

石墨烯含量对熔融沉积成形复合试样吸波性能的影响

吴海华^{1*}, 邢垒¹, 蔡宇¹, 刘力¹, 范雪婷¹, 叶永盛¹, 李波¹, 田小永²

¹三峡大学机械与动力学院, 湖北 宜昌 443002;

²西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710054

摘要 利用熔融沉积成形技术快速制备了石墨烯/聚乳酸单组元复合试样和石墨烯/纳米 Fe₃O₄/聚乳酸双组元复合试样,并研究了石墨烯含量对上述试样吸波性能的影响。结果表明:当石墨烯质量分数为 8%时,单组元复合试样的吸波性能较佳;在双组元复合试样中,当纳米 Fe₃O₄ 含量一定时,提高石墨烯含量能明显改善试样的吸波性能;双组元复合试样的吸波性能优于单组元复合试样;石墨烯包覆在基体表面形成的褶皱会增加电磁波多重反射的次数,但石墨烯含量过多时,石墨烯因团聚产生的电子散射会影响吸波效果;相比单组元复合试样,双组元复合试样在石墨烯及纳米 Fe₃O₄ 的双重作用下形成的微观界面种类更多,使得电磁波的传播路径更为复杂,电磁波能量消耗得更多,因此将不同损耗类型的吸波剂进行复合可以有效提高材料的吸波性能。

关键词 材料; 熔融沉积成形; 复合试样; 石墨烯; 纳米 Fe₃O₄; 吸波性能

中图分类号 TB332

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.231601

Effect of Graphene Content on Microwave Absorption Properties of Fused Deposited Composite Samples

Wu Haihua^{1*}, Xing Lei¹, Cai Yu¹, Liu Li¹, Fan Xueting¹, Ye Yongsheng¹,
Li Bo¹, Tian Xiaoyong²

¹ College of Mechanical and Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China;

² State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an, Shaanxi 710054, China

Abstract Graphene/polylactic acid single-component composites and graphene/nano-Fe₃O₄/polylactic acid two-component composites were rapidly prepared using fused deposition molding technology, and the effect of graphene content on absorbing properties was examined. Single-component samples exhibit better wave absorption performance with an 8% mass fraction of graphene. In the two-component composite, with a constant nano-Fe₃O₄ mass fraction, increasing graphene content obviously improves the wave absorption performance of the sample. Furthermore, the wave absorption performance of two-component composite samples is better than that of the single-component composite sample. Folds formed by graphene coating on the substrate surface can increase the number of multiple reflections of electromagnetic wave. However, when graphene content is too large, electron scattering, which is generated by graphene agglomeration, affects the wave absorption effect. Compared with the single-component composite sample, the two-component composite sample has more types of micro interfaces under the dual action of graphene and nano-Fe₃O₄, which renders electromagnetic wave propagation path more complex, thereby consuming more energy. Therefore, compounding different types of absorbing agents can effectively improve the wave absorption performance of the material.

Key words materials; fused deposition molding; composite sample; graphene; nano-Fe₃O₄; wave absorption performance

OCIS codes 320.7160; 160.5470; 160.6000

收稿日期: 2020-01-07; 修回日期: 2020-02-29; 录用日期: 2020-04-13

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

现代科技日新月异,各种电子、通信设备快速普及,在给人们带来便捷的同时也带来了电磁辐射。如今,电磁辐射已成为第四大污染源,它不仅会影响设备的正常运行,还会威胁到人类的健康。利用电磁屏蔽材料进行防护是常用的方法,但电磁屏蔽材料以反射机制为主,由此造成的二次反射使电磁环境更加复杂,因此迫切需要发展以吸收机制为主的电磁吸波材料^[1]。吸波材料是一种通过自身的吸收作用将电磁波转换为热能或其他形式能量且反射、透射都很小的功能性材料,一般由吸波剂和基材组成。吸波剂是吸波材料具备吸波性能的核心,基材仅起到黏接或承载作用^[2-3]。石墨烯具有质量轻、电学性能佳、比表面积大的特点,是一种新型的电阻型吸波剂,其特殊的二维片层结构有利于电磁波的吸收。Zhang等^[4]以石墨烯为吸波剂,以聚甲基丙烯酸甲酯为基体,采用熔融共混法将两者复合得到了石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯吸波剂;他们对吸波剂进行测试后发现,当石墨烯的体积分数为1.8%时,在8~12 GHz频率范围内,电磁干扰屏蔽效率为13 dB~19 dB。李国显等^[5]在氧化石墨与Fe₃O₄粒子的悬浮液中添加还原剂水合肼,基于微波辐照反应制备了石墨烯/Fe₃O₄复合吸波材料;他们对复合吸波材料进行测试后发现,当石墨烯和Fe₃O₄粒子以质量比为10:1复合得到的吸波材料的匹配厚度在2.0~2.5 mm之间变化时,反射损耗小于-20 dB的频率覆盖6.5~8.7 GHz。Sun等^[6]采用溶剂热合成法制备了石墨烯/Fe₃O₄复合吸波材料(石墨烯和Fe₃O₄的质量之比为1:10),对其进行测试后发现,当复合材料吸波层的厚度为2 mm时,在10.4~13.2 GHz频率范围内,该复合材料的反射损耗值小于-10 dB,最小反射损耗值为-15.38 dB。

