

四氧化三铁原位修饰石墨烯复合材料的理化性能调控及应用

葛虎^{*#}, 杨致远, 康子豪, 高青焕, 王世畅

合肥大学能源材料与化工学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2024年3月8日; 录用日期: 2024年5月6日; 发布日期: 2024年5月14日

摘要

在复杂电磁干扰环境中提供增强的电化学储能性能对于稳定高效的集成电路和系统具有重要的研究意义。通过激光诱导石墨烯(LIG)技术在含碳聚合物上的二次扫描制备了四氧化三铁原位修饰多孔石墨烯复合材料(LIG/Fe₃O₄)。控制FeCl₃溶液的浓度可以显著影响Fe₃O₄纳米颗粒的数量和尺寸, 因此可以有效调控复合材料的理化性能。此外, 对不同浓度合成的LIG/Fe₃O₄材料进行了形貌结构和理化性质分析, 结果表明, 当FeCl₃浓度为0.6 mol/L时, 复合材料的电化学和储能性能最佳, 在1 mv·s⁻¹扫速下表现出较高的面积电容(617.5 mF/cm²), 约为LIG的10倍。LIG/Fe₃O₄还具有21.2 emu/g的最高饱和磁化强度和1132.2 S/m的出色电导率, 因此可以扩展到2.6~8.2 GHz的电磁屏蔽应用。

关键词

激光诱导石墨烯, 四氧化三铁原位修饰, 理化性能, 超级电容器, 电磁干扰

Regulating the Electrochemical Performance of *In-Situ* Modification Graphene Composite Materials with Fe₃O₄ and Applications

Hu Ge^{*#}, Zhiyuan Yang, Zihao Kang, Qinghuan Gao, Shichang Wang

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Hefei University, Hefei Anhui

Received: Mar. 8th, 2024; accepted: May 6th, 2024; published: May 14th, 2024

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 葛虎, 杨致远, 康子豪, 高青焕, 王世畅. 四氧化三铁原位修饰石墨烯复合材料的理化性能调控及应用[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(3): 157-167. DOI: 10.12677/hjct.2024.143018

Abstract

Enhancing electrochemical energy storage performance in complex electromagnetic interference environments holds significant research importance for stable and efficient integrated circuits and systems. In this study, Fe_3O_4 In-situ modified porous graphene composites were prepared by double laser-induced pyrolysis of graphene on carbon-containing polymer. Controlling the concentration of FeCl_3 can significantly affect the quantity and size of Fe_3O_4 nanoparticles, so the physicochemical properties of the composite can be effectively regulated. Furthermore, morphological structure and physicochemical property analyses were conducted on LIG/ Fe_3O_4 materials synthesized with different concentrations. The results indicate that composite material exhibited optimal electrochemical and energy storage performance when FeCl_3 concentration was 0.6 mol/L, demonstrating a high specific capacitance (617.5 mF/cm^2) at a scan rate of $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, approximately 10 times that of LIG. The LIG/ Fe_3O_4 composite also displayed a remarkable maximum saturation magnetization of 21.2 emu/g and outstanding electrical conductivity of 1132.2 S/m , enabling its application for electromagnetic shielding in the frequency range of $2.6\sim 8.2 \text{ GHz}$.

Keywords

Laser-Induced Graphene, Fe_3O_4 In-Situ Modification, Physicochemical Properties, Supercapacitors, Electromagnetic Interference

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

储能电子器件的普及与发展带来了新的问题和挑战[1] [2] [3], 其中超级电容器(SCs)作为一种新型储能装置, 能提供瞬时高功率输出, 具有更短的充电时间和更长的循环寿命, 在集成电子系统和微型电子储能设备等领域发挥重要作用[4]。然而, 邻近的微波电路或射频电路产生的电磁干扰(EMI), 会引起电磁信息泄漏, 导致电子器件和系统的故障[5]。长期暴露在电磁辐射污染环境还会对人体健康产生一定的危害, 包括各种癌症、阿尔茨海默氏症和严重的心理问题[6]。因此, 集成微型 SCs 和 EMI 屏蔽功能一体化设计可以有效减少集成电路与系统中储能设备运行产生的电磁干扰问题, 对于节省整个系统的空间, 提高空间利用率和封装密度具有重要意义。

新型碳材料, 尤其是石墨烯材料, 具有较高的理论电导率(106 S/m)和较大的比表面积($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), 是应用于 SCs 和 EMI 屏蔽领域的有力候选者[7] [8] [9]。例如: 使用造孔技术合成具有纳米尺寸孔洞的多孔石墨烯具有更多的电学活性位点和开放的多孔结构, 因此可用于 SCs 电极材料[10]。无独有偶, 使用冷冻干燥和化学还原的方法合成了一系列还原氧化石墨烯多孔气凝胶, 其三维多孔结构和优良的导电骨架使得材料在 X 波段的电磁屏蔽效能超过了 20 dB , 表明了 99% 的屏蔽效率[11], 证明了三维多孔石墨烯在 SCs 和 EMI 领域的潜力。然而, 当前石墨烯的合成方法通常需要高温处理, 或者多步化学合成路线和后处理工艺[12] [13] [14], 并且石墨烯容易发生聚集和堆叠, 导致不稳定的界面以及恶化的理化性能。

此外, 快速发展的精密电子设备对石墨烯的理化性能提出了更高的要求, 值得注意的是, 将 Fe_3O_4 与石墨烯复合是提高石墨烯理化性能的有效策略, Fe_3O_4 具有多变的表面性质, 八面体位置(B 位)的 Fe^{2+}

和 Fe^{3+} 中心之间的电子跳跃使 Fe_3O_4 具有不同的价态[15], 因此, Fe_3O_4 表现出良好的电化学性能, 是提供电容的理想材料。不仅如此, Fe_3O_4 独特的磁性还可以实现介电损耗和磁损耗的协同[16], 有利于电磁波的吸收和耗散。

通过激光诱导石墨烯(LIG)的二次扫描合成了 LIG/ Fe_3O_4 复合材料, 实现了 Fe_3O_4 在三维多孔石墨烯体相内的原位生长和均匀掺杂。激光在含碳基底上的快速光热效应导致石墨烯的连续生长, 有效解决了石墨烯粉体团聚的问题, 同时制备过程不涉及多步化学合成路线和后处理工艺, 因此展示出低成本和快速生产的优势。重要的是, LIG/ Fe_3O_4 复合材料在双电层电容和赝电容的结合以及介电损耗和磁损耗的协同下, 可以面向超级电容器和电磁干扰屏蔽在内的多种应用, 有利于集成 SCs 和 EMI 屏蔽功能一体化设计。

