钴纳米粒子改性石墨烯复合材料的电磁性能

张海琴,徐双双,陈 元,肇 研

(北京航空航天大学,北京 100191)

摘 要:采用化学镀的方法,先后用氯化亚锡敏化、氯化钯活化,在石墨烯表面沉积钴纳米粒子。XRD、TEM 结果显示钴在石墨烯表面的晶体结构和含量因钴前驱体盐和还原剂浓度而异。电磁测试结果表明:钴含量的增加和石墨烯的还原均能提升 Co-RGO 的电导率;同时,Co-RGO 纳米复合材料由于具有磁损耗和大量界面引入的介电损耗,吸波性能优异,Co-RGO*1 在 1~18 GHz 频段内反射率低于-10 dB 的频宽约为 4 GHz,Co-RGO*2 在 26.5~40 GHz 频段内反射率均小于-23 dB。

关键词: 石墨烯; 复合材料; 钻; 纳米粒子; 电磁性能 中图法分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)12-3785-07

吸波材料是一类可以将入射到其表面的电磁波转 化为热能或其他形式的能量而耗散掉,从而减少电磁 波反射的功能材料^[1]。根据电磁波在材料内部的衰减 机制,吸波材料可分为电阻型、电介质型和磁介质型。 电阻型吸波剂中载流子的运动会引起宏观电流,能量 以热能的形式耗散,所以电导率越大,能量损耗越大。 电介质型吸波剂的介电损耗角正切较大,其机理是通 过介质的电子极化、离子极化、分子极化、界面极化 等衰减、吸收电磁波。磁介质型吸波剂具有较高的磁 损耗,通过畴壁共振和自然共振、后效损耗等磁极化 机制衰减、吸收电磁波^[2-5]。

传统的吸波材料主要有铁氧体、磁性金属微粉(如 羰基铁粉、羰基镍粉等)、钛酸钡、碳材料(如炭黑、 石墨等)。铁氧体是目前研究较多且相对较成熟的一类 吸波剂,吸波效率高、频段宽^[6],缺点是密度大。羰 基铁粉也是一种磁介质型吸波剂,其缺点与铁氧体类 似^[7]。钛酸钡是一种电介质型吸波剂,耐高温性能好, 但吸波强度低且频段较窄^[8]。炭黑、石墨等材料最大 的特点是密度小,属于电阻型吸波剂,但吸波性能较 差^[9]。由于传统吸波材料在实际应用中存在的一些问 题,于是对新型吸波材料提出了"薄、轻、宽、强" 的要求。

目前吸波材料的设计正朝着介电和磁性复合的方向发展,通过复合,既可以保留各组分各自的优点, 又可以通过调节介电常数和磁导率常数使之匹配,发 挥出更优异的吸波性能^[10,11]。 石墨烯导电性好、介电常数高,在电磁场的作用 下易出现极化弛豫从而损耗电磁波。Chao Wang 等 人^[12]的研究工作表明,化学还原的氧化石墨烯带有的 残余缺陷和含氧官能团不仅能提高材料的阻抗匹配特 性,还能引入缺陷极化弛豫和官能团的偶极子极化弛 豫,从而有利于电磁波的吸收。石墨烯独特的二维片 层结构和大的比表面积又使其成为负载无机纳米粒子 的理想载体。例如石墨烯表面负载上 Fe₃O₄^[13]、 γ-Fe₂O₃^[14]、Co₃O₄^[15]等纳米粒子后,吸波性能都获得 了很大的提高。

钴(Co)具有独特的铁磁性,但许多研究都只 能通过高温的反应条件在石墨烯表面沉积上钴粒 子^[16,17]。利用前处理工艺在还原氧化石墨烯(RGO) 表面沉积上分散性较好的钯(Pd)纳米粒子,再通过 化学镀在其表面沉积上金属钴粒子,同时将 RGO 进 一步还原。由于 RGO 具有优异的介电损耗,钴具有 较好的磁损耗,两者复合后电偶极子和磁矩的耦合作 用可能产生更强的电磁损耗,有望进一步提高材料的 吸波性能。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

