

基于熔融沉积成型的多层石墨烯吸波体的快速制备及其性能

吴海华*, 蔡宇, 刘力, 范雪婷, 邢垒

三峡大学机械与动力学院水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要 在制备石墨烯/聚乳酸(PLA)复合材料的基础上,利用熔融沉积成型技术快速制备了单层均质样件,研究了石墨烯含量对其电磁参数的影响规律,并基于传输线理论计算分析了其吸波效果;选择石墨烯含量较低的复合材料作为透波层的打印材料,石墨烯含量较高的复合线材作为吸收层和再次吸收层的打印材料,并基于四分之一波长匹配理论确定了吸收层、再次吸收层的匹配厚度范围。设计制造了由不同石墨烯/PLA 复合材料组合而成的三层吸波体,测试结果表明:三层吸波体的吸波效果远优于单层均质吸波体,且当选取石墨烯质量分数分别为 5%、7%、8%的复合材料作为透波层、吸收层和再次吸收层打印材料时,可以获得最佳的吸收效果,此吸波体在 13.3~18 GHz 频段内的反射率均小于 -10 dB,在 17 GHz 时有 -30 dB 的最大吸收峰值。

关键词 材料; 石墨烯; 三层吸波体; 层设计; 熔融沉积成型; 微波吸收

中图分类号 TB34

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.011602

Rapid Preparation and Properties of Multi-Layer Graphene Absorber Using Fused Deposition Modeling

Wu Haihua*, Cai Yu, Liu Li, Fan Xueting, Xing Lei

Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design and Maintenance, College of Mechanical & Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China

Abstract In this study, single-layer homogeneous samples are rapidly prototyped using fused deposition modeling (FDM) based on the preparation of graphene/polylactide (PLA) composite. Further, the effects of different graphene contents on the electromagnetic parameters are investigated. The wave absorption effect is calculated and analyzed according to the transmission line theory. A composite exhibiting low graphene content is selected as the printing material of transparent layer, whereas a composite exhibiting high graphene content is selected as the printing material of absorption and reabsorption layers. Furthermore, the matching thickness range of the absorption and reabsorption layers is determined using the quarter-wavelength matching model. Subsequently, a three-layer wave absorber comprising different graphene/PLA composite is designed and manufactured. The experimental results denote that a three-layer wave absorber performs significantly better than a single-layer homogeneous wave absorber. The optimal wave absorption effect can be observed when the composites with the graphene mass fractions of 5%, 7%, and 8%, are used as the printing materials of transparent, absorption, and reabsorption layers, respectively. Finally, the reflectivity of such wave absorber in the band of 13.3-18 GHz is less than -10 dB, and the maximum absorption peak is -30 dB at 17 GHz.

Key words materials; graphene; three-layer wave absorber; layer design; fused deposition modeling; microwave absorption

OCIS codes 160.5470; 160.6000

收稿日期: 2019-05-21; 修回日期: 2019-06-20; 录用日期: 2019-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(51575313)、西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室开放课题研究基金(sklms2018001)、湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA164)

* E-mail: wuhaihua@ctgu.edu.cn

1 引言

随着无线通信、电子设备和工作在吉赫兹的数字系统的不断发展,人类生存空间充斥着不同波长和频率的电磁波,电磁污染已是社会的公共污染之一,不但影响电子设备的正常运行,还可能危害人的生物系统^[1-2]。为了解决这一问题,人们一直致力于探索高效的微波吸收材料,这些材料可以将微波转化为热量或通过干扰消散的方法吸收掉^[3]。理想高效的微波吸收材料应具有强吸收、吸收频带宽、质量轻、匹配厚度薄等特点^[4]。常见的传统吸波材料一般分为两类:1)磁损耗材料,如铁氧体、铁、钴、镍等^[5-7];2)介电损耗材料,如 SiC、BaTiO₃、MnO₂、CuS、碳基杂化物等^[8-10]。然而,这些磁性材料、介电材料的高密度和大匹配厚度极大地限制了它们的实际应用^[11],因此急需开发质量轻、匹配厚度薄的高效吸波材料^[12]。