2. 实验

2.1. 实验材料及方法

使用商用聚酰亚胺(PI)薄膜(厚度 200 μm)为 LIG 制备的前驱体, 室温下, 利用激光(Morn Laser, CO_2 激光, 10.6 μm 波长)直接作用于 PI 薄膜以制备石墨烯。首次扫描设置激光功率为 4.8 W, 扫描速度 150 mm/s, 描线间距 0.125 mm, 扫描方式水平双向, 激光光斑大小约为 60 μm 。然后将 100 μl 浓度分别为 0.3、0.6 和 0.9 mol/L 的 FeCl_3 溶液滴加在面积为 10 mm \times 10 mm 的 LIG 表面, 当 FeCl_3 溶液被 LIG 充分浸润后, 在 60 $^\circ$ 烘箱中干燥 5 min。随后进行二次激光加工。二次激光扫描使用的激光参数为: 激光功 3.6 W、扫描速度 150 mm/s、扫描线间距 0.125 mm, 扫描方式垂直双向, 所得样品分别命名为 LIG/ Fe_3O_4 -X, X 分别对应于 FeCl_3 溶液的浓度 0.3、0.6 和 0.9 mol/L, 例如, 滴加 100 μl 0.3 mol/L 的 FeCl_3 溶液按上述步骤制备的样品为 LIG/ Fe_3O_4 -0.3, 样品制备完成后用去离子水冲洗样品, 避免表面化合物的残留。

2.2. 结构表征与测试

使用 Gemini SEM 500 型扫描电子显微镜(SEM)表征 LIG 和 Fe_3O_4 的形貌, 在拍摄扫描的同时用 x 射线能谱元素像分析技术(EDS mapping)观察样品的元素分布特征。使用 JEM-2100 F 型透射电子显微镜(TEM)对 LIG 材料和 Fe_3O_4 进行纳米结构观测, 用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征 Fe_3O_4 的晶体结构。LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 的结晶性通过 XRD(Cu $K\alpha$ 辐射的 X 射线衍射)进行表征。通过拉曼(Raman)光谱(532 nm 激光)来表征石墨烯和 Fe_3O_4 。X 射线光电子能谱(Thermo ESCALAB 250Xi)对样品进行元素分析。使用四探针测量仪(ST2258C, 苏州晶格电子有限公司)测试材料的电导率和面电阻。采用循环伏安法(CV)、恒流充放电法(GCD)和电化学阻抗法(EIS)对其电化学性能进行了表征。在 1 M Na_2SO_4 的三电极体系中, 以 Pt 线为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 研究了 LIG/ Fe_3O_4 电极的电化学性能。使用矢量网络分析仪在室温下用波导法测试样品的散射参数(S_{11} 和 S_{21}), 在测试之前, 先对 VNA 设备进行校准, 并通过以下公式[17] 计算电磁屏蔽效能。

$$R = |S_{11}|^2 \quad (1)$$

$$T = |S_{21}|^2 \quad (2)$$

$$A = 1 - R - T \quad (3)$$

$$\text{SE}_A = -10 \lg(T/(1-R)) \quad (4)$$

$$\text{SE}_R = -10 \lg(1-R) \quad (5)$$

$$\text{SE}_T = \text{SE}_A + \text{SE}_R \quad (6)$$

其中, R 、 T 和 A 分别代表反射系数、透射系数和吸收系数, 而 SE_T , SE_A , SE_R 则代表总屏蔽效能, 吸收效能和反射效能。

3. 结果与讨论

LIG/Fe₃O₄ 的制备过程如图 1(a)所示, 激光作用于含碳聚合物(PI)后快速向石墨烯转变。随后, 在石墨烯表面滴加一定量的 FeCl₃ 溶液, 待 FeCl₃ 溶液干燥后再次使用 CO₂ 激光扫描可实现 Fe₃O₄ 颗粒在石墨烯内部的原位生长和均匀分散, Fe₃O₄ 纳米颗粒在 LIG 体相内的均匀掺杂为石墨烯提供出色的理化性能。如图 1(b)所示, LIG/Fe₃O⁺ 复合材料和电解液的大面积接触有效提高了双电层电容(EDLC), 而 Fe₃O₄ 通过表面和近表面的快速、可逆的氧化还原反应或化学吸附/解吸反应产生赝电容(PC)。此外, 由于复合薄膜具有良好的导电性和磁性, 有利于介电损耗和磁损耗, 因此获得了高效的电磁屏蔽性能。

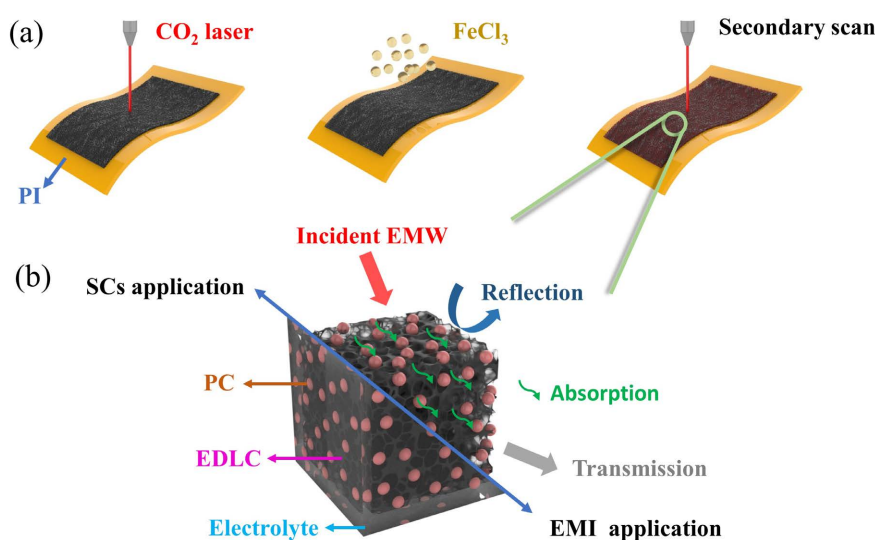


Figure 1. (a) Preparation of LIG/Fe₃O₄ film. (b) SCs and EMI shielding mechanism of LIG/Fe₃O₄ composites