熔融沉积成形(FDM)技术是一种采用打印喷头将熔化后的耗材从喷头内挤出,并熔融沉积于所需打印位置凝固成形的3D打印技术^[6]。本文在前期研究3D打印复合线材的基础上,利用FDM技术快速成形了石墨烯/聚乳酸(PLA)及石墨烯/纳米Fe₃O₄/PLA复合材料试样,重点研究了石墨烯含量对复合材料试样电磁参数及吸波性能的影响,并分析了其内部微观界面形貌,揭示了复合材料的吸波机理。本文结果表明,将不同损耗类型的吸波剂进行复合可以有效提升材料的吸波性能

2 实验

2.1 试样制备

将自制的直径为(1.75±0.05) mm的石墨烯/PLA(石墨烯为还原石墨烯,厚度在10层以上,下同;石墨烯的质量分数分别为0.5%、6%、7%、8%、9%)以及石墨烯/纳米Fe₃O₄/PLA(石墨烯的质量分数分别为0.1%、3%、5%、7%、9%,纳米Fe₃O₄的质量分数为20%)3D打印复合线材^[7],分别送入Allcct Tank双喷头打印机的喷头内,在打印温度为160℃、打印速度为40 mm/s、打印填充密度为100%、打印填充结构为直线、环境温度为24℃、打印层高为0.1 mm的条件下分别打印尺寸为22.90 mm×10.20 mm×3.00 mm(吸波测试波段为X波段,即8.2~12.4 GHz)及15.90 mm×8.03 mm×3.00 mm(吸波测试波段为KU波段,即12.4~18.0 GHz)的复合材料试样。

鉴于石墨烯质量分数多于9%时石墨烯/PLA复合线材无法成形,因此选择石墨烯质量分数分别为0.5%、6%、7%、8%、9%的石墨烯/PLA复合线材进行分析。当石墨烯/纳米Fe₃O₄/PLA复合线材中石墨烯的质量分数分别为7%和9%,纳米Fe₃O₄的质量分数为20%时,无法打印成形,故本文不对此参数下的复合线材进行分析。

2.2 吸波效能测试

利用TH2512B直流低电阻测试仪(北京冠测试验仪器有限公司)测试复合试样的电导率;利用波导法测试复合试样在8.2~18.0 GHz频率范围内的电磁参数,测试仪器为HP8720ES矢量网络分析仪(中山市华仪通电子仪器有限公司)以及不同波段下的测试装置所组成的测试系统。

根据所测电磁参数,选用传输线理论计算它们的反射损耗,计算公式为^[8]

$$Z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}, \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh(j2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}/c), \quad (2)$$

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)|, \quad (3)$$

式中: μ_0 、 ϵ_0 和 Z_0 分别为自由空间的复磁导率、复介电常数和输入阻抗; μ_r 、 ϵ_r 和 Z_{in} 分别为材料的复磁导率、复介电常数和归一化输入阻抗; d 为材料的厚度; c 为真空中的光速; R 为材料的反射损耗; f 为入射电磁波的频率。

2.3 复合试样的断面形貌表征

将块状复合材料试样切割成大小合适的样品,

用导电胶将其黏接在电镜的样品座上,采用 JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜观察其断面形貌。

