

多功能镍/锌/氮掺杂多孔碳@还原氧化石墨烯纳米复合 材料制备及其防腐吸波性能

李莹^{1,2}, 刘佳鑫¹, 王思佳¹, 董春雷¹, 陈志纯^{3,4}, 张鹏^{1,2}, 雷东移^{1,2}, 王文佳¹, 耿国颖¹, 王柯心¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 海洋环境混凝土技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266520;
3. 建筑材料工业技术监督研究中心, 北京 100024; 4. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 优异的吸波材料不仅要满足高效的电磁波衰减特性, 还要适应现代日益复杂的服役环境。本工作采用简单的沉淀和热解工艺将镍纳米颗粒(Ni NPs)均匀分散于还原氧化石墨烯(rGO)片层上, 制备得到磁电协同的镍/锌/氮掺杂多孔碳@还原氧化石墨烯(Ni/Zn/NC@rGO)纳米复合材料。利用磁性纳米粒子与介电型 rGO 二维片层结构的协同优势, 构建了完整的导电网络, 优化了纳米复合材料的阻抗匹配与电磁衰减特性。同时, 复合材料间多重界面提供的界面极化增强了入射波的多重反射和散射, 有效提升了吸波性能。结果表明, Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料在匹配厚度 1.67 mm 时的最低反射损耗值(RL_{min})为-63.70 dB, 而当匹配厚度为 1.63 mm 时, 最大有效吸收带宽(RL<-10 dB)达到 5.36 GHz。此外, 复合材料的片层结构有效延长了腐蚀介质的扩散路径, 掺杂 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料涂层的腐蚀电流密度 I_{corr} 达到 1.437×10^{-11} A/cm², 防腐性能明显优于其他涂层样品, 这项工作为制备高效防腐电磁吸波多功能材料提供了新思路。

关键词: 电磁吸波; 石墨烯; 金属有机框架; 磁电协同; 防腐

中图分类号: TM25 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2040-17

网络出版时间: 2024-05-22



随着雷达技术、新型电子仪器和无线电通信的快速发展与应用, 在增强国防竞争力和给人类生产生活带来便利的同时, 产生的电磁污染和电磁干扰对电磁隐身、信息安全、电子设备运行和人体健康构成了严重威胁^[1-3]。为解决这些问题, 通过自身的电磁损耗机制将电磁能转化成热能或其他能从而消除或减少电磁波的吸波功能材料受到广泛关注^[4]。然而, 电磁吸波材料不仅要满足“重量轻、厚度薄、吸收频带宽、吸收能力强”的发展需求, 且要适应复杂多变的实际应用环境, 如在海洋环境中, 由于金属遭到腐蚀导致涂层的剥落, 会使舰船、潜艇等武器的电磁吸波性能失效, 难以满足海军装备在海洋高腐蚀环境下的隐身需求^[5-6]。因此开发耐腐蚀的吸波材料在军事和民用领域具有重要意义。

目前, 吸波材料主要分为磁损耗型(铁氧体、磁性金属等)和介电损耗型(碳基材料、陶瓷基材料等)^[1], 单一损耗材料的吸波性能受到一定限制^[7], 众多研究表明, 磁性纳米材料与碳基材料(碳^[8-10]、碳纳米管^[11]和石墨烯^[12-15]等)形成的复合材料通过磁电协同效应可以增强阻抗匹配与界面极化损失, 有利于实现高效的电磁波吸收性能^[16-18]。金属有机骨架(MOFs)是由金属离子或离子簇与有机成分通过经典配位键连接组成的多孔纳米材料^[19], 通过控制其热解温度可作为碳/金属及其氧化物的前驱体来制备电磁吸波材料。MOFs 衍生的电磁吸波材料凭借高比表面积、高孔隙率及微观结构可控等特点, 使得磁性颗粒可以均匀地分散在碳表面^[9], 为电磁波在材料内部的散射和衰减提供了更多的传输

收稿日期: 2023-09-12。 修订日期: 2023-10-14。

基金项目: 青创科技支持计划(2021KJ045); 国家自然科学基金联合基金(U22A20244、U23A20673); 国家自然科学基金(52002201); 海洋环境混凝土技术教育部工程中心开放课题(TMduracon2022007)。

第一作者: 李莹(1988—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 张鹏(1981—), 男, 博士, 教授;

雷东移(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-09-12. Revised date: 2023-10-14.

First author: LI Ying (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liying@qut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph.D., Professor;

LEI Dongyi (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn;

leidongyi@qut.edu.cn

路径及更多的界面极化损耗^[20-21]。其中,金属材料 Fe、Co 和 Ni 相比其他磁性材料具有更高的饱和磁化强度,利于以磁损耗衰减电磁波。然而,MOFs 衍生材料由于缺乏空间结构的连续性限制了材料导电性^[22],需结合其他材料复合提高导电性能。

还原氧化石墨烯(rGO)凭借独特的片状结构、良好的化学稳定性、高导电性、显著的介电损耗和低密度等优点,在电磁波吸收领域引起了巨大关注^[23]。结合还原氧化石墨烯和 MOFs 衍生材料的电磁吸波优势,以 MOFs 为前驱体原位热解构筑金属纳米粒子均匀负载的碳骨架-rGO 复合材料,是实现强电磁吸波性能的有效策略^[24]。Wang 等以 CoFe MOFs 为前驱体,复合 rGO 制备了 rGO-CoFe@C 纳米复合材料,其最低反射损耗和有效吸收带宽值分别为-36.08 dB 和 5.17 GHz^[25]。Li 等采用简单的共还原法制备了钴镍合金/氮掺杂的石墨烯(CoNi/N-rGO)复合材料,由于磁性 CoNi 和介电氮掺杂石墨烯的协同作用,阻抗匹配程度提高,吸波性能得到了显著改善^[26]。Yu 等通过将镍颗粒、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和氧化石墨烯(GO)进行简单的混合与热解处理制备得到多孔还原氧化石墨烯-镍@掺氮碳(PrGO-Ni@NC),由于将磁性金属纳米颗粒嵌入三维层次网络形成丰富的吸收机制使得在 2.60 mm 的匹配厚度下显示出-53.90 dB 的最低反射损耗以及 4.60 GHz 的有效吸收带宽^[27]。

还原氧化石墨烯除在吸波领域具有潜在应用外,其极大的比表面积、纳米级的尺寸、薄片状的结构、极高的载流子迁移率及化学稳定性,还被认为是一种完美的原子级阻挡层,可延缓腐蚀介质透过涂层与基材表面的接触,防止金属衬底的腐蚀,是一种优异的防腐材料候选者^[28-29]。同时,由于 MOFs 材料具有较高的孔隙率,能有效抑制腐蚀的活性位点暴露,与 rGO 结合可进一步达到防腐的目的^[30]。如 Ge 等通过刻蚀和煅烧 FeMn MOF 结构成功合成了铁锰氧化物/还原氧化石墨烯(FeMnO/RGO)复合材料,将其引入到环氧涂层中,利用特殊的三维结构增多了电解液的弯曲扩散路径,有效增强了涂层的耐腐蚀性,且立方中空的 FeMnO 有助于改善界面极化,与 RGO 复合优化了阻抗,显著提升吸波性能^[31]。Ye 等通过与次磷酸钠原位共还原 Ni²⁺、CO²⁺和 GO 合成了负载在还原氧化石墨烯上的 NiCoP 合金纳米颗粒(NiCoP/rGO),在最低反射损耗达到-17.48 dB 的同时具备良好的耐腐蚀性能^[13]。然而,当前 ZIF-67 MOFs 衍生的多

孔碳/石墨烯纳米复合材料大多数集中在电磁吸波性能及电池性能等方面,极少涉及防腐性能研究,而以 ZIF-8 为前驱体制备的纳米复合材料的研究鲜有报道。

为提高电磁吸波材料的实际应用环境适应性,本工作采用共沉淀法制备了金属有机框架 NiZn-ZIF-8 前驱体,引入 GO 后热解得到 MOFs 衍生的 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料。通过调控加入的 Ni 源与 GO 的质量比,优化了复合材料的磁电协同效应和阻抗匹配。在质量比为 1:1 时,匹配厚度 1.63 mm 和 1.67 mm 时的有效吸收带宽和最低反射损耗值分别 5.36 GHz 和 -63.70 dB。同时, Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料涂层具有较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流,显示出优异的耐蚀性。因此, Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的制备为新型防腐吸波材料的研发提供了理论和实验参考。

1 实验

1.1 原材料

硝酸钠(NaNO₃, 分析纯)、过氧化氢[H₂O₂, 纯度(质量分数) 30%]、硼氢化钠(NaBH₄, 分析纯)、高锰酸钾(KMnO₄, 分析纯),国药集团有限公司;硫酸(H₂SO₄, 纯度 98%),莱阳市康德化工有限公司;石墨粉(C, 纯度 99.95%),青岛莱西市碳源商贸有限公司;六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯)、六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂, 分析纯)、甲醇(CH₃OH, 分析纯),上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 GO 的制备

采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO):将 1.5 g 硝酸钠加入到盛有 67.5 mL 硫酸的三口烧瓶中搅拌,控制冰浴温度为 0 ℃,在搅拌过程中加入 2 g 石墨粉,保持 0 ℃低速搅拌,缓慢加入 9 g 高锰酸钾,控制温度不超过 20 ℃。除去冰浴,控制温度升温至 30 ℃时保持反应 1 h,再氧化反应 12 h。反应充分后,向混合溶液中倒入 92 mL 的去离子水稀释,15 min 后再向悬浮液中加入 280 mL 去离子水稀释,随后加入 5 mL 30%的过氧化氢除去剩余的高锰酸钾和二氧化锰,将所得产物进行洗涤过滤至上清液为中性,最终将产物冷冻干燥得到 GO 粉末。

1.3 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的制备

称取 3 mmol 硝酸锌溶于 30 mL 甲醇中为溶液 A,将 12 mmol 2-甲基咪唑溶解到 5 mL 的甲醇中为溶液 B,将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中,在室温下搅

拌 5 min 至完全溶解后静置 24 h。用甲醇溶液将沉淀物离心洗涤 3~5 次, 在 55 °C 条件下的鼓风干燥箱中烘干得到白色的 ZIF-8 前驱体粉末。

将白色 ZIF-8 前驱体粉末分散在 30 mL 甲醇溶液中, 配置成 3 mg/mL 的分散液, 将 9 mmol 的硝酸镍溶解到上述分散液中, 随后称量与硝酸镍质量比为 1.0:0.5, 1:1 和 1:2 的 GO 分散到上述分散液中并搅拌 24 h。用甲醇溶液离心洗涤 3~5 次, 并在 55 °C 条件下的鼓风干燥箱中烘干。最后将得到的粉末在 N₂ 保护下从室温以 1 °C/min 的升温速率升温到 600 °C, 保温 3 h 后得到 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料, 其中, 未与 rGO 复合的样品命名为 Ni/Zn/NC, 根据不同 Ni 源与 GO 质量比将得到的纳米复合材料分别命名为样品 Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5、样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 和样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:2。

1.4 样品表征

用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析复合材料的物相组成与晶体结构, 测试条件: 10°~80°, 5(°)/min。用 Finder Vista 型 Raman 光谱仪表征复合材料的石墨化程度。用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱测试仪分析复合材料的化学组成。用 Lakeshore 7404 型磁滞回线测试仪表征纳米复合材料的磁性能。用 Hitachi SU8010 型扫描电子显微镜和 FEI Tecnai F30 型透射电子显微镜研究复合材料的微观形貌变化, 并且利用能量色散谱(EDS)测试各元素在样品表面的分布情况。

用 N5244A PNA-X 型矢量网络分析仪测试 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的电磁参数, 测试条件: 将复合材料按照 25%(质量分数)的比例与石蜡基体混合制备成内径 3.04 mm、外径 7.00 mm、厚度

