $48.9^\circ$ 、 $53.1^\circ$ ), 表明通过原位聚合法制备了 CuS/PANI 复合材料。随着 CuS 质量分数增加(图 1 中谱线 4), 复合物中 CuS 的特征峰强度明显增强。而聚苯胺的特征峰变得不明显, 一方面是因为聚苯胺质量分数低, 另一方

面是 CuS 阻碍了质子酸的掺杂, 聚苯胺的结晶度低造成的。



1—CuS; 2—PANI; 3—CuS/PANI(30% CuS);  
4—CuS/PANI(60% CuS)

图 1 CuS、PANI 及 CuS/PANI(30%、60% CuS) 的 XRD 谱图

### 2.2 形貌(SEM、TEM)分析

CuS 和 CuS/PANI 的扫描电镜(XL 30ESEM 进行分析)和透射电镜图(JEM 1400 进行分析)如图 2 所示。由图 2(a)可以看出, 硫化铜呈花状结构, 表面光滑, 粒径分布均匀, 在  $5\ \mu\text{m}$  左右。由图 2(b)、图 2(c)可以看出, 花状硫化铜表面变得粗糙, 有很多凸起结构, 表明 PANI 已经包覆在 CuS 表面形成核-壳结构的二元复合材料。新的导电界面的形成有利于加速电子移动, 增强材料的导电性能。此外, 未见到 CuS/PANI 颗粒团聚, 表明聚苯胺包覆硫化铜均匀。从图 2(d)可以看出, 硫化铜在原位聚合反应中仍然保持花状结构, 证明聚苯胺较好地沉积在硫化铜花状结构表面, 包覆度较好。

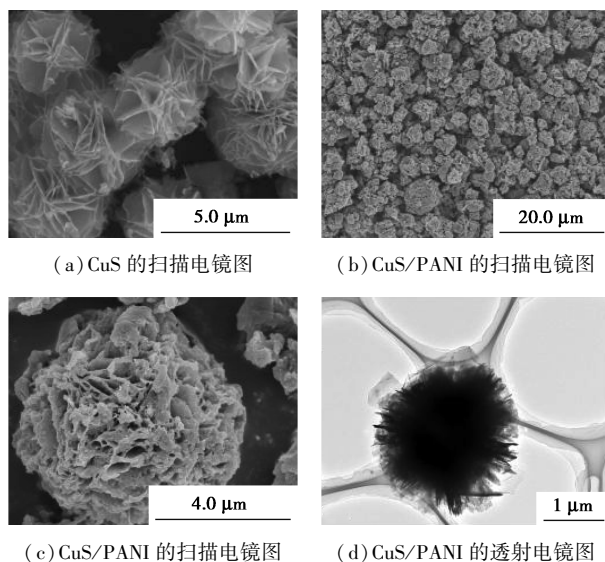
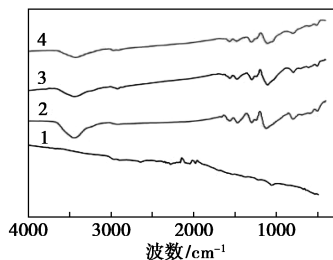


图 2 CuS、CuS/PANI 的扫描电镜图和 CuS/PANI 的透射电镜图

### 2.3 红外光谱(FT-IR)分析

CuS 和 CuS/PANI 复合材料的红外光谱图(TG-

209F1)如图 3 所示。由图 3 中谱线 1 可以看出,  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于硫化铜表面吸附的硫脲的  $\text{C}=\text{S}$  伸缩振动峰, 而  $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$  处宽的吸收峰归因于硫脲的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩及弯曲振动。由图 3 中谱线 2 可以看出, 在  $3\ 400$ 、 $1\ 582$ 、 $1\ 493$ 、 $1\ 250$ 、 $1\ 165$ 、 $760\ \text{cm}^{-1}$  和  $520\ \text{cm}^{-1}$  分别对应水的  $-\text{OH}$  伸缩振动峰和 PANI 的醌环的  $\text{C}=\text{C}$  振动、苯环的  $\text{C}=\text{C}$  振动、芳环的  $\text{C}-\text{N}$  振动、 $\text{C}-\text{H}$  的面内和面外弯曲振动以及芳环的弯曲振动峰<sup>[16-18]</sup>。由图 3 中谱线 3 可以看出, 主要特征峰与纯 PANI 对应。同时, 在  $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$  处未观察到硫脲的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩及弯曲振动峰, 证明 PANI 成功原位聚合在 CuS 表面。此外, 随着 CuS 质量分数升高(如图 3 中谱线 4), CuS/PANI 红外光谱未发生显著变化。红外光谱与 XRD、SEM、TEM 结果一致, 进一步证明通过原位聚合法制备出 CuS/PANI 核-壳结构复合材料。