实验所用石墨(粉)由国药集团化学试剂有限公司生产,颗粒大小20μm,纯度99%。硝酸钾(KNO₃)、高锰酸钾(KMnO₄)、浓硫酸(98%H₂SO₄)、过氧化氢(30%H₂O₂)、浓盐酸(37%)、柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇ 2H₂O)、

收稿日期: 2016-12-06

基金项目:北京市科学技术委员会基金 (D141100002414001); 航空基金 (2013ZF51073)

作者简介: 张海琴, 女, 1992 年生, 硕士, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82317127, E-mail: 993099466@qq.com

氨水(NH₃H₂O)、氯化亚锡(SnCl₂2H₂O)、氯化钯 (PdCl₂)、次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·7H₂O)、七水合硫酸钴 (CoSO₄ 7H₂O)均为分析纯。

实验中用到的仪器设备主要有超声波清洗器、循环 水真空泵、真空干燥箱、集热式恒温加热磁力搅拌器、 高速台式离心机、场发射透射电子显微镜 (FETEM)、 X 射线衍射仪(XRD)、矢量网络分析仪等。

1.2 化学镀法制备 Pd-Co/RGO 纳米复合材料

"敏化"、"活化"是化学镀前处理中非常重要的 2个步骤。Pd 活化是目前较成熟且常用的活化工艺。 取 250 mg 氧化石墨溶于去离子水中,超声剥离得到氧 化石墨烯。称量 18.8 g 的 SnCl₂ 溶于浓盐酸中,加入 到上述溶液中,起"活化"作用,再加入适量的去离 子水配成 250 mL 混合溶液,在 60 ℃水浴超声 60 min 后静置一夜抽滤洗至中性待用。称取 75 mg 的 PdCl。 溶于浓盐酸中,加入上述滤渣中,并加水配制成 250 mL的混合液,在60 ℃水浴下超声反应60 min。反应 产物静置一夜后抽滤,用去离子水洗至中性。滤渣 80 ℃真空烘干,研磨后密封保存。

将柠檬酸钠、七水合硫酸钴、次亚磷酸钠分别溶 于 40、20、40 mL 去离子水中,待完全溶解后将三者 混合,并使最终混合溶液中各组分浓度分别为 0.03、 0.01、0.1 mol/L。滴入氨水调节 pH 值至约 11, 再加 入 0.1 g 的 Pd-RGO。60 ℃水浴中超声反应 1 h,静置 一夜后抽滤洗至中性。石墨烯表面的 Pd 作为活化中 心,表面吸附的氢原子还原 Co²⁺,使得化学镀钴顺利 进行,反应机理如图1所示^[18]。滤渣60℃真空烘干, 研磨后密封保存,最终得到的便是 Pd-Co*1/RGO。将 初始的 CoSO₄ 7H₂O、NaH₂PO₂ 投入量增加为上述的 2 倍和5倍,便可得到Pd-Co*2/RGO和Pd-Co*5/RGO。

1.3 表征及性能测试

用场发射透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20 型) 对 Pd-Co/RGO 纳米复合材料形貌和局部微观结构进 行表征。用日本 Rigau 公司 D/max 2200PC 型 X 射线 衍射仪对产物成分进行分析。参照 ASTM F1529 的双 电测量法,采用 RTS-8 型四探针测试仪对 Pd-Co/RGO 的体电阻率进行测试。参照 GJB2038-94, 通过 HP8722ES 矢量分析仪间接测量材料的电磁参数。其 中以石蜡作为粘合剂,吸波剂添加量为 20%(质量分 数),测试频段为 1~18 GHz 和 26.5~40 GHz。