图 1. (a) LIG/Fe₃O₄ 薄膜的制备过程。 (b) LIG/Fe₃O₄ 复合材料的 SCs 和 EMI 屏蔽机理

3.1. LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 的形貌和结构

激光作用于聚合物时经历了局部的瞬时高温高压以及无退火快速冷却的过程, 因此 PI 前驱体聚合物在没有催化剂的情况下即可由 SP³ 碳原子转向 SP² 碳原子[18]。图 2(a)是激光首次扫描获得的石墨烯 SEM 图像, 可见其表面片状三维互联结构和大孔结构, 图 2(b)是对 LIG 进一步放大后的图像, 可观察到许多介孔和微孔结构, 这主要是由于 LIG 产生的过程伴随着气体的快速释放所导致[19]。图 2(c)则是首次扫描得到的 LIG 的截面 SEM, 其厚度约为 25 μm, 并且可以清楚的观察到 LIG 侧面复杂的多孔结构。得益于 LIG 的三维多孔结构, FeCl₃ 溶液能够进入石墨烯材料内部从而使得 Fe³⁺能均匀地分布到整个 LIG。图 2(d)~(f)分别是 LIG/Fe₃O₄-0.3, LIG/Fe₃O₄-0.6, LIG/Fe₃O₄-0.9 的 SEM 图像, 可见石墨烯孔内均匀负载了圆形的 Fe₃O₄ 纳米颗粒, 说明 FeCl₃ 溶液确实进入到石墨烯孔内。并且随着 FeCl₃ 溶液浓度的增加, Fe₃O₄ 纳米颗粒的数量也在逐渐增加。值得注意的是, 随着 FeCl₃ 溶液浓度的增加, Fe₃O₄ 纳米颗粒的尺寸发生了明显的变化, LIG/Fe₃O₄-0.9 中的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的尺寸明显大于 LIG/Fe₃O₄-0.3 和 LIG/Fe₃O₄-0.6, 这可能是由于石墨烯孔内 Fe³⁺离子浓度过高导致 Fe₃O₄ 纳米颗粒发生增长和聚集。图 2(g)是碳壁上的元素分布特征图, 表明碳、氧、氮和铁元素在 LIG/Fe₃O₄ 复合材料中均匀分布, 证明了 Fe₃O₄ 纳米颗粒很好地沉积

在LIG骨架上。LIG/Fe₃O₄-0.6的TEM和HRTEM别如图2(h)和图2(i)所示,TEM图像显示出LIG/Fe₃O₄纳米粒子的均匀分布,包埋在LIG薄片,粒径呈正态分布。从LIG的高分辨率TEM图像中,我们可以观察到约为0.25 nm的晶格间距,对应于Fe₃O₄的(311)面,此外,还能观察到约为0.34 nm的晶格间距,对应于石墨烯(002)面,表明Fe₃O₄纳米颗粒有效负载在石墨烯上。

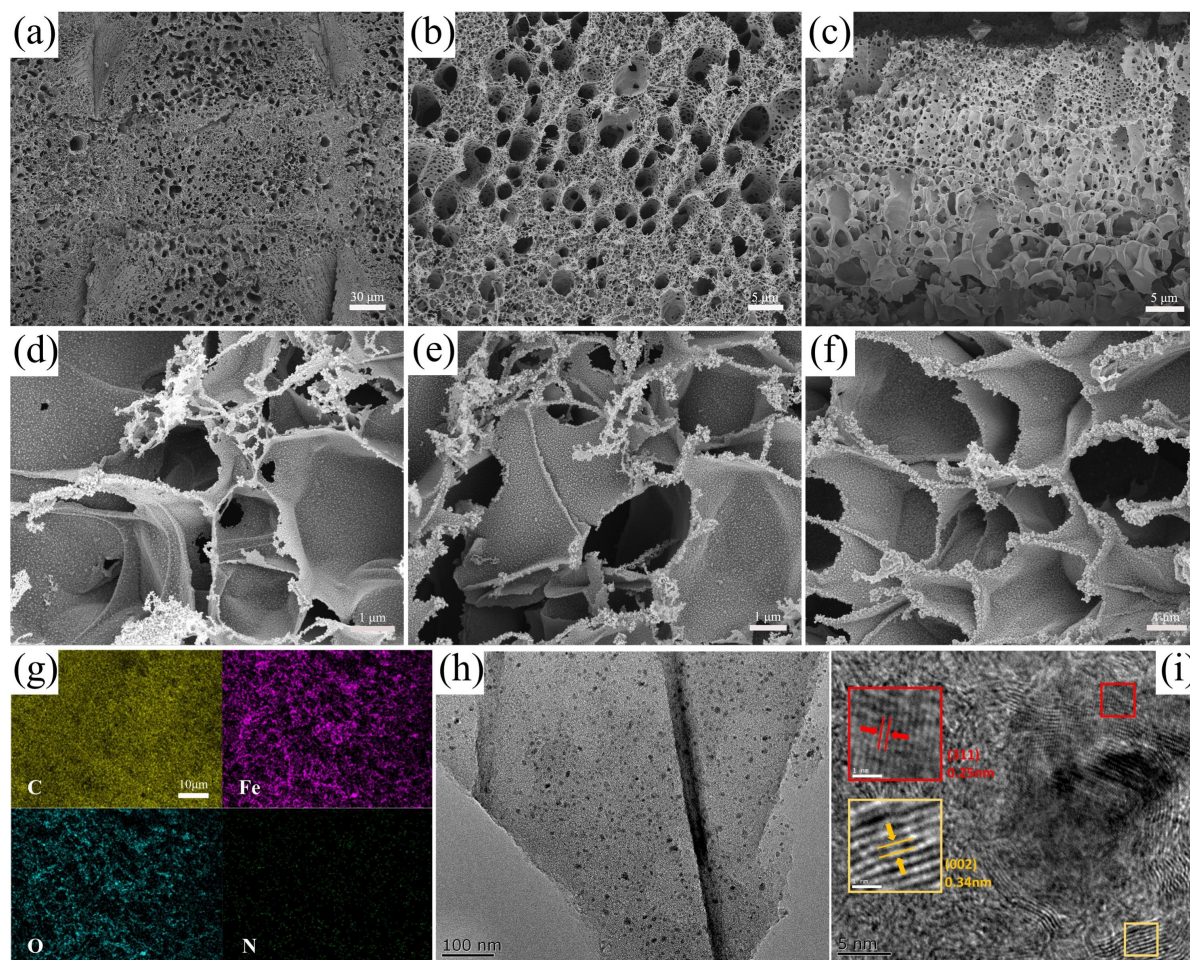


Figure 2. (a) SEM images of LIG (b) Mesoporous and microporous structures of LIG. (c) LIG cross-section SEM (d)~(f) SEM images of LIG/Fe₃O₄-0.3, LIG/Fe₃O₄-0.6, LIG/Fe₃O₄-0.9, respectively (g) EDS mapping images of LIG/Fe₃O₄-0.6 (h) TEM images of LIG/Fe₃O₄-0.6 (i) HRTEM images of LIG/Fe₃O₄-0.6