石墨烯^[13]作为世界上最薄的材料,具有比表面积大、质量轻、导电性好、力学性能好、导热性能好等特点,其大的表面积和宽高比有助于制备理想的石墨烯/无机物复合材料,其优异的电导率和热导率有利于入射电磁波向热能的转换^[14]。在改变微波场和微波吸收的条件下,还原氧化石墨烯中的缺陷可以起到极化弛豫的作用^[15],石墨烯有望成为一种理想的轻质高效吸波材料^[16]。然而,纯石墨烯的电导率和电磁参数过高,不能满足阻抗匹配条件,阻碍了其工业化应用。为了解决这一问题,必须采取合适的工艺措施调整其电磁参数。近年来,研究人员发现,将石墨烯与高分子聚合物复合^[17-18]可降低其电导率,使其具有较好的匹配特性,以此获得了优良的微波吸收材料。

石墨烯复合材料已被证明具有良好的吸波能力^[19],但设计和制备出能同时实现有效吸收和宽频带的吸波体仍是一个难题,在高介损和阻抗失配之间也要作出折中^[20]。鉴于单层吸波体存在频响特性差、吸收频带窄、吸收效果不佳等问题,设计制造了多层结构吸波体,它可弥补单一均质材料本身的缺陷,在一定程度上改善吸波效果和拓宽材料的吸波带宽。

本文在开发石墨烯/聚乳酸(PLA)复合材料的基础上,首先利用熔融沉积成型(FDM)技术制备单层均质石墨烯/PLA 样件^[21],研究了石墨烯含量对复合材料电磁参数的影响规律;然后基于传输线理论计算分析了石墨烯含量对石墨烯/PLA 样件吸波

效果的影响,初步确定了三层吸波体层结构组成(透波层、吸收层、再次吸收层);之后根据四分之一波长匹配模型,确定了复合吸波材料的最佳匹配厚度范围;最后利用 FDM 技术制备多材料组合的三层吸波体,并对其吸波性能和吸波机理进行了研究^[22]。

2 单层均质吸波体的制备与电磁参数测试

用 Hummers 方法自制石墨烯微粉,其纯度(质量分数)为 99.18%,比表面积为 509 m²·g⁻¹;聚乳酸粉由东莞市盈盛塑胶化工有限公司提供,其粒径为 0.075 mm,纯度(质量分数)为 99.9%。参照文献^[23]制备不同石墨烯含量的 3D 打印线材,6 种打印线材中石墨烯的质量分数分别为 0、5%、6%、7%、8%、9%,再用 Allcct Tank 双喷头 3D 打印机制备 X 波段(8~12 GHz)和 Ku 波段(12~18 GHz)的测试样品,X 波段测试样品的尺寸为 22.9 mm×10.2 mm×3.0 mm,Ku 波段测试样品的尺寸为 15.8 mm×7.9 mm×3.0 mm。用波导法测试样品在 8~18 GHz 频率范围内的电磁参数,测试仪器为矢量网络分析仪以及对应在 8~18 GHz 下由波导组成的测试系统,最后用 TH2512B 型直流低电阻测试仪(北京冠测试验仪器有限公司)测试样品的电导率。

图 1(a)、(b)分别表示复合材料以及 PLA 复介电常数的实部、虚部与对应频率之间的关系。由图 1 可以看出,复介电常数实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 的值与石墨烯的含量正相关,在石墨烯质量分数达到 7% 以上时,复合材料的复介电常数与纯 PLA 相比变化明显,且石墨烯质量分数为 7%、8%、9% 的复合材料复介电常数曲线的实部和虚部存在明显的起伏,这是因为复合材料的谐振行为随石墨烯含量的增大而增强。

图 2(a)表示介电损耗角的正切值($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$)与石墨烯含量之间的关系。由图 2(a)可以看出:随着石墨烯的质量分数从 0 增加到 8%, $\tan \delta$ 的值从 0.02 增大到 1.0,复合材料对电磁波的衰减能力呈上升趋势;当石墨烯质量分数达到 9% 时, $\tan \delta$ 值稍有减小的趋势,这是因为一部分导电网络的破坏使材料对电磁波的衰减能力下降。介电损耗角的正切值曲线的变化规律可通过图 2(b)解释分析。由图 2(b)可以看出,随着石墨烯含量增加,复合材料的导电性先稳定增加,在石墨烯质量分数达到 9% 时稍有回落,这是由石墨烯在复合材料中的