3 分析与讨论

3.1 石墨烯含量对石墨烯/PLA 复合试样吸波性能的影响

图 1 为石墨烯/PLA 复合试样的反射损耗随频率的变化,可以看出,反射损耗随着频率增加表现为先下降后上升的趋势。纯 PLA(石墨烯的质量分数为 0)的反射损耗较高,吸波性能不佳。当石墨烯的质量分数为 5% 时,石墨烯/PLA 复合试样在整个测试频段内的反射损耗均高于 -4 dB,在 14.2 GHz 处的反射损耗达到峰值,为 -3.1 dB。当石墨烯的质量分数为 6%~9% 时,石墨烯/PLA 试样的反射损耗峰值分别为 -5.8 dB、-7.2 dB、-9.6 dB、-8.1 dB。可见,石墨烯质量分数为 8% 的复合试样的吸波性能较佳,石墨烯质量分数为 9% 的复合试样次之,石墨烯质量分数为 5% 的复合试样的吸波性能最差。

图 2 为石墨烯/PLA 复合试样的复介电常数随频率的变化。因为介电极化弛豫现象的存在^[9],石墨烯/PLA 复合试样复介电常数的实部和虚部都随着频率的增大而降低。进一步分析后发现,石墨烯质量分数为 9% 的复合试样的复介电常数实部最

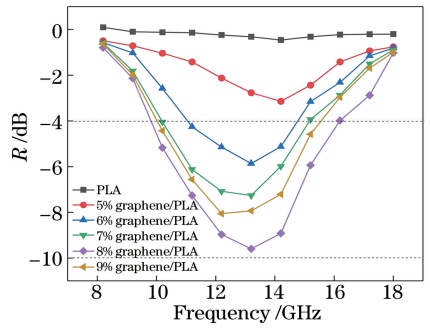


图 1 石墨烯/PLA 复合试样的反射损耗随频率的变化
Fig. 1 Variation of reflection loss of graphene/PLA composite samples with frequency

大,而石墨烯质量分数为 5% 的复合试样的复介电常数实部最小,如图 2(a) 所示。这是由于随着石墨烯质量分数的增加,复合试样中储存的电偶极子增多,电偶极子的取向极化加强,导致复介电常数实部增大^[10]。石墨烯质量分数为 8% 的石墨烯/PLA 复合试样的复介电常数虚部最大,其次是石墨烯质量分数为 9% 的复合试样,石墨烯质量分数为 5% 的复合试样的复介电常数虚部最小,如图 2(b) 所示。这一现象可由自由电子理论进行解释^[11]。

$$\epsilon'' = \sigma / (\omega \epsilon_0), \quad (4)$$

式中: σ 是材料的电导率; ω 是圆周率; ϵ_0 是自由空间的介电常数; ϵ'' 是复介电常数的虚部。由(4)式可知复介电常数虚部与电导率呈正相关。

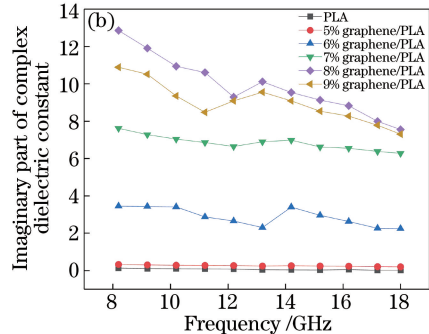
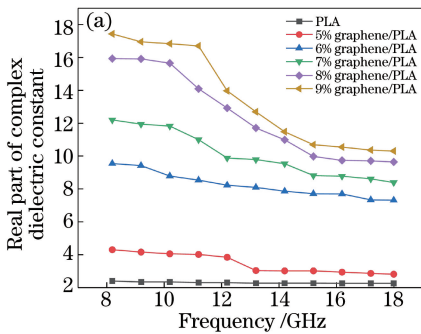


图 2 石墨烯/PLA 复合试样的复介电常数随频率的变化。(a)复介电常数的实部;(b)复介电常数的虚部

Fig. 2 Variation of complex dielectric constant of graphene/PLA composite samples with frequency.