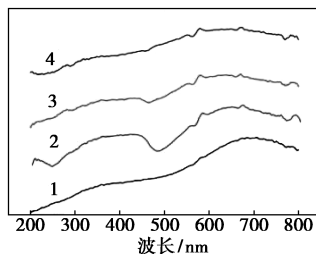


1—CuS; 2—PANI; 3—CuS/PANI(30% CuS);  
4—CuS/PANI(50% CuS)

图 3 CuS、PANI、CuS/PANI(30%、50% CuS) 的红外谱图

### 2.4 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)分析

CuS、PANI 和 CuS/PANI 的紫外可见吸收光谱图(由岛津公司的 UV-2600 型紫外-可见吸收光谱仪 UV-Vis 进行分析)如图 4 所示。从图 4 中谱线 1 可以看出, CuS 吸收峰从紫外光区到可见光区逐渐增强, 且其吸收边出现在可见光区, 表明硫化铜可以作为光催化剂。由图 4 谱线 2 可以看出, 在  $400\ \text{nm}$  和  $680\ \text{nm}$  处出现宽的吸收峰, 分别是 PANI 主链上苯环的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁和醌环上极化子  $n-\pi^*$  的电子跃迁产生的<sup>[19-20]</sup>。掺杂引入 CuS 后, CuS/PANI 的光谱图(如图 4 谱线 3)与 CuS 相似, 表明 PANI 已经包覆在 CuS 表面。此外, 在  $500\ \text{nm}$  左右的吸收峰明显增强, 是因为 PANI 与 CuS 之间存在共轭作用形成新的导电界面, 电子可以在新的界面间自由移动进而加速电子移动, 导致其吸光率增强。进一步增加硫化铜的质量分数(如图 4 中谱线 4), 这种效应更加明显。

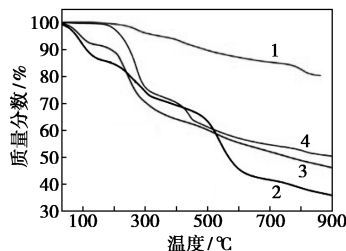


1—CuS; 2—PANI; 3—CuS/PANI(30% CuS);  
4—CuS/PANI(50% CuS)

图 4 CuS、PANI、CuS/PANI(30%、50% CuS) 的紫外-可见吸收谱图

### 2.5 热失重(TG)分析

CuS、PANI 及 CuS/PANI 复合材料的热重分析曲线(由 Nicolet iS10 型红外光谱仪 FT-IR 进行分析)如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 所有样品在室温至  $200\ ^\circ\text{C}$  均有热损失, 此温度区间的热失重主要是样品中水分及溶剂残余造成的。硫化铜(如图 5 中曲线 1 所示)在  $200\sim 290\ ^\circ\text{C}$  失重是由 CuS 热分解成各种晶型的  $\text{Cu}_x\text{S}$  引起的, 而出现在  $290\sim 900\ ^\circ\text{C}$  热失重则归因于  $\text{Cu}_x\text{S}$  被氧化成 CuO 造成的。对 PANI(如图 5 中曲线 2 所示)而言, 发生在  $200\sim 300\ ^\circ\text{C}$  质量损失, 主要是低分子质量聚合物、小分子有机物及掺杂剂酒石酸钠损失引起的。而  $300\sim 600\ ^\circ\text{C}$  之间的失重是掺杂酸的剧烈脱掺杂引起的,  $600\ ^\circ\text{C}$  后持续热损失则归于 PANI 大分子链的热分解<sup>[21]</sup>。掺杂引入 CuS 后, CuS/PANI(如图 5 中曲线 3 所示)的热失重主要分为 2 个阶段: 第 1 阶段发生在  $200\sim 300\ ^\circ\text{C}$ , 主要是无机掺杂物及小分子聚合物分解造成的; 第 2 阶段位于  $300\sim 900\ ^\circ\text{C}$ , 是由聚苯胺主链热分解引起的。与纯 PANI 相比, CuS/PANI 的热失重过程发生显著变化, CuS/PANI 的失重小于 PANI。随着 CuS 质量分数的增加(如图 5 中曲线 4 所示), CuS/PANI 的热分解温度及失重率均优于