图 2. (a) LIG 的 SEM 图像。(b) LIG 中孔和介孔结构。(c) LIG 的侧面 SEM 图像。(d)~(f) LIG/Fe₃O₄-0.3, LIG/Fe₃O₄-0.6, LIG/Fe₃O₄-0.9 的 SEM 图像。(g) LIG/Fe₃O₄-0.6 的元素映射分布。(h) LIG/Fe₃O₄-0.6 的 TEM。(i) LIG/Fe₃O₄-0.6 的 HRTEM

图 3(a)显示了不同 FeCl₃ 浓度合成的 LIG/Fe₃O₄ 拉曼光谱图,可以清楚的看到 672.5 cm⁻¹ 处的特征峰对应 Fe₃O₄ 晶体中 A_{1g} 的振动模式[12]。同时,拉曼光谱显示出了石墨烯的三个特征,即位于 1347 cm⁻¹ 处的 D 峰,表示碳原子晶格缺陷,位于 1581 cm⁻¹ 处的 G 峰,对应于 sp² 杂化的碳结构,位于 2696 cm⁻¹ 处的 2D 峰则源自双声子共振二阶拉曼峰[20]。此外,XRD 图谱进一步揭示了 LIG/Fe₃O₄ 的晶体结构,如图 3(b)所示,在 2θ = 22.40° 和 2θ = 42° 处的两个强宽峰代表石墨烯的(002)和(100)晶面(JCPDS 75-1621) [21],表明其高度的石墨化程度,并且复合材料在 18.5、30.2、35.7、37.3、43.4、53.5、56.8、62.9、71、74.3 和 78.7 处的衍射峰分别为面心立方磁铁矿 Fe₃O₄(JCPDS 19-0629) [22]的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620)、(533)和(622)面,这与 HRTEM 分析的部分晶面间距相吻合。进一步

证明了 Fe_3O_4 的有效负载, 值得注意的是, 随着 FeCl_3 浓度的增加, $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 Fe_3O_4 特征峰强度也在不断增加, 说明 Fe_3O_4 含量的增加。

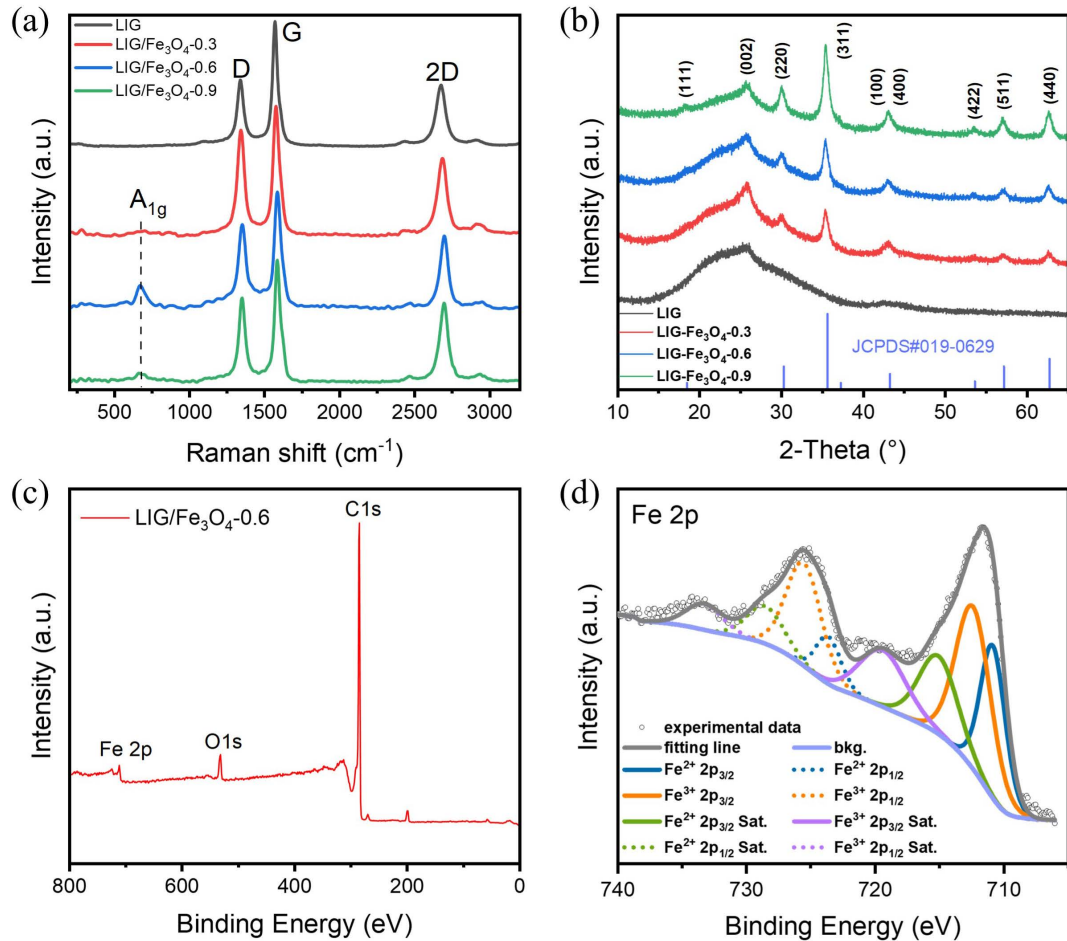


Figure 3. (a) Raman spectra of LIG and $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites. (b) XRD of LIG and $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites. (c) Full XPS spectrum of $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6$. (d) Fe 2p characteristic spectrum of $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6$

图 3. (a) LIG 和 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的拉曼光谱。(b) LIG 和 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 XRD。(c) $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6$ 的 XPS 全谱。(d) $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6$ 的 Fe 2p 特征谱

$\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4-0.6$ 复合材料的 XPS 全光谱如图 3(c)所示。可以明显看出复合材料主要由 Fe、O 和 C 组成, 图中无其他元素, 这表明合成的产物纯度较高。对于图 3(d)中的 Fe 2p 谱, 在 725.6 和 711.5 eV 处有两个明显的峰, 分别属于 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$, 两个拟合峰的面积比值计算为 1.97:1, 接近 2:1。

