

石墨烯-羰基铁粉线材的制备及其吸波性能分析

叶喜葱 欧阳宾 杨超 胡正浪 何恩义 吴海华

Preparation of graphene-carbonyl iron powder wire and analysis of its wave absorption performance

YE Xicong, OUYANG Bin, YANG Chao, HU Zhenglang, HE Enyi, WU Haihua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.008>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能

Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 39–50 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.002>

Fe_3O_4 @锂铝硅微晶玻璃/还原氧化石墨烯复合材料的制备和吸波性能

Preparation and microwave absorbing properties of Fe_3O_4 @lithium aluminum silicate glass ceramic/reduced graphene oxide composite

复合材料学报. 2019, 36(11): 2651–2664 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181224.002>

Zn还原氧化石墨烯(RGO)和ZnO/RGO自组装复合材料的电磁响应行为

Electromagnetic response behavior of Zn reduced graphene oxide (RGO) and ZnO/RGO self-assembled composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1776–1786 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181025.001>

改性氧化石墨烯/ Fe_3O_4 复合材料的制备及电磁吸收性能

Preparation and electromagnetic absorbing properties of modified graphene oxide/ Fe_3O_4 composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 708–714 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180613.004>

可穿戴石墨烯复合材料压阻传感性能计算方法及其参数分析

Computational method and parameters analysis of piezoresistive sensing properties of wearable graphene composites

复合材料学报. 2021, 38(4): 1066–1075 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.002>

碳纳米管/平面各向异性羰基铁复合材料的液相共混法制备及其电磁性能

Solution blending preparation and electromagnetic properties of carbon nanotubes/planar anisotropic carbonyl iron composite

复合材料学报. 2018, 35(7): 1912–1920 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171012.003>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.008

石墨烯-羰基铁粉线材的制备及其吸波性能分析



分享本文

叶喜葱^{*1,2}, 欧阳宾², 杨超², 胡正浪², 何恩义^{1,2}, 吴海华^{1,2}

(1. 三峡大学 石墨增材制造技术与装备湖北省工程研究中心, 宜昌 443002; 2. 三峡大学 机械与动力学院, 宜昌 443002)

摘 要: 为了提高单一磁性吸波材料的吸波性能, 以聚乳酸 (PLA) 作为基体材料, 将磁性材料羰基铁粉 (CIP) 与石墨烯 (RGO) 进行复合, 制备 RGO-CIP/PLA 复合材料。通过 TG、XRD 等多种测试手段对复合材料的结构、形貌等进行表征。同时使用矢量网络分析仪对复合材料的电磁参数进行测试, 计算出不同厚度的吸波性能, 研究了 RGO 的添加量对 RGO-CIP/PLA 复合材料的吸波性能影响。结果表明: 当 RGO 质量分数为 4wt%, CIP 质量分数为 20wt% 时, RGO-CIP/PLA 复合材料吸波性能最优; 吸收厚度为 3 mm 时, 达到了 -27.25 dB 最小的 R_L 值, 同时其吸收带宽为 2.922 GHz (7.227~10.149 GHz)。同时, 随着其吸收厚度的增加, 有效吸收带宽 ($R_L < -10$ dB) 会移动至较低的频带。

关键词: 复合材料; 石墨烯; 羰基铁粉; 吸波性能; 电磁参数

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)07-3292-11

Preparation of graphene-carbonyl iron powder wire and analysis of its wave absorption performance

YE Xicong^{*1,2}, OUYANG Bin², YANG Chao², HU Zhenglang², HE Enyi^{1,2}, WU Haihua^{1,2}

(1. Graphite Additive Manufacturing Technology and Equipment Hubei Engineering Research Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Institute of Machinery and Power, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: In order to improve the microwave absorbing properties of single magnetic absorbing material, polylactic acid (PLA) was used as the matrix material, and the magnetic material carbonyl iron powder (CIP) as well as reduced graphene oxide (RGO) were compounded to prepare RGO and CIP/PLA composites. The structure and morphology of the composites were characterized by TG, XRD and other testing methods. Meanwhile, the electromagnetic parameters of the composites were measured by vector network analyzer, and the microwave absorbing properties of different thickness were calculated. The influence of RGO addition on the microwave absorbing properties of RGO and CIP/PLA composites was studied. The results show that when the graphene content is 4wt% and the carbonyl iron powder content is 20wt%, the RGO-CIP/PLA composite has the best absorbing performance. When the absorption thickness is 3 mm, the minimum R_L value of -27.25 dB is reached, and at the same time its absorption bandwidth is 2.922 GHz (7.227~10.149 GHz). At the same time, as its absorption thickness increases, the effective absorption bandwidth ($R_L < -10$ dB) can move to a lower frequency band.

Keywords: composite materials; reduced graphene oxide; carbonyl iron powder; absorbing properties; electromagnetic parameters

随着电子设备的广泛应用和信息产业的加速发展, 电磁技术已应用于各个行业^[1]。尽管许多电子产品的应用给人类带来了极大的便利, 但电磁辐射所造成的污染很难避免, 这已经威胁到人

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2021-07-09; 录用日期: 2021-08-12; 网络首发时间: 2021-08-20 16:58:14
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.008>
基金项目: 国家自然科学基金 (51575313); 宜昌市石墨-石墨烯增材制造重点实验室 (YKLGAM202001)
通信作者: 叶喜葱, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为先进材料成形制造 E-mail: yexc@ctgu.edu.cn
引用格式: 叶喜葱, 欧阳宾, 杨超, 等. 石墨烯-羰基铁粉线材的制备及其吸波性能分析 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3292-3302.
YE Xicong, OUYANG Bin, YANG Chao, et al. Preparation of graphene-carbonyl iron powder wire and analysis of its wave absorption performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3292-3302(in Chinese).

们的生产经营和生活环境^[2-3]。因此,研究能够减少电磁辐射的反射或透射的微波吸收材料对保护人类健康具有重要意义。然而,对于理想的高质量的吸波材料的设计和制造,特别是对于宽微波吸收带、强微波吸收、低密度和低辐射的微波吸波材料,目前仍然存在着困难^[4]。

碳基铁粉(CIP)作为一种磁损耗型的吸波材料,具有成本低、电导率较低、饱和磁化强度和磁导率高、吸波频带宽、吸波效果好等优点^[5-6]。因此,CIP可以用作微波吸波填料,该填料嵌入绝缘的聚合物基体中,成为微波复合吸收剂,可以获得更高的吸波频率范围(2~18 GHz)。但是CIP的密度大、损耗机制单一,难以满足优异吸波材料轻量化、宽吸收的需求^[7]。同时,碳材料作为介电损耗型的吸波材料,具有轻质、高机械强度、高导热性、高比表面积等独特性能,能够解决CIP所存在的缺点。因此,将碳材料与CIP复合,不仅能降低复合材料的密度,而且还能使其兼具电、磁双重损耗,有效拓宽吸波频带,提高吸波性能,从而获得具有良好综合吸波性能的轻质吸波材料。

石墨烯(RGO)作为碳材料的重要组成,具有独特物理性质和微观结构(例如超低密度、丰富的表面积和出色的导电损耗),其在微波衰减材料中的发展引起了广泛的科学兴趣^[8-10]。然而,RGO