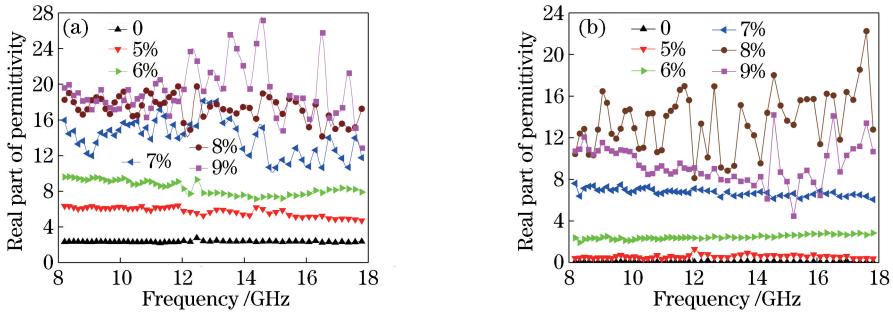


图 1 石墨烯含量对单层试样复介电常数的影响。(a)对实部的影响;(b)对虚部的影响

Fig. 1 Effect of graphene content on complex permittivity of single-layer sample. (a) Effect on real part; (b) effect on imaginary part

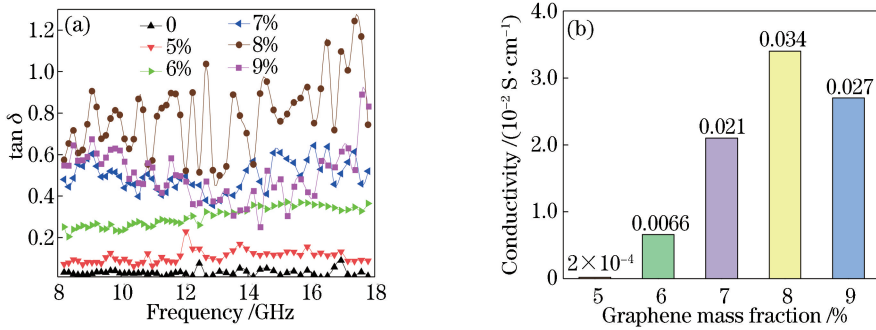


图 2 不同石墨烯含量单层试样的 $\tan \delta$ 和电导率。(a) $\tan \delta$;(b)电导率

Fig. 2 $\tan \delta$ and conductivity of single-layer samples with different graphene contents. (a) $\tan \delta$; (b) conductivity

分散状态不同引起的。复合材料中的电子以两种方式运动:在单个石墨烯/PLA 复合微粒内迁移以及在相邻粒子间跃迁。当石墨烯的质量分数较低(5%、6%)时,电子的动能较小,不足以穿越粒子间的带隙,难以有效地形成导电网络;随着石墨烯增多(7%左右),电阻率发生变化,导电性能大幅提升;随着石墨烯质量分数继续增大(9%),石墨烯之间的吸附力越来越强,一小部分导电网络结构被破坏,电导率略微下降^[24]。

由于该复合材料没有磁性成分,作为吸波材料时其磁损耗部分可忽略,故复磁导率(μ_r)的实部和虚部分别取 1、0。从介质对电磁波吸收的角度考虑,复介电常数的变化规律意味着随着石墨烯质量分数的增加,复合材料储存电荷及损耗电荷的能力越来越强^[25]。总的来说,当石墨烯的质量分数为 0、5%、6%时,复介电常数相对较小,未形成足够有效的导电网络,很难使材料获得良好的吸波效果;当石墨烯质量分数为 7%、8%、9%时,复介电常数的增大使材料储存电荷以及损耗电荷的能力越来越强,材料内部形成了大量有效的导电网络,材料对电磁波的衰减能力明显增强,

