

RGO/BaTiO₃ 复合材料的制备与性能研究

罗祖云^{1,2}, 林 义¹, 张 笛¹, 洪若瑜^{1*}

(1.福州大学石油化工学院,福建福州 350116; 2.福州大学至诚学院,福建福州 350002)

摘要:采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO),以乙二醇为还原剂将 GO 还原得到 RGO(Reduced graphene oxide),并通过物理共混法制备 RGO/BaTiO₃ 复合材料。采用扫描电镜、X 射线衍射、傅里叶红外、介电性能测试仪等对其表面形貌、微观结构、介电性能进行了表征。结果表明,乙二醇为还原剂成功实现了 GO 的还原,且还原后的 RGO 有效提高了 RGO/BaTiO₃ 复合材料的介电性能。当 RGO 质量分数为 0.5%~0.8%时,复合材料的介电常数高达 140 以上,比纯 BaTiO₃ 材料提高约 1.75 倍,且介电损耗控制在 0.2~0.45 之间。

关键词:氧化石墨烯;还原剂;RGO/BaTiO₃ 复合材料;介电性能

中图分类号: TB430

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0141-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.031

Preparation of RGO/BaTiO₃ composites and property study

LUO Zu-yun^{1,2}, LIN Yi¹, ZHANG Di¹, HONG Ruo-yu^{1*}

(1.College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2.Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The modified Hummer method is used to prepare graphene oxide (GO), and GO is reduced by ethylene glycol into RGO (reduced graphene oxide), then RGO/BaTiO₃ composite materials are prepared by blending RGO with BaTiO₃. The surface morphology, microstructure, dielectric properties of samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared (FT-IR) and dielectric performance tester. The results show that GO is reduced successfully with ethylene glycol as a reducing agent. RGO improves effectively the dielectric performance of RGO/BaTiO₃ composite materials. The dielectric constant of the composite materials that contains 0.5%~0.8% of RGO exceeds 140, approximately 1.75 times higher than pure BaTiO₃, and the dielectric loss is controlled between 0.2~0.45.

Key words: graphene oxide; reductant; RGO/BaTiO₃ composite material; dielectric property

2004年,Novoselov和Geim^[1]利用微机械剥离法通过胶带剥离石墨片,首次制得了目前最薄的二维碳材料—石墨烯(Graphene, GN)以来,石墨烯就成了物理学和材料学的热门研究对象。由于石墨烯单原子厚度的二维网状平面结构使其表现出丰富而独特的物理化学性质,如高的热导性、室温量子霍尔效应、良好的光学、机械和电子传输性质等,石墨烯基材料在诸多领域均表现出巨大的应用潜能,如能源存储^[2-3]、透明电极^[5]、锂离子电池^[6-9]、太阳能电池^[10]、燃料电池^[11-12]、建筑材料^[13]、气体分离^[14-15]、生物传感器^[16]等。钛酸钡具有高介电性能以及低介电损耗,不仅具有铁电性能,而且具有压电性和半导体性,主要应用于电子陶瓷、电容器等电子元器件的配制和一些复合材料的性能增强,是电

容器制作中使用最广泛的陶瓷材料,被称为“电子陶瓷工业的支柱”^[17-19]。近年来,关于钛酸钡的吸波性能的研究也开始有人涉及,但是单独使用会有一些的限制和缺点。石墨烯具有独特的二维平面结构,其比表面积大、密度小、石墨烯本身具有很好的介电损耗能力,将石墨烯与介电损耗材料复合制成多元结构复合材料,可以改善复合材料的电磁参数、调整阻抗匹配,并且多元结构产生的界面极化现象和介电、损耗之间的协同效应可以提升材料的吸波性能,同时石墨烯的引入可以使材料的整体密度降低,能增加材料的吸波频段,达到轻质、高强、宽频的吸波效果^[20-22]。

笔者采用改进的 Hummers 法得到 GO,利用乙二醇为还原剂还原 GO 得到 RGO,并将 RGO 加入到

收稿日期:2018-09-03;修回日期:2019-03-12

基金项目:科技部创新基金(11C26223204581);中央引导地方科技发展专项基金(83017078);福建省自然科学基金(2018J01431);福建省闽江学者奖励计划(闽人社批复[2016]149号);福建省中青年骨干教师教育科研项目(JT180808);福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(2018T023);福州大学至诚学院院级课程改革项目(ZJ1835)