2.00 mm 左右的同心圆环, 测试范围为 2~18 GHz。

用 CS350M 型电化学工作站测试掺杂 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料涂层的电化学腐蚀性能, 测试条件: 在 3.5% NaCl 电解质溶液中以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为对电极, 分别选用暴露面积为 1 cm² 的裸碳钢、涂覆纯环氧树脂涂层的碳钢、掺杂 3% Ni/Zn/NC 环氧树脂(Ni/Zn/NC/EP)涂层碳钢以及掺杂 3% 的 Ni/Zn/NC@rGO 环氧树脂(Ni/Zn/NC@rGO/EP)涂层碳钢作为工作电极, 在测试前将涂层碳钢样品在电解质溶液中浸泡不同时间, 每个实验条件重复 3 次, 以保证实验结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 物相表征及微观结构分析

图 1 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的制备示意图。首先, 采用共沉淀法制备金属有机框架 ZIF-8 前驱体骨架, 引入镍离子和不同质量比的 GO, 得到复合材料前驱体。再经过 600 °C 在 N₂ 保护下的热处理, 得到 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料。其中, 金属 Ni 附着在 ZIF-8 衍生的含 Zn 的 N 掺杂多孔碳骨架上(NC), 形成 Ni/Zn/NC 纳米复合材料, 引入 GO 后, 金属 Ni 脱离 Zn/NC 骨架, 均匀分散在 rGO 纳米片层上。

图 2 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 X 射线衍射谱(XRD)及 Raman 谱。由图 2a 可见, 在 $2\theta=26.4^\circ$ 处出现的较宽的特征衍射峰对应 rGO 的 C(002)晶面^[32], 表明 GO 纳米片由于表面氧官能团被去除而被还原成 rGO 同时存在丰富的本征缺陷^[33], 并且随着 rGO 含量的增加, 峰的强度有所增强。此

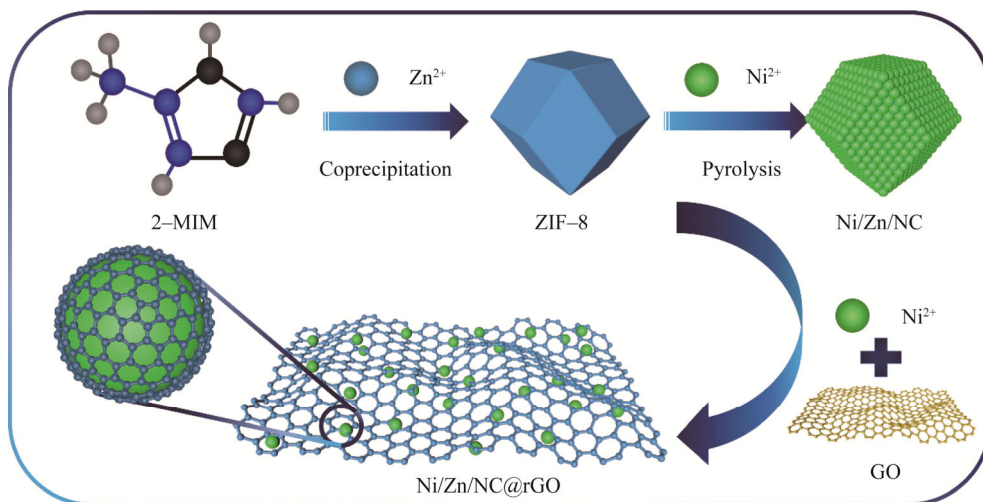


图 1 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的制备示意图

Fig. 1 Schematic characterization of the preparation process of the Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

外, 所有纳米复合材料在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.3° 处出现明显的衍射峰, 分别对应于 Ni 金属的(111)、(200)和(220) 3 个晶面^[34-35], 证明 Ni^{2+} 在高温下被还

原为磁性 Ni 单质。但在 XRD 谱中未观察到属于 Zn、ZnO 或 NiZn 合金的衍射峰图样, 是由于 600°C 的高温处理使 Zn 在金属 Ni 中溶解或处于非晶态^[36]。

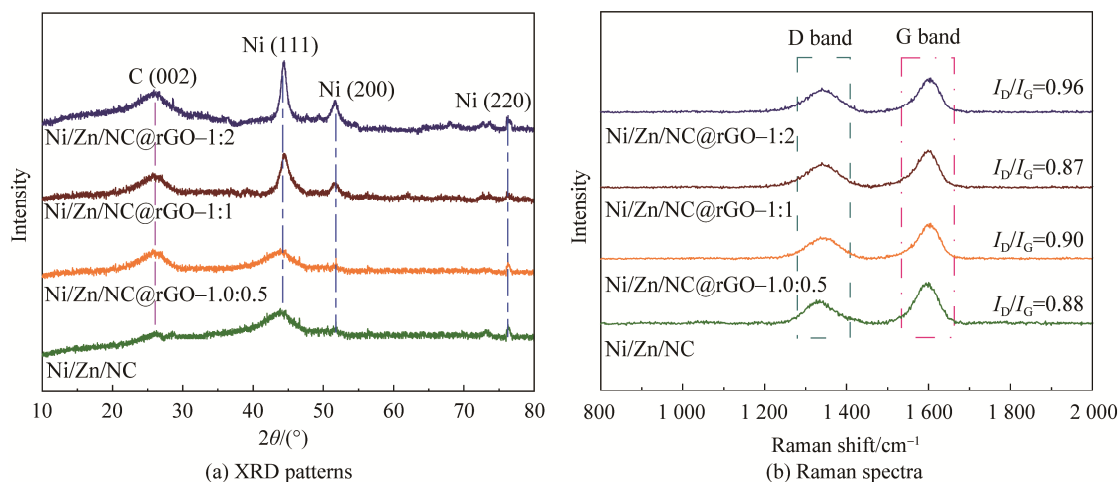


图 2 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 XRD 谱和 Raman 光谱
Fig. 2 XRD patterns and Raman spectra of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

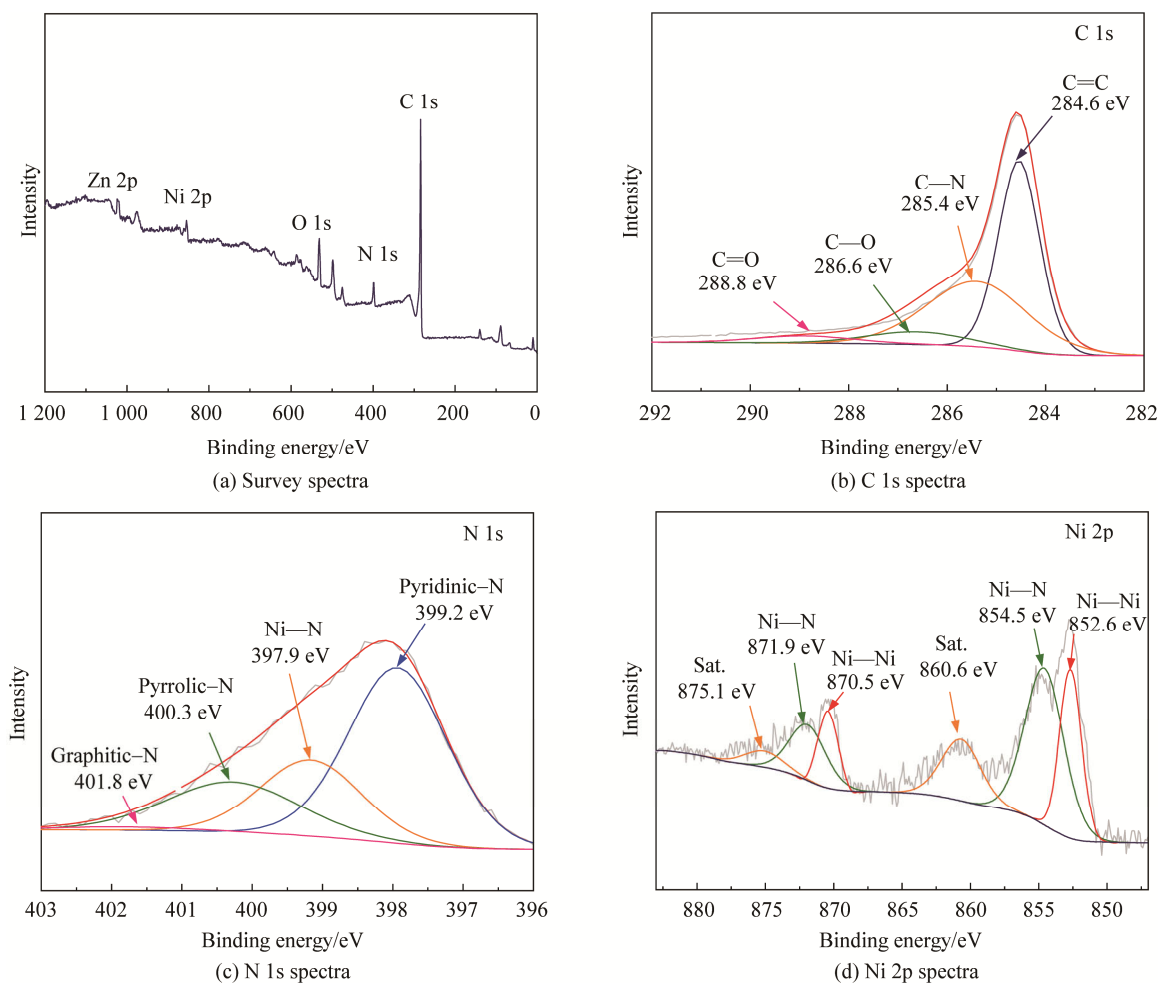


图 3 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 XPS 光谱
Fig. 3 XPS spectra of Ni/Zn/NC@rGO-1:1 nanocomposite

图 2b 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 Raman 光谱, 在 $1\,340\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处观察到 2 个特征峰, 分别代表了碳的 D 峰和 G 峰^[37]。其中, D 峰能够反应碳材料的无序程度或晶格缺陷, 表明复合材料存在丰富缺陷, 而 G 峰表示碳原子的石墨化程度, 源于 sp^2 石墨化碳原子的面内振动^[17]。因此, 通常用 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来评价碳材料的结构完整性^[38–39]。由图 2b 可知, Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 Raman 光谱曲线表现出相同的趋势, Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 I_D/I_G 值随着 rGO 的质量比的增加而不断提高, 分别为 0.88、0.90、0.87 和 0.96, 显然, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料石墨化程度最高, 结构更加完整, 利于电子的传输, 介电常数较大, 有助于提升吸波性能。

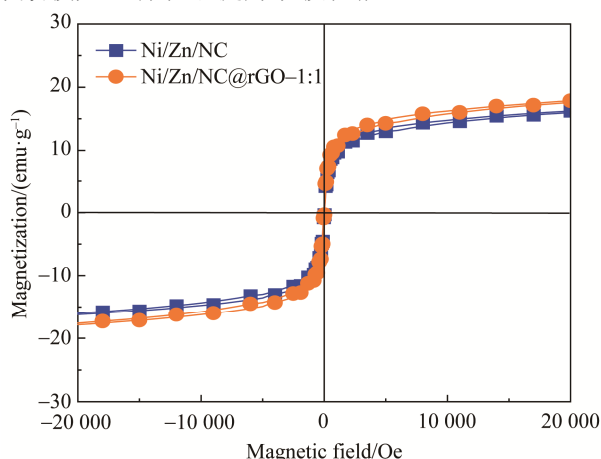


图 4 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的磁化曲线

Fig. 4 Magnetization curves of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO-1:1 nanocomposite