有望成为强吸收复合材料。

3 三层石墨烯吸波体的设计

通常用反射率(R)来评估材料的微波吸收能力,单层均质材料的反射损耗通过给定频率下的复磁导率、复介电常数及吸收层厚度得出:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_i - 1}{Z_i + 1} \right|, \quad (1)$$

$$Z_i = (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh [j(2\pi f d / c) (\mu_r \epsilon_r)^{1/2}], \quad (2)$$

式中: Z_i 为电磁波从自由空间入射到材料界面的归一化输入阻抗; f 为电磁波的频率; d 为吸波材料的厚度; c 为光速; ϵ_r 为材料的复介电常数。

一般来说,小于-10 dB的反射率(相当于材料吸收 90%的微波能量)被认为适合实际应用。根据单层均质试样复介电常数的分析结果,取石墨烯质量分数分别为 7%、8%、9%的石墨烯/PLA 复合材料为潜在的理想吸收材料,作进一步计算研究。图 3(a)~(c)给出了石墨烯质量分数分别为 7%、8%、9%的不同厚度的试样的反射率与频率。由图 3(a)可见:当石墨烯质量分数为 7%时,吸收层厚度为 1.5~2.0 mm 的试样在 9.5~15 GHz 频段内的反

射率小于-10 dB,实现了良好的吸波效果;吸收层厚度为1.5 mm的试样在13 GHz频率下的反射率最小,为-14 dB。由图3(b)可见:当石墨烯质量分数为8%时,吸收层厚度为1.5 mm的试样在11.8~12.5 GHz频段内获得了良好的吸波效果;其他厚度的试样在整个频段内均难以达到-10 dB。由图3(c)可见:当石墨烯质量分数为9%时,吸收层厚度为1.5~2.0 mm的试样在11~12 GHz频段内的

吸收率可以达到-10 dB,其他厚度的试样在整个频段内也未能达到-10 dB。从图3(a)~(c)可以看出:复合材料的吸收峰随着吸收层厚度增大向低频区移动;当吸收层厚度为1.0~3.0 mm时,随着石墨烯含量增加,电磁波吸峰略微减弱,有效频宽降低。这是因为石墨烯含量的增加有利于材料对电磁波的吸收、损耗,但会使阻抗失配,电磁波入射到材料表面时被折回。

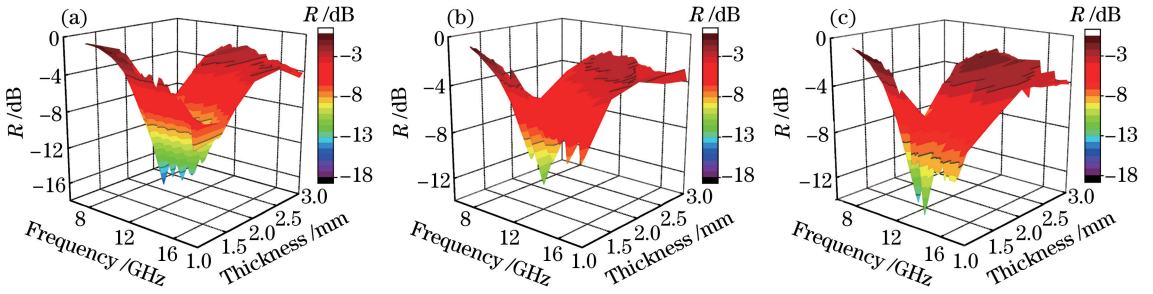


图3 不同石墨烯含量和不同吸收层厚度的单层均质试样的反射率与频率。(a) 7%;(b) 8%;(c) 9%

Fig. 3 Reflectivity and frequency for homogeneous single-layer samples with different graphene contents and different absorption layer thicknesses. (a) 7%; (b) 8%; (c) 9%

针对宽频段内吸收层厚度为1.5~2.0 mm的复合材料能获得相对较好吸波效果的现象,拟采用四分之一波长($\lambda/4$)匹配模型进行分析。最佳匹配层厚度(d_m)及与其对应的峰值频率(f_m)满足

$$d_m = \frac{\lambda}{4} = \frac{c}{4f_m \sqrt{|\mu_r| |\epsilon_r|}}, \quad (3)$$