(a) Real part of complex dielectric constant; (b) imaginary part of complex dielectric constant

图 3 为石墨烯/PLA 复合试样的电导率随石墨烯含量变化的柱状图,可以看出:当加入石墨烯的质量分数为 5% 时,石墨烯/PLA 复合试样的电导率为 6.06×10^{-4} S/cm;随着石墨烯加入量增加,石墨烯/PLA 复合试样的电导率先逐渐攀升再下降;当石墨烯的质量分数为 8% 时,复合试样的电导率升至 3.14×10^{-2} S/cm,当石墨烯的质量分数为 9% 时,电导率下降为 2.89×10^{-2} S/cm。可见,石墨烯质

量分数为 8% 的石墨烯/PLA 复合试样的电导率最大,其次是石墨烯质量分数为 9% 的复合试样,石墨烯质量分数为 5% 的复合试样的最小。

研究表明,复介电常数实部代表试样储存电偶极子能力的高低,虚部反映试样消耗电磁波能量的多少^[12]。石墨烯质量分数为 8% 的石墨烯/PLA 复合试样的复介电常数虚部最大,因此其吸波性能最优。

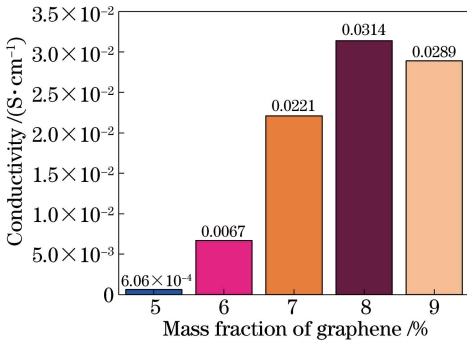


图3 石墨烯/PLA复合试样的电导率随石墨烯含量的变化
Fig. 3 Variation of conductivity of graphene/PLA composite samples with graphene content

3.2 石墨烯含量对石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样吸波性能的影响

图4为石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的反射损耗随频率的变化,可见,随着频率增大,各复合试样反射损耗的变化规律大致相似,均为先下降后上升。当石墨烯质量分数为3%、纳米 Fe₃O₄ 质量分数为20%时,石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样在14.2 GHz 频率处的反射损耗为-10.8 dB;当石墨烯质量分数为5%时、纳米 Fe₃O₄ 质量分数为20%时,石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的有效吸波带宽 ($R \leq -10$ dB) 达3.6 GHz (12.4 ~ 16.0 GHz),吸波性能远优于石墨烯质量分数为5%的石墨烯/PLA 复合试样以及纳米 Fe₃O₄ 质量分数为20%的纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样。可见,双组元复合试样的吸波性能优于单组元复合试样,且随着石墨烯含量增加,双组元复合试样的吸波性能逐渐变好。

4图5为石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的复介电常数随频率的变化,其中图5(a)为复介电常

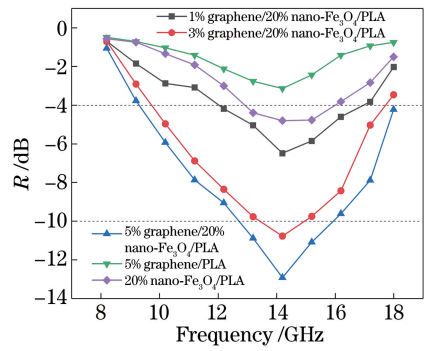


图4 石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的反射损耗随频率的变化

Fig. 4 Variation of reflection loss of graphene/nano-Fe₃O₄/PLA composite samples with frequency

数的实部,不难发现,在界面极化作用^[13]的影响下,当纳米 Fe₃O₄ 含量一定时,石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的复介电常数实部随着石墨烯含量的增加而增大。与石墨烯质量分数为5%的石墨烯/PLA 单组元复合试样以及纳米 Fe₃O₄ 质量分数为20%的纳米 Fe₃O₄/PLA 单组元复合试样相比,石墨烯和纳米 Fe₃O₄ 质量分数分别为5%和20%的石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 双组元复合试样复介电常数实部因分别增加了纳米 Fe₃O₄/PLA 界面和石墨烯/PLA 界面而更大。图5(b)为复介电常数的虚部,可以看出,石墨烯和纳米 Fe₃O₄ 质量分数分别为5%和20%的石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样具有更大的复介电常数虚部。这是因为在该含量下,电偶极子数和两相界面增多,使得复合试样的电偶极子取向损耗和界面损耗增大,复介电常数的虚部增大^[14]。可见,随着石墨烯含量增加,双组元复合试样的复介电常数增大,且高于单组元复合试样。