作者简介:罗祖云(1984-),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为纳米材料的制备与应用,luoji886113@163.com;洪若瑜(1966-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为纳米材料的开发与应用,通讯联系人,fzu_lzy@163.com。

BaTiO₃ 中制备 RGO/BaTiO₃ 复合材料,探究了 RGO 添加对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉,青岛日升有限公司生产;盐酸,泉州东海试剂有限公司生产;硝酸钠,太仓沪试试剂有限公司生产;氯化钡,江苏强盛功能化学股份有限公司生产;双氧水,上海沃凯生物技术有限公司生产;高锰酸钾、98%浓硫酸,中国上海试剂总厂生产;乙二醇,合肥市伟利化工有限公司生产;钛酸钡,南京宏德纳米材料有限公司生产;二甲苯,苏州科伦化工有限公司生产,以上试剂均为化学纯;去离子水,实验室自制。

低温恒温反应浴(DFY5/30),上海越众仪器设备有限公司生产;高速冷冻离心机(GL-22MS),常州梅香仪器有限公司生产;超声波清洗器(KH500B),北京则祥佳燕科技有限公司生产;真空干燥箱(DZF6021),南京索特干燥设备厂生产;手动粉末压片机(SYD-15A),鹤壁市蓝博仪器仪表厂生产;介电常数测试仪(JCTD-A),西安君畅电子科技有限公司生产;X射线粉末衍射仪(X'Pert-Pro MPD),荷兰帕纳特公司生产;激光拉曼光谱仪(p3000),费尔伯精密仪器有限公司生产;傅里叶变

换红外光谱仪(GXH-3010E),金坛市良友仪器有限公司生产。

1.2 RGO/BaTiO₃ 复合材料的制备

1.2.1 氧化石墨烯 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,实验在 3 个温度下充分反应:首先在低温阶段反应,将 5.75 L 浓硫酸加入 50 L 的低温玻璃反应釜,搅拌下加入 250 g 石墨粉和 125 g 硝酸钠,搅拌 15 min,然后在 1 h 内分 6 次加入 750 g 高锰酸钾,继续搅拌 2 h;然后进入中温反应阶段,升高反应温度至 37~40℃,搅拌 4 h;最后进行高温反应,将反应温度升高到 98℃,加入 12.5 L 去离子水,搅拌 30 min 后,缓慢加入双氧水至无气泡产生,最后加入 5 L 5% 的稀盐酸。反应结束后先在低速下离心洗涤 2 次,然后在中空纤维膜中洗涤至中性后进行喷雾干燥得到分散均匀的 GO 粉末。

1.2.2 RGO 的制备

将制备好的 GO 粉末溶于乙二醇溶液中配置成 1 mg/mL 的 GO 溶液,取 300 mL 溶液放入超声仪器中超声 2 h 后,加入少量饱和氢氧化钠调节溶液 pH 至 9~10,并倒入 500 mL 的三口烧瓶中,在 170℃ 的油浴中回流搅拌 24 h。反应后的产物洗涤至中性,过滤,在 60℃ 的烘箱中烘干研磨得到 RGO。

(上接第 140 页)

参考文献

- [1] 吴中标.大气污染控制技术[M].北京:化学工业出版社,2002:232-289.
- [2] Kannan S,Swamy C S.Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites[J].Catal Today,1999,53(4):725-737.
- [3] Kannan S,Rivers V,Knozinger H.High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites[J].Solid State Chem,2004,177(1):319-331.
- [4] 王立秋,张守臣,刘长厚.类水滑石复合产物催化消除氮氧化物的研究进展[J].化工进展,2003,22(10):1076-1080.
- [5] Corma A,Palomares A A E,Reyf,et al.Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite derived mixed oxides containing copper and their possibilities to be used in FCC unites[J].Catal,1997,17(1):140-149.
- [6] Chmielarz L,Kustrowski P,Rafalska Lasocha A,et al.Catalytic activity of Co-Mg-Al,Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia[J].Appl Catal,2002,35(3):195-210.
- [7] Armor J N,Braymer T A,Farris T S,et al.Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams [J].Appl Catal,1996,7(3-4):397-406.
- [8] Seanimirova T,Kirvo G.Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg,Al)oxides[J].Appl Clay Sci,2003,22(6):295-301.
- [9] Palomares A E,Prato J G,Reyf,et al.Using the "memory effect" of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water[J].Catal,2004,221(1):62-66.
- [10] Ferreira O P,Alves O L,Gouveia D X,et al.Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds[J].Solid State Chem,2004,177(9):3058-3069.
- [11] 吕君英,郭亚平,龚凡.以类水滑石为前体的 Cu-Al 复合氧化物氧化吸附 NO₂ 的机理[J].环境与化工,2005,34(12):1203-1207.
- [12] Wang J B,Tsai D H,Huang T J.Synergistic catalysis of carbon monoxide oxidation over copper oxide supported on samariadoped ceria[J].Catal,2002,208(2):370-380.
- [13] 冯拥军,李殿卿,李春喜,等.Cu-Ni-Mg-Al-CO₃ 四元水滑石的合成及结构分析[J].化学学报,2003,61(1):78-83.
- [14] 李大塘,郭军.Cu-Al-O 氧化物催化剂酸碱性质的量热表征[J].燃料化学学报,2001,29(增刊):73-76.
- [15] Li J G,Ikegami T,Lee J H,et al.Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant [J].Eur Ceram Soc,2001,21(2):139-148.■