2 结果和讨论

2.1 Pd-Co/RGO 的表征

2.1.1 XRD 分析







在 11 吃右的尖峰消失,说明在反应过程中氧化石墨 烯获得了还原。这是因为加热和还原剂的作用使得氧 化石墨烯表面的含氧官能团脱除。这一方面为无机纳 米粒子的原位沉积提供了"落脚点"^[19],另一方面也 提高了纳米复合材料的电磁性能。Pd 在 4 条谱线上均 有较强的衍射峰。2θ为44.6°、51.5°和76.1°分别对应 了面心立方 Co的(111)、(200)和(220)晶面,20 为41.8°、47.6°分别对应了密排六方 Co的(100)、(101) 晶面。当初始钴盐浓度较低时,产物中的钴同时有 fcc-Co和 hcp-Co。但随着浓度的增加, fcc-Co的含量 减少($2\theta = 51.5$ °的衍射峰在 Pd-Co*5/RGO 中消失), 反之 hcp-Co 的含量增加。XRD 图谱中没有观察到钴 的氧化物的衍射峰,说明在石墨烯表面得到的是单质 钴,这主要是因为反应在水相中进行,温度低、时间 短,可有效抑制钴的氧化物的生成。文献[20,21]中也 记录有相似的实验结果。这可能与载体石墨烯的电子 结构有关,石墨烯片层的堆叠也可阻碍钴纳米颗粒与 空气的直接接触,抑制其氧化。

2.1.2 TEM 分析

无机纳米粒子改性石墨烯的 TEM 图像如图 3 所 示。从图 3 可以看到, Pd-Co*1/RGO 样品中石墨烯表 面的钴粒子尺寸均匀且没有明显团聚,粒子平均直径 约为 12.9 nm。当钴含量提高时,在 Pd-Co*2/RGO 样 品中石墨烯表面沉积的钴粒子尺寸增大了近1倍,平 均直径为 21.1 nm,但仍未出现明显的团聚。在 Pd-Co*5/RGO 样品中, 钴粒子开始出现轻微的团聚, 但未团聚粒子尺寸较小,平均粒子尺寸约为13.0 nm。 图 3d~3f 为 Pd-Co*1/RGO、Pd-Co*2/RGO、 Pd-Co*5/RGO 的 HRTEM 照片。图中间距为 0.224 nm



图 2 Pd/RGO、Pd-Co/RGO 的 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of Pd/RGO and Pd-Co/RGO

的晶面为 fcc-Pd 的 (111) 晶面,在 3d~3f 的 3 图中钯 主要以该晶面出现。图 3d、3e 中,间距为 0.215 nm 的晶面属于 hcp-Co 的 (100) 晶面,图 3f 中,间距为 0.190 nm 的晶面则对应了 hcp-Co 中的 (101) 晶面。 钴表面未出现第二相的晶格条纹,也再次证明了没有 钴的氧化物的存在。钯纳米粒子的周围有若干个尺寸 较小的钴纳米粒子,从而证明了石墨烯表面的双金属 结构是以钯为核,钴为壳的近似半核壳结构,同时钯 粒子表面仍有部分的自由表面未被钴粒子包覆。

2.2 Co-RGO 粉体的电磁性能

2.2.1 电导率

从表 1 可以看出, GO 的电导率极低,随着 GO 的还原和钴含量的增加,复合材料的电导率有着数量 级的提高。这其中有两方面的原因:一方面,还原剂



图 3 Pd-Co*1/RGO, Pd-Co*2/RGO, Pd-Co*5/RGO 的 TEM 图像粒子尺寸统计分布和 HRTEM 像

Fig.3 TEM images with histograms of particle size distribution and HRTEM images of Pd-Co*1/RGO (a, d), Pd-Co*2/RGO (b, e), Pd-Co*5/RGO (c, f)

表 1 GO、Pd/RGO 和 Pd-Co/RGO 的直流电导率						
Table 1	Direct current conductivity of Pd/RGO and Pd-Co/					
	RGO (S m-1)					

	GO	Pd-RGO	Pd-Co*	Pd-Co*	Pd-Co*
_			1/RGO	2/RGO	5/RGO
	0.0004	103	173	714	1031
	126 1 64 7				

的增加使得氧化石墨烯的还原程度提高,电导率提高;

另一方面, 钴本身具有导电性, 钴含量的提高也会使得复合材料的电导率提高。两者的共同作用使得 Pd-Co*5/RGO 的导电率提高至 1031 S/m。

2.2.2 电磁参数

3 种不同钴含量的 Co-RGO(以下将 Pd-Co/RGO)