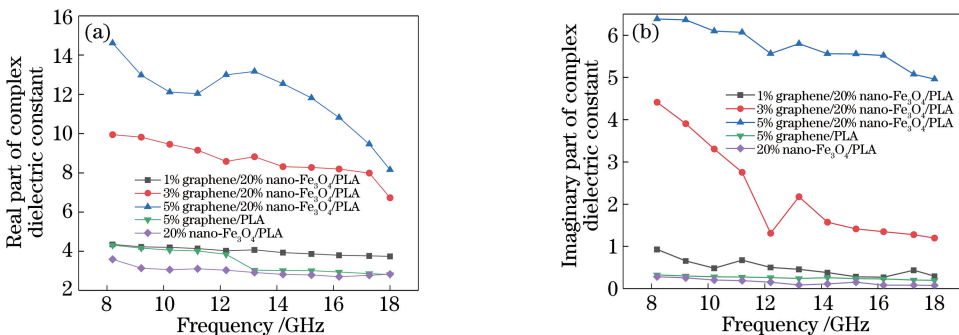


图5 石墨烯/纳米 Fe₃O₄/PLA 复合试样的复介电常数随频率的变化。(a)复介电常数的实部;(b)复介电常数的虚部
Fig. 5 Variation of complex dielectric constant of graphene/nano-Fe₃O₄/PLA composite samples with frequency.

(a) Real part of complex dielectric constant; (b) imaginary part of complex dielectric constant

图 6 为石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的复磁导率随频率的变化。由图 6(a)可知,随着频率增大,复磁导率的实部逐渐下降,这归因于磁化弛豫现象^[15]。图 6(b)表明,随着频率增大,复磁导率虚部先升高后下降,出现了共振峰值,这主要是由复合试样中纳米 Fe_3O_4 的自然共振引起的^[16]。研究表明,不同类型吸波剂之间的协同效应会对复磁导率产生积

极的影响^[17]。由于石墨烯与纳米 Fe_3O_4 之间存在协同效应,且当石墨烯含量增加时,这种效应更加明显。因此,石墨烯和纳米 Fe_3O_4 质量分数分别为 5%和 20%的石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的复磁导率最大,石墨烯和纳米 Fe_3O_4 质量分数分别为 3%和 20%的复合试样的次之,石墨烯和纳米 Fe_3O_4 质量分数分别为 0 和 20%的复合试样的最小。

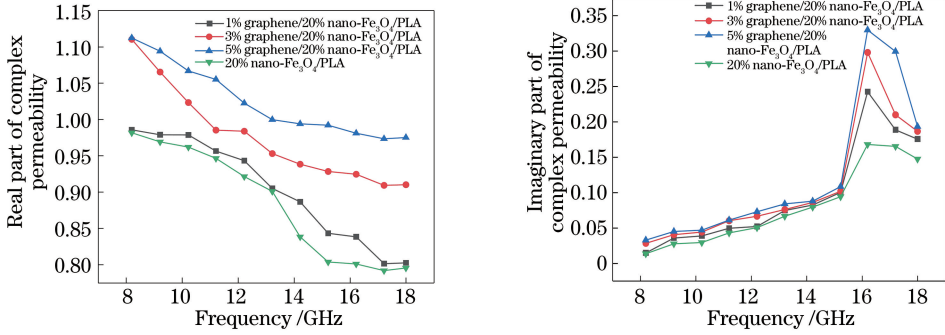


图 6 石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的复磁导率随频率的变化。(a)复磁导率的实部;(b)复磁导率的虚部
Fig. 6 Variation of complex permeability of graphene/nano- Fe_3O_4 /PLA composite samples with frequency.

(a) Real part of complex permeability; (b) imaginary part of complex permeability

对比后可以发现:在 8.2~18.0 GHz 频段内,上述石墨烯含量下的石墨烯/PLA 复合试样的反射损耗均未达到 -10 dB;而在纳米 Fe_3O_4 含量一定的情况下,提高石墨烯含量使得复合试样的电偶极子取向损耗和界面损耗增大,复介电常数虚部增大,并且在协同效应的作用下,复磁导率随着石墨烯含量的增加而增大。在上面因素的共同作用下,石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的反射损耗低于 -10 dB,吸波性能更好。