材料在基体材料中的分散性差、单一损耗机制以及界面阻抗与自由空间的不匹配极大地阻碍了其实际应用。在这方面,主要基于介电损耗的RGO和其他微波损耗材料的组合被认为是提高微波衰减性能的另一方法^[11-12]。所以将RGO和CIP进行不同含量的混合得到复合材料,以改善其阻抗匹配特性和微波带宽是可行的。

本文设计了一种新颖的微波吸收复合材料。首先通过使用卧式行星磨机,将RGO、CIP、聚乳酸(PLA)三种材料进行球磨使其均匀混合,之后使用单螺杆挤出机将其混合后的粉末做出熔融沉积3D(FDM3D)打印线材,最后利用FDM3D打印机技术,打印出同轴法测试电磁参数所需的同轴环,来得到材料的电磁参数。根据传输线和四分之一波长的理论^[13-16],计算出吸波材料在不同厚度的吸波性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

材料:聚乳酸(PLA)粉末,4032D,美国NatureWorKs公司生产,形貌见图1(a),其粒径分布为23~190 μm;碳基铁粉(CIP),南京市鑫盾合金有限公司,形貌见图1(b),其粒径分布为1.56~3.62 μm;石墨烯(RGO),质量分数99.18wt%,利用Hummers法自制,形貌见图1(c)。

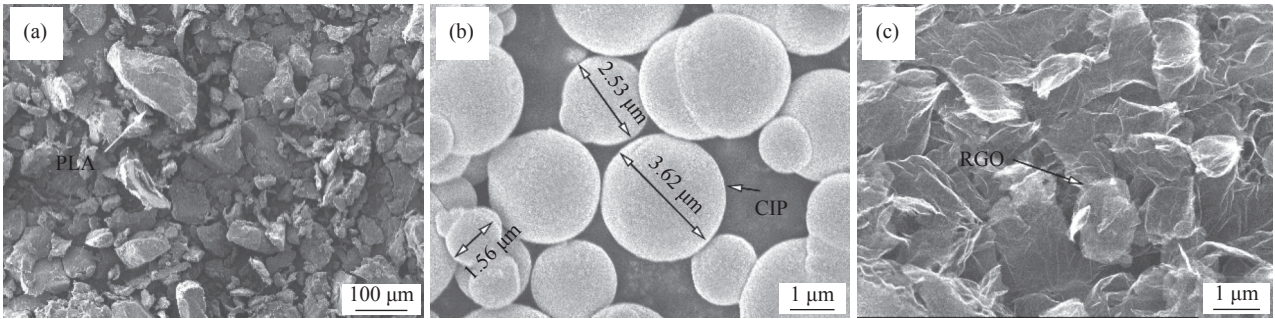


图1 聚乳酸(PLA)(a)、碳基铁粉(CIP)(b)和石墨烯(RGO)(c)的原始形貌图

Fig. 1 Original morphology of polylactic acid (PLA) (a), carbonyl iron powder (CIP) (b) and graphene (RGO) (c)

仪器: BPG-43BG型真空烘箱,上海市比朗仪器设备有限公司生产;卧式行星磨机, QW-WX4型,南京市南大仪器有限公司生产;单螺杆挤出机, SHSJ-25型,东莞市松湖机械股份有限公司生产; Allcct Tank型 FDM3D打印机,武汉奥尔科特有限公司生产。

1.2 材料的表征及其性能

实验采用德国耐驰公司生产的 STA449F5 型同

步热分析仪进行 DSC 测试。在氮气的保护下,以 30℃/min 的加热速率,将 RGO-CIP/PLA 复合粉末从 20℃ 加热到 200℃,以测定复合粉末的熔融和结晶特性。采用日本电子生产的 JSM-7500F 型 SEM 扫描电镜进行 SEM 测试,将样品进行喷金处理后,以 20 kV 的加速电压进行测试。采用日本理学生产的 Ultima IV 型的 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。以 10°/min 的扫描速度测试 RGO-CIP/PLA 复合粉

末在 2θ 范围为 $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ 的 X 射线衍射图。采用罗德与施瓦茨公司生产的 R&S ZNA 型的矢量网络分析仪进行电磁参数测试，利用同轴法测试 RGO-CIP/PLA 复合材料的电磁参数。其中样品利用 FDM3D 打印机打出内径为 3 mm，外径为 7 mm，厚度为 2.5 mm 的同轴环进行测试，以此来测得 RGO-CIP/PLA 复合材料的介电常数的实部参数 (ϵ') 和虚部参数 (ϵ'') 及其磁导率的实部参数 (μ') 和虚部参数 (μ'')。

1.3 CIP、PLA/RGO 复合粉末的制备

将 PLA 粉末在真空烘箱中 60°C 干燥 8 h 后，采用卧式行星球磨机将 CIP、PLA 和 RGO 粉末与二氧化锆球按照 1 : 1 的质量比混合球磨 3.5 h。得到不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合粉末，各原材料配比如表 1 所示。

表 1 RGO-CIP/ PLA 复合粉末的组成

Sample number	Mass fraction/wt%		
	RGO	CIP	PLA
0wt%RGO-CIP/PLA	0	20	80
1wt%RGO-CIP/PLA	1	20	79
2wt%RGO-CIP/PLA	2	20	78
3wt%RGO-CIP/PLA	3	20	77
4wt%RGO-CIP/PLA	4	20	76
5wt%RGO-CIP/PLA	5	20	75

Notes: RGO—Reduced graphene oxide; CIP—Carbonyl iron powder; PLA—Polylactic acid.

1.4 制备 RGO-CIP/PLA 线材

表 2 列出了 RGO-CIP/PLA 复合粉末 DSC 曲线数据。如表所示，RGO-CIP/PLA 复合粉末的玻璃化转变温度 T_g 、熔融温度 T_m 和结晶温度 T_c 相比于 CIP/PLA 复合材料，总体上变化不明显。图 2 为

表 2 RGO-CIP/PLA 复合粉末 DSC 曲线数据

Table 2 DSC curve datas of RGO-CIP/PLA composite powder				
Sample number	RGO content/wt%	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
0wt%RGO-CIP/PLA	0	113.79	97.98	82.86
1wt%RGO-CIP/PLA	1	112.1	100.38	81.67
2wt%RGO-CIP/PLA	2	112.6	98.99	79.69
3wt%RGO-CIP/PLA	3	111.9	99.30	82.59
4wt%RGO-CIP/PLA	4	112.1	99.65	83.52
5wt%RGO-CIP/PLA	5	112.6	101.24	82.59

Notes: T_m —The melting temperature of the composite material; T_c —The crystallization temperature of the composite material; T_g —The glass transition temperature of the composite material.