3.2. LIG 和 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的电化学性能和储能应用

$\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的电化学性能是通过循环伏安法(CV)和恒流充放电法(GCD)测试的, 以 1 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液, 在常规的三电极系统下进行。图 4(a)为 LIG 和不同浓度 FeCl_3 合成的 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料在 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线。LIG 的 CV 曲线呈矩形, 表明双电层电容器(EDLC)的贡献占主导地位, 而少量的 N 掺杂和 O 掺杂对于 LIG 的法拉第赝电容贡献较弱。与此同时, $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 CV 曲线呈现出规则的矩形形状, 曲线的积分面积比纯 LIG 大, 这是由于 $\text{LIG}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料

同时拥有大比表面积带来的 EDLC 贡献和 Fe_3O_4 带来的赝电容贡献, 其中 Fe_3O_4 的赝电容特性源于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在 Na_2SO_4 电解质中的氧化还原反应。对表现较好的 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 进行了不同扫描速率($5\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的 CV 曲线如图 4(b)所示。随着扫描速率的增大, 电流响应也相应增大, 即使在 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高扫描速率下, 其 CV 曲线也保持较好的近似矩形的形状。而在 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, CV 曲线逐渐偏离矩形, 表明离子与电极之间的有效相互作用大大降低。LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在 1 mA 电流下的恒流充放电曲线如图 4(c)所示, 其曲线可近似视为等腰三角形, 并且没有明显的电压下降, 表明 LIG/ Fe_3O_4 基超级电容器的可逆行为和优越的库仑效率。图 4(d)对 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 测试了不同电流密度下的 GCD 曲线。随着电流密度的增加, 等腰三角形的面积越小, 这是由于在高扫描速率下, LIG/ Fe_3O_4 复合材料的离子在电极材料中的扩散受到限制, 因此活性物质不能在较短的时间内完全参与反应, 从而影响充放电过程。复合材料的面电容(C)的计算公式[23]如下:

$$C = i\Delta t / S\Delta V \quad (7)$$

式中, i 为电流密度, Δt 为放电过程的时间, S 为活性物质的面积, ΔV 为电压区间。通过计算可得 LIG 的电容仅为 $58.7\text{ mF}/\text{cm}^2$, 而 LIG/ Fe_3O_4 -0.3、LIG/ Fe_3O_4 -0.6 和 LIG/ Fe_3O_4 -0.9 的电容均有所提高, 分别为 $344.8\text{ mF}/\text{cm}^2$, $617.5\text{ mF}/\text{cm}^2$, $441.3\text{ mF}/\text{cm}^2$ 。其中 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 的电容最大, 相比 LIG 的电容提升了 10 倍以上。而更高 FeCl_3 浓度合成的 LIG/ Fe_3O_4 -0.9 电容有所下降, 结合 SEM 的结果可以推测, 由于 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 中的 Fe_3O_4 纳米颗粒已经饱和, LIG/ Fe_3O_4 -0.9 的 Fe_3O_4 纳米颗粒过多且尺寸颗粒较大, 占据了较大的空间, 降低了活性组分的有效利用。图 4(e)对比了 LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在不同电流密度下的电容, 可见 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 在不同电流密度下的电容量均大于其他样品。综上, Fe_3O_4 纳米颗粒在 LIG 上的适量负载更容易获得电化学性能优异的超级电容器电极材料。

图 4(f)利用电化学阻抗谱(EIS)进一步研究了 LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 电极材料的电化学行为和电荷转移动力学。所有样品的 EIS 图由高频处的小半圆和低频处的斜线两个部分组成, 对应电活性物质的扩散过程。图中 LIG/ Fe_3O_4 -0.3、LIG/ Fe_3O_4 -0.6 和 LIG/ Fe_3O_4 -0.9 半圆的半径均小于 LIG, 表明 Fe_3O_4 纳米颗粒的掺杂可以有效降低材料的电荷转移电阻(R_{ct}), 并且 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 的 R_{ct} 值明显低于 LIG/ Fe_3O_4 -0.3。然而, LIG/ Fe_3O_4 -0.9 的 R_{ct} 值却高于 LIG/ Fe_3O_4 -0.6, 说明过量掺杂的 Fe_3O_4 纳米颗粒会导致复合材料电荷转移电阻的增加。此外, LIG/ Fe_3O_4 -0.9 的 EIS 图在低频处的斜线与 y 轴的偏差最大, 证实了 LIG 中过量的 Fe_3O_4 纳米颗粒不利于电活性物质的扩散和离子在电极表面的吸附。

如图 4(g)还展示了 LIG/ Fe_3O_4 基超级电容良好的机械柔韧性和使用灵活性, 我们对 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 在不同弯曲程度(0° 至 180°)下进行了 $5\text{ mV}/\text{s}$ 扫速的 CV 测试, 如图 4(h)。在下 0° , 90° 和 180° 三个不同程度的弯曲下, 其 CV 曲线围成的面积变化不大, 说明电容的有效保留。此外, 还测试了 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 复合材料在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 反复弯曲循环 1000 次的 CV 曲线, 如图 4(i)所示, 图中大部分 CV 曲线重叠, 电容保持良好, 表明了 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在柔性电极领域的显著优势。

3.3. LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 的电磁干扰屏蔽性能

除了良好的电化学性能和储能应用外, LIG/ Fe_3O_4 复合材料还具有突出的物理性能, 可以扩展到电磁屏蔽领域的应用。材料的导电性和磁性与其电磁屏蔽性能密切相关[20], 图 5(a)和图 5(b)对比了不同浓度掺杂的 LIG/ Fe_3O_4 复合材料的方片电阻和电导率, LIG 的方阻为 $51\ \Omega/\text{sq}$, 电导率为 $784.6\text{ S}/\text{m}$, 随着 FeCl_3 浓度的增加, LIG/ Fe_3O_4 -0.3 和 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 复合材料的方阻分别降低至 $40.7\ \Omega/\text{sq}$ 和 $29.5\ \Omega/\text{sq}$, 而电导率则相应增加到 $876.8\text{ S}/\text{m}$ 和 $1132.2\text{ S}/\text{m}$, LIG/ Fe_3O_4 -0.9 的导电性能则有所降低, 相比较 LIG/ Fe_3O_4 -0.6 有减小的趋势, 方阻增至 $30.8\ \Omega/\text{sq}$, 电导率下降至 $929.4\text{ S}/\text{m}$, 这可能是由于在 0.6 M 的 FeCl_3 浓度下,