图 3 为样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 X 射线光电子能谱(XPS)。从 XPS 全谱(图 3a)中, 可以观察到样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料含有 C、N、Ni、O、Zn 元素。对于 C 1s 光谱(图 3b), 拟合曲线在 284.6、285.4、286.6 eV 和 288.8 eV 处出现 4 个特征峰, 分别对应 C—N、C=C、C=O 和 C—O 键, 其中含氧官能团的峰值较低, 证明 GO 被成功还原成 rGO。拟合的 N 1s 谱(图 3c)被划分为 4 个峰, 可以归属于基团 Ni—N(397.9 eV)、吡啶态 N(399.2 eV)、吡咯态 N(400.3 eV)和石墨态 N(401.8 eV), 表明 N 原子已经被掺杂到碳晶格中以形成缺陷, 这些缺陷可以作为偶极子极化中心来提高介电损耗^[40]。此外, 由图 3d 可以看出, Ni 2p 光谱在结合能为 852.6 eV 和 870.5 eV 处的 2 个吸收峰归于 Ni—Ni 峰, 证实了金属 Ni 单质的存在, 与 XRD

结果一致。而在 871.9 eV 和 854.5 eV 处有 2 个吸收峰, 峰间距为 17.4 eV, 对应于 Ni—N^[41], 位于结合能为 860.6 eV 和 875.1 eV 处的拟合峰为卫星峰^[42]。上述结果证实成功合成了 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料。

图 4 为 Ni/Zn/NC 和样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的磁化曲线。其中, 测试范围为 $-20\,000\sim 20\,000\text{ Oe}$, 如图 4 所示, 所有样品的磁化曲线呈 S 型, Ni/Zn/NC 和样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的饱和磁化强度(M_s)值分别为 17.14 emu/g 和 18.85 emu/g 。由此可见, rGO 的掺入增加了纳米复合材料的介电性能, 但几乎没有影响材料的磁性能, 进一步促进了纳米材料的磁电协同作用, 有利于提高材料的电磁吸波性能。

图 5 为 Ni/Zn/NC 及样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的扫描电子显微镜照片(SEM)。由图 5a~图 5b 可以看出, 金属 Ni 纳米颗粒(Ni NPs)包裹在碳骨架表面, 在热解过程中, 部分 Ni 纳米颗粒镶嵌在 NC 骨架中, 同时 NC 骨架作为粘合剂将所有独立的纳米颗粒连接聚集在一起形成尺寸 $100\sim 200\text{ nm}$ 左右的不规则、表面粗糙的 Ni/Zn/NC 纳米复合材料。由图 5c~图 3d 可以看出, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料存在大量的孔结构, 有利于在材料内部为电磁波提供更多的传输通道, 从而使其通过多重反射与散射被耗散, 增强电磁吸波性能^[27,43]。此外, Ni 纳米颗粒均匀分散在 rGO 纳米片上, 二者之间构成的多重界面会导致极化弛豫现象, 利于电磁波通过极化损耗衰减电磁波^[44]。

为了进一步探究 Ni/Zn/NC@rGO 纳米材料的微观形貌, 采用透射电子显微镜(TEM)对样品进行了研究, 如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 在透明且波纹状的石墨烯层状堆叠结构上几乎没有聚集物, Ni 纳米颗粒高度均匀地分散在 rGO 片层上。从高分辨透射图来看(图 6b), Ni 纳米颗粒呈现尺寸约为 20 nm 的球形结构。在热解过程中, rGO 表面仍保留着一些含氧官能团和含氮官能团允许 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 由于静电相互作用而附着在石墨烯纳米片上, 并进一步为金属 Ni 的纳米颗粒的成核和锚定提供了优先的反应位点^[13]。高分辨率 TEM 照片(图 6c)中可以观察到层间距为 0.34 nm 的晶格条纹, 对应于 C(002)晶面, 层间距为 0.204 nm 的晶格条纹对应于金属 Ni(111)晶面, 这与 XRD 谱一致。图 6d 中的元素分布图显示 C、N、O、Ni 和 Zn 元素同时存在, 证明了 Ni/Zn/NC@rGO 复合纳米材料的成功制备, 且 Ni 的均匀分散将有助于提高复合材料的磁损耗性能。

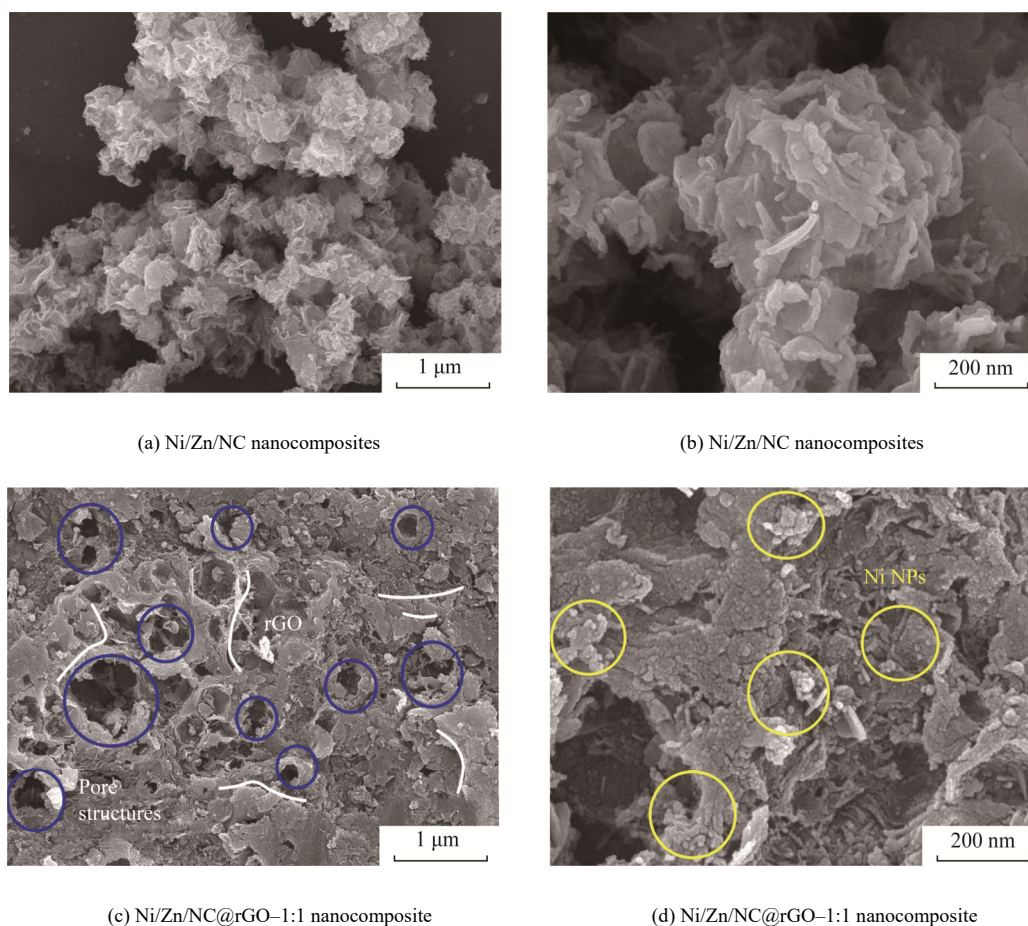


图 5 Ni/Zn/NC 及 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO-1:1 nanocomposite

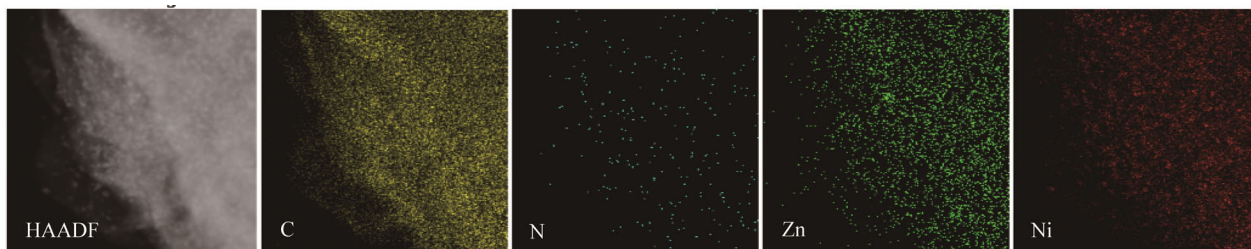
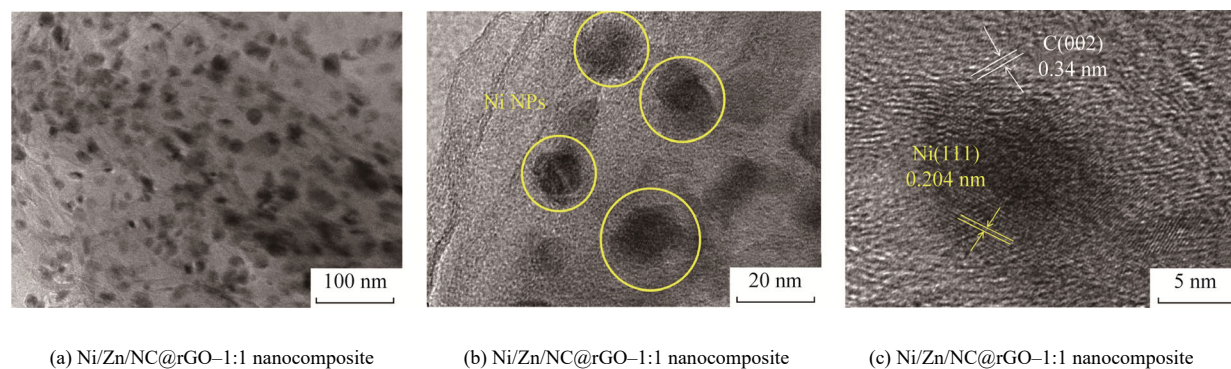


图 6 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 TEM 照片和元素分布图像

Fig. 6 TEM images elemental mapping images of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO-1:1 nanocomposite

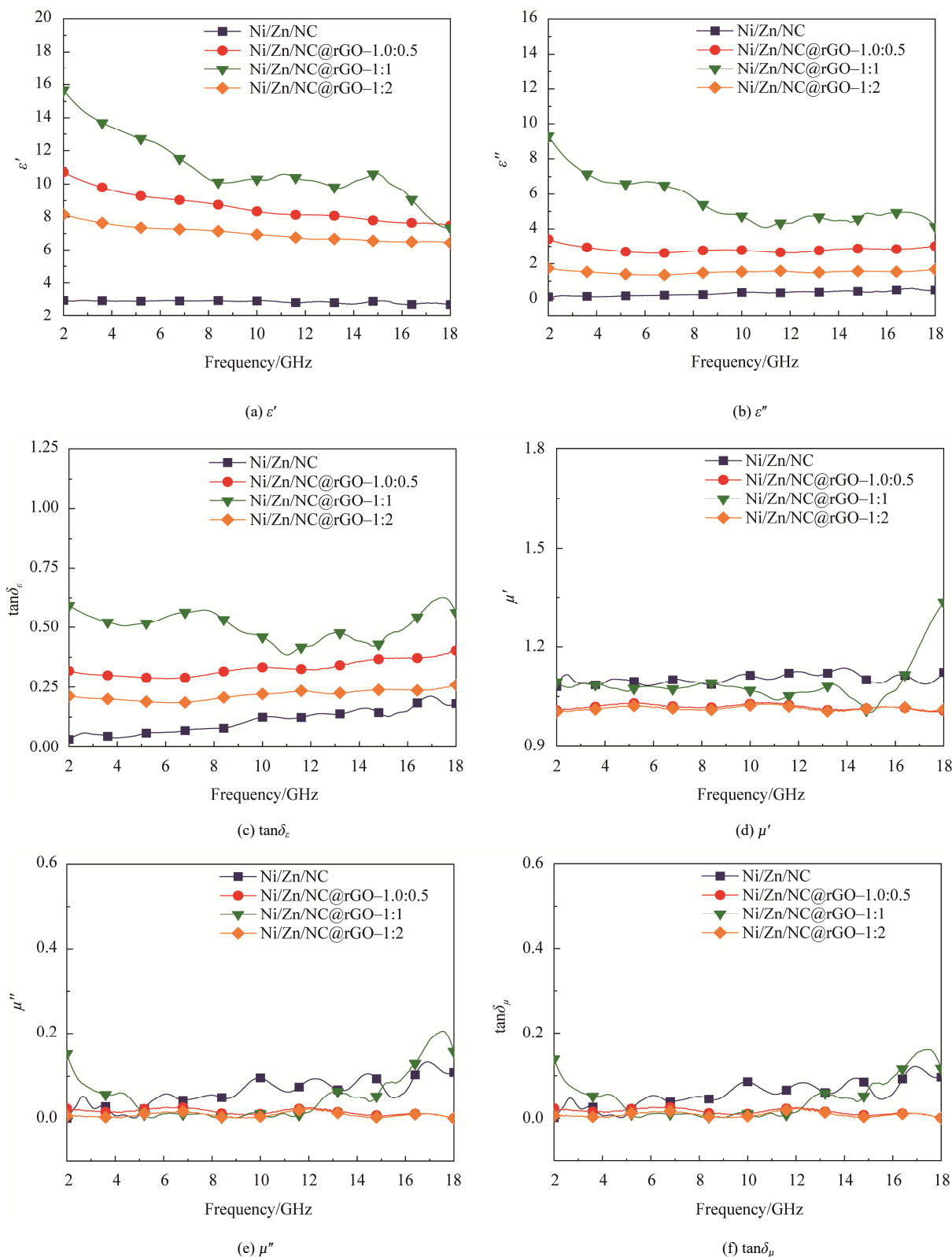


图7 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的介电常数实部(ϵ')、介电常数虚部(ϵ'')、介电损耗正切($\tan \delta_\epsilon$)、磁导率实部(μ')、磁导率虚部(μ'')、磁损耗正切($\tan \delta_\mu$)