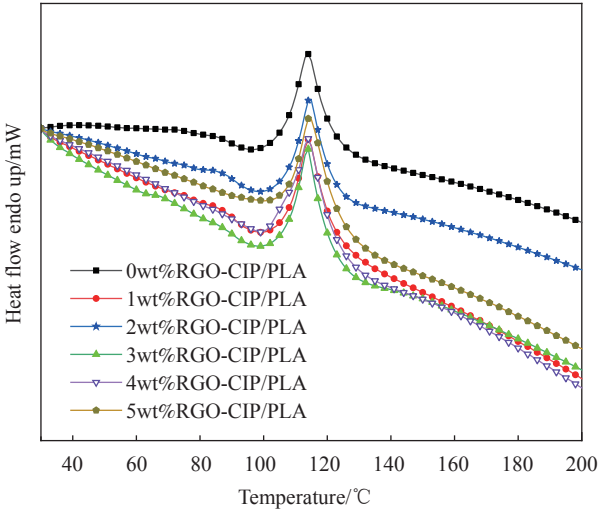


图 2 RGO-CIP/PLA 复合粉末 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of RGO-CIP/PLA composite powder

RGO-CIP/PLA 复合粉末 DSC 曲线图。可以看出，在 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的实验温度范围内，RGO-CIP/PLA 复合粉末的 DSC 升温曲线变化相对于 CIP/PLA 复合粉末，基本上一致。由此确定了单螺杆熔融挤出机的加工温度应该在 115°C 以上。

将球磨后的 RGO-CIP/PLA 复合粉末，利用单螺杆挤出机制作直径为 1.75 mm 的 FDM3D 打印线材。设置的温度为：机筒一区： 125°C ；机筒二区： 130°C ；模口温度： 150°C ；冷却水槽温度： 40°C ；螺杆转速： 15 r/min ；牵引速度： 8 r/min ；挤出机各部分如图 3 所示。

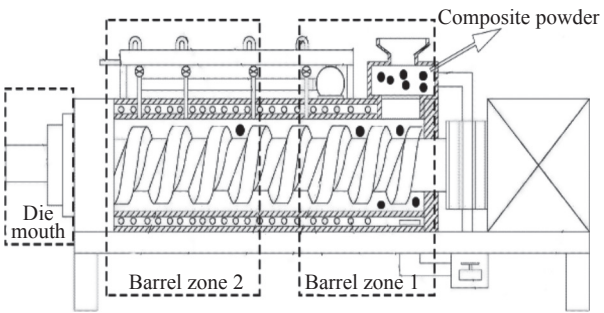


图 3 挤出机各部分示意图

Fig. 3 Schematic diagram of each part of the extruder

1.5 复合材料测试用同轴环打印过程

在制备得到复合材料线材之后，为了测试出复合材料的电磁参数以便于得到材料的吸波性能，需要打印出测试所需的同轴环。本文利用熔融沉积 3D (FDM3D) 打印技术制备同轴环。

FDM3D 打印过程是将线材进行加热熔融，然后将加热过后的线材通过喷头挤出，使其在面板

上快速冷却成型。其 FDM3D 打印参数如表 3 所示。打印出的同轴环如图 4 所示, 其同轴环的内径为 3 mm, 外径为 7 mm, 厚度为 2.5 mm。

表 3 熔融沉积 3D (FDM3D) 打印参数
Table 3 FDM3D printing parameters

Item	Printing parameters
Nozzle 1 temperature/℃	150
Nozzle 2 temperature/℃	0
Panel temperature/℃	40

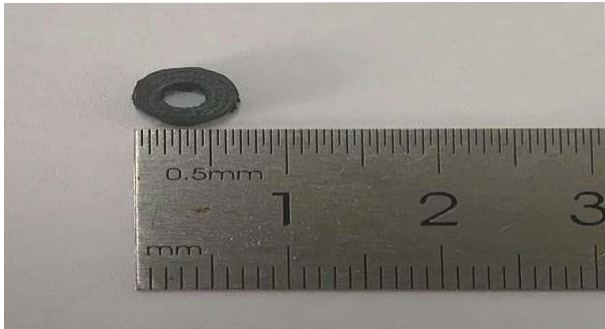


图 4 复合材料测试用同轴环
Fig. 4 Coaxial ring for testing of composite materials

2 结果与讨论

2.1 RGO-CIP/PLA 复合材料的 XRD 表征

PLA、RGO、CIP 的特征峰如图 5 所示, 图中 X 表示 RGO 的质量分数。其中 PLA 的特征峰出现在 22.96° 、 29.21° ; CIP 的特征峰出现在 44.72° 、 65.11° 和 82.37° ; RGO 的特征峰出现在 34.21° 。

2.2 利用 TG 分析 RGO-CIP/PLA 复合材料的热稳定性

为了直观表现出复合材料在高温下分解过程, 在氮气保护下, 将其加热到 600°C 的温度, 进行 TG 分析。如图 6 所示, 对于复合材料的分解温度及其终止分解温度, 在加入 RGO 后对于分解温度的影响变化不大, 基本上都集中在 272°C 和 408°C 左右。

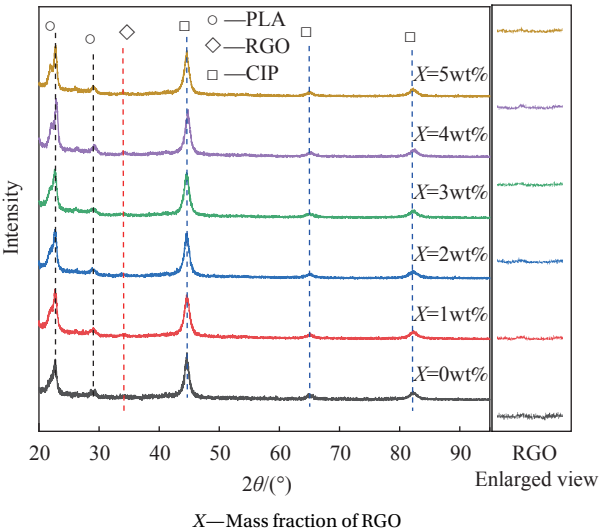


图 5 不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of RGO-CIP/PLA composites with different RGO contents

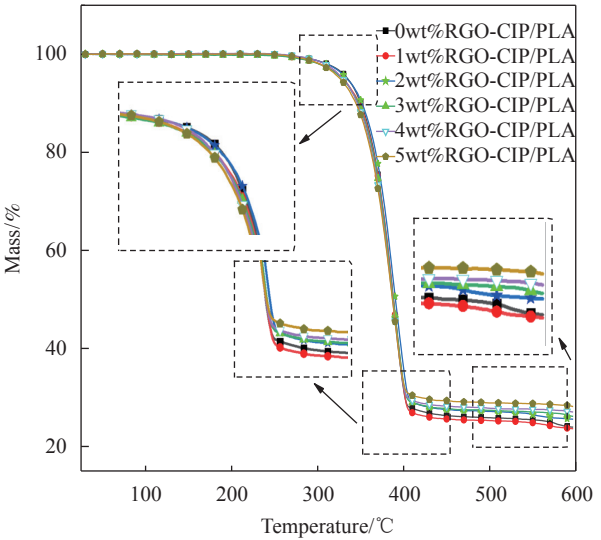


图 6 RGO-CIP/PLA 复合材料的 TG 图

Fig. 6 TG diagram of RGO-CIP/PLA composites

RGO-CIP/PLA 复合材料的 TG 曲线几乎都在 CIP/PLA 复合材料的上方, 说明在加入 RGO 后, 提升了复合材料的热稳定性。同时未加入 RGO 的 CIP/PLA 复合材料在 600°C 温度下的残碳率为 23.92% , 而加入 $1\text{wt}\%$ ~ $5\text{wt}\%$ RGO 后, 复合材料的残碳率则分别为 23.59% 、 25.52% 、 26.03% 、 26.94% 、 28.08% 。大体上, 随着 RGO 含量的增加, 其复合材料的残碳率也逐渐增加。出现该现象的原因可能是 RGO 在 CIP/PLA 复合材料中分散的比较均匀从而使得 RGO 发挥了自身优异的热稳定性能^[17]。