图 4 在 1~18 GHz 内 3 种 Co-RGO 纳米复合材料的介电常数磁导率, 介电常数损耗角正切及磁导率损耗角正切 Fig. 4 Dielectric constants (a, b), permeability (c, d), dielectric constant loss tangents (e) and permeability loss tangents (f) of Co-RGO nanocomposites in 1~18 GHz





curves (b) of Co-RGO*2 in 26.5~40 GHz

简记为 Co-RGO,并将 3 种不同钴含量的纳米复合材 料记为 Co-RGO*1、Co-RGO*2 和 Co-RGO*5)电磁参 数如图 4 所示,三者中 Co-RGO*1 的介电常数实部和 虚部最大,于 10 GHz 处实部出现极小值,虚部出现 极大值。从介电损耗角正切的谱线(图 4e)也可以看 出,Co-RGO*1 在 10 GHz 处达到最大介电损耗,为 0.425,这是因为 Co-RGO*1 在该频率入射电磁波作用 下材料内部发生了共振^[22]。另一方面,3 种不同钴含 量的 Co-RGO 的磁导率实部(图 4c)均在 0.95~1.17 之间,随着频率增大而小幅波动减小。图 4d、4f 中 Co-RGO*2 表现出最佳的磁损耗,12 GHz 处磁导率虚 部为 0.16,磁导率损耗角正切为 0.16。Co-RGO 纳米 复合材料对于电磁波不仅存在介电损耗,还具有磁损 耗,损耗的强弱因材料而异。Co-RGO*1 具有最优的 介电损耗,Co-RGO*2 则具有较好的磁损耗。

为了进一步研究 Co-RGO 在高频波段(26.5~40 GHz)的电磁性能,选取中等钴含量的 Co-RGO*2 进 行测试,得到如图 5 所示的曲线。从图 5a 可以看出, Co-RGO*2 的介电常数实部和虚部在 38 GHz 出现极 小值,介电损耗角正切在 38.4 GHz 处达到极大值 1。 与低频段相比,介电常数实部有所下降,虚部和损耗 角正切都有了很大的提高。图 5b 中磁导率实部在 38 GHz 处达到极大值 1.4,虚部在该处达到极大值 1.3,损耗角正切则达到极大值 0.91。Co-RGO*2 在低频波段的磁损耗角正切在 0.04~0.16 之间,而在高频波段获得了数倍的提高,处于 0.1~1.0 之间。

2.2.3 反射率 R

根据上述电磁参数测试结果,参考文献[23]计算 反射率。图 6 为 2 和 2.8 mm 2 个不同厚度下的 Co-RGO 反射率计算曲线。Co-RGO*1 的吸波性能最 佳,在测试频段内出现了明显的峰值。厚度为2mm 时, Co-RGO*1 在 14.8 GHz 处反射率为-9.6 dB; 厚 度为 2.8 mm 时, Co-RGO*1 在 10.2 GHz 处反射率 达到-35.4 dB, 低于-10 dB 的频段宽约为 4 GHz。对 比吸波剂的2个厚度,3种不同Co含量的Co-RGO 在 2 mm 厚度的吸波性能普遍低于 2.8 mm 厚度。图 7为1.5mm厚的Co-RGO*2在26.5~40GHz频段内 测得的反射率计算曲线。该样品在测试频段内的反 射率都小于-23 dB,在 37.8 GHz 处最低反射率达到 -95.9 dB, 反射率低于-35 dB 的频宽约为 4 GHz, 表现出十分优异的吸波性能。磁性钴粒子的引入使 得电偶极子和磁矩发生耦合作用,出现交叉极化, 介电常数和磁导率匹配性提高;同时,多组分纳米 复合材料体系中大量界面的引入提升了介电损耗, 电磁性能优异。

2.2.4 谐振吸波原理

吸波材料的基本工作原理包括吸收型和谐振型, 后者是吸波层下表面反射的波与上表面反射的波相位 差正好为半个波长的奇数倍,两波发生干涉而相互抵 消,此时吸波层厚度满足:



图 6 吸波剂在 2.0、2.8 mm 厚时的反射率计算曲线

Fig. 6 Reflection curves by calculation of absorber with 2.0 mm (a) and 2.8 mm (b) in thickness