Fe_3O_4 纳米颗粒在 LIG 的负载量已经较为合适, 过量 FeCl_3 浓度会导致 Fe_3O_4 纳米颗粒布满了整个石墨烯, 这样不仅会导致石墨烯产生严重的缺陷, 影响石墨烯的质量, 还会引起界面电阻的增加。随着 LIG 中 Fe_3O_4 纳米颗粒含量的增加, 材料的饱和磁化强度也有所增加, 如图 5(c) 所示。当磁性颗粒数量增加时, 材料中的磁性颗粒之间会相互作用, 形成更多的磁畴和磁矩, 从而增强整体的磁化效应, 因此磁性颗粒的磁矩更容易对齐, 导致材料的整体磁化强度增加, 进而提高了磁饱和强度。饱和磁化强度的增加对应于界面磁导率的增加[24]。LIG/ Fe_3O_4 -0.3 中纳米颗粒较少, 饱和磁化强度仅从原始石墨烯的 0.2 emu/g 上升到 7.5 emu/g 。当 FeCl_3 溶液浓度进一步提高时, LIG/ Fe_3O_4 -0.6 和 LIG/ Fe_3O_4 -0.9 磁感应强度显著增大至 15.5 emu/g 和 21.2 emu/g 。

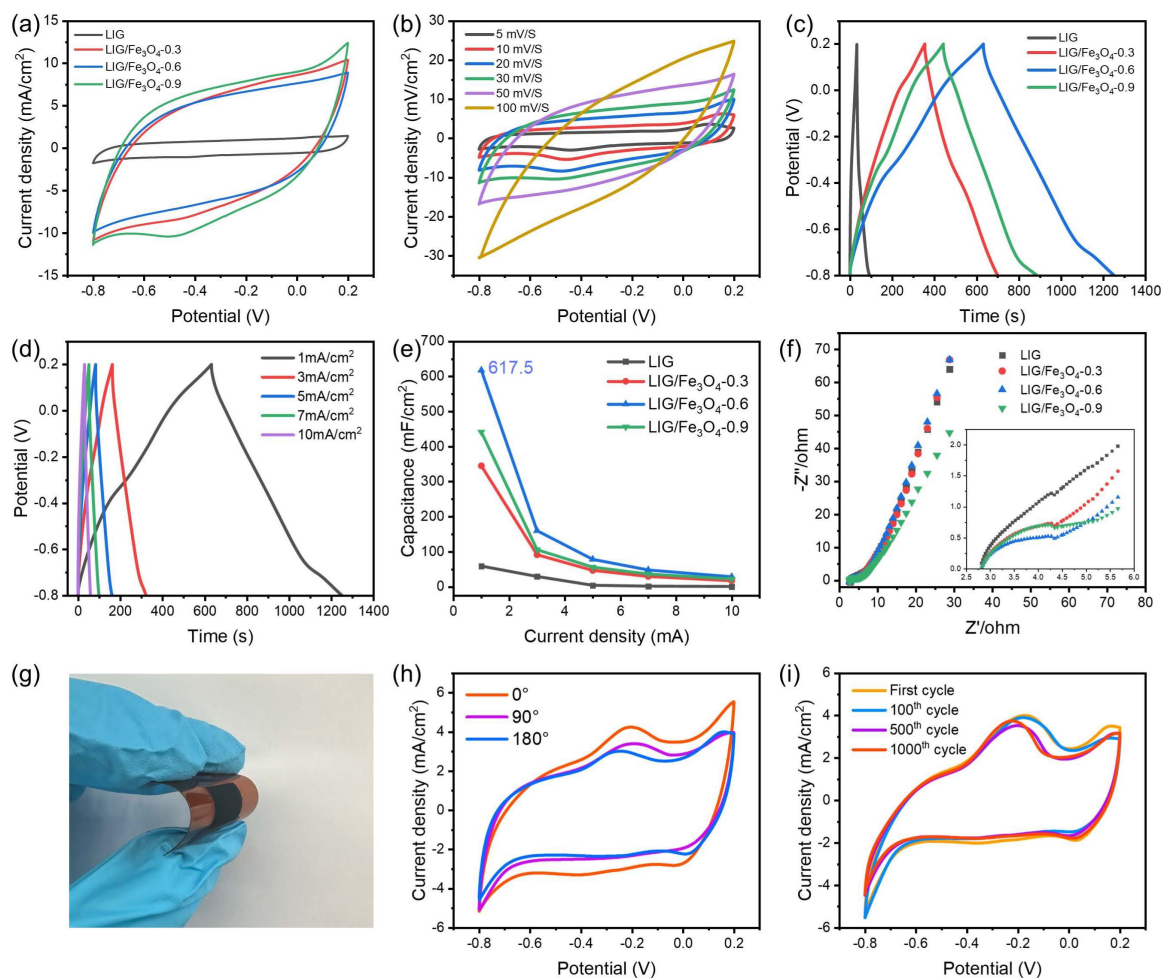


Figure 4. (a) CV curves of LIG and LIG/ Fe_3O_4 composites at $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scanning rate. (b) CV curves of LIG/ Fe_3O_4 -0.6 at different scanning rates ($5\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). (c) Constant current charge-discharge curves of LIG and LIG/ Fe_3O_4 composites at 1 mA current. (d) GCD curves of LIG/ Fe_3O_4 -0.6 at different current densities. (e) Capacitance of LIG and LIG/ Fe_3O_4 composites at different current densities. (f) Electrochemical impedance spectra of LIG and LIG/ Fe_3O_4 composites. (g) Flexible display of LIG/ Fe_3O_4 (h) CV curves of LIG/ Fe_3O_4 -0.6 at different bending degrees (0° to 180°) (i) CV curves of LIG/ Fe_3O_4 -0.6 composites at 0° to 180° for 1000 repeated bending cycles

图 4. (a) LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线。(b) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 在不同扫描速率($5\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)的 CV 曲线。(c) LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在 1 mA 电流下的恒流充放电曲线。(d) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 在不同电流密度下的 GCD 曲线。(e) LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料在不同电流密度下的电容。(f) LIG 和 LIG/ Fe_3O_4 复合材料的电化学阻抗谱。(g) LIG/ Fe_3O_4 的柔性展示(h) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 在不同弯曲程度(0° 至 180°)下的 CV 曲线 (i) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 复合材料在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 反复弯曲循环 1000 次的 CV 曲线