Fig. 7 Real part of permittivity (ϵ'), imaginary part of permittivity (ϵ''), dielectric loss tangent ($\tan \delta_\epsilon$), real part of permeability (μ'), imaginary part of permeability (μ''), magnetic loss tangent ($\tan \delta_\mu$) of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

2.2 电磁参数分析

一般通过测试材料的电磁参数来评估材料的电

磁吸波性能, 电磁参数包括复介电常数 ϵ_r 和复磁导率 μ_r 。

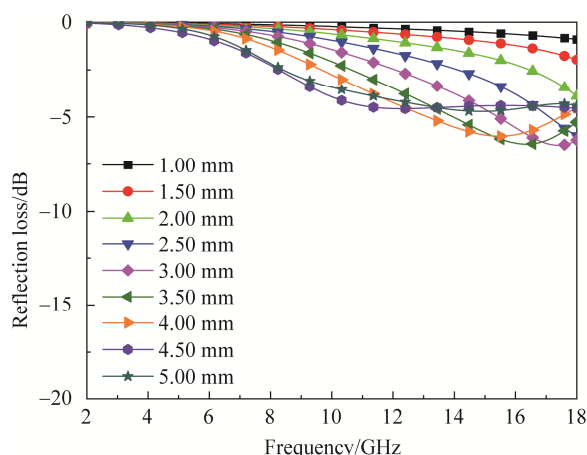
$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (2)$$

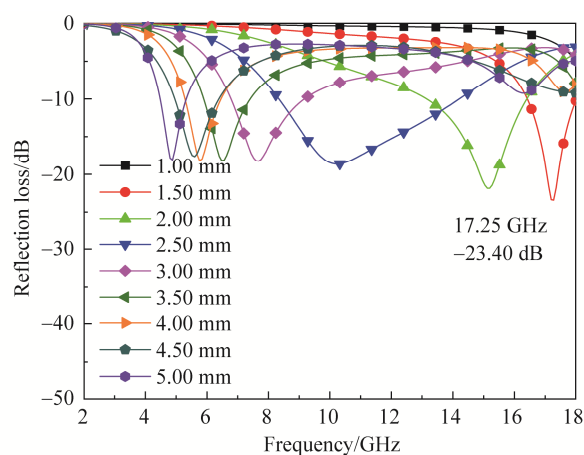
其中: 实部(ε' 和 μ')表示介质中电磁能量的存储能力; 虚部(ε'' 和 μ'')则表示相应的耗散能力。此外, 介质损耗和磁损耗分别通过介电损耗正切($\tan\delta_e = \varepsilon''/\varepsilon'$)和磁损耗正切($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$)来计算^[45]。

图 7 为不同复合比例的 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料在 2~18 GHz 范围内的电磁参数变化曲线。图 7a~图 7c 分别为不同比例样品的复介电常数实

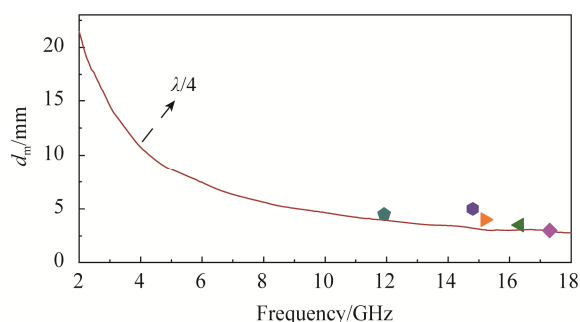
部, 虚部以及介电损耗正切值随频率变化关系曲线。由图 7a~图 7c 可以看出, 与 rGO 材料复合后样品的复介电常数实部值 ε' 远高于纯 Ni/Zn/NC 样品, 且随着 rGO 含量的增加而增加, 这是因为 rGO 为导电性材料, 具有较高的介电常数, 其中, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 ε' 明显高于其他材料, 具有较高的电磁波存储能力。Ni/Zn/NC@rGO 复合材料复介电常数虚部值 ε'' 相比于纯 Ni/Zn/NC 提升也较明显。其中, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳



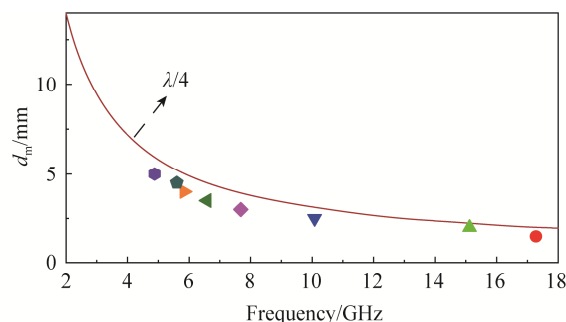
(a) RL curves of Ni/Zn/NC



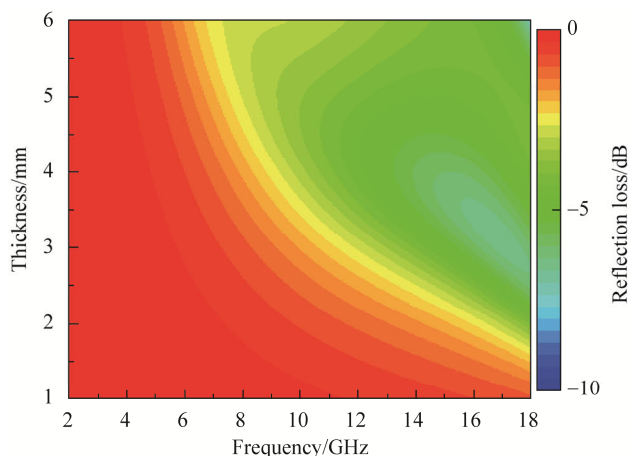
(b) RL curves of Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5



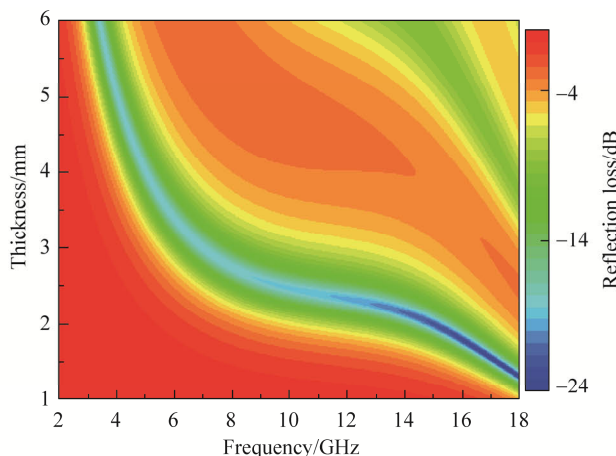
(c) Dependence of matching thickness (d_m) on matching frequency (f_m) of Ni/Zn/NC



(d) Dependence of matching thickness (d_m) on matching frequency (f_m) of Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5



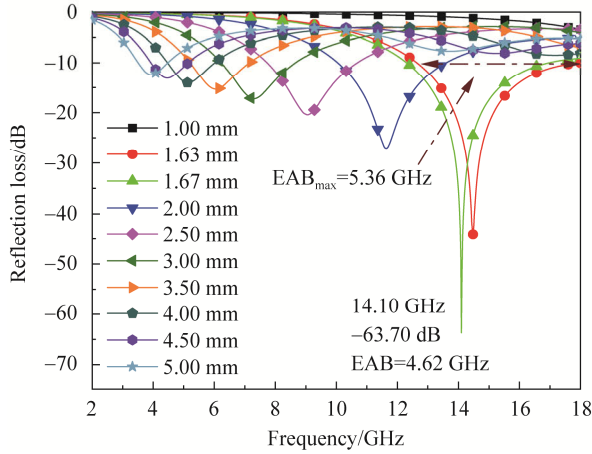
(e) Corresponding 2D contour plots of Ni/Zn/NC



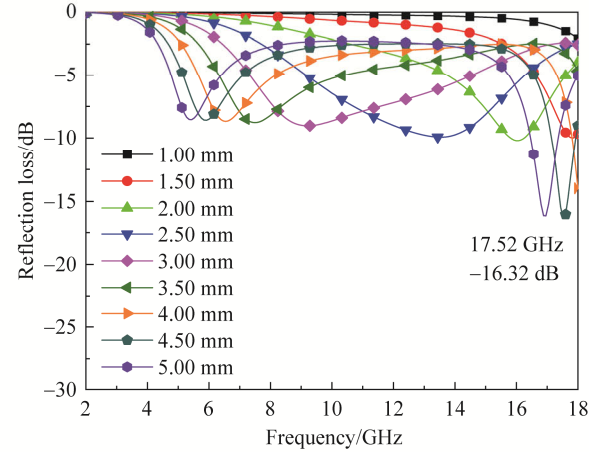
(f) Corresponding 2D contour plots of Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5

(To be continued)

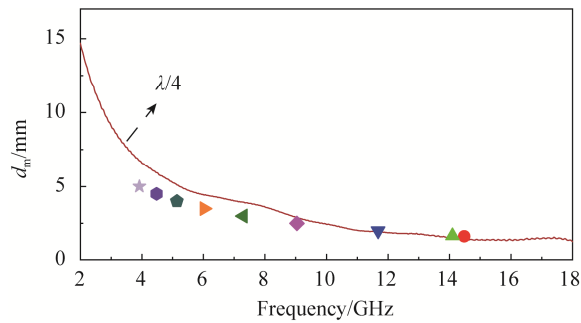
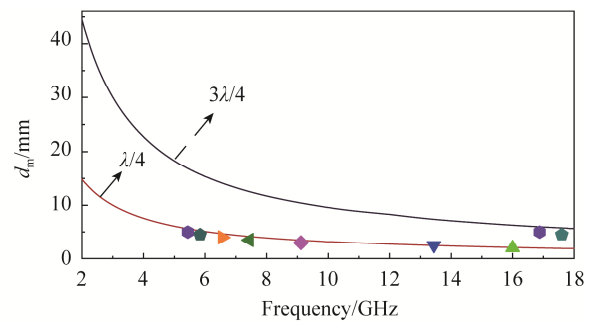
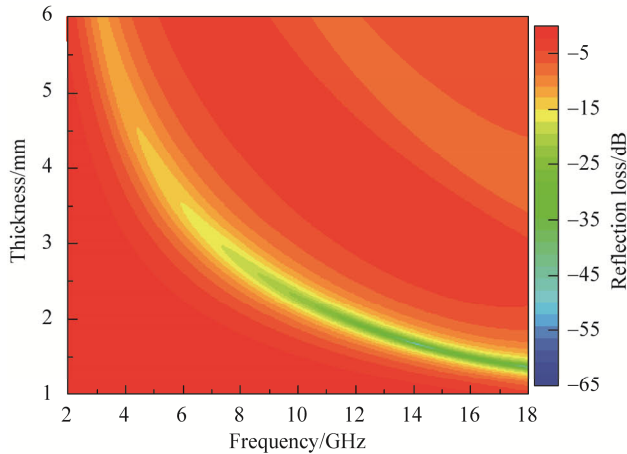
(Continue)