1.2.3 RGO/BaTiO₃ 复合材料的制备

通过机械和超声混合法制备 RGO/BaTiO₃ 复合材料,制备过程:首先将 RGO 与 BaTiO₃ 按质量分数配比溶于 300 mL 的二甲苯溶液中,将所配置的溶液超声 1 h,然后在常温下搅拌 24 h。混合后的溶液进行抽滤洗涤除去二甲苯后在 60℃ 下烘干,形成 RGO/BaTiO₃ 复合材料,利用 XRD、SEM 分别进行物相分析和形貌分析,物料质量比如表 1 所示。最后将复合材料进行压片(压力为 3 MPa,施力时间为 2 min),压片成型的试样在 N₂ 氛围下于 900℃ 烧结 90 min,试样经过表面抛磨去掉表面氧化层后,测定并分析其在 1 kHz 时的介电常数随 RGO 质量分数的变化情况。

表 1 物料配比表 质量分数/%

序号	RGO	BaTiO ₃	序号	RGO	BaTiO ₃
1	0	100	7	1.1	98.9
2	0.5	99.5	8	1.2	98.8
3	0.6	99.4	9	1.3	98.7
4	0.7	99.3	10	1.4	98.6
5	0.8	99.2	11	1.5	98.5
6	0.9	99.1			

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

GO 以及乙二醇还原后得到的 RGO 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,石墨经过氧化后得到的 GO 表面具有较多的褶皱及弯曲,而不是一片光滑完整的平面结构。这是由于 GO 表面的碳原子经强氧化剂氧化后带上含氧基团的缘故。从图 1(b)中可以看出,GO 经过乙二醇还原后边缘处弯曲的更厉害,还原出来的 RGO 的层数较薄。

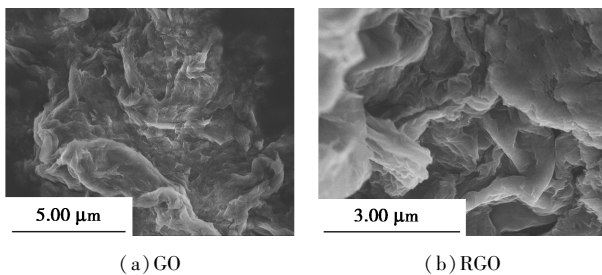


图 1 GO 及 RGO 的 SEM 图

2.1.2 X-射线衍射(XRD)分析

GO 以及还原后得到 RGO 的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,GO 的特征衍射峰位于 $2\theta =$

10° 处,与相关文献[23-24]中报道的 GO 的衍射峰位置一致。而 GO 经过乙二醇还原后,在 $2\theta = 10^\circ$ 处的特征衍射峰完全消失,而在 $2\theta \approx 23^\circ$ 附近出现新的峰(如内插图所示)为石墨烯的特征峰,说明 GO 得到了有效的还原,绝大部分的含氧基团被移除。