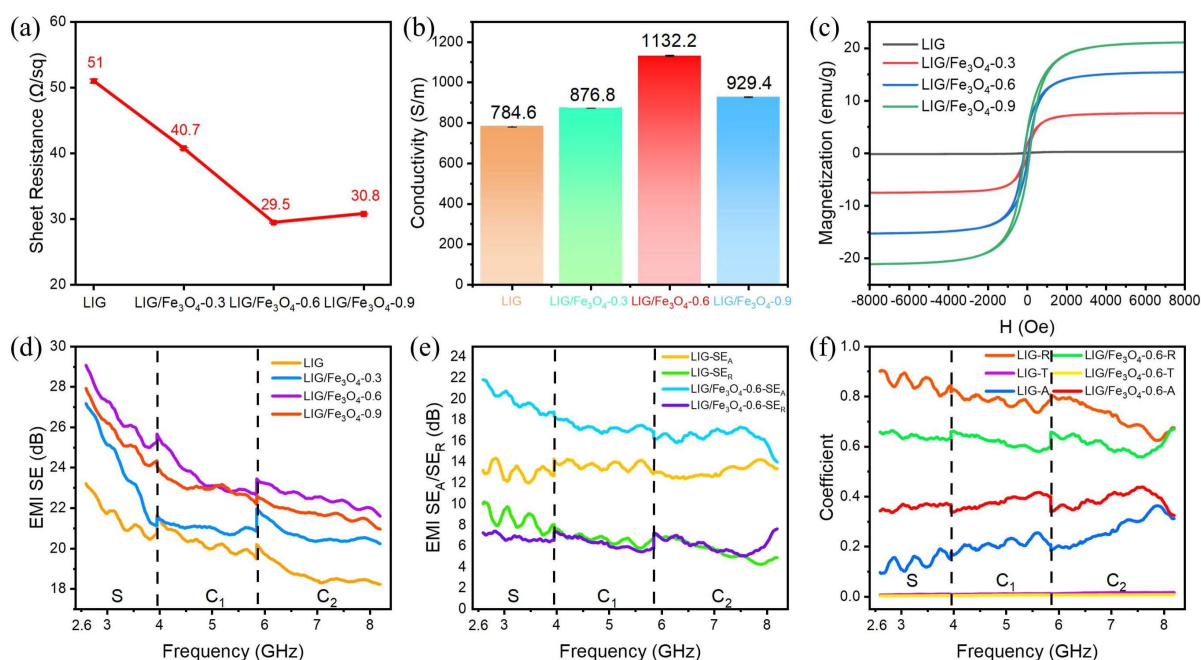


Figure 5. (a) Square resistance of LIG and LIG/Fe₃O₄ composites. (b) Conductivity of LIG and LIG/Fe₃O₄ composites. (c) Hysteresis loops of LIG and LIG/Fe₃O₄ composites. (d) Electromagnetic shielding effectiveness of LIG and LIG/Fe₃O₄ composites. (e) Comparison of SE_A and SE_R of LIG and LIG/Fe₃O₄-0.6 (f) Comparison of A, R, T coefficients of LIG and LIG/Fe₃O₄-0.6

图 5. (a) LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 复合材料的方阻。(b) LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 复合材料的电导率。(c) LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 复合材料的磁滞回线。(d) LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 复合材料的电磁屏蔽效能。(e) LIG 和 LIG/Fe₃O₄-0.6 的 SE_A 和 SE_R 比较 (f) LIG 和 LIG/Fe₃O₄-0.6 的 A, R, T 系数比较

2.6~8.2 GHz 波段是无线通讯和电子设备的常用频段, 因此评估了 LIG/Fe₃O₄ 复合材料在该波段的电磁屏蔽性能, 基于公式(1)~(6)获得了材料的电磁屏蔽效能值如图 5(d)所示。LIG 在 C₂ (5.85~8.2 GHz) 波段表现出来的电磁屏蔽效能已经低于商用电磁屏蔽标准规定的 20 dB 的使用要求, 而所有 LIG/Fe₃O₄ 复合材料在 2.6~8.2 GHz 的电磁屏蔽效能均大于 20 dB, 这主要归因于 Fe₃O₄ 纳米颗粒在三维多孔石墨烯中的负载使得复合材料的电导率和磁导率增加, 电子和空穴可以与电磁波相互作用从而产生导电损耗, 此外, 磁性纳米粒子在电磁场作用下发生涡流效应、自然共振和交换共振等磁损耗[25], 其中在 2.6~8.2 GHz 波段磁性材料主要自然共振为主, 这些效应可以将电磁能转化为热能, 因此 LIG/Fe₃O₄ 复合材料屏蔽效能均有较好的表现。特别是在 S (2.6~3.95 GHz) 波段, LIG/Fe₃O₄-0.6 在 2.6 GHz 达到最大的 29.05 dB, 这是 Fe₃O₄ 纳米颗粒发生自然共振的主要波段, 随着频率的逐渐升高, 磁性材料的磁损耗能力逐渐降低, 因此整个曲线的屏蔽效能呈下降趋势。自然共振与磁粒子的各向异性场有关。磁粒子越小, 磁场的各向异性就越强。因此, 当 LIG/Fe₃O₄-0.9 中 Fe₃O₄ 纳米颗粒尺寸异常增加时, 其纳米效应削弱, 表现为电磁屏蔽效能略有降低。

图 5(e)给出了 LIG 和 LIG/Fe₃O₄-0.6 的 SE_A 和 SE_R 的比较。吸收和反射屏蔽效能仅表示进入复合材料内部的电磁波是以吸收方式还是以反射方式屏蔽。LIG 的平均 SE_A 为 13.27 dB, 平均 SE_R 为 6.89 dB, 而 LIG/Fe₃O₄-0.6 的平均 SE_A 达到了 17.83 dB, SE_R 为 6.36 dB 这表明 Fe₃O₄ 的掺杂有效增强了复合材料对电磁波的吸收能力, 并且, 随着频率的升高, 复合材料的磁损耗能力逐渐降低, 因此 SE_A 逐渐降低。为了进一步研究 LIG/Fe₃O₄ 的电磁干扰屏蔽机理, 我们在图 5(f)中分析了其功率系数, 包括吸收系数 A, 反射系数 R 和透射系数 T 的变化。LIG 和 LIG/Fe₃O₄ 复合材料的 T 值都接近于零, 表明有效的电磁干扰屏蔽

性能。由于 Fe_3O_4 纳米颗粒的负载, A 值增大, R 值减小, 表明 Fe_3O_4 纳米颗粒可以降低阻抗匹配, 使得更多电磁波可以进入材料内部耗散。上述数据表明, LIG/ Fe_3O_4 复合材料具有良好的电磁屏蔽效能, 这意味着该材料可以在储能、屏蔽及两者的集成应用中发挥作用。