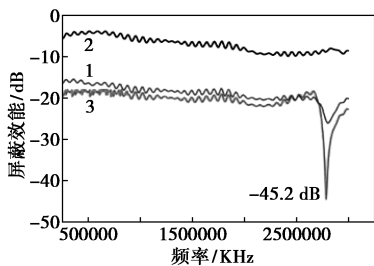
1—CuS; 2—PANI; 3—CuS/PANI(30% CuS);  
4—CuS/PANI(60% CuS)

图 5 CuS、PANI、CuS/PANI(30%、60% CuS) 的热失重曲线

PANI,表明掺杂引入 CuS 可以提高 PANI 的耐热性能。

## 2.6 电磁屏蔽效能研究

将适量样品粉末与石蜡混合搅拌均匀,利用四氟乙烯板槽(内径: $\Phi 5$  cm,深度:8 mm)将混合物压片制成待测样品,再用矢量网络分析仪测定待测样品的电磁屏蔽效能。CuS、PANI 和 CuS/PANI 电磁屏蔽效能如图 6 所示。由图 6 可以看出,纯 PANI 的电磁屏蔽效能在 $-5 \sim -10$  dB,而 CuS 的屏蔽效能在 $-15 \sim -20$  dB,表明在低频范围内 PANI 的电磁屏蔽效能较弱,若将 CuS 掺杂引入 PANI 可以获得屏蔽效能较好的聚苯胺基复合材料。这是因 CuS 表面有大量的载流子,可以在电磁辐射下与电磁场相互作用从而衰弱电磁能量。当将 CuS 与 PANI 复合制 CuS/PANI 复合材料,发现其最大电磁屏蔽效能和屏蔽带宽均有较大增长。CuS/PANI 的最大电磁屏蔽效能为在 2.6~3.0 GHz 出现的 $-45.2$  dB,而 CuS 的最大电磁屏蔽效能只有 $-25.2$  dB,这主要是因为聚苯胺包覆硫化铜有利于实现材料的特征阻抗匹配。此外,CuS/PANI 在 300 kHz~2.6 GHz 的电磁屏蔽效能达到 $-20$  dB。CuS/PANI 屏蔽效能增加主要是因为 PANI 与 CuS 之间的共价键结合以及强的  $\pi$ - $\pi$  作用形成新的导电界面,载流子能在新的导电界面自由移动,容易与电磁波相互作用衰弱电磁能量。另一个原因是 CuS/PANI 还保存 CuS 独特的花状结构,电磁波容易在 CuS/PANI 表面形成多重反射损耗。因此,CuS/PANI 作为电磁屏蔽材料有较好的应用前景。

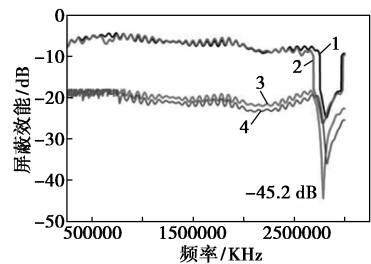


1—CuS;2—PANI;3—CuS/PANI(50% CuS)

图 6 CuS、PANI 和 CuS/PANI(50% CuS) 复合的电磁屏蔽效能

CuS/PANI 电磁屏蔽效能曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,在 CuS 质量分数为 30% 和 40% 时,CuS/PANI 的屏蔽效能较差,这是因为 CuS 质量分数低导致 CuS/PANI 的导电率较低。而在 2.75 GHz 附近有相对好的屏蔽效果,这与多重反射损耗有关。随着 CuS 质量分数的增加,电磁屏蔽效能明显增