图 7 26.5~40 GHz 频段内吸波剂在 1.5 mm 厚时的反射率计算 曲线

Fig. 7 Reflectivity curve by calculation of GO-RGO*1 with 1.5 mm in thickness

$$d = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \tag{1}$$

式中: d 为吸波层的厚度; λ_0 为真空中电磁波的波长; ε_r 为相对介电常数; μ_r 为相对磁导率^[24]。

利用式(1)计算不同频率下的 Co-RGO*1 谐振 峰所对应的理论厚度,得到的曲线如图 8 所示。由图 6b 中 Co-RGO*1 的反射率曲线可知,厚度为 2.8 mm 时,该纳米复合材料在 10.2 GHz 处反射损耗出现峰 值。图 8 中,频率为 10.2 GHz 处对应的吸波剂厚度为 2.6 mm,当样品厚度等于 2.6 mm 的奇数倍时,吸波 材料满足谐振吸波原理。该理论厚度与吸波剂样品的 实际厚度较接近,由此可以将图 6b 中 Co-RGO*1 在 10.2 GHz 处出现的峰理解为谐振峰,此时样品的介电 常数与磁导率匹配效果最好。实际厚度与理论厚度的 偏差可能是制样时样品表面的平整度不够和测试时的 误差造成的^[24]。由此可以看出谐振型吸波极大地提高 了材料的吸波性能。





图 8 Co-RGO*1 谐振峰所对应的理论厚度随频率变化曲线

Fig. 8 Resonant thickness curve of Co-RGO*1

图 9 Co-RGO*1、Co-RGO*2 和 Co-RGO*5 的科尔-科尔图 Fig.9 Cole-Cole plots of Co-RGO*1 (a), Co-RGO*2 (b), and Co-RGO*5 (c)

2.2.5 科尔-科尔图 (Cole-Cole plot)

材料在电场的作用下会发生极化,极化的机制有 电子、离子位移极化,弛豫(松弛)极化,取向极化, 空间电荷极化。除了电子位移极化之外,其他极化都 存在频率响应的问题,需要弛豫时间(r)^[25]。

在德拜模型^[26]中,介电常数的实部 ε_r'和虚部 ε_r" 满足如(2)的表达式:

$$(\varepsilon_r' - \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_\infty}{2})^2 + (\varepsilon_r'')^2 = (\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_\infty}{2})^2$$
(2)

意味着 ε_{r} '和 ε_{r} "的曲线为一半圆 (ε_{r} ">0),称为科尔-科尔半圆(Cole - Cole semicircle)^[25,26]。对 Co-RGO*1、 Co-RGO*2、Co-RGO*5 粉末的电磁数据进行绘图,以 ε_{r} '为横坐标, ε_{r} "为纵坐标,得到的曲线如图 9 所示。

在 Co-RGO*1 中,有 2 个非常标准的科尔-科尔半圆,且有 1 个半圆的半径较大,几乎覆盖了大半的测试频段,说明在该样品中发生了明显的弛豫极化,且满足德拜模型。弛豫极化中偶极子的转向排列与周围材料的摩擦作用会使部分能量耗散,由此引入了介电损耗,从而解释了 Co-RGO*1 在 3 个测试样品中突出的介电性能。Co-RGO*2 中有 3 个明显的科尔-科尔半圆,而Co-RGO*5 中则未能分辨出规整的半圆,与后者相比,Co-RGO*2 中存在的弛豫极化使其介电损耗稍大。

3 结 论

1) 采用化学镀的方法可在石墨烯表面均匀沉积 分散性良好的钴纳米粒子(Pd-Co/RGO*1),其直径为 12.9 nm。 2) Pd-Co/RGO*1 在谐振厚度 2.8 mm 时吸波性能 优异,在 1~18 GHz 频段内反射率最低可达-35.4 dB, 低于-10 dB 的频宽约为 4 GHz;

3) Pd-Co/RGO*2 在 26.5~40 GHz 频段内反射率 均低于-23 dB,反射率低于-35 dB 的频段宽度约为 4 GHz,在 37.8 GHz 处最低反射率可达-95.9 dB。