2.3 RGO-CIP/PLA 复合材料的电磁参数及其吸波性能分析

2.3.1 电磁参数分析

复合材料的电磁吸波性能与电磁参数是密不可分的,在不考虑阻抗匹配的情况下,复合材料的介电性能和磁性能越好,其吸波性能就越好。为了充分了解 RGO-CIP/PLA 复合材料的吸波性能,通过矢量网络分析仪来测定其复合材料在 2~18 GHz 的频率范围内的介电常数和磁导率。介电常数和磁导率的实部 (ϵ' 、 μ') 反映的是储存电磁的能力,虚部 (ϵ'' 、 μ'') 反映的是消耗电磁的能力。同时,在测量出介电常数和磁导率的实部和虚部之后,可以通过其计算出介电损耗角正切和磁损耗角正切。图 7 为不同含量 RGO 的 RGO-CIP/PLA 复合材料的电磁参数。

从图 7(a)、7(b)、7(e) 可以看出, 0wt%~2wt% 含量 RGO 的复合材料的介电常数实部和虚部相对较小,并且与频率无关。0wt%、1wt%、2wt% 含量 RGO 的复合材料的介电常数实部 ϵ' 分别约为 3.2、3.8、5.4; 而 0wt%、1wt%、2wt% 含量 RGO 的复合材料的介电常数虚部 ϵ'' 在 0.15~0.50 之间,随着频率的增大而增大。在提高 RGO 的含量之后,复合材料的介电性能在整个频率上都有所增加。3wt%、4wt%、5wt% 含量 RGO 复合材料的介电常数实部 ϵ' 分别达到 5.5、10.66、18.49,并且在 2~18 GHz 的频率范围内随着频率的增加而减小。同时,3wt%、4wt%、5wt% 含量 RGO 的复合材料的介电常数虚部 ϵ'' 的最大值达到了 1.11、4.82、8.49,对于高含量 RGO 的复合材料来说,存在着介电常数虚部先减小后增大的现象。而对于介电损耗角正切值,随着频率增加,其正切值随之增加,同时 RGO 含量增大,正切值也随之增加。

图 7(c)、7(d)、7(f) 显示了 RGO-CIP/PLA 复合材料的磁导率实部、虚部及其磁损耗角正切。所有 RGO 含量的复合材料的磁导率实部 μ' 均在 0.95~1.30 之间,并且在频率范围内,随着电磁波频率的增加而减小。同时在加入 RGO 之后,1wt%~5wt% RGO 含量复合材料的磁导率在 3 GHz 频率附近表现出了明显的共振峰,这主要是由于多重磁共振导致的^[18-19]。而对于磁导率的虚部和磁损耗角正切,可以发现它们具有相同的变化趋势。其中除了 4wt% RGO 含量之外,其他含量的 RGO 在 2~16 GHz 的频率范围内,随着电磁频率的增加而增加。对于 4wt% 含量的 RGO 复合材料所存在的

不同变化趋势,是因为在 4wt% RGO 含量的复合材料中,部分区域出现了 CIP 的团聚现象,导致其 CIP 在其内部未能均匀的分散,使得对于电磁波的磁损耗耗散性能变差。

2.3.2 吸波性能分析

为表明 RGO-CIP/PLA 复合材料的吸波性能,可以通过使用电磁参数理论^[20]来计算反射损耗 (R_L):

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right)} \quad (2)$$

式中: Z_{in} 为微波吸收材料的输入阻抗; Z_0 为自由空间的波阻抗; ϵ_r 和 μ_r 分别表示介电常数和磁导率; f 为电磁波频率; c 为电磁波在自由空间中的传播速度(或光速); d 为吸收层厚度; j 为虚数单位。

图 8 为不同含量 RGO 复合材料在不同吸收层厚度的 R_L 值。如图所示,在吸收层厚度为 1 mm 时,其各个 RGO 含量的复合材料吸波性能均未达到 -10 dB 有效吸波效果;当吸收层厚度为 2 mm 时,4wt% 和 5wt% RGO 含量的复合材料均达到了有效吸波效果,同时此时两个 RGO 含量的复合材料分别达到了最大吸收带宽 5.647 GHz 和 2.568 GHz;吸收层厚度为 4 mm 时,4wt% 和 5wt% RGO 含量的复合材料虽然均达到了有效吸波效果,其有效吸收带宽分别为 1.991 GHz 和 1.149 GHz,但相比于吸收层厚度 2 mm 和 3 mm,其吸波效果并不优异;吸收层厚度为 3 mm 时,综合吸波效果及其吸收带宽,复合材料吸波效果最优,故对吸收层厚度 $d=3$ mm 进行分析。

在吸收层厚度为 3 mm 时,对于 0wt%~5wt% RGO 含量的复合材料, R_L 随着 RGO 的质量分数的增加而逐渐减小。但是,对于 0wt%~3wt% RGO 含量的复合材料,其最小的 R_L 值均未达到 -10 dB 以下,并未达到理想的吸波效果 ($R_L < -10$ dB)。而对于 4wt% 和 5wt% RGO 含量的复合材料,其反射损耗有了明显的增加。4wt% RGO 含量的复合材料 R_L 值减小尤为明显, R_L 值小于 -10 dB 的有效吸收带宽达到了 2.922 GHz (7.227~10.149 GHz),同时在频率为 8.504 GHz 时,其 R_L 的值达到了 -27.25 dB。5wt% RGO 含量的复合材料 R_L 值,相对于 4wt% 含量的增加量并不明显。 R_L 值小于 -10 dB 的有效吸收带宽仅为 1.708 GHz (5.410~7.118 GHz),在频率为 6.224 GHz 时,其 R_L 值最小仅为 -13 dB。