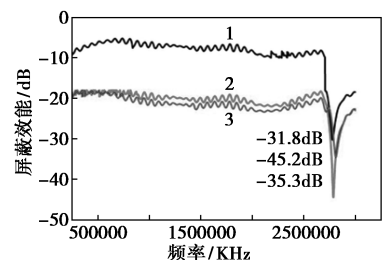
强。CuS/PANI(50% CuS)的屏蔽效能在测试频段内小于 $-18$  dB,最大效能值位于 2.78 GHz 的 $-45.2$  dB,这与电导率和渗流阈值有关。在渗流阈值之后,屏蔽效能对电导率非常敏感,微弱的电导率变化也会引起屏蔽效能较大改变,证明 CuS/PANI 的屏蔽效能与 CuS 质量分数相关。随着 CuS 质量分数进一步增加至 60%,CuS/PANI 的屏蔽效能有所下降,这是因为 CuS 质量分数高,破坏了 PANI 与 CuS 间的导电界面,导致界面极化及电荷移动受阻进而削弱屏蔽效果。



1—CuS/PANI(30% CuS);2—CuS/PANI(40% CuS);  
3—CuS/PANI(50% CuS);4—CuS/PANI(60% CuS)

图 7 CuS/PANI(30%、40%、50%、60% CuS) 复合的电磁屏蔽效能

CuS/PANI 与石蜡质量比分别为 1:9、2:8、3:7 的样品电磁屏蔽效能曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,CuS/PANI 与石蜡质量比为 1:9 时电磁屏蔽效能较差,而当 CuS/PANI 与石蜡质量比为 2:8 时,在 300 kHz~2.75 GHz 频带内效能在 $-5 \sim -10$  dB,在 2.75~3.0 GHz 频率范围内屏蔽效能最优为 $-45.2$  dB,证明填充参数对测试样品的电磁屏蔽效能有重要价值。屏蔽效能的提高是因为样品中 CuS/PANI 质量分数适当,有利于形成有效的导电网络,促进屏蔽效能的提升。然而,随着 CuS/PANI 质量分数继续提高至 30%,在 300 kHz~2.75 GHz 频带内效能有些许提升,而其最大反射损耗却下降到 $-35.3$  dB,这与电磁波在样品表面的反射损耗受



1—10% CuS/PANI;2—20% CuS/PANI;3—30% CuS/PANI

图 8 不同质量分数 CuS/PANI(10%、20%、30%) 复合的电磁屏蔽效能

到阻碍有关。

将 CuS/PANI 与石蜡按质量比为 2:8 混合均匀, 制备成厚度分别为 2、3 mm 和 4 mm 的待测样品, 不同匹配厚度的电磁屏蔽效能如图 9 所示。由图 9 可以看出, 当厚度由 2 mm 增至 3 mm 时, 电磁屏蔽效能有较大提高。在 300 kHz~2.75 GHz 频带内效能由 -5 dB 增加至 -18 dB 左右, 而在 2.75~3.0 GHz 频率范围内屏蔽效能则由 -24.6 dB 上升至 -45.2 dB, 表明匹配层厚度对屏蔽效能有重要影响, 这是因为趋肤效应的存在。当厚度增至 4 mm, 出现了双峰反射损耗并且其最大反射损耗增强至 -48.1 dB, 然而目前对于出现双峰损耗相关机制不明确。

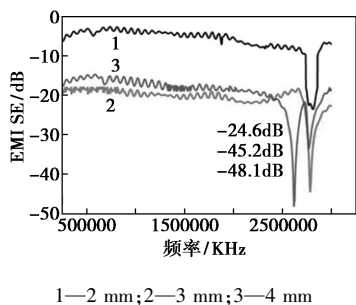


图 9 不同匹配厚度的电磁屏蔽效能

### 3 结论

采用原位聚合法在花状 CuS 微球表面原位聚合 PANI, 制备了核-壳结构 CuS/PANI 复合材料。XRD、SEM、TEM、TG、FT-IR 和 UV-Vis 等表征结果表明, PANI 均匀地包覆在花状 CuS 表面及其相互作用的存在。电磁屏蔽效能测试表明, CuS/PANI 的屏蔽效能与 CuS 质量分数密切相关。当 CuS 质量分数为 50%, 匹配层厚度为 3 mm, CuS/PANI 在 300 kHz~3.0 GHz 频率范围内的屏蔽效能小于 -18 dB, 在 2.78 GHz 左右有最大损耗 -45.2 dB。良好的电磁屏蔽效能电磁波在屏蔽体花状结构表面易形成多重反射损耗, CuS/PANI 在电磁屏蔽材料领域有较大的发展前景。