3.3 复合试样多界面的吸波机理

图 7 为纯 PLA 试样及不同石墨烯/PLA 复合

试样的 SEM 断面图。从图 7(a)中可以看出,纯 PLA 试样的断面平整无孔洞。当石墨烯的质量分数为 5%时,由于石墨烯包覆在 PLA 表面,断面呈现出褶皱,如图 7(b)所示。从图 7(e)可以看出,当石墨烯的质量分数为 8%时,褶皱更加明显。这是由于石墨烯片层间发生了堆叠现象^[18]。上述微观形貌使得电磁波在传播过程中发生多重反射,且褶皱越多,发生多重反射的次数越多,所消耗的电磁波能量越大。从图 7(f)可以看出,当石墨烯质量分数为 9%时,石墨烯粉末团聚在一起。此时,由于电子散射的存在,复合试样的吸波性能减弱。可见,在

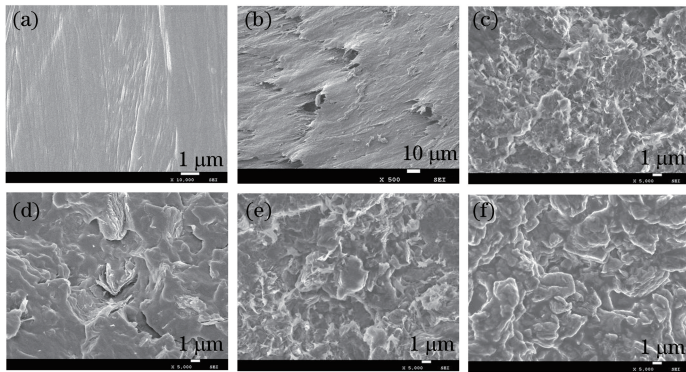


图 7 纯 PLA 试样及石墨烯/PLA 复合试样的 SEM 断面图。(a)纯 PLA 试样;(b)5%石墨烯/PLA 复合试样;
(c) 6%石墨烯/PLA 复合试样;(d)7%石墨烯/PLA 复合试样;(e)8%石墨烯/PLA 复合试样;(f)9%石墨烯/PLA 复合试样
Fig. 7 SEM cross-sectional images of pure PLA sample and graphene/PLA composite samples. (a) Pure PLA sample;
(b) 5% graphene/PLA composite sample; (c) 6% graphene/PLA composite sample; (d) 7% graphene/PLA
composite sample; (e) 8% graphene/PLA composite sample; (f) 9% graphene/PLA composite sample

8.2~18.0 GHz 频段内,当复合试样的厚度一定时,8%石墨烯/PLA 复合试样的吸波性能更佳。

图 8 为石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 与 5% 石墨烯/PLA 复合试样的 SEM 断面形貌。图 8(a)~(c) 为石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的 SEM 断面形貌,可清晰地观察到纳米 Fe_3O_4 磁性微球吸附在石墨烯片层上,且分布得较为均匀。原因是石墨烯片层具有极大的比表面积和充足的活性吸附点,有助于纳米 Fe_3O_4 的吸附。同时,纳米 Fe_3O_4 磁性微

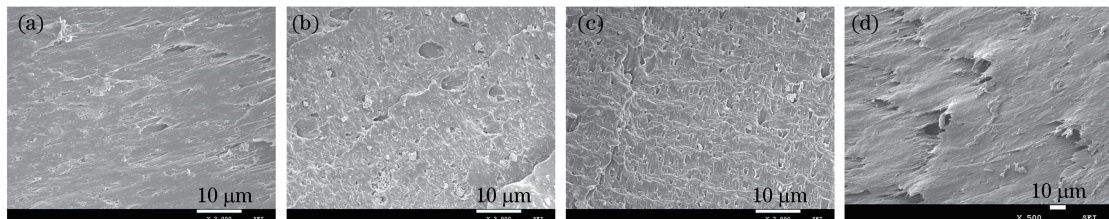


图 8 石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 与 5% 石墨烯/PLA 复合试样的 SEM 断面图。(a) 1% 石墨烯/20% 纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样;(b) 3% 石墨烯/20% 纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样;(c) 5% 石墨烯/20% 纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样;(d) 5% 石墨烯/PLA 复合试样

Fig. 8 SEM cross-sectional images of graphene/nano- Fe_3O_4 /PLA and 5% graphene/PLA composite sample. (a) 1% graphene/20% nano- Fe_3O_4 /PLA composite sample; (b) 3% graphene/20% nano- Fe_3O_4 /PLA composite sample; (c) 5% graphene/20% nano- Fe_3O_4 /PLA composite sample; (d) 5% graphene/PLA composite sample