从上述分析可以得出:通过控制加入 RGO 的

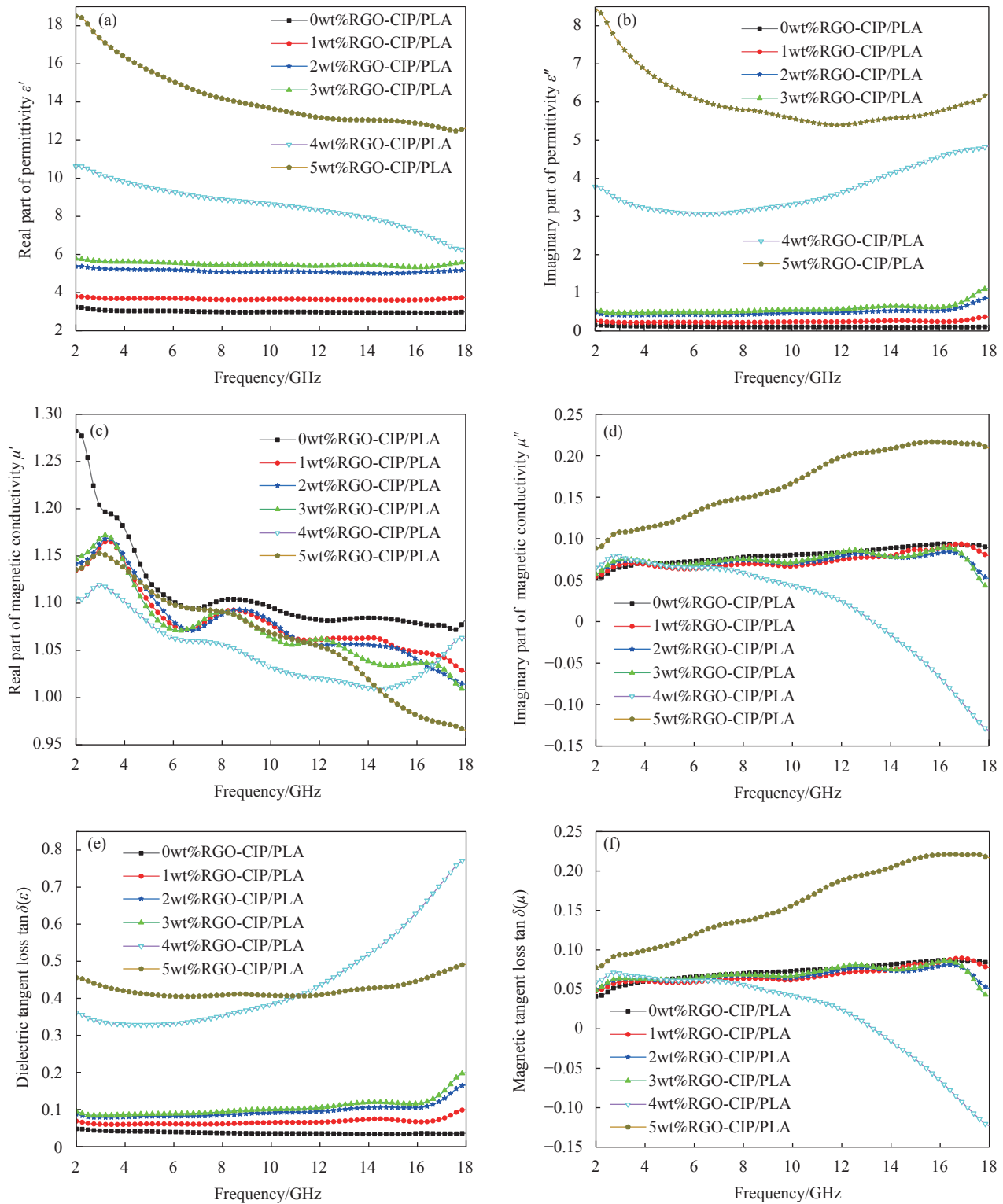


图7 不同 RGO 含量同轴环的电磁参数: 在 2-18 GHz 频率范围内, 介电常数的实部 (a)、虚部 (b); 磁导率的实部 (c)、虚部 (d); 介电损耗角正切 (e) 和磁损耗角正切 (f)

Fig. 7 Electromagnetic parameters of coaxial rings with different RGO contents: In the frequency range of 2-18 GHz, real part (a) and imaginary part (b) of the complex permittivity; Real part (c) and imaginary part (d) of the complex magnetic conductivity; Dielectric loss tangent (e) and magnetic loss tangent (f)

含量, 可以获得具有不同吸波性能的 RGO-CIP/PLA 复合材料, 达到了优异吸波材料所需要的吸

波宽频等特点。表 4 是 RGO-CIP/PLA 复合材料与其他复合吸波材料的性能比较。可知, 单一的碳

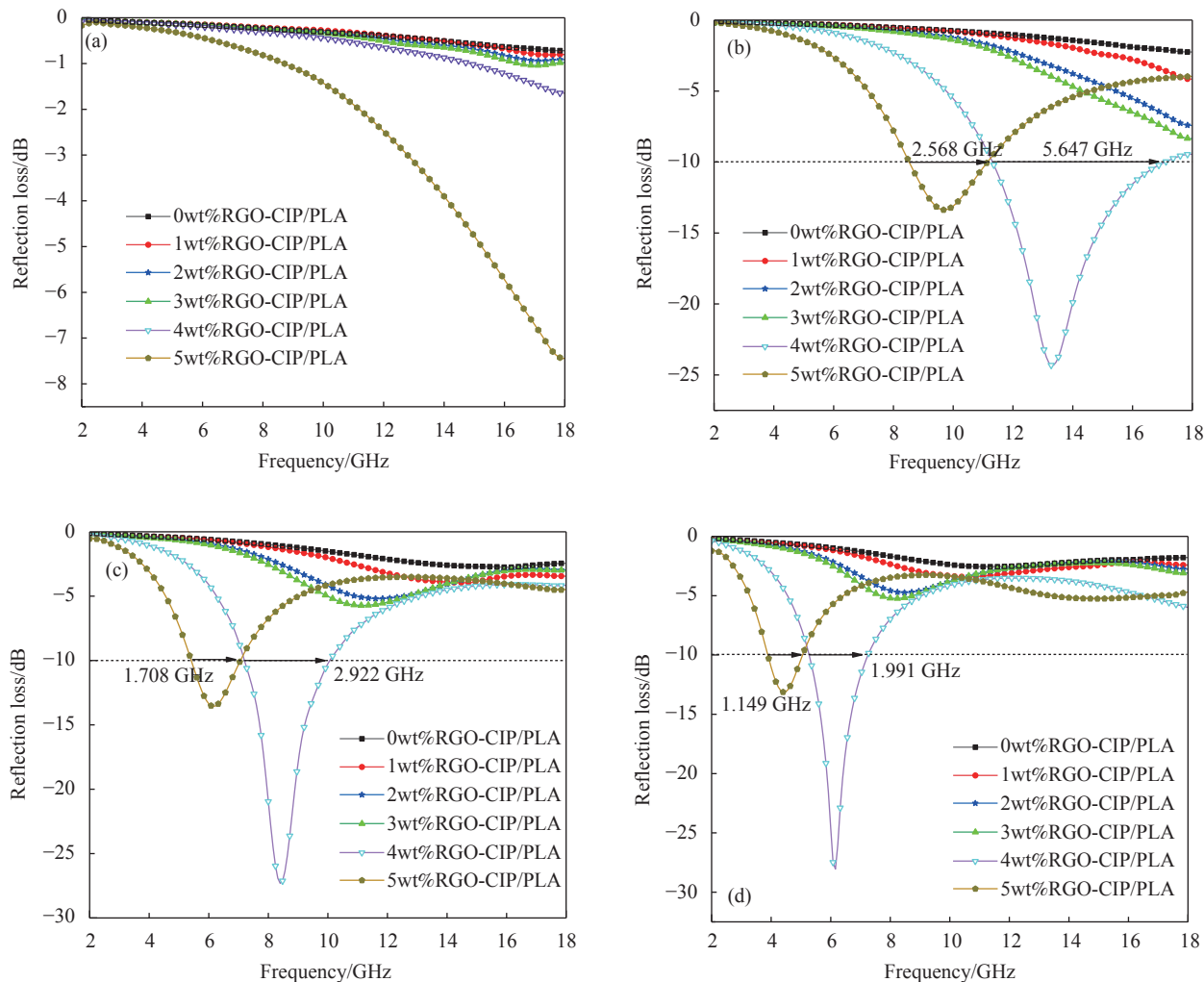


图 8 不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料的反射损耗与频率之间的关系: (a) $d=1$ mm; (b) $d=2$ mm; (c) $d=3$ mm; (d) $d=4$ mm
Fig. 8 Relationship between the reflection loss and frequency of RGO-CIP/PLA composites with different RGO contents: (a) $d=1$ mm; (b) $d=2$ mm; (c) $d=3$ mm; (d) $d=4$ mm