#### 参考文献

[1] 胡小赛, 沈勇, 王黎明, 等. 石墨烯基吸波材料研究新进展[J]. 宇航材料工艺, 2015, 6: 1-7.  
 [2] 李光彬, 侯朝霞, 王少洪, 等. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37(3): 122-126.  
 [3] 刘辉, 董晓楠, 孙超超. 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2013, 31(1): 23-28.

[4] 胡小赛, 沈勇, 王黎明, 等. 吸波材料研究新进展[J]. 炭素技术, 2016, 2: 11-17.  
 [5] Hu X S, Shen Y, Xu L H, *et al.* Preparation of flower-like CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding applications [J]. Applied Surface Science, 2016, 385: 162-170.  
 [6] 袁冰清, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 22-26.  
 [7] 俞菁, 沈勇, 张慧芳, 等. 铜/聚苯胺/涤纶复合电磁屏蔽织物的制备及性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(2): 185-191.  
 [8] 俞丹, 穆世鹏, 王炜. 银/聚苯胺/涤纶电磁屏蔽织物的制备[J]. 印染, 2016, 6: 5-10.  
 [9] Almeida N A, Martin P M, Teixeira S S, *et al.* TiO<sub>2</sub>/graphene oxide immobilized in P(VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance [J]. J Mater Sci, 2016, 51: 6974-6986.  
 [10] Meng N N, Zhou Y F, Nie W Y, *et al.* CuS/MoS<sub>2</sub> nanocomposite with high solar photocatalytic activity [J]. J Nanopart Res, 2015, 17: 300-309.  
 [11] 谭志刚, 朱启安, 郭讯枝, 等. 溶剂热法合成硫化铜花状微米球超结构及其光催化性能[J]. 化学学报, 2011, 69(23): 2812-2820.  
 [12] 李倩文. 硫化铜及其基化合物的溶胶热合成及锂离子电池性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012: 1-78.  
 [13] 胡小赛, 沈勇, 王黎明, 等. 吸波材料结构、性能及应用研究进展[J]. 应用化工, 2015, 9: 1741-1746.  
 [14] Hu X S, Shen Y, Zhang Y T, *et al.* Synthesis of flower-like CuS/reduced graphene oxide (RGO) composites with significantly enhanced photocatalytic performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1178-1785.  
 [15] Hu X, Shen Y, Xu L H, *et al.* Preparation of flower-like CuS by solvothermal method and its photodegradation and UV protection [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 289-294.  
 [16] Qi Hui, Huang Jianfeng, Cao Liyun, *et al.* Controlled synthesis and optical properties of doughnut-aggregated hollow sphere-like CuS [J]. Ceramics International, 2012, 38, 6659-6664.  
 [17] Yang Zhiwei, Wan Yizao, Xiong Guangyao, *et al.* Facile synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanohybrids for enhanced microwave absorption properties [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 61: 292-297.  
 [18] Xu Fenfang, Ma Li, Huo Qisheng, *et al.* Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 374: 311-316.  
 [19] Liu Panbo, Huang Ying. Decoration of reduced graphene oxide with polyaniline film and their enhanced microwave absorption properties [J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21: 430-434.  
 [20] Ting Tzu-Hao, Wu Kuo-Hui. Synthesis and electromagnetic wave-absorbing properties of BaTiO<sub>3</sub>/polyaniline structured composites in 2-40 GHz [J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20: 127-132.  
 [21] Guo Fengying, Zi Wenwen, Ji Guijuan, *et al.* Polyaniline containing W-type hexaferrite composites for microwave absorption in high-frequency applications [J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22: 48-56. ■