式中: d_m 为最佳匹配厚度; λ 为波长; f_m 为最大反射率对应的峰值频率。选取石墨烯质量分数为7%的复合材料的数据进行计算、对比。图4(a)给出了5种不同吸收层厚度的均质试样在不同频率下反射率的变化曲线,图4(b)给出了试样的最佳匹配厚度与峰值频率的关系图, $\lambda/4$ 曲线上的叉号是根据吸收峰频率对应计算出的最佳匹配厚度。从图4可以很明显地看出,用 $\lambda/4$ 匹配原理对复合材料的最佳匹配厚度进行计算,得出的最佳匹配厚度与实验得出的值吻合得较好,验证了 $\lambda/4$ 匹配模型的正确性。此外,采用此模型计算了石墨烯质量分数分别为8%、9%复合材料的最佳匹配厚度,计算结果均与实验结果吻合。综上,在匹配层厚为1.5~2.0 mm时,复合材料覆盖的有效频宽最广,吸收峰值也较大。

根据石墨烯含量对单层均质试样电磁参数的影响,以及不同吸收层试样对微波的吸收能力可以知道,首先要解决单层复合材料阻抗匹配性较差的问题,其次要选择合适的匹配厚度。为此,本文设计了一种三层复合材料吸波体,以获得更好的吸波效果。

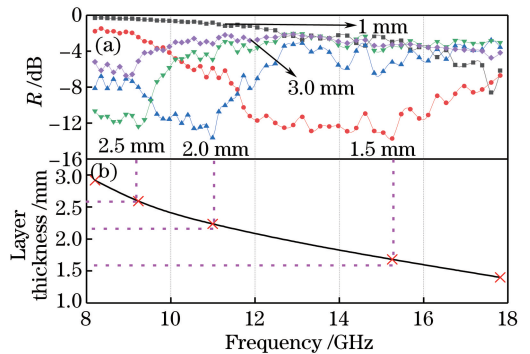


图4 吸收层厚度不同、石墨烯质量分数为7%的单层试样的反射率以及试样的最佳匹配厚度。(a)反射率;(b)最佳匹配厚度

Fig. 4 Reflectivity and optimal matching thickness of single-layer sample with graphene mass fraction of 7% and different absorption layer thicknesses. (a) Reflectivity; (b) optimal matching thickness

所设计的复合层材料吸波体结构包括三层,第一层为透波层,第二层为吸收层,第三层为再次吸收层。当电磁波入射到材料表面时,透波层将产生最少的反射或零反射,绝大部分电磁波进入吸波体,第二、第三吸收层的强电磁波衰减能力最大限度地发挥作用。选择石墨烯质量分数为0.5%、6%的复合材料作为匹配层,选择石墨烯质量分数为7%、8%、9%的复合材料作为吸收层和再次吸收层。根据单层试样的实验结果及 $\lambda/4$ 匹配原理,吸收层和再次吸收

层的厚度分别选择 1.5 mm 和 2.0 mm。为了降低吸波体的总质量,透波层厚度选择 0.5 mm。

4 多层石墨烯吸波体的制备和吸波性能

合理设置打印机底板温度、喷头打印速度、线材打印温度等关键成形参数。利用 Allcct Tank 双喷头 3D 打印机打印石墨烯质量分数分别为 0、5%、6%、7%、8%、9% 的石墨烯/PLA 复合线材,制备 5 种不同组合(依次编号)的三层吸波体试样(180 mm×180 mm,吸波层的总厚度为 4.0 mm),如表 1 所示。

在试样不是均质材料的情况下,用波导法测量电磁参数会产生很大误差,故制备的三层非均质吸波体改用弓形法测试其反射率,该测试方法所用试样尺寸相较于波导法有较大变化,如图 5(a)

表 1 三层吸波体的不同组合方式

Table 1 Three-layer wave absorbers under different combination modes

Serial No.	Mass fraction of graphene /%			Total thickness / mm
	First layer	Second layer	Third layer	
1	5	7	8	4.0
2	5	7	9	4.0
3	6	7	8	4.0
4	6	7	9	4.0
5	0	7	8	4.0