表 4 RGO-CIP/PLA 复合材料与其他复合吸波材料的性能比较

Table 4 Performance comparisons of RGO-CIP/PLA composite materials and other composite absorbing materials

Absorbers	Minimum reflection loss/dB	Thickness/mm	Ref.
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-3	1	[21]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	-17.7	3	[22]
$\text{FeNi}_{50}\text{-PLA}$	-14.3	3	[23]
$\text{MnO}_2\text{-RGO}$	-19.2	1.5	[24]
$\text{RGO-Fe}_3\text{O}_4$	-25	3	[25]
$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-RGO}$	-27.25	3	This work

基铁粉吸波性能并不优异，其高密度和窄的吸收频宽使得应用前景并不广泛。而 RGO-CIP/PLA 复合材料在具有高强吸收波效果的同时，还同时具有了较大的有效吸收带宽。

图 9 为不同含量 RGO 的 RGO-CIP/PLA 复合材料的 SEM 图像。图 9(a) 为未加入 RGO 的 CIP/PLA 复合材料，可以清晰的看出 CIP 被 PLA 包裹，无亮片的出现。图 9(b)~9(d) 分别为 RGO 含量 1wt%~3wt% 复合材料，可以看到当 RGO 含量较低时，CIP 会发生团聚现象，这会导致 RGO-CIP/PLA 复合材料内部的均匀性较差，对于微波的吸收不利。图 9(e)、9(f) 分别为 RGO 含量 4wt%、5wt% 复合材料，可以看出球状 RGO 较均匀的分布在复合材料中，与基体材料相容性较好，在交变磁场的作用下，CIP 粉末颗粒与 RGO 片状界面电荷将会发生聚集，导致 CIP 与 RGO 之间形成丰富的异质界面，从而产生强烈的界面极化，有利于电磁波的耗散。

为了直接反映厚度和吸收性能之间的关系，图 10 显示了不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合

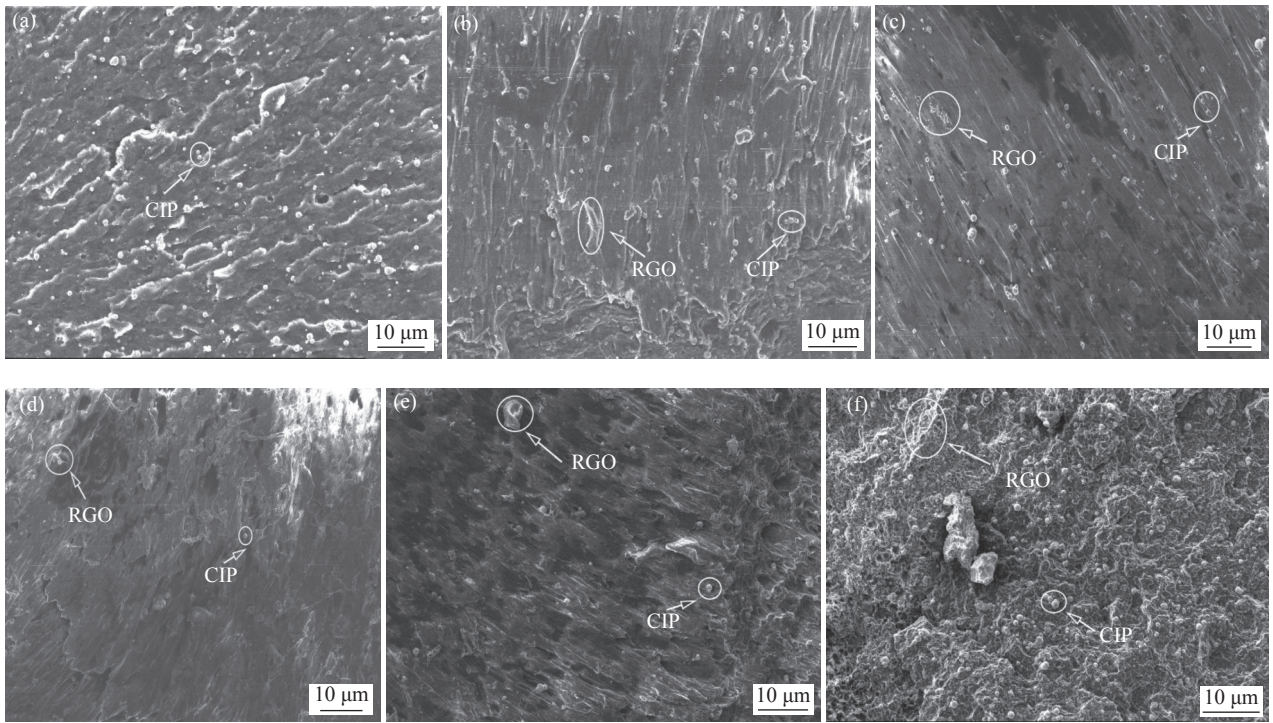


图9 不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料的 SEM 图像: (a) 0wt%; (b) 1wt%; (c) 2wt%; (d) 3wt%; (e) 4wt%; (f) 5wt%

Fig. 9 SEM images of RGO-CIP/PLA composite material with different RGO contents: (a) 0wt%; (b) 1wt%; (c) 2wt%; (d) 3wt%; (e) 4wt%; (f) 5wt%

材料 R_L 值的三维图, 如图 10(a) 所示, 没有加入 RGO 时, CIP/PLA 复合材料的 R_L 值在频率范围及其 1~4 mm 厚度范围内, 均未超过 -3 dB, 这是因为缺少 RGO, CIP/PLA 复合材料中的微波损耗机制单一, 并且阻抗匹配降低^[26]。当加入低含量 RGO (1wt%~3wt%) 后, 虽然复合材料的吸波损耗性能有了稍微的增加, 最小值分别达到了 -4.360 dB、-7.620 dB、-8.540 dB, 但是依旧未超过 -10 dB 的有效吸波性能。然而当 RGO 含量增加到 4wt%、5wt% 之后, 复合材料得到了明显的改善。具有不同厚度吸收层的复合材料的 R_L 值在特定范围内均可以达到 -10 dB 及以上。

如图 10(e) 所示, 4wt% RGO 含量的复合材料的最小 R_L 值在 4 mm 厚度下可以达到 -26 dB, 当吸收层厚度为 2 mm 时, 其最大有效吸收带宽可以达到 5.647 GHz (11.360~17.007 GHz), 同时, 随着吸收层厚度的增加, 4wt% RGO 含量的复合材料的最小 R_L 值逐渐向低频移动, 类似的, 随着厚度的增加, R_L 值小于 -10 dB 的有效吸收带宽会移动至较低的频带^[27]。

而对于最小 R_L 值的位移, 可以用四分之一波长抵消关系来解释^[28], 当吸收材料的厚度恰好是入射波波长的四分之一时, 入射电磁波与反射电

磁波之间的相位差为 180°。这样, 由于相位相反, 波长相等, 入射波和反射波将相互抵消。所以可以通过调节吸收层的厚度, 来有效的吸收特定频段内的电磁波。当 RGO 的含量达到 5wt% 之后, 其复合材料的吸波性能相对于 4wt% 含量的有所下降, 其最小 R_L 值在 3 mm 的厚度下可以达到 -13.522 dB, 最大的有效吸收带宽是在 2 mm 的厚度下达到的, 为 2.568 GHz。