4)根据德拜模型,Pd-Co/RGO*1和Pd-Co/RGO*2 样品中由于发生了明显的弛豫极化,使得介电损耗显 著增大。

参考文献 References

- Qiu Qin(邱琴), Zhang Yanqing(张晏清), Zhang Xiong(张雄). Electronic Components and Materials(电子元件与材料)[J], 2009, 28(8): 78
- [2] Wang Jiexuan(王洁萱). Dissertation for Master(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015
- [3] Lin Shuai(林 帅). Dissertation for Master(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013
- [4] Jing Hongxia(景红霞). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Taiyuan: North University of China, 2013
- [5] Wang Lei(王 雷). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014
- [6] Qiu J, Shen H, Gu M. Powder Technology[J], 2005, 154(2): 116
- [7] Feng Y B, Qiu T, Shen C Y et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2006, 42(3): 363
- [8] Chen X, Wang G, Duan Y et al. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2007, 40(6): 1827

- [9] Fan Y, Yang H, Li M et al. Materials Chemistry and Physics[J], 2009, 115(2): 696
- [10] Ai Lunhong(艾伦弘), Jiang Jing(蒋 静). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)[J], 2010, 27(1): 92
- [11] Gu Hongbo, Huang Yudong, Zhang Xi et al. Polymer[J], 2012, 53(3): 801
- [12] Wang C, Han X J, Xu P et al. Applied Physics Letters[J], 2011, 98(7): 072 906
- [13] Li X, Yi H, Zhang J et al. Journal of Nanoparticle Research[J], 2013, 15(3): 1
- [14] Liu P B, Huang Y, Sun X. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 23(5): 12 355
- [15] Zhang H, Xie A, Wang C et al. Journal of Materials Chemistry A [J], 2013, 30(1): 8547
- [16] Yang S B, Cui G L, Pang S P et al. Chem Sus Chem[J], 2010, 3, 236
- [17] Warner J H, Rummeli M H, Bachmatiuk A et al. ACS Nano[J], 2010(4): 470
- [18] Liang R, Hu A, Persic J et al. Nano-Micro Letters[J], 2013, 5(3): 202

- [19] Yang J, Tian C, Wang L *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(10): 3384
- [20] Karimi S, Tavasoli A, Mortazavi Y et al. Applied Catalysis A: General[J], 2015, 499: 188
- [21] Ji Z, Shen X, Song Y et al. Materials Science and Engineering B [J], 2011, 176(9): 711
- [22] Zhao Baoyan(赵宝燕). Dissertation for Master(硕士论 文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014
- [23] Yusra Arooj(尤 拉). Dissertation for Master(硕士论文)[D].Beijing: Beihang University, 2011: 65
- [24] Zhao Yan(肇研), Duan Yuexin(段跃新), Li Weiwei(李蔚慰) et al. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)[J], 2007, 24(3): 23
- [25] Tian Shi(田 莳). Physical Properties of Materials (材料物理 性能) [M]. Beijing: Beihang University Press, 2004: 97
- [26] Yu H, Wang T S, Wen B et al. J Mater Chem[J], 2012, 22: 21679

Electromagnetic Properties of Graphene Composites Modified with Cobalt Nanoparticles

Zhang Haiqin, Xu Shuangshuang, Chen Yuan, Zhao Yan (Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Cobalt nanoparticles were deposited on the surface of graphene by electroless plating, including sensitization by stannous chloride and then activation using palladium chloride. XRD and TEM results show that the concentrations of cobalt precursor and reductant affect the structures and yield of cobalt crystals. Electromagnetic tests results indicate that the increasing cobalt content and reduction of graphene both improve the conductivity of Co-RGO. Meanwhile, Co-RGO nanocomposites have excellent absorbing properties because of magnetic loss and dielectric loss by lots of interfaces. For instance, the bandwidth of reflection below –10 dB for Co-RGO*1 during 1~18 GHz is about 4 GHz, and the reflection for Co-RGO*2 is below –23 dB from 26.5 to 40 GHz. **Key words:** graphene; composites; cobalt; nanoparticles; electromagnetic properties

Corresponding author: Zhao Yan, Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82317127, E-mail: jennyzhaoyan@buaa.edu.cn