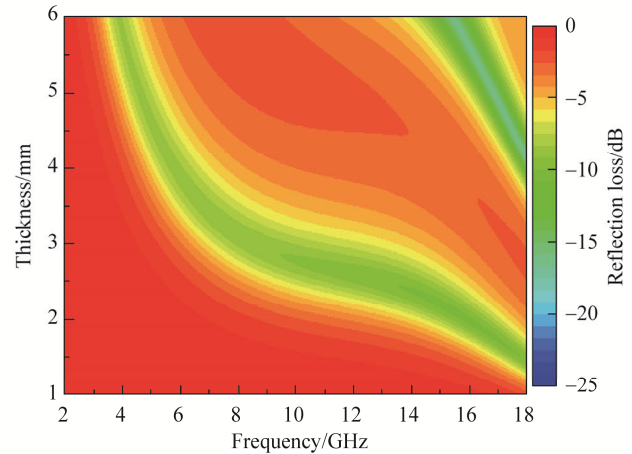
(g) RL curves of Ni/Zn/NC@rGO-1:1



(h) RL curves of Ni/Zn/NC@rGO-1:2

(i) Dependence of matching thickness (d_m) on matching frequency (f_m) of Ni/Zn/NC@rGO-1:1(j) Dependence of matching thickness (d_m) on matching frequency (f_m) of Ni/Zn/NC@rGO-1:2

(k) Corresponding 2D contour plots of Ni/Zn/NC@rGO-1:1



(l) Corresponding 2D contour plots of Ni/Zn/NC@rGO-1:2

图8 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 RL 曲线、匹配厚度(d_m)与匹配峰值频率(f_m)的对应关系以及对应的 2D 等值线

Fig. 8 RL curves, dependence of matching thickness (d_m) on matching frequency (f_m) and corresponding 2D contour plots of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

米复合材料的 ε'' 值最大, 表明该材料具有最强的电磁波衰减能力。此外, 可以看到样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料复介电常数虚部值 ε'' 出现了轻微的波动, 表明吸波剂发生了多个极化弛豫过程^[46-47], 主要归因于 rGO 多层结构引起的界面极化^[48]、均匀分散的 Ni 纳米颗粒与 rGO 片层之间的

界面极化^[44]以及 rGO 热解过程中与 N 原子在掺杂过程中产生缺陷导致的偶极子极化^[27,33]。由图 7c 可以看出, 在测试频率范围内所有材料的介电损耗正切值 $\tan\delta_e$ 随频率的变化表现出微小的波动, 说明在不同频段内其电损耗能力有所不同。其中, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的 $\tan\delta_e$ 值最大,

在 0.30~0.63 范围内波动,表明其具有最强的介电损耗能力。不同比例样品的磁导率随频率变化关系如图 7d~图 7f 所示,纯 Ni/Zn/NC 样品的 μ' 和 μ'' 值与 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料相比并没有出现太大的波动,这表明与 rGO 材料复合后样品的磁存储能力没有产生太大的变化。此外,在相同频段内所有样品 $\tan\delta_\epsilon$ 值均大于 $\tan\delta_\mu$,这表明引入 rGO 后,复合材料以介电损耗为主。

2.3 电磁吸波性能分析

根据经典传输线理论,反射损耗(RL)是表征材料电磁波损耗能力的重要指标,可以由样品测试的复介电常数和复磁导率计算得到^[49]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left[j\left(\frac{2\pi fd}{c}\right)\sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right] \quad (3)$$

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (4)$$

式中: Z_{in} 为吸收体的输入阻抗; ϵ_r 为相对复介电常数; μ_r 为相对复数磁导率; f 为电磁波的频率; d 为吸波涂层的厚度; c 为电磁波在自由空间的速率。

图 8 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料在 2~18 GHz 频率范围电磁波吸收性能曲线。从图中可以看出,所有样品的电磁波吸收峰都随着厚度的增加向低频方向移动^[50],即满足典型的 1/4 波长衰减特征[式(5)]^[51]:

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

其中: d_m 和 f_m 分别为匹配厚度和匹配峰值频率; λ 为电磁波的长度; c 为光速; $|\epsilon_r|$ 和 $|\mu_r|$ 分别为复介电常数和复磁导率的模数。

与 rGO 复合得到的 3 种 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的电磁波吸收性能均优于纯 Ni/Zn/NC 纳米复合材料。样品 Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5 纳米复合材料在厚度为 1.50 mm 时, RL_{min} 为 -23.40 dB,有效吸收带宽(EAB)为 1.97 GHz。样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:2 纳米复合材料在材料厚度为 4.50 mm 时,最低反射损耗值为 -16.32 dB,此时的 EAB 值为 0.80 GHz。从式(1)和式(2)可知,由于样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:2 纳米复合材料复介电常数与复磁导率的模数较大,故图 8d 中样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:2 纳米复合材料在匹配厚度为 4.50 mm 与 5.00 mm 时,在 2~18 GHz 的频率范围内出现双峰,这表明 1/4 波长与 3/4 波长共振共存^[52]。而样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料表现出了最优的电磁吸波性能,在匹配厚度仅为 1.63 mm 时,最低反射损耗为 -43.61 dB, EAB 值

达到 5.36 GHz,而当匹配厚度为 1.67 mm 时,最低反射损耗达到 -63.70 dB, EAB 值为 4.62 GHz,这主要是由于 Ni 纳米颗粒与 rGO 的磁电协同效应优化了阻抗匹配,同时构筑的多孔结构为入射电磁波提供了更多的多重散射与反射耗散路线,且二者之间丰富的界面极化也有效衰减电磁波,因此表现出最佳的电磁吸波性能。

用经典的 Debye 弛豫理论进一步研究了极化和弛豫过程,其方程如下^[53]:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (6)$$

式中: ϵ_∞ 为相对介电常数; ϵ_s 为静态介电常数; ϵ' 为介电常数实部; ϵ'' 为介电常数虚部。

图 9 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 Cole-Cole 半圆图。通常,1 个半圆代表 1 个 Debye 弛豫过程^[54],可归因于极化损耗,而直线则与电导损耗有关^[55]。相比其他纳米复合材料,样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料具有最多的 Cole-Cole 半圆数和更高的介电常数,说明在该材料内部存在更多的极化弛豫过程^[56],从而具有更强的极化损耗能力,也是导致高吸波性能的主要原因。此外,样品 Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5 与样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料除了半圆外,还呈现直线部分,可归因于高导电性 rGO 的电导损耗,这有利于电磁波通过电导损耗衰减。因此,样品 Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5 与样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料的电磁吸波性能相比其他材料更加优异,这与电磁参数和电磁反射损耗结果相一致。

阻抗匹配是评价电磁吸波性能的一个重要参数,通过式(3)计算可得到复合材料的输入阻抗值,通过与自由空间阻抗值对比($|Z_{in}/Z_0|$)得到在不同厚度下的阻抗匹配值,其值越接近于 1 表明阻抗越匹配,即电磁波更容易进入材料并进行耗散^[40,57-58]。图 10a~图 10d 显示了 Ni/Zn/NC 及 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料在不同厚度下对应的阻抗匹配值,所有的纳米复合材料的阻抗匹配峰值随着厚度的增加而向低频移动,这与反射损耗的峰值随厚度变化规律一致。相比于 Ni/Zn/NC 纳米复合材料, Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料不同厚度下的阻抗匹配值更接近于 1,表示 rGO 的引入有助于改善 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的阻抗匹配特性,实现高效吸波。其中,样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料在最优厚度 1.63 mm 和 1.67 mm 时的阻抗匹配值在 1 附近波动,阻抗匹配特性最好,入射的

电磁波大部分进入材料内部进行耗散, 因此材料在此厚度下达到有效吸收带宽的最大值以及反射损耗最优值。

为进一步探究材料吸波机理中的损耗机制, 研究了复合材料的衰减常数, 计算公式如下^[59]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' - \mu''\epsilon')^2}} \quad (7)$$

图 10e 为 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的衰减系数随着频率的变化规律曲线, 所有纳米复合材料的衰减系数随着频率的增加都呈现出上升趋势, 且样品 Ni/Zn/NC@rGO-1.0:0.5, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 和样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:2 纳米复合材料的衰减系数明显高于 Ni/Zn/NC 复合材料。其中, 样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料衰减常数在整个频率范围内最大, 约为 277, 证明具有显著的电磁波衰减能力, 主要是由于样品

Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料介电常数虚部高于其他 3 种纳米复合材料, 具有较好的电磁波耗散能力。

通过涡流损耗公式可定性分析特定频段内的磁损耗机制, 其公式如下^[60]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0\sigma d^2 / 3 \quad (8)$$

式中: μ_0 为真空渗透率; σ 为导电率; d 为样品厚度。引起磁损耗的原因主要有涡流效应、自然共振和交换共振^[61]。如果只存在涡流损耗, 则 C_0 随着频率的增加保持恒定^[62]。自然共振通常出现在低频 (<10 GHz), 而交换共振出现在高频 (10~18 GHz)^[63]。由图 10f 可以看出, Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的曲线在 2~8 GHz 范围内存在不同程度的波动, 说明在此频率范围内纳米复合材料同时具有涡流损耗和自然共振, 而样品 Ni/Zn/NC@rGO-1:1 纳米复合材料在 10~18 GHz 内出现波动还归因于交换共振, 丰富的磁损耗形式实现了优异的吸波性能。