电磁波在传播过程中入射到材料内部, 在入射面发生电磁波反射和透射。为了使材料更有效地吸收电磁波, 入射的电磁波应该尽可能多地进入材料内部而不是反射到表面, 这需要较好的阻抗匹配。因此, 阻抗匹配 (M_η) 是确定材料优异吸收特性的重要因素^[29]:

$$M_\eta = \frac{2 \times \text{Re} \left[\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \right]}{\left| \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \right|^2 + 1}$$

(3)

式中: $\text{Re}[x]$ 表示复数的实部; M_η 的数值越接近于 1 代表材料的阻抗匹配性能越优越。图 11 表示复合材料的阻抗匹配。可以看出, 在 RGO 含量为 1wt% 时, 复合材料的阻抗匹配最接近于 1。

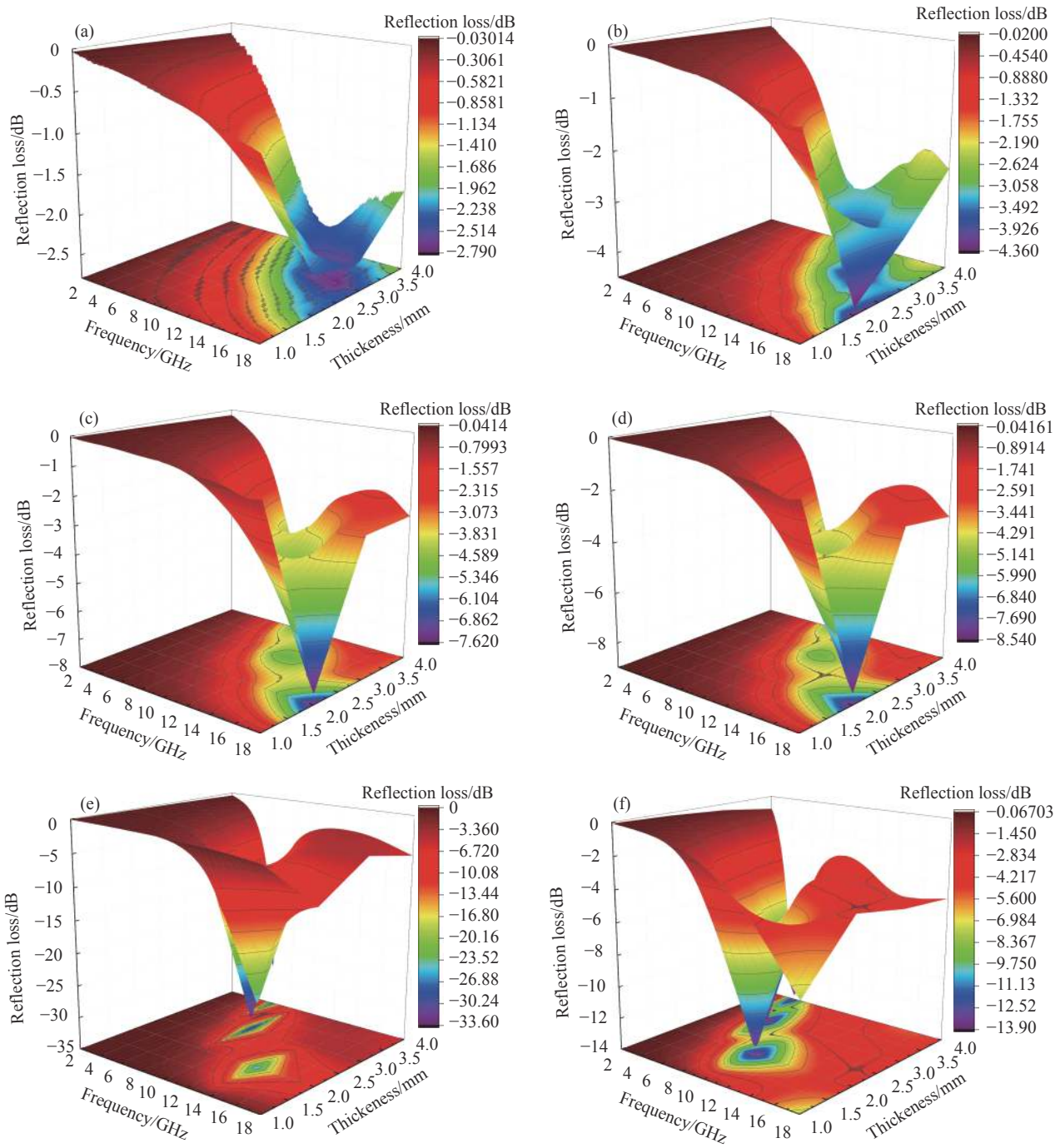


图 10 不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料的三维微波反射损耗图: (a) 0wt% RGO; (b) 1wt% RGO; (c) 2wt% RGO; (d) 3wt%RGO; (e) 4wt% RGO; (f) 5wt% RGO

Fig. 10 Three-dimensional microwave reflection loss diagrams of RGO-CIP/PLA composites with different RGO contents: (a) 0wt% RGO; (b) 1wt% RGO; (c) 2wt% RGO; (d) 3wt% RGO; (e) 4wt% RGO; (f) 5wt% RGO

3 结论

(1) 制备了不同石墨烯 (RGO) (0wt%~5wt%) 含量和 20wt% 羰基铁粉 (CIP) 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料。在 20~200℃ 的实验温度范围内, RGO-CIP/PLA 复合粉末的 DSC 升温曲线变化相对于 CIP/PLA 复合粉末, 基本上一致; TG 曲线可以看

出, 随着 RGO 的加入, 其复合材料的热稳定性随之增加, 同时复合材料的残碳率也逐渐增加。

(2) 在提高 RGO 的含量之后, RGO-CIP/PLA 复合材料的介电性能在整个频率上都有所增加, 5wt% 含量 RGO 的 RGO-CIP/PLA 复合材料的介电常数实部 ϵ' 达到了 18.49; 磁性能在频率范围内,

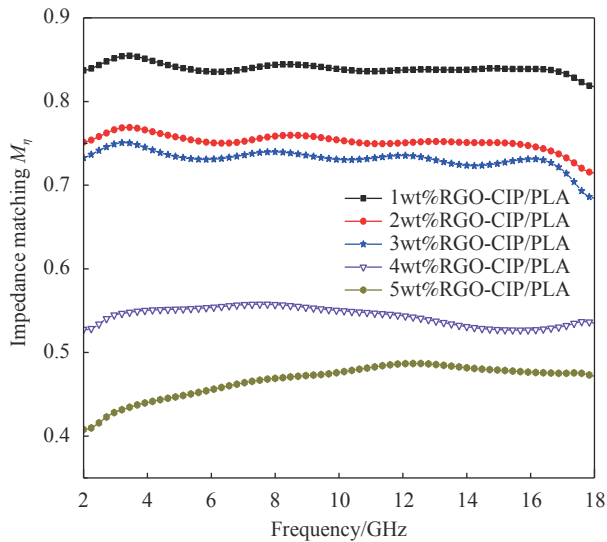


图 11 不同 RGO 含量的 RGO-CIP/PLA 复合材料的阻抗匹配图
Fig. 11 Impedance matching diagram of RGO-CIP/PLA composites with different RGO contents

随着频率的增大而减小。

(3) 制备的 RGO-CIP/PLA 复合材料具有吸波频段宽、吸收强度大的特点。在吸收层厚度为 3 mm 时, 4wt% RGO 含量的复合材料其吸波性能最优, 达到了 -27.25 dB 最小的 R_L 值, 同时其吸收带宽为 2.922 GHz (7.227~10.149 GHz), 在吸收层为 2 mm 时, 4wt% RGO 含量的复合材料的有效吸收带宽最宽, 为 5.647 GHz, 同时其最小 R_L 的值达到了 -24.5 dB。

参考文献:

[1] CHENG Y, ZHU W D, LU X F, et al. Recent progress of electros pun nanofibrous materials for electromagnetic interference shielding[J]. Composites Communications, 2021, 27: 100823.