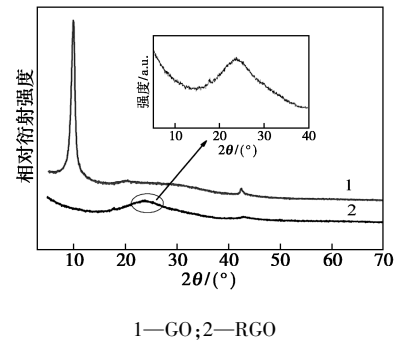


图 2 GO、RGO 的 XRD 谱图

2.1.3 拉曼光谱(Raman)分析

GO、RGO 的拉曼光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,GO、RGO 均出现 2 个典型特征峰,分别是 D 峰和 G 峰,这也是碳材料的拉曼特征峰。相比较而言,RGO 的特性峰在位置上发生了一定的红移,且 D 峰强度比 GO 的低,说明通过还原后样品缺陷得到了一定程度的恢复。除了这 2 个典型的特征峰以外,RGO 还在 2750 cm^{-1} 附近存在着 1 个 2D 峰,2D 峰的存在也充分证明了 GO 被还原成 RGO。

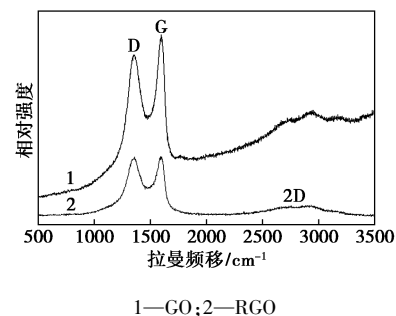


图 3 GO、RGO 的拉曼光谱谱图

2.1.4 红外光谱分析

GO、RGO 的红外光谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,石墨经氧化后,GO 具有较多吸收峰。在 1710 cm^{-1} 处的吸收峰归属于多元酮的 C=O 的伸缩振动峰,这是由于氧化过程中生成了羧基和羰基;在 1620 cm^{-1} 处出现的吸收峰是 C=C 双键的振动峰;在 $1000 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间形成的吸收峰则是 C—O 伸缩振动峰,这是由于生成了酚、醇等物质的缘故;在 1252 cm^{-1} 附近的吸收峰则是 C—O—C 的振动吸收峰,这是生成了醚的缘故;而 850 cm^{-1} 附近的吸收峰则是环氧基的特征吸收峰;在 $3200 \sim 3700$

cm^{-1} 范围内出现的吸收峰是由于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动引起。而氧化石墨烯经还原后,含氧官能团大大减少,除了 1620 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰以外,只剩下 1710 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ 及 1200 cm^{-1} $\text{C}-\text{O}$ 微弱的伸缩振动峰,说明大部分含氧基团被除去。

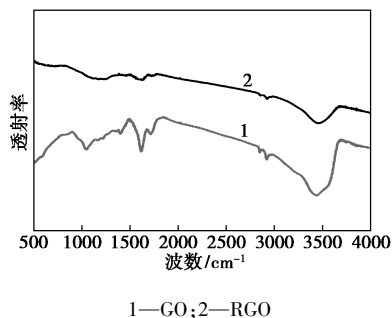


图 4 GO、RGO 的红外光谱图

2.1.5 XPS 光谱分析

GO 和 RGO 的 XPS 光谱图如图 5 所示。由图 5(a) 可以看出,通过分峰拟合出现了 4 个主要峰,分别为 284.6 eV ($\text{C}=\text{C}$)、 286.9 eV ($\text{C}-\text{O}$)、 287.7 eV ($\text{C}=\text{O}$)、 288.8 eV ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)。由图 5(b) 可以看出,经处理后,峰值 286.9 eV 、 287.7 eV 显著下降, 288.8 eV ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) 基本消失,表明 GO 表面的含氧基团得到有效的脱除。

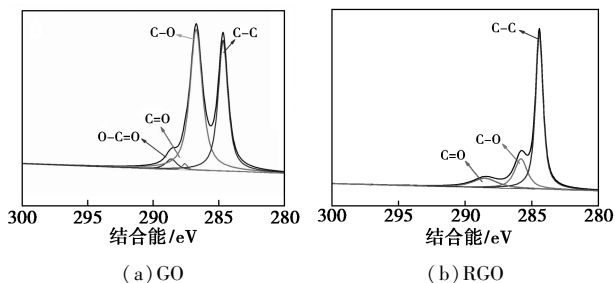
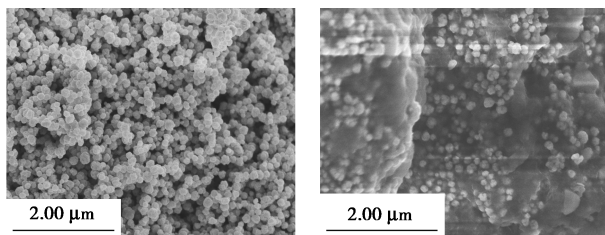