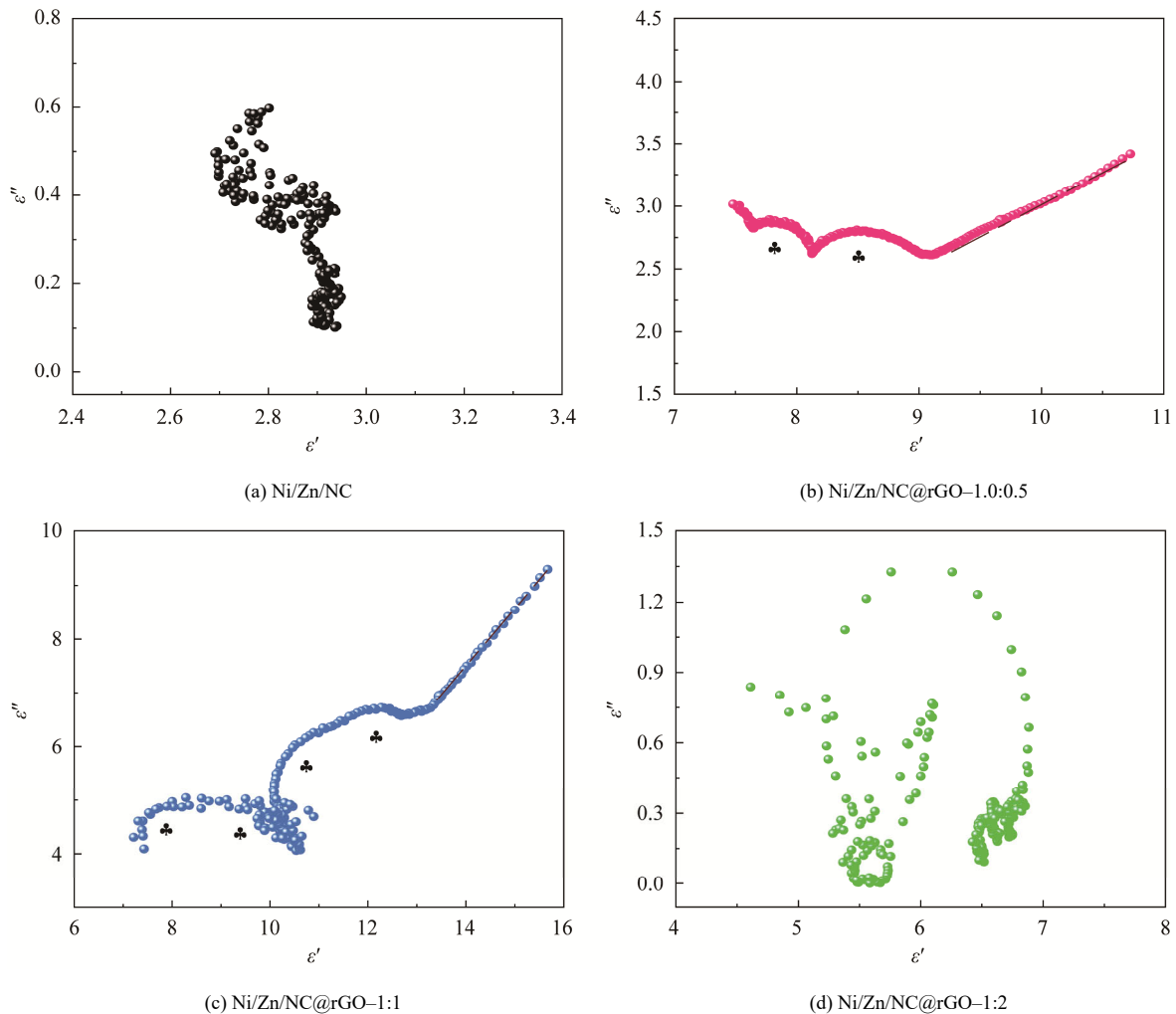
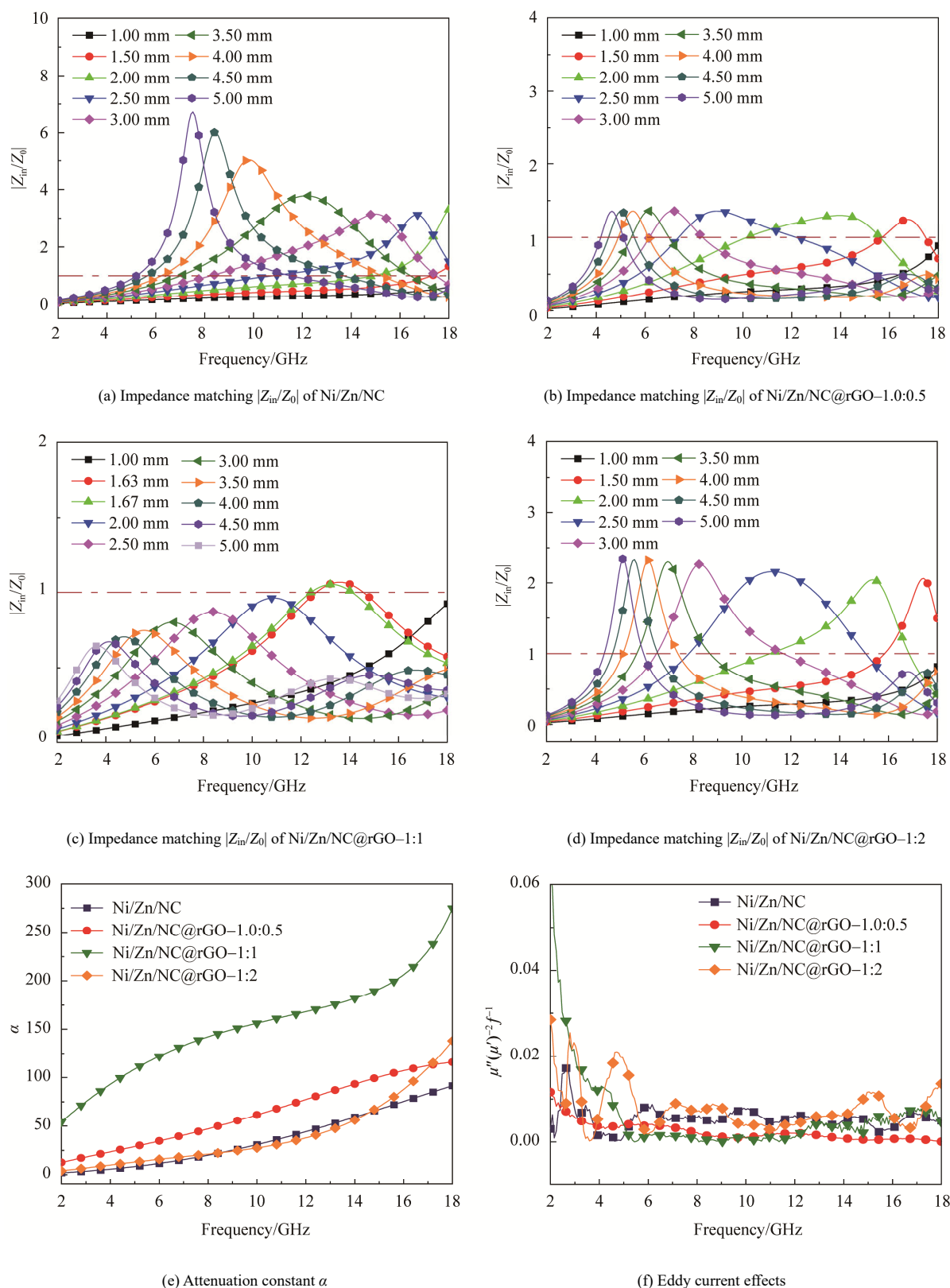


图 9 Ni/Zn/NC 及 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的 Cole-Cole 半圆

Fig. 9 Cole-Cole plots of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

图 10 Ni/Zn/NC 和 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的阻抗匹配 $|Z_{in}/Z_0|$ 、衰减常数 α 和涡流效应Fig. 10 Impedance matching $|Z_{in}/Z_0|$, attenuation constant α and eddy current effects for Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料可能的电磁波吸收机理图如图 11 所示。首先, Ni/Zn/NC 纳米复合材

料和 rGO 复合构筑的多孔结构为电磁波的多次反射和散射提供了更多的传输路径,有利于将电磁能转化

为其他形式的能量；其次，金属 Ni 在复合材料中提供磁损耗，高导电的 rGO 提供介电损耗，磁损耗和介电损耗的协同效应为纳米复合材料带来了良好的阻抗匹配，有助于更多的电磁波进入材料内部耗散；

此外，N 原子在碳骨架中形成晶格缺陷提供的偶极子极化和 rGO 与金属 Ni、金属 Ni 与 NC、NC 与 rGO 之间的界面极化等多重极化弛豫过程有利于电磁波的耗散，从而使提高了复合材料的电磁吸波性能。

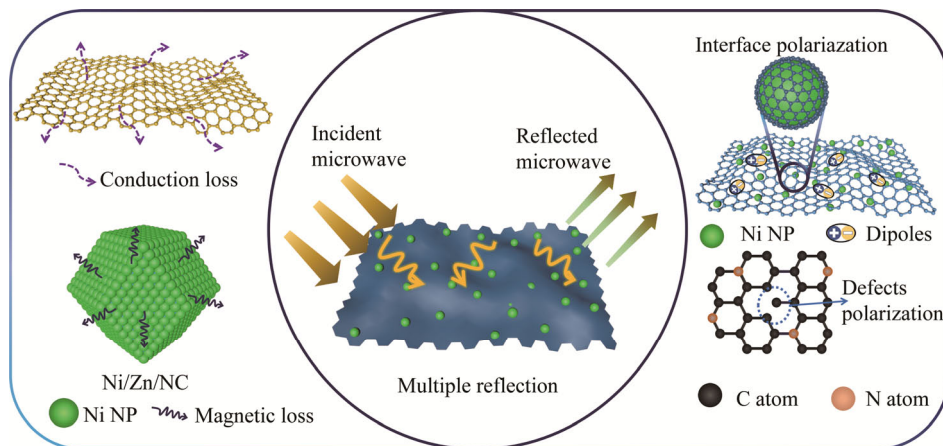


图 11 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的电磁波吸收机理

Fig. 11 Electromagnetic wave absorption mechanisms of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

2.4 电化学腐蚀性能分析

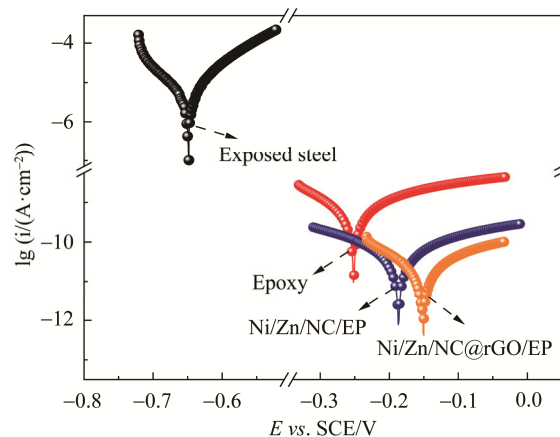
应用于海洋环境中的吸波材料不仅要具有优异的电磁波吸收性能，还要具有较强的耐腐蚀性能。动电位极化过程一般被认为是耐腐蚀性的有效评价手段，将裸露的碳钢、涂覆纯环氧树脂涂层的碳钢、掺杂 3% (质量分数) 的 Ni/Zn/NC 环氧涂层碳钢以及 3% 的 Ni/Zn/NC@rGO 环氧涂层碳钢浸泡在 3.5% 的 NaCl 溶液中 7 d，随后对样品进行动电位扫描。图 12 为不同样品涂层的 Tafel 极化曲线。涂层的腐蚀电流 (I_{corr}) 越低、腐蚀电位 (E_{corr}) 越高，涂层的防腐效率就会越高。由图 12 可以看出，相比于裸露的碳钢样品，涂覆纯环氧树脂、Ni/Zn/NC 环氧涂层碳钢以及 Ni/Zn/NC@rGO 环氧涂层的碳钢样品动电位极化曲线往正电位与低电流方向移动，表明碳钢表面涂覆涂层后都具备不同程度的防腐效果。进一步基于 Tafel 切线外延法^[64]计算得到 E_{corr} 与 I_{corr} ，根据式 (9) 得到极化电阻 $R_p(\Omega)$ ^[65]， I_{corr} 越小， R_p 越大，说明防腐性能越好，拟合及计算结果如表 1 所示。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) I_{\text{corr}}} \quad (9)$$

式中： R_p 为极化电阻； b_a 为阳极 Tafel 斜率； b_c 为阴极 Tafel 斜率。

表 1 为动电位极化测试的 Tafel 切线外延法得出的腐蚀参数。由表 1 可以看出，掺杂 Ni/Zn/NC 纳米复合材料之后环氧树脂涂层的 E_{corr} 值由 -0.246 V 增大到 -0.186 V，而 I_{corr} 值从 $3.809 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 降低至

$2.549 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ ，表明引入 Ni/Zn/NC 纳米复合材料的环氧树脂涂层能够有效抑制腐蚀性离子的渗透，而引入 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的环氧树脂涂层其 E_{corr} 值相较于 Ni/Zn/NC 纳米复合材料环氧树脂涂层逐渐趋于正值， I_{corr} 值也有所降低，通过式 (9) 计算可得到，Epoxy、Ni/Zn/NC/EP 和 Ni/Zn/NC@rGO/EP 的 R_p 值分别为 $5.885 \times 10^{-9} \Omega$ ， $8.461 \times 10^{-10} \Omega$ 和 $1.551 \times 10^{-11} \Omega$ ，证明掺杂 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的环氧树脂涂层能有效提高腐蚀电位，降低腐蚀电流，表现出最为优异的防腐性能。其原因为：Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料颗粒



i is current; E is potential.