所示。将制备好的三层吸波体试样与相同尺寸的铝背衬(180 mm×180 mm×2 mm,自制)粘接在一起,采用图 5(b)所示的装置测试样品在 8~18 GHz 频率内的反射率,测试仪器为矢量网络分析仪(E8363B,安捷伦美国科技有限公司)和弓形装置组成的测试系统。

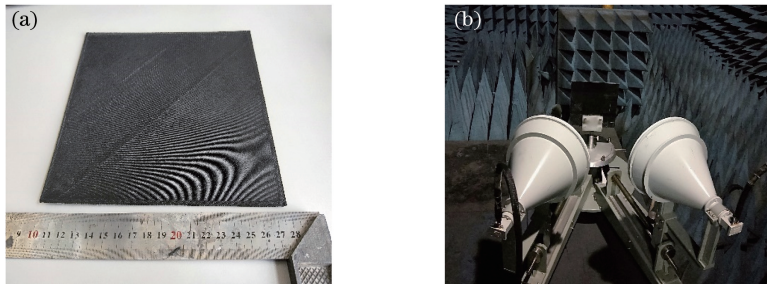


图 5 三层吸波体测试试样及弓形法测试装置。(a)试样;(b)测试装置

Fig. 5 Testing sample of three-layer wave absorber and bow-shaped device for measuring reflectivity.

(a) Test sample; (b) device for measuring reflectivity

图 6(a)为 5 个试样的反射率与频率的点线图,图 6(b)为 5 个试样反射率小于 -10 dB 和 -20 dB 的频宽柱状图。由图 6(a)可知:试样 1 在 13.3~18 GHz 的频段内均有小于 -10 dB 的反射率,其损耗峰值在 17 GHz 时可达 -30 dB;试样 3、5 的反射率曲线具有类似的规律,在 13~18 GHz 频段内的

反射率均小于 -10 dB,但吸收峰值均只能达到 -13 dB 左右。这表明,透波层对三层吸波体吸波效果的影响很大,将石墨烯含量为 5% 的复合材料作为透波层能取得好的效果是因为该材料不仅具有一定的透波效果,还能满足阻抗匹配特性,使石墨烯粒子沿着电磁波的传输路径有效分布,让波尽可能进

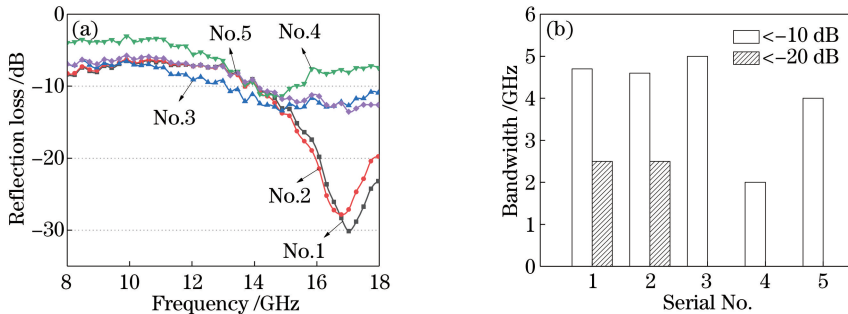


图 6 5 个三层吸波体试样的反射率以及反射率分别小于 -10 dB、-20 dB 的频宽。(a)反射率;(b)频宽

Fig. 6 Reflectivity of 5 samples of three-layer wave absorber and their frequency bandwidths with reflectivity of less than -10 dB and -20 dB, respectively. (a) Reflectivity; (b) frequency bandwidth

入到吸波体内部。在波顺利进入吸波体后,第二、第三吸收层中的吸波剂就可以发挥作用,使波尽可能地损耗掉,最后得到较为理想的吸收效果。纯 PLA 材料虽然满足透波的特性,但透波层与吸收层之间的阻抗不匹配问题仍未解决,且材料的透波性仅是吸波体发挥吸波作用的必要条件,对于石墨烯质量分数为 6% 的复合材料,过多的石墨烯加入会使其阻抗不匹配,阻碍了波的进入。从试样 1、2 的反射率点线图和柱状图可以看出,反射率小于 -10 dB 和 -20 dB 的频宽基本相等,那么在透波层设计合理的情况下,再次吸收层选择石墨烯质量分数为 8% 或 9% 的复合材料都能取得优异的吸波效果。因此,透波层对三层吸波体吸波效果有很大影响,设计多层吸波体时要重点考虑阻抗匹配的问题,按照编号 1、2 设计方案组合的三层石墨烯吸波体在宽频段范围内能达到优异的吸波效果。