[2] ZHANG Z, CHEN X, WANG Z, et al. Carbonyl iron/graphite microspheres with good impedance matching for ultra-broadband and highly efficient electromagnetic absorption[J]. Optical Materials Express, 2018, 8(11): 3319-3331.

[3] MA J, SHU J, CAO W, et al. A green fabrication and variable temperature electromagnetic properties for thermal stable microwave absorption towards flower-like Co₃O₄@rGO/SiO₂ composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 166: 187-195.

[4] YE F, SONG Q, ZHANG Z, et al. Direct growth of edge-rich graphene with tunable dielectric properties in porous Si₃N₄ ceramic for broadband high-performance microwave absorption[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(17): 1707205.

[5] MA X T, JIANG Z P, WANG F S, et al. Numerical study of thermal effect in silicone rubber filled with carbonyl iron powder under microwave radiation[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 10264-10281.

[6] GONG M J, DONG Y Q, HUANG J J, et al. The enhanced magnetic properties of FeSiCr powder cores composited with carbonyl iron powder[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(7): 8829-8836.

[7] JING H X, LI Q L, YE Y, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe(CO)₅/BaTiO₃ composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(7): 38-42.

[8] DING G X, CHEN C X, TAI H X, et al. Structural characterization and microwave absorbing performance of CuFe₂O₄/RGO composites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 297: 122051.

[9] WANG X, SHU J C, HE X M, et al. Green approach to conductive PEDOT: PSS decorating magnetic-graphene to recover conductivity for highly efficient absorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14017-14025.

[10] ZHANG M M, ZHANG J W, LV X Y, et al. How to exhibit the efficient electromagnetic wave absorbing performance of rgo aerogels: Less might be better[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(7): 5496-5500.

[11] ZHANG M M, ZHANG J W, LV X Y, et al. How to exhibit the efficient electromagnetic wave absorbing performance of RGO aerogels: Less might be better[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(7): 5496-5500.

[12] GAO Y, GAO X, LI J, et al. Microwave absorbing and mechanical properties of alternating multilayer carbonyl iron powder-poly(vinylchloride) composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(12): 45846.

[13] LIU X G, WU N D, CUI C Y, et al. Facile preparation of carbon-coated Mg nanocapsules as light microwave absorber[J]. Materials Letters, 2015, 149: 12-14.

[14] PRAVEEN C, BINOD K K, SANTANU D, et al. Theoretical circuit modeling of tetra bands DNG metamaterial by transmission line theory with very small frequency[J]. Journal of Computational Electronics, 2021, 20: 1439-1451.

[15] WANG Y, LUO F, ZHOU W C, et al. Dielectric and electromagnetic wave absorbing properties of TiC/epoxy composites in the GHz range[J]. Ceramics International, 2014, 3(64): 10749-10754.

[16] ZHANG Z Q, WEI J Q, YANG W F, et al. Effect of shape of sendust particles on their electromagnetic properties within 0.1-18 GHz range[J]. Physica B, 2011, 406: 3896-3900.

- [17] 杜捷. 氧化石墨烯/聚脲复合材料制备与性能研究[D]. 广州: 暨南大学, 2020.
- DU Jie. Preparation and properties of graphene oxide/polyurea composite materials[D]. Guangzhou: Jinan University, 2020(in Chinese).
- [18] WANG X X, MA T, SHU J C, et al. Confinedly tailoring Fe_3O_4 clusters-NG to tune electromagnetic parameters and microwave absorption with broadened bandwidth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 321-330.
- [19] LI Y, SUN N, LIU J, et al. Multifunctional BiFeO_3 composites: Absorption attenuation dominated effective electromagnetic interferenceshielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159: 240-250.
- [20] YUAN Z F, ZHAO H, ZHOU J. Design and preparation of the epoxy resin based sandwich composite with broad-band wave-absorbing properties in C-band[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(11): 3782-3789.
- [21] 范明远. 羰基铁粉/热塑性树脂复合材料的制备及其吸波性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
- FAN Mingyuan. Preparation of carbonyl iron powder/thermoplastic resin composite and its microwave absorbing properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2019(in Chinese).
- [22] 景红霞, 李巧玲, 叶云, 等. 纳米 Fe_3O_4 及 Fe_3O_4 - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 吸波复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 130-134.
- JING Hongxia, LI Qiaoling, YE Yun, et al. Preparation and properties of nano- Fe_3O_4 and Fe_3O_4 - $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ absorbing composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 130-134(in Chinese).
- [23] 吴海华, 胡正浪, 李雨恬, 等. 铁镍合金/聚乳酸复合材料的熔融沉积成形制备及其电磁吸收性能和力学性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 158-168.
- WU Haihua, HU Zhenglang, LI Yutian, et al. Electromagnetic absorption properties and mechanical properties of Fe-Ni alloy/polylactic acid composites fabricated by fused deposition modeling[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 158-168(in Chinese).
- [24] 黄海波, 沈勇, 杨明荣, 等. 海胆状 MnO_2 /RGO复合材料的制备及吸波性能研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 154-157+159.
- HUANG Haibo, SHEN Yong, YANG Mingrong, et al. Study on preparation and microwave absorbing properties of sea urchin-like MnO_2 /RGO composite materials[J]. *Modern Engineering*, 2018, 38(6): 154-157+159(in Chinese).
- [25] 黄琪惠, 张豹山, 唐东明, 等. 石墨烯- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的制备及其电磁性能研究[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(10): 2077-2082.
- HUANG Qihui, ZHANG Baoshan, TANG Dongming, et al. Preparation and electromagnetic properties of graphene- $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(10): 2077-2082(in Chinese).
- [26] ZUO Y X, YAO Z J, LIN H Y, et al. Digital light processing 3D printing of graphene/carbonyl iron/polymethyl methacrylate nanocomposites for efficient microwave absorption[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 179: 107533.
- [27] NING M, LI J, KUANG B, et al. One-step fabrication of N-doped CNTs encapsulating M nanoparticles($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) for efficient microwave absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 244-253.
- [28] LIU P, NG HONG V M, YAO Z, et al. Facile synthesis and hierarchical assembly of flowerlike NiO_2 structures with enhanced dielectric and microwave absorption properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16404-16416.
- [29] WEI X, GEN Y, SONG B, et al. Construction of caterpillar-like hierarchically structured Co/MnO_2 /CNTs derived from MnO_2 /ZIF-8@ZIF-67 for electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 3(173): 521-527.