根据传输线理论,入射的电磁波在传播过程中遇到介质时,由于空气的阻抗和介质的阻抗不完全匹配,电磁波会发生反射,且阻抗越不匹配,电磁波反射得就越多。只有当它们的阻抗相互匹配时,电磁波才会最大程度地入射到介质内,与介质相互作用并转化为其他形式的能量,如机械能、电能和热能等,从而对电磁波造成衰减^[20]。

综上所述,吸波材料的吸波性能主要由两个条件决定:1) 阻抗匹配特性,即减少电磁波在材料表面的反射,从而使电磁波最大限度地进入到材料内部;2) 衰减特性,即电磁波进入材料内部后,材料能够对电磁波进行有效的吸收或损耗,减少电磁波的二次反射^[21]。

如图 9 所示,对于纳米 Fe_3O_4 与石墨烯复合体系,石墨烯是以介电损耗为主的吸波剂。纳米 Fe_3O_4 分散负载在石墨烯表面上,产生了大量的界面,并在电磁场作用下产生了界面介电弛豫,引发了界面的极化效应。此外,复合体系存在部分残余的含氧官能团,这些官能团在外界电场的作用下会形成极化中心,增大了对电磁波的吸收。纳米 Fe_3O_4 是以磁损耗为主的吸波剂,由于其细小分散,从而有效抑制了整个复合体系产生的涡流效应,增大了电磁损耗。以此构成的多种电磁波损耗的协同

球增加了石墨烯片层之间的距离,减少了石墨烯的团聚^[19]。石墨烯含量越多,形成的“褶皱”越多。与 5% 石墨烯/PLA 复合试样相比,石墨烯和纳米 Fe_3O_4 质量分数分别为 5% 和 20% 的石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样具有纳米 Fe_3O_4 磁性微球形成的“凸起”与“孔洞”,这使得电磁波的传播路径更为复杂,电磁波能量消耗得更多。以上说明,将不同损耗类型的吸波剂进行复合,可以有效提高材料的吸波性能。

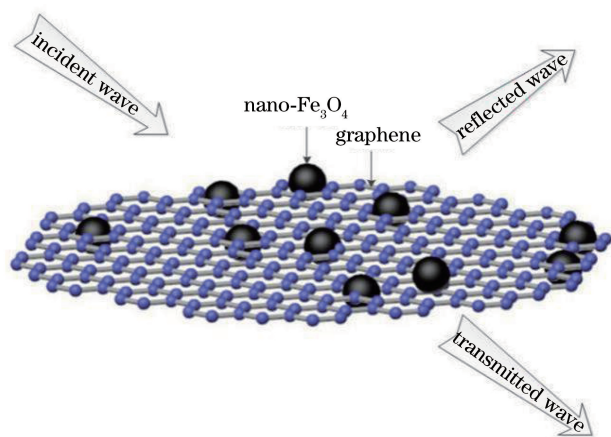


图 9 吸波机理示意图

Fig. 9 Schematic of wave absorption mechanism

效应,进一步促进了电磁波的衰减。

单独将石墨烯作为吸波剂,其阻抗匹配性不太理想。而由石墨烯与纳米 Fe_3O_4 构成的复合体系存在大量的界面和缺陷,这使得电磁波发生多次反射和透射,尽可能多地进入复合体系内,复合体系的阻抗匹配性得以提高。

4 结 论

本文重点研究了石墨烯含量对复合试样吸波性能的影响,得到如下结论:

1) 在 8.2~18.0 GHz 频段内,随着石墨烯含量增加,石墨烯/PLA 复合试样的吸波性能先增强后减弱;当石墨烯质量分数为 8% 时,复合试样具有较高的复介电常数虚部,且微观界面中形成的“褶皱”较多,因此其吸波性能较佳。

2) 石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的吸波性能随着石墨烯含量的增加而增强,当石墨烯和纳米 Fe_3O_4 质量分数分别 5% 和 20% 时,石墨烯/纳米 Fe_3O_4 /PLA 复合试样的有效吸波带宽 ($R \leq -10$ dB) 为 3.6 GHz (12.4~16.0 GHz)。