Wang 等^[26]采用水热法和化学氧化法合成了石墨烯@Fe₃O₄@WO₃@PAN 三明治结构复合材料,该复合材料在匹配厚度为 4 mm 时实现了最大的反射损耗,为 -46.7 dB,在匹配厚度为 1.5 mm 时,反射损耗低于 -10 dB 的带宽为 1.8 GHz (12.4~14.2 GHz)。相较于该三明治结构复合材料,本文设计的石墨烯三层吸波体能达到更大的有效频宽。程祥珍等^[27]通过原位氧化聚合法制备了石墨烯/聚苯胺纳米复合材料,当匹配厚度为 2 mm 时,该纳米复合材料在 15.8 GHz 处的反射损耗为 -28.6 dB,有效频宽为 4.3 GHz (13.7~18 GHz)。该方法也能达到理想的吸波效果,但化学制备方法繁琐,易造成污染环境,且需要更高的制备成本。

5 结 论

本文对添加不同石墨烯(吸波剂)质量分数的单层吸波材料的电磁参数、反射率、电导率进行了研究。在此基础上设计并制备了一种具有优良吸波性能的三层石墨烯吸波体,验证了透波层、吸收层、再吸收层这一设计方案的正确性,得到如下结论:阻抗匹配对吸波体的吸波效果具有很大影响,阻抗匹配也是吸波体设计优先需要满足的条件。在 PLA 中掺杂质量分数为 5% 的石墨烯制成的复合材料是一种优秀的透波材料,它不仅满足阻抗匹配,还使吸波剂沿着电磁波的传输路径有效分布,或者说用吸波剂包围电磁波的通道,该通道容许电磁波通过,电磁波在通过的途中逐步被吸波剂吸收。在 PLA 中掺

杂质量分数为 7%、8%、9% 的石墨烯制成的复合材料具有优异的电磁波损耗特性,由此设计制造的三层吸波体(透波层、吸收层、再次吸收层中石墨烯的质量分数分别为 5%、7%、8%),在 4.7 GHz (13.3~18 GHz) 的频段内都能获得优异的吸波效果,在 17 GHz 时能达到 -30 dB 的最大吸收峰值。综上,利用 3D 打印制备不同石墨烯含量组合的吸波体可以实现电磁波的高效吸收。

参 考 文 献

- [1] Song W L, Wang J, Fan L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber-graphene-carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10516-10523.
- [2] Zhao S C, Gao Z, Chen C Q, et al. Alternate nonmagnetic and magnetic multilayer nanofilms deposited on carbon nanocoils by atomic layer deposition to tune microwave absorption property[J]. *Carbon*, 2016, 98: 196-203.
- [3] Wen B, Cao M S, Lu M M, et al. Reduced graphene oxides: light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3484-3489.
- [4] Wang G Z, Gao Z, Tang S W, et al. Microwave absorption properties of carbon nanocoils coated with highly controlled magnetic materials by atomic layer deposition[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 11009-11017.
- [5] Yu Z X, Yao Z P, Zhang N, et al. Electric field-induced synthesis of dendritic nanostructured α -Fe for electromagnetic absorption application[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(14): 4571-4576.
- [6] Qiao L, Han X H, Gao B, et al. Microwave absorption properties of the hierarchically branched Ni nanowire composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(5): 053911.
- [7] Li X A, Zhang B, Ju C H, et al. Morphology-controlled synthesis and electromagnetic properties of porous Fe₃O₄ nanostructures from iron alkoxide precursors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(25): 12350-12357.
- [8] Zhao B, Shao G, Fan B B, et al. Synthesis of flower-like CuS hollow microspheres based on nanoflakes self-assembly and their microwave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,