图 12 裸钢及不同涂层样品的 Tafel 极化曲线

Fig. 12 Tafel polarization curve of exposed steel and different coating samples

填充了环氧树脂的微孔, 有效地将电解质进入涂层内部的通道隔绝, 有助于将涂层与电解质分离; 同时, 石墨烯特殊的片层结构易堆叠阻挡孔洞缺陷, 防止腐蚀介质通过孔洞进入材料内部, 且引起的“迷宫效应”^[31]能有效延长腐蚀介质的扩散途径, 从而延缓腐蚀^[66](图 13)。

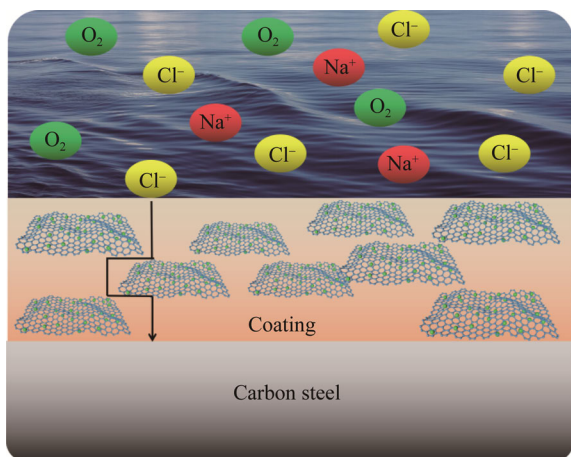


图 13 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的防腐蚀机理示意图
Fig. 13 Schematic of the corrosion protection mechanism of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites

表 1 动电位极化测试的 Tafel 切线外延法得出的腐蚀参数
Table 1 Tafel extrapolation results obtained from Tafel plots of potentiodynamic polarization curves

Samples	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	b_a	b_c	R_p/Ω
Exposed steel	-6.545	4.537×10^{-6}	14.908	16.583	7.513×10^{-5}
Epoxy	-0.246	3.809×10^{-10}	9.469	11.351	5.885×10^{-9}
Ni/Zn/NC/EP	-0.186	2.549×10^{-11}	9.841	10.029	8.461×10^{-10}
Ni/Zn/NC@rGO/EP	-0.149	1.437×10^{-11}	9.382	11.335	1.551×10^{-11}

E_{corr} is corrosion potential; I_{corr} is corrosion current; b_a is Tafel slope of anode; b_c is Tafel slope of cathode; R_p is polarization resistance.

3 结论

采用共沉淀法及热解工艺成功合成了一种 MOFs 衍生的 Ni/Zn/NC@rGO 复合纳米材料, 并将其用作防腐吸波材料。通过调节 Ni 源与 GO 的质量比, 有助于改善界面极化, 同时克服了导电过大的缺点, 可以获得多种损耗机制与良好的阻抗匹配, 优异的磁电协同效应使得 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料在匹配厚度为 1.63 mm 时, 其有效吸收带宽为 5.36 GHz, 当匹配厚度达到 1.67 mm 时, 其最低反射损耗为 -63.7 dB。此外, 掺杂 Ni/Zn/NC@rGO 纳米复合材料的涂层具有较高的 E_{corr} 值(-0.149 V)和较低的 I_{corr} 值($1.437\times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$), 相较于纯环氧涂层及掺杂 Ni/Zn/NC 纳米复合材料的涂层, 其特殊的石墨烯片层结构延长了腐蚀介质扩散路径, 有效提高了涂层的耐腐蚀性能。因此, Ni/Zn/NC@rGO 纳

米复合材料的研究为高效防腐吸波材料的开发提供参考, 在海洋环境的服役中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 王一帆, 朱琳, 韩露, 等. 电磁吸波材料的研究现状与发展趋势[J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 1-12.
WANG Yifan, ZHU Lin, HAN Lu, et al. Acta Mater Compos Sin, 2023, 40(1): 1-12.
- [2] 武志红, 蒙真真, 邓悦, 等. 分级多孔碳复合吸波材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1125-1134.
WU Zhihong, MENG Zhenzhen, DENG Yue, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1125-1134.
- [3] 张秀芝, 郑沛祺, 陶文宏, 等. 纳米吸波剂改性水泥基材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1363-1372.
ZHANG Xiuzhi, ZHENG Peiqi, TAO Wenhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1363-1372.
- [4] 武志红, 姚程, 蒙真真, 等. 生物质衍生碳基复合吸波材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(7): 2056-2066.
WU Zhihong, YAO Cheng, MENG Zhenzhen, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(7): 2056-2066.
- [5] WANG Y, GAO X, WU X M, et al. Facile design of 3D hierarchical NiFe₂O₄/N-GN/ZnO composite as a high performance electromagnetic wave absorber[J]. Chem Eng J, 2019, 375: 121942.
- [6] CAO Y H, ZHENG D J, LUO J S, et al. Enhanced corrosion protection by Al surface immobilization of *in situ* grown layered double hydroxide films co-intercalated with inhibitors and low surface energy species[J]. Corros Sci, 2020, 164: 108340.
- [7] HUANG X G, ZHANG J, LAI M, et al. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers[J]. J Alloys Compd, 2015, 627: 367-373.
- [8] CHEN J C, LEI W W, HUANG C, et al. Magneto-electric adjustable Co/C porous layer coated flaky carbonyl iron composites with bifunctions of anti-corrosion and microwave absorption[J]. J Alloys Compd, 2022, 927: 167104.
- [9] WANG Y C, WANG W L, SUN J, et al. Microwave-based preparation and characterization of Fe-cored carbon nanocapsules with novel stability and super electromagnetic wave absorption performance[J]. Carbon, 2018, 135: 1-11.
- [10] 刘琦, 代竟雄, 胡飞, 等. 三元复合材料 Fe@ (ZnO/C) 的制备和吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2211-2220.
LIU Qi, DAI Jingxiong, HU Fei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2211-2220.
- [11] LIANG L L, LIU Z, XIE L J, et al. Bamboo-like N-doped carbon tubes encapsulated CoNi nanospheres towards efficient and anticorrosive microwave absorbents[J]. Carbon, 2021, 171: 142-153.
- [12] LI S Z, MA L, LEI Z X, et al. Bifunctional two-dimensional nanocomposite for electromagnetic wave absorption and comprehensive anti-corrosion[J]. Carbon, 2022, 186: 520-529.
- [13] YE W C, FU J J, WANG Q, et al. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets[J]. J Magn Magn Mater, 2015, 395: 147-151.
- [14] XU X F, SHI S H, TANG Y L, et al. Growth of NiAl-layered double hydroxide on graphene toward excellent anticorrosive microwave absorption application[J]. Adv Sci, 2021, 8(5): 2002658.
- [15] CHEN T, QIU J H, ZHU K J, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of polyaniline-coated Fe₃O₄/reduced graphene

- oxide nanocomposites[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2014, 25(9): 3664–3673.
- [16] YANG Z H, ZHANG Y, LI M, et al. Surface architecture of Ni-based metal organic framework hollow spheres for adjustable microwave absorption[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2(12): 7888–7897.
- [17] YAN J, HUANG Y, YAN Y H, et al. High-performance electromagnetic wave absorbers based on two kinds of nickel-based MOF-derived Ni@C microspheres[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 40781–40792.
- [18] LÜ Y Y, WANG Y T, LI H L, et al. MOF-derived porous Co/C nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(24): 13604–13611.
- [19] WU F, WAN L Y, LI Q Y, et al. Ternary assembled MOF-derived composite: Anisotropic epitaxial growth and microwave absorption[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 236: 109839.
- [20] CHENG R R, WANG Y, DI X C, et al. Heterostructure design of MOFs derived Co₉S₈/FeCoS₂/C composite with efficient microwave absorption and waterproof functions[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 129: 15–26.
- [21] SHEN Z J, YANG H L, LIU C B, et al. Polymetallic MOF-derived corn-like composites for magnetic-dielectric balance to facilitate broadband electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 185: 464–476.
- [22] DENG Y Y, WU Y N, CHEN G Q, et al. Metal-organic framework membranes: recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 127004.
- [23] PAN K W, LENG T, SONG J, et al. Controlled reduction of graphene oxide laminate and its applications for ultra-wideband microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 160: 307–316.
- [24] ZHANG Y C, GAO S T, XING H L, et al. *In situ* carbon nanotubes encapsulated metal Nickel as high-performance microwave absorber from Ni-Zn Metal-Organic framework derivative[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 801: 609–618.
- [25] WANG Y Q, WANG H G, YE J H, et al. Magnetic CoFe alloy@C nanocomposites derived from ZnCo-MOF for electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123096.
- [26] FENG J, PU F Z, LI Z X, et al. Interfacial interactions and synergistic effect of CoNi nanocrystals and nitrogen-doped graphene in a composite microwave absorber[J]. *Carbon*, 2016, 104: 214–225.
- [27] YU Y, BEI H Z, WU L, et al. A facile dissolution-precipitation strategy for the preparation of PrGO-Ni@NC with enhanced electromagnetic wave adsorption at ultralow filler loading[J]. *Compos Commun*, 2023, 38: 101470.
- [28] MAO H N, WANG X G. Use of *in situ* polymerization in the preparation of graphene/polymer nanocomposites[J]. *N Carbon Mater*, 2020, 35(4): 336–343.
- [29] 周浪, 王涛. 石墨烯/功能聚合物复合材料[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(5): 997–1014.
ZHOU Lang, WANG Tao. *Acta Mater Compos Sin*, 2020, 37(5): 997–1014.
- [30] MA C C, WANG W, WANG Q, et al. Facile synthesis of BTA@NiCo₂O₄ hollow structure for excellent microwave absorption and anticorrosion performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 594: 604–620.
- [31] GE J W, CUI Y, LIU L, et al. The fabrication of FeMnO/RGO as anticorrosive microwave absorbent toward marine environment[J]. *Synth Met*, 2021, 282: 116933.
- [32] MENG R, ZHANG T L, LIU X, et al. Graphene oxide-assisted Co-sintering synthesis of carbon nanotubes with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Carbon*, 2021, 185: 186–197.
- [33] ZHAO H T, WANG Q J, MA H L, et al. Hollow spherical NiFe-MOF derivative and N-doped rGO composites towards the tunable wideband electromagnetic wave absorption: experimental and theoretical study[J]. *Carbon*, 2023, 201: 347–361.
- [34] LIU D W, DU Y C, XU P, et al. Rationally designed hierarchical N-doped carbon nanotubes wrapping waxberry-like Ni@C microspheres for efficient microwave absorption[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(8): 5086–5096.
- [35] LIU R T, LI T T, XU J, et al. Sandwich-structural Ni/Fe₃O₄/Ni/cellulose paper with a honeycomb surface for improved absorption performance of electromagnetic interference[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 260: 117840.
- [36] FENG W, WANG Y M, CHEN J C, et al. Metal organic framework-derived CoZn alloy/N-doped porous carbon nanocomposites: tunable surface area and electromagnetic wave absorption properties[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(1): 10–18.
- [37] ZHANG H X, JIA Z R, FENG A L, et al. *In situ* deposition of pitaya-like Fe₃O₄@C magnetic microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for electromagnetic wave absorber[J]. *Compos Part B Eng*, 2020, 199: 108261.
- [38] WU Q, WANG B L, FU Y G, et al. MOF-derived Co/CoO particles prepared by low temperature reduction for microwave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2021, 410: 128378.
- [39] LIANG J, CHEN J, SHEN H Q, et al. Hollow porous bowl-like nitrogen-doped cobalt/carbon nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(5): 1789–1798.
- [40] WANG S S, XU Y C, FU R R, et al. Rational construction of hierarchically porous Fe-co/N-doped carbon/rGO composites for broadband microwave absorption[J]. *Nanomicro Lett*, 2019, 11(1): 76.
- [41] LI G F, XIE G Q, GONG C, et al. Hydrogen-assisted synthesis of Ni-ZIF-derived nickel nanoparticle chains coated with nitrogen-doped graphitic carbon layers as efficient electrocatalysts for non-enzymatic glucose detection[J]. *Microchim Acta*, 2022, 189(2): 80.
- [42] WEN P, GONG P W, SUN J F, et al. Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(26): 13874–13883.
- [43] ZHOU Y, ZHOU W J, NI C H, et al. “Tree blossom” Ni/NC/C composites as high-efficiency microwave absorbents[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132621.
- [44] YANG Y N, XIA L, ZHANG T, et al. Fe₃O₄@LAS/RGO composites with a multiple transmission-absorption mechanism and enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Chem Eng J*, 2018, 352: 510–518.
- [45] CUI Y H, LIU Z H, LI X X, et al. MOF-derived yolk-shell Co@ZnO/Ni@NC nanocage: structure control and electromagnetic wave absorption performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 600: 99–110.
- [46] LI X H, SHU R W, WU Y, et al. Fabrication of Ni/ZnO/C hollow microspheres decorated graphene composites towards high-efficiency electromagnetic wave absorption in the Ku-band[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(17): 24372–24383.
- [47] CAI Z, MA Y F, ZHAO K, et al. Ti₃C₂T_x MXene/graphene