3) 相比单组元复合试样,双组元复合试样的电偶极子取向损耗和界面损耗更大,协同效应更强,使其复介电常数虚部和复磁导率更大,形成的微观界面种类更多,进而使得电磁波的传播路径更复杂,电磁波能量消耗得更多。这说明,将不同损耗类型的吸波剂进行复合可以有效提高材料的吸波性能。

参 考 文 献

- [1] Pang J F, Ma X J, Xie X Y. Research progress of microwave absorption materials [J]. *Electronic Components & Materials*, 2015, 34(2): 7-12, 16.
庞建峰, 马喜君, 谢兴勇. 电磁吸波材料的研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2015, 34(2): 7-12, 16.
- [2] Chen T, Qiu J H, Zhu K J, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of polyaniline-coated Fe_3O_4 /reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(9): 3664-3673.
- [3] Liu S H, Guo H J. Electromagnetic interference shielding and wave-absorbing materials [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2002, 8(3): 213-217.
- [4] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, et al. Tough graphene - polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 918-924.
- [5] Li G X, Wang T, Xue H R, et al. Synthesis of graphene/ Fe_3O_4 composite materials and their electromagnetic wave absorption properties [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2011, 32(9): 1732-1739.
李国显, 王涛, 薛海荣, 等. 石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料的制备及电磁波吸收性能 [J]. *航空学报*, 2011, 32(9): 1732-1739.
- [6] Sun X, He J P, Li G X, et al. Laminated magnetic

graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(4): 765-777.

- [7] Wu H H, Wang J, Cai Y, et al. Study on preparation and properties of graphene/poly(lactic acid) 3D printing composite wire [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.
- [8] Zhao Y T, Wu B, Zhang Y, et al. Transparent electromagnetic shielding enclosure with CVD graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(10): 103507.
- [9] Chen Z, Jin L, Hao W, et al. Synthesis and applications of three-dimensional graphene network structures [J]. *Materials Today Nano*, 2019, 5: 100027.
- [10] 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.
- [11] Bliokh K Y, Ivanov I P, Guzzinati G, et al. Theory and applications of free-electron vortex states [J]. *Physics Reports*, 2017, 690: 1-70.
- [12] Yao Y L. Preparation of ultrafine feni alloy powders by thermal decomposition process and their microwave absorbing properties [D]. Changsha: Central South University, 2014.
姚永林. 超细 FeNi 合金粉热分解法制备及其吸波性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [13] 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.
- [14] Cheng Y, Li Z Y, Li Y, et al. Rationally regulating complex dielectric parameters of mesoporous carbon hollow spheres to carry out efficient microwave absorption [J]. *Carbon*, 2018, 127: 643-652.
- [15] Wang C, Han X J, Xu P, et al. The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7): 072906.
- [16] Singh P, Babbar V K, Razdan A, et al. Complex permeability and permittivity, and microwave absorption studies of $\text{Ca}(\text{CoTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ hexaferrite composites in X-band microwave frequencies [J]. *Materials Science and Engineering B*,

- 1999, 67(3): 132-138.
- [17] Xie D, Wei H Y, He M, et al. Ferromagnetic carbon-based composites for wave absorbing materials [J]. *Materials Review*, 2017, 31 (S2): 125-128, 149.
谢迪, 韦红余, 何敏, 等. 用于吸波材料的铁磁性/碳材料复合物 [J]. *材料导报*, 2017, 31(S2): 125-128, 149.
- [18] Córdoba-Torres P. A general theory for the impedance response of dielectric films with a distribution of relaxation times [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 892-904.
- [19] Chen R H, Zhang X M, Li X, et al. Synthesis and electromagnetic properties of graphene/ Fe_3O_4 /VER composite materials [J]. *Development and Application of Materials*, 2018, 33(5): 96-103.
陈润华, 张笑梅, 李想, 等. 石墨烯/ Fe_3O_4 /乙烯基树脂复合材料的制备及电磁性能研究 [J]. *材料开发与应用*, 2018, 33(5): 96-103.
- [20] Wang Y, Wu X M, Zhang W Z, et al. One-pot synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for enhanced microwave absorption properties [J]. *Materials Technology*, 2017, 32(1): 32-37.
- [21] Xia F, Liu J W, Gu D, et al. Microwave absorption enhancement and electron microscopy characterization of BaTiO_3 nano-torus [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(9): 3860-3867.