- 2015, 3(19): 10345-10352.
- [9] Xia F, Liu J W, Gu D, et al. Microwave absorption enhancement and electron microscopy characterization of BaTiO₃ nano-torus [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3860-3867.
- [10] Li B P. Preparation and characterization of electromagnetic wave absorbing materials based on carbon[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
李斌鹏. 碳基复合吸波材料的制备和表征[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [11] Li X H, Feng J, Du Y P, et al. One-pot synthesis of CoFe₂O₄/graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo/graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5535-5546.
- [12] Zhou Y G, Li M Q, Pan X. Broadband absorber based on metamaterials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(12): 121602.
周永光, 李民权, 潘旭. 基于超材料的宽频带吸波体[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(12): 121602.
- [13] Wang Y, Leng Y B, Dong L H, et al. Design of tunable metamaterial absorber based on graphene-metal hybrid structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(7): 0716001.
王越, 冷雁冰, 董连和, 等. 基于石墨烯-金属混合结构的可调超材料吸波体设计[J]. *光学学报*, 2018, 38(7): 0716001.
- [14] Liang J J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites [J]. *Carbon*, 2009, 47(3): 922-925.
- [15] Wang G S, Zhang X J, Wei Y Z, et al. Polymer composites with enhanced wave absorption properties based on modified graphite and polyvinylidene fluoride[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(24): 7031-7036.
- [16] Chen Z P, Xu C, Ma C Q, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1296-1300.
- [17] Yuan B Q, Yu L M, Sheng L M, et al. Graphene sheets/polyaniline composite for electromagnetic interference shielding[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 22-26.
袁冰清, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的电磁屏蔽性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 22-26.
- [18] Bai X, Zhai Y H, Zhang Y. Green approach to prepare graphene-based composites with high microwave absorption capacity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11673-11677.
- [19] Li Q, Chen Z P, Yang X F, et al. Research progress of microwave absorbing materials based on graphene [J]. *Materials Review*, 2015, 29(19): 28-35, 39.
李庆, 陈志萍, 杨晓峰, 等. 基于石墨烯吸波材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(19): 28-35, 39.
- [20] Chu H R. The research on microwave absorbing properties of graphene composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
褚海荣. 石墨烯复合材料吸波性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [21] Tang T M, Zhang Z, Deng J W, et al. Research status and trend of 3D printing technology based on FDM[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(6): 228-230, 234.
唐通鸣, 张政, 邓佳文, 等. 基于FDM的3D打印技术研究现状与发展趋势[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(6): 228-230, 234.
- [22] Liu C Z. The preparation and properties of the multi-layer absorbing materials over broadband [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009.
刘翠枝. 宽频带多层吸波材料制备与性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2009.
- [23] Wu H H, Wu Z, Lü J W, et al. Preparation and property of graphene/polylactic acid composite [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2017, 41(4): 49-53.
吴海华, 吴朝, 吕佳炜, 等. 石墨烯/聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(4): 49-53.
- [24] Wu H H, Wang J, Cai Y, et al. Preparations and properties of graphene/PLA composite wire for 3D printing[J]. *Carbon Techniques*, 2018, 37(6): 61-65.
吴海华, 王剑, 蔡宇, 等. 石墨烯/聚乳酸3D打印复合线材制备及性能研究[J]. *炭素技术*, 2018, 37(6): 61-65.
- [25] Liu S H, Liu J M, Dong X L, et al. Electromagnetic wave shielding and absorbing materials[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
刘顺华, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [26] Wang Y, Wu X M, Zhang W Z, et al. One-pot synthesis of MnFe₂O₄ nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for enhanced microwave absorption properties [J]. *Materials Technology*, 2017, 32(1): 32-37.

[27] Cheng X Z, Liu J, Duan Y P. Absorbing properties of PANI-graphene composites [J]. Safety & EMC, 2017(3): 59-61, 66.

程祥珍, 刘进, 段玉平. 聚苯胺-石墨烯复合材料的吸波性能 [J]. 安全与电磁兼容, 2017(3): 59-61, 66.