- oxide/Co₃O₄ nanorods aerogels with tunable and broadband electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2023, 462: 142042.
- [48] LIAO J, YE M Q, HAN A J, et al. Boosted electromagnetic wave absorption performance from multiple loss mechanisms in flower-like Cu₉S₅/RGO composites[J]. *Carbon*, 2021, 177: 115–127.
- [49] WEI B, ZHOU J T, YAO Z J, et al. Excellent microwave absorption property of nano-Ni coated hollow silicon carbide core-shell spheres[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 145261.
- [50] LIU P B, HUANG Y, YAN J, et al. Magnetic graphene@PANI@porous TiO₂ ternary composites for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(26): 6362–6370.
- [51] GUO Y, LIU H, WANG D D, et al. Engineering hierarchical heterostructure material based on metal–organic frameworks and cotton fiber for high-efficient microwave absorber[J]. *Nano Res*, 2022, 15(8): 6841–6850.
- [52] GAO X S, WANG X, CAI J N, et al. CNT cluster arrays grown on carbon fiber for excellent green EMI shielding and microwave absorbing[J]. *Carbon*, 2023, 211: 118083.
- [53] XIA L, ZHANG X Y, YANG Y N, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of laminated SiC_{NW}-C₇/lithium–aluminum–silicate (LAS) composites[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 748: 154–162.
- [54] WANG Y, WU X M, ZHANG W Z, et al. Fabrication of flower-like Ni_{0.5}Co_{0.5}(OH)₂@PANI and its enhanced microwave absorption performances[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 98: 59–63.
- [55] XU R X, XU D W, ZENG Z, et al. CoFe₂O₄/porous carbon nanosheet composites for broadband microwave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 130796.
- [56] LIU P B, ZHANG Y Q, YAN J, et al. Synthesis of lightweight N-doped graphene foams with open reticular structure for high-efficiency electromagnetic wave absorption[J]. *Chem Eng J*, 2019, 368: 285–298.
- [57] CUI Y H, WU F, WANG J Q, et al. Three dimensional porous MXene/CNTs microspheres: Preparation, characterization and microwave absorbing properties[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2021, 145: 106378.
- [58] XIONG J, XIANG Z, DENG B W, et al. Engineering compositions and hierarchical yolk–shell structures of NiCo/GC/NPC nanocomposites with excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145778.
- [59] WANG Y N, ZHOU Z L, CHEN M J, et al. From nanoscale to macroscale: engineering biomass derivatives with nitrogen doping for tailoring dielectric properties and electromagnetic absorption[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 439: 176–185.
- [60] LIU P B, GAO S, WANG Y, et al. Core–shell CoNi@Graphitic carbon decorated on B, N-codoped hollow carbon polyhedrons toward lightweight and high-efficiency microwave attenuation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(28): 25624–25635.
- [61] ZHAO X X, HUANG Y, YAN J, et al. Excellent electromagnetic wave absorption properties of the ternary composite ZnFe₂O₄@PANI-rGO optimized by introducing covalent bonds[J]. *Compos Sci Technol*, 2021, 210: 108801.
- [62] LIU D W, DU Y C, WANG F Y, et al. MOFs-derived multi-chamber carbon microspheres with enhanced microwave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 157: 478–485.
- [63] WANG Y, DI X C, LU Z, et al. Rational construction of hierarchical Co@C@NPC nanocomposites derived from bimetallic hybrid ZIFs/biomass for boosting the microwave absorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 589: 462–471.
- [64] FAN Y, HE Y, LUO P Y, et al. Pulse Current electrodeposition and properties of Ni–W–GO composite coatings[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 163(3): D68–D73.
- [65] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, et al. Graphene: corrosion-inhibiting coating[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1102–1108.
- [66] ZHANG F, CUI W, WANG B B, et al. Morphology-control synthesis of polyaniline decorative porous carbon with remarkable electromagnetic wave absorption capabilities[J]. *Compos Part B Eng*, 2020, 204: 108491.

Preparation of Multifunctional Ni/Zn/NC@rGO Nanocomposites and Study on Their Anticorrosive and Electromagnetic Wave Absorption Performance

LI Ying^{1,2}, LIU Jiaxin¹, WANG Sijia¹, DONG Chunlei¹, CHEN Zhichun^{3,4}, ZHANG Peng^{1,2}, LEI Dongyi^{1,2}, WANG Wenjia¹, GENG Guoying¹, WANG Kexin¹

(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China;

2. Engineering Research Center of Concrete Technology under Marine Environment, Ministry of Education, Qingdao 266520, Shandong, China; 3. Technical Supervision and Research Center of the Building Materials Industry, Beijing 100024, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, 211189, China)

Extended Abstract

Introduction The rapid development of radar and radio communication technology plays a critical role in enhancing the competitiveness of national defense, while subsequent electromagnetic interference seriously threatens the stealth and information security of military equipment. Consequently, electromagnetic wave absorption (EWA) materials that can eliminate or reduce electromagnetic waves by converting electromagnetic energy into thermal energy or other energy through their own electromagnetic loss mechanism have attracted much attention. Nevertheless, the development of EWA materials is still a challenge to simultaneously satisfy efficient microwave absorption and excellent anticorrosive performance in the case of the complex and changeable marine military environment. Reduced graphene oxide (rGO) with a unique sheet structure, a great chemical stability and a high electrical conductivity can extend the diffusion path of corrosive media and provide conductive loss, which is an excellent candidate for anticorrosion and wave absorption material. To improve the environmental adaptability of EWA materials for practical applications,

constructing nanocomposites *via* combining rGO and MOFs derivatives is an effective strategy to achieve significant EWA and anticorrosion properties. In this paper, metal nanoparticle uniformly loaded carbon skeleton–rGO composites were prepared with MOFs as precursors to improve the impedance matching and EWA performance *via* utilizing the synergistic effect of magnetic nanoparticles and dielectric rGO. In addition, a theoretical and experimental reference for the development of new multifunctional materials with a high-efficiency electromagnetic wave absorption and an anticorrosion performance was also provided.

Methods For the preparation of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites, graphene oxide (GO) was prepared by a modified Hummer method. Also, white ZIF-8 precursor powder was obtained *via* dissolving zinc nitrate in 2-methylimidazole solution in methanol system. Meanwhile, nickel nitrate was dissolved into ZIF-8 precursor powder, and GO with different mass ratios of nickel nitrate was added. Finally, the obtained powder was treated at a high temperature to obtain Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites. The composition of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites was determined by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The magnetic properties of the composites were measured *via* hysteresis curves. The microstructures of the nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electromagnetic parameters of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites were examined by a vector network analyzer. The dynamic potential polarization of bare carbon steel, carbon steel coated with pure epoxy resin coating, carbon steel coated with 3% (in mass fraction) doped Ni/Zn/NC epoxy resin (Ni/Zn/NC/EP), and carbon steel coated with 3% doped Ni/Zn/NC@rGO epoxy resin (Ni/Zn/NC@rGO/EP) were analyzed by an electrochemical workstation for three times to ensure the accuracy of the results.

Results and discussion The XRD patterns of Ni/Zn/NC and Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites show a crystalline facet C(002) of rGO as well as crystalline facets (111), (200) and (220) of Ni metal, indicating that Ni^{2+} is reduced to magnetic Ni monomers at a high temperature. The XPS spectra show that the Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites consist of elements C, N, Ni, O and Zn. Ni/Zn/NC@rGO–1:1 nanocomposite has the maximum degree of graphitization and more structural integrity, possibly due to the promotion of wave absorption and anticorrosion properties. Besides, the SEM and TEM images of Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites reveal that the nanocomposites have a large number of pore structures, which allow electromagnetic waves to be dissipated through multiple reflection and scattering. Furthermore, Ni nanoparticles are uniformly dispersed on rGO nanosheets, and the multiple interfaces formed lead to the polarization relaxation phenomenon, which is beneficial for the attenuation of electromagnetic waves through polarization loss.

Ni/Zn/NC@rGO–1:1 nanocomposite has the maximum electromagnetic wave storage and attenuation capabilities, which can be attributed to that the interface polarization induced by the rGO multilayer structure and the uniformly dispersed Ni nanoparticles and the rGO sheets, as well as the dipole polarization originated from the defects created by N atoms doping during the pyrolysis process. Moreover, the imaginary part of the complex permittivity of Ni/Zn/NC@rGO–1:1 shows slight fluctuations, indicating that the existence of multiple polarization relaxation processes, which is also confirmed by the Cole–Cole semicircle plots. As a result, Ni/Zn/NC@rGO–1:1 exhibits the optimum EMA performance. The minimum reflection loss value ($\text{RL}_{\min}$) is -63.70 dB with a matching thickness of 1.67 mm, and the effective absorption bandwidth ($\text{RL} < -10$ dB) reaches 5.36 GHz at the thickness of 1.63 mm. The synergistic benefits of magnetic nanoparticles and dielectric rGO optimize the impedance matching characteristics of Ni/Zn/NC@rGO–1:1 sample, while the porous structure and abundant interface polarization effectively improve the attenuation constant of the sample.

Compared with carbon steel of other coating samples, Ni/Zn/NC@rGO/EP coating sample possesses a higher corrosion potential and a lower corrosion current, thus showing the most excellent anticorrosion performance. Ni/Zn/NC@rGO nanoparticles fill the micropores of the epoxy resin, which can effectively inhibit the infiltration of corrosive ions. In addition, the unique sheet structure of graphene is also easy to stack and thereby extend the diffusion pathway of corrosive media to achieve the purpose of improving the anticorrosion performance.

Conclusions Ni/Zn/NC@rGO nanocomposites derived from MOF were synthesized *via* co-precipitation and pyrolysis processes. The outstanding impedance matching and microwave attenuation ability was realized *via* adjusting the mass ratios between the Ni source and GO. At a mass ratio of 1:1, the effective absorption bandwidth and the $\text{RL}_{\min}$ values were 5.36 GHz and -63.70 dB with the thicknesses of 1.63 mm and 1.67 mm, respectively, which could be attributed to that the porous structure provide transmission paths for multiple reflections and scattering of electromagnetic waves, as well as multiple interfaces bring more polarization loss. In particular, the graphene layer structure also extended the diffusion path of the corrosive medium, resulting in a higher corrosion potential and a lower corrosion current in Ni/Zn/NC@rGO-doped nanocomposite coatings. This study provides a reference for the development of efficient anticorrosion and EWA materials, which could have a promising application in the field of marine environment.

Keywords electromagnetic wave absorption; graphene; metal–organic framework; magnetic–electric synergy; anticorrosion