图 5 GO、RGO 的 XPS 光谱图

2.2 RGO/BaTiO₃ 复合材料的表征

2.2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

纯 BaTiO_3 及 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的扫描电镜图如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, BaTiO_3 的晶体粒径均匀,平均晶体粒径为 90 nm ,分散性好,



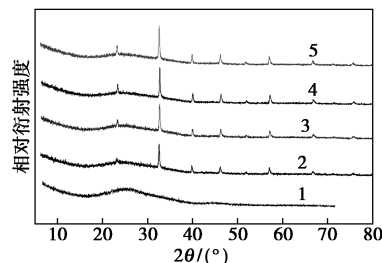
(a) BaTiO_3 (b) $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料

图 6 BaTiO_3 及 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料 SEM 图

且颗粒间不团聚。由图 6(b) 可以看出, BaTiO_3 的颗粒形貌并未发生改变, BaTiO_3 样品微观结构依旧粒径平均,且相对均匀的分布在石墨烯表面形成 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料。

2.2.2 X-射线衍射(XRD)分析

$\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 及不同 RGO 质量分数的 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的 XRD 谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,复合材料主要在 $2\theta=23^\circ$ 出现了石墨的特征峰,且可以看到明显的 BaTiO_3 (JCPDS, No. 31-0174) 的特征衍射峰,分别在 $2\theta=21.9^\circ$ 、 31.3° 、 38.6° 、 44.9° 、 55.8° 、 65.4° 对应于 (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 (211) 、 (220) 晶面。说明复合材料保持了很好的晶形结构。随着 RGO 的质量分数的增加,谱线在该处的峰面积也随之变大。



1—RGO; 2— BaTiO_3 ; 3—0.5% $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$; 4—1.0% $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$; 5—1.5% $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$

图 7 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 及 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的 XRD 谱图

2.2.3 介电性能

$\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的介电损耗随 RGO 质量分数变化的曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,复合材料的介电损耗随 RGO 质量分数的增加呈先上升后下降的趋势,当 RGO 的质量分数超过 0.8% 之后,复合材料的介电损耗不因外加场强的增大而发生较大的变化,具有良好的稳定性。

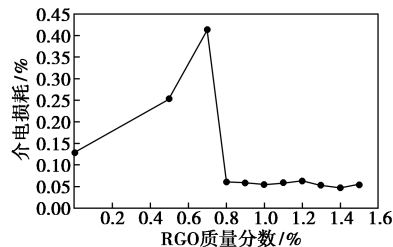


图 8 $\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的介电损耗变化曲线

$\text{RGO}/\text{BaTiO}_3$ 复合材料的介电常数随 RGO 质量分数变化的曲线如图 9 所示。由图 9 可以看出,当 RGO 质量分数处于 0.5%~0.8% 时,其介电常数将高达 140 以上,比纯 BaTiO_3 提高约 1.75 倍。利

用 RGO 与 BaTiO₃ 复合,在保护气氛下烧结制备了超高介电常数 RGO/BaTiO₃ 复合材料。由于这种材料在空气中烧结时,其 RGO 极易燃烧挥发掉,难以形成 RGO/BaTiO₃ 复相体系,于是在烧结过程中填充氮气,使其在氮气氛围中石墨烯可以得到有效的保护,并获得结构致密的 RGO/BaTiO₃ 两相复合材料,该复相材料介电常数因渗流效应得到提升。

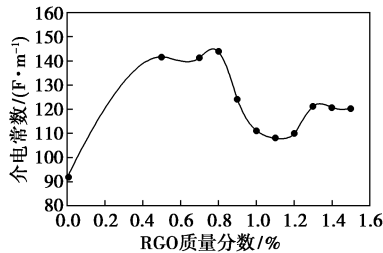


图9 RGO/BaTiO₃ 复合材料的介电常数变化曲线

3 结论

利用改进的 Hummer 法,以石墨为原料制备得到 GO,然后以乙二醇作为还原剂,通过化学还原法将 GO 还原成 RGO。并将 RGO 与 BaTiO₃ 通过物理共混制备 RGO/BaTiO₃ 复合材料。结果表明,氧化石墨烯经过乙二醇还原后,大部分含氧官能团被脱除,石墨层间距变小,层数明显变少。当 RGO 添加到 BaTiO₃ 中,极大地提高了复合材料的介电性能(介电常数提高约 1.75 倍,且介电损耗较小,在 0.2~0.45 之间)。

参考文献

- [1] Novoselovks, Geimak, Morozovsv, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5296): 666-669.
- [2] Lei Lia, Peng Gaoa, Shili Gaia, *et al.* Ultra small and highly dispersed Fe₃O₄ nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 566-573.
- [3] Yogita Taluja, Boddepalli SanthiBhushan, Shekhar Yadav. Defect and functionalized graphene for supercapacitor electrodes [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 98: 306-315.
- [4] 关恩昊,岳红彦,高鑫,等.二氧化钛-石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. *现代化工*, 2018, 38(1): 40-43.
- [5] Bae S, Kimh, Lee Y, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [6] Yang Juan, Tian Hangyu, Tang Jingjing. Self-assembled NiCo₂O₄ anchored reduced graphene oxide nanoplates as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 1055-1062.
- [7] Huang Min, Feng Miao, Li Haojie. Rapid microwave-assisted synthesis of SnO₂ quantum dots/reduced graphene oxide composite with its application in lithium ion battery [J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 260-263.
- [8] Liu Lianjun, Huang Xingkang, Guo Xiaoru. Decorating in situ ultrasmall tin particles on crumpled N-doped graphene for lithium-ion batteries with a long life cycle [J]. *Power Sources*, 2016, 328: 482-49.
- [9] Jiao Jiqing, Qiu Wenda, Tang Jianguo. Synthesis of well-defined Fe₃O₄ nanorods/N-doped graphene for lithium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2016, 9(5): 1256-1266.
- [10] Zahra Arefinia, Asghar Asgari. An analytical model for optimizing the performance of graphene based silicon Schottky barrier solar cells [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 35: 181-188.
- [11] Agnieszka Iwan, Felipe Caballero-Briones, Marek Malinowski. Graphene oxide influence on selected properties of polymer fuel cells based on Nafion [J]. *International journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 15359-15369.
- [12] Jee Y, Karimghaloo A, Macedo Andrade A. Graphene-based oxygen reduction electrodes for low temperature solid oxide [J]. *Fuel Cells*, 2017, 3: 344-352.
- [13] Dimitar Dimov, Iddo Amit, Olivier Gorrie, *et al.* Ultrahigh performance nanoengineered graphene-concrete composites for multifunctional applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 1705183: 1-12.
- [14] Fernando Vallejos-Burgos, François-Xavier Coudert, Katsumi Kaneko. Air separation with graphene mediated by nanowindow-rim concerted motion [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1812): 1-9.
- [15] 张神曼,孙豫,孙万虹,等. 石墨烯改性材料在气体吸附分离方面的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 38-42.
- [16] Yang Zhen, Pang Yu, Han Xiaolin, *et al.* Graphene textile strain sensor with negative resistance variation for human motion detection [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(9): 9134-9141.
- [17] 全军军,蒲昌亮. 钛酸钡的制备研究进展 [J]. *材料导报*, 2002, 14(4): 129-132.
- [18] 贺刚. 纳米钛酸钡的研究进展 [J]. *中国科技信息*, 2009, 25(2): 234-237.
- [19] 张亮,肖定全. 高性能钛酸钡/聚合物复合材料的研究进展 [J]. *功能材料*, 2012, 23(1): 72-79.
- [20] Zhu Z, Sun X, Xue H, *et al.* Graphene-carbonyl iron cross-linked composites with excellent electromagnetic wave absorption properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(32): 6582-6591.
- [21] Fu M, Jiao Q, Zhao Y, *et al.* Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/grapheme composites absorbing materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(3): 735-744.
- [22] Bhattacharya P, Dhibar S, Hatui G, *et al.* Graphene decorated with hexagonal shaped M-type ferrite and polyaniline wrapper: A potential candidate for electromagnetic wave absorbing and energy storage device application [J]. *RSC Advance*, 2014, 4(33): 17039-17053.
- [23] 王增奎,张国喜,刘聿成,等. 化学剥离制备氧化石墨烯及表征 [J]. *航天制造技术*, 2013, (5): 28-30.
- [24] 马文石,周俊文,程顺喜. 石墨烯的制备与表征 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(4): 719-722. ■