4. 结论

1) 使用两次激光法快速制备了四氧化三铁/多孔石墨烯柔性复合薄膜, 通过改变前驱体 FeCl_3 溶液的浓度, 使得 Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸和负载量发生变化, 有效调控了复合材料的理化性能。

2) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 复合材料中 Fe_3O_4 纳米颗粒的尺寸较小, 负载量较多且均匀, 因此理化性能最佳, 其电导率达到了 1132.2 S/m , 磁饱和强度为 15.5 emu/g , 在 $1 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下, 电容可达 617.5 mF/cm^2 , 并且在 2.6 GHz 电磁屏蔽效能高达 29.05 dB 。

3) LIG/ Fe_3O_4 -0.6 复合材料具有优异的电化学和 EMI 屏蔽能力, 有利于在复杂电磁干扰环境中提供增强的电化学储能性能。

参考文献

- [1] Li, Y., Zhan, J.W., Chen, Q.G., *et al.* (2021) Emerging of Heterostructure Materials in Energy Storage: A Review. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 210885. <https://doi.org/10.1002/adma.202100855>
- [2] Huang, S.F., Zhu, X.L., Samrat, S., *et al.* (2019) Challenges and Opportunities for Supercapacitors. *APL Materials*, **7**, Article ID: 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5116146>
- [3] Gao, Y., Xie, C. and Zheng, Z.J. (2021) Textile Composite Electrodes: Textile Composite Electrodes for Flexible Batteries and Supercapacitors: Opportunities and Challenges. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2170012. <https://doi.org/10.1002/aenm.202170012>
- [4] Gao, D., Luo, Z.L., Liu, C., *et al.* (2023) A Survey of Hybrid Energy Devices Based on Supercapacitors. *Green Energy & Environment*, **8**, 972-988. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.02.002>
- [5] Feng, X., Ning, J., Wang, B.Y., *et al.* (2020) Functional Integrated Electromagnetic Interference Shielding in Flexible-micro-Supercapacitors by Cation-Intercalation Typed $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *Nano Energy*, **72**, Article ID: 104741. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104741>
- [6] Nan, Z., Wei, W., Lin, Z.H., *et al.* (2023) Flexible Nanocomposite Conductors for Electromagnetic Interference Shielding. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 172. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01122-5>
- [7] Yue, T., Shen, B.X. and Gao, P. (2022) Carbon Material/ MnO_2 as Conductive Skeleton for Supercapacitor Electrode Material: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **158**, Article ID: 112131. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112131>
- [8] Xia, Y.X., Gao, W.W. and Gao, C. (2022) A Review on Graphene-Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2204591. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204591>
- [9] Yin, C.M., Tao, C.-A., Cai, F.L., *et al.* (2016) Effects of Activation Temperature on the Deoxygenation, Specific Surface Area and Supercapacitor Performance of Graphene. *Carbon*, **109**, 558-565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.053>
- [10] Jeonga, J.H., Lee, G.-W., Kim, Y.H., *et al.* (2019) A Holey Graphene-Based Hybrid Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article ID: 122126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122126>
- [11] Bi, S.G., Zhang, L.Y., Mu, C.Z., *et al.* (2017) Electromagnetic Interference Shielding Properties and Mechanisms of Chemically Reduced Graphene Aerogels. *Applied Surface Science*, **412**, 529-536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.293>
- [12] Ye, R.Q., James, D.K., Tour, J.M., *et al.* (2019) Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1803621. <https://doi.org/10.1002/adma.201803621>
- [13] Saeed, M.H., Palacios, P., Wei, M.-D., *et al.* (2022) Graphene-Based Microwave Circuits: A Review. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2108473. <https://doi.org/10.1002/adma.202108473>
- [14] Shen, C. and Olutunde Oyadiji, S. (2020) The Processing and Analysis of Graphene and the Strength Enhancement Effect of Graphene-Based Filler Materials: A Review. *Materials Today Physics*, **15**, Article ID: 100257. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100257>

- [15] Li, H., Liu, Y.Q., Lin, S., *et al.* (2021) Laser Crystallized Sandwich-Like MXene/Fe₃O₄/MXene Thin Film Electrodes for Flexible Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **497**, Article ID: 229882. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229882>
- [16] Shu, R.W., Wu, Y., Li, W, J., *et al.* (2020) Fabrication of Ferroferric Oxide-Carbon/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Derived from Fe-Based Metal-Organic Frameworks for Microwave Absorption. *Composites Science and Technology*, **196**, Article ID: 108240. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108240>
- [17] Li, H.G., Wu, S.Q., You, C.Y., *et al.* (2021) Recent Progress in Morphological Engineering of Carbon Materials for Electromagnetic Interference Shielding. *Carbon*, **172**, 569-596. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.067>
- [18] Ye, R.Q., James, D.K. and Tour, J.M. (2018) Laser-Induced Graphene. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 1609-1620. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00084>
- [19] Lin, J., Yakobson, B.I., Tour, J.M., *et al.* (2014) Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers. *Nature Communications*, **5**, Article No. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
- [20] Yin, J., Zhang, J.X., Zhang, S.D., *et al.* (2021) Flexible 3D Porous Graphene Film Decorated with Nickel Nanoparticles for Absorption-Dominated Electromagnetic Interference Shielding. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 129763. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129763>
- [21] Luo, K., Yin, X.W., Yuan, X.Y., *et al.* (2014) Electromagnetic Wave Absorption Properties of Graphene Modified with Carbon Nanotube/Poly(dimethyl siloxane) Composites. *Carbon*, **73**, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.054>
- [22] Shi, N.Y., Gao, X.H. and Qiu, J. (2019) Synthesis and Strengthened Microwave Absorption Properties of Three-Dimensional Porous Fe₃O₄/Graphene Composite Foam. *Ceramics International*, **45**, 3126-3132. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.212>
- [23] Wu, Z.-S., Andreas, W. and Chen, L. (2012) Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-Doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors. *Advanced Materials*, **24**, 5130-5135. <https://doi.org/10.1002/adma.201201948>
- [24] Zhang, J.P., Zhu, D.J., Zhang, S., *et al.* (2022) Asymmetric Electromagnetic Shielding Performance Based on Spatially Controlled Deposition of Nickel Nanoparticles on Carbon Nanotube Sponge. *Carbon*, **194**, 290-296. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.04.012>
- [25] Cheng, J.Y., Zhang, H.B., Ning, M.Q., *et al.* (2022) Emerging Materials and Designs for Low- and Multi-Band Electromagnetic Wave Absorbers: The Search for Dielectric and Magnetic Synergy. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2